



Промышленное применение аккумуляторных батарей.  
От автомобилей до авиакосмической промышленности и накопителей энергии  
Под редакцией М. Бруссилли и Дж. Пистойя  
© 2007 Elsevier B.V.

## ГЛАВА I

# ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРИМЕНЕНИЕ НЕВОДНЫХ АККУМУЛЯТОРНЫХ БАТАРЕЙ

*Джанфранко Пистойя*

*Консультант, ул. Дж. Скалья 10, Рим, Италия*

### 1.1. Введение

В первых двух главах рассматриваются основные аспекты промышленных аккумуляторных батарей, материалы, электродные реакции, устройство, их аккумуляторные характеристики, энергоёмкость и выработка электроэнергии, а также кратко их применение. Более подробно области применения будут рассмотрены в специальных главах.

### 1.2. Первичные литиевые источники тока

Настоящий раздел посвящен источникам тока с литиевым (Li) анодом. Их отличает высокая удельная энергия (как удельная весовая, так и энергоёмкость).

Разработки батарей этого типа начались в 1960-х, а первые серийные изделия появились на рынке в 1970-х годах. Первоначально новые системы нашли применение только в армии и медицине. Спустя несколько лет их стали широко использовать и как источники питания портативной аппаратуры, и как стационарные системы, однако из-за высокой стоимости и проблем с безопасностью доля их рынка уступала первичным элементам с водным электролитом. Тем не менее в отдельных областях, особенно в таких, где применение батарей предполагает весьма длительный эксплуатационный период/время накопления, работу в экстремальных температурах и высокую мощность, предпочтение отдается именно этим батареям.

Основные характеристики литиевых (Li) первичных элементов:

- высокая удельная энергия (свыше 200 Вт·ч/кг и 400 Вт·ч/л);
- высокое и постоянное напряжение;
- большая мощность (в конструкциях со спиральной навивкой);
- длительный срок хранения; при комнатной температуре саморазряд батареи составляет ~1% в год;

- широкий диапазон рабочих температур: элементы, содержащие растворимые катоды, могут применяться при температуре от  $-60$  (отдельные элементы от  $-80$ ) до  $150^{\circ}\text{C}$ ;
- разнообразные формы исполнения (в дисковой, цилиндрической, призматической форме, а также очень тонкие батареи) емкостью от нескольких мА·ч до нескольких А·ч.

В этом разделе приводится описание источников тока систем литий-диоксид серы ( $\text{Li}/\text{SO}_2$ ), литий-тионилхлорид ( $\text{Li}-\text{SOCl}_2$ ) и литий-диоксид марганца ( $\text{Li}/\text{MnO}_2$ ), которые наиболее широко применяются в промышленности. Первые две системы являются примерами источников тока с жидкофазным катодом: углеродные электроды обеспечивают реакцию восстановления.

### 1.2.1. Источники тока системы литий-диоксид серы

Элементы литий-диоксид серы ( $\text{Li}-\text{SO}_2$ ) – первые литиевые элементы, запущенные в серийное производство, обладают исключительными преимуществами перед первичными источниками тока с водными электролитами. А именно:

- высокая удельная энергия: весовая и объемная ( $\sim 275$  Вт·ч/кг и  $\sim 450$  Вт·ч/л);
- высокая мощность импульса ( $\sim 650$  Вт/кг);
- широкий диапазон рабочих температур (от  $-55/-60$  до  $70^{\circ}\text{C}$ );
- длительный срок хранения (свыше 10 лет при комнатной температуре и один год при температуре  $70^{\circ}\text{C}$ ).

Элементы представляют собой конструкцию со спиральной навивкой (рис. 1.1). В качестве анодного материала используется литиевая фольга, в то время как катод представляет собой соединение политетрафторэтилена и ацетиленовой сажи.

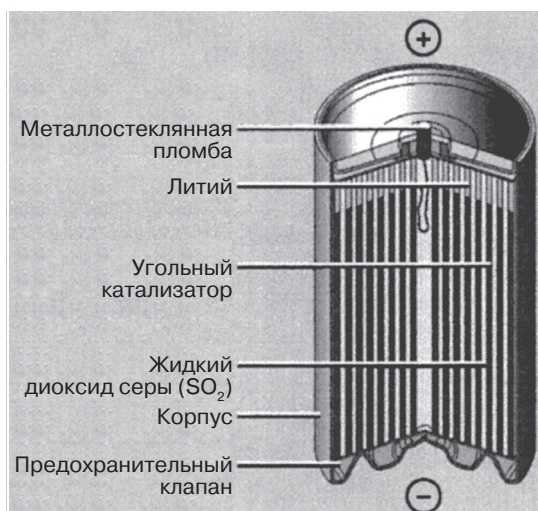
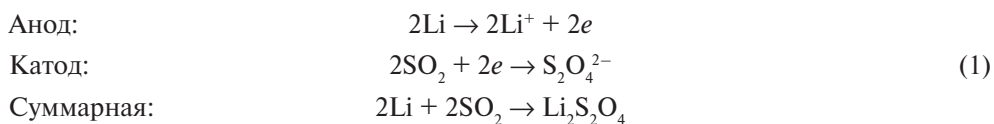


Рис. 1.1. Гальванический элемент системы литий-диоксид серы ( $\text{Li}-\text{SO}_2$ ) (печатается с разрешения SAFT)

Растворитель –  $\text{CH}_3\text{CN}$ , в котором растворены бромид лития ( $\text{LiBr}$ ) и двуокись серы ( $\text{SO}_2$ ). Итак, имеем следующие реакции:



Дитионит лития ( $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) осаждается внутри пористого угольного катода. Устойчивость этого элемента питания (а также других элементов с растворимыми катодами) связана с образованием пассивирующей пленки на поверхности лития непосредственно после того, как литий ( $\text{Li}$ ) подвергается воздействию со стороны электролита. Двуокись серы ( $\text{SO}_2$ ) пассивирует анод в результате реакции, которую до последнего времени отождествляли с реакцией (1). На самом деле, пленка по своей структуре неоднородна и состоит из  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_n\text{O}_6$  (где  $n \geq 3$ ) и  $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$  [1]. Коэффициент роста пленки увеличивается во время хранения частично разряженных элементов питания. Следует отметить, что  $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_5$  и  $\text{Li}_2\text{S}_n\text{O}_6$  – это второстепенные вещества, образующиеся во время электрического разряда при высокой интенсивности или повышенных температурах [1].

### 1.2.1.1. Устройство и рабочие характеристики элемента

Наличие диоксида серы ( $\text{SO}_2$ ) требует особой конструкции: прежние закатанные элементы питания были заменены герметичными, чтобы предотвратить утечку диоксида серы ( $\text{SO}_2$ ) сквозь пломбу. Жидкое состояние электролита обеспечивается давлением 2 атм. внутри элемента. Чтобы давление внутри элемента не превышало определенной величины (например, 24 атм.), в корпусе устанавливают предохранительный клапан (см. рис. 1.1). На алюминиевую основу наносят смесь ацетиленовой сажи и политетрафторэтилена, которая имеет высокую удельную проводимость, площадь поверхности и пористость. Последнее свойство служит гарантией того, что сульфат лития ( $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ), образующийся на ранних стадиях реакции и осаждающийся на катоде, не приводит к его закупориванию.

Электролит содержит 70% двуокиси серы ( $\text{SO}_2$ ) и его удельная проводимость (удельная электропроводимость) составляет при  $20^\circ\text{C}$   $5 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  и при  $-50^\circ\text{C}$   $2,2 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ . Высокая удельная проводимость даже при низких температурах позволяет использовать данную систему в областях (космос, океанография, холодные районы), в которых нельзя использовать другие химические составы. Типовые рабочие характеристики при низких температурах показаны на рис. 1.2, при температурах ниже  $0^\circ\text{C}$  восстанавливается значительный процент емкости при комнатной температуре. Графики при температуре от  $-20$  до  $-40^\circ\text{C}$  свидетельствуют о типичном эффекте задержки напряжения, который связан с пассивирующей пленкой на поверхности лития ( $\text{Li}$ ) [2].

Элементы цилиндрической формы имеют емкость в пределах от  $\sim 1$  А·ч до  $\sim 11$  А·ч. Однако существуют элементы, емкость которых достигает 25 А·ч. Элемент емкостью 11 А·ч может работать при непрерывном токе 8 А и при импульсном токе 60 А. Эти элементы могут поддерживать высокое соотношение емкости даже при коэффициенте разряда, составляющем 1 ч, в то время как емкость вод-

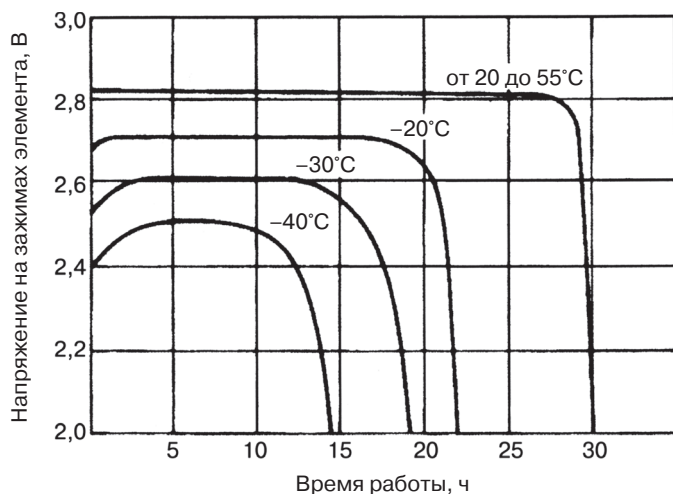


Рис. 1.2. Разрядные кривые гальванических элементов системы литий-диоксид серы (Li-SO<sub>2</sub>) с коэффициентом C/30 при различных температурах [2]

ных источников тока с цинковым анодом начинает снижаться при коэффициенте от 20 до 50 ч.

Длительное хранение возможно даже при температуре 70°C. При более высоких температурах происходит следующая реакция:



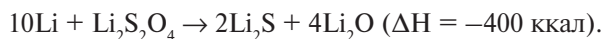
В результате реакции бромид лития (LiBr) и двуокись серы (SO<sub>2</sub>) извлекаются из электролита, что снижает емкость элемента. Более того, образование брома (Br<sub>2</sub>) приводит к коррозии обычно устойчивых компонентов.

В элементах ранних конструкций соотношение литий-диоксид серы (Li-SO<sub>2</sub>) составляло 1,5 : 1. Тем не менее было установлено, что такое соотношение в значительной степени снижало безопасность элемента. Действительно, когда в глубоко разряженных аккумуляторах концентрация двуокиси серы (SO<sub>2</sub>) опускается ниже 5% и удаляется пассивирующая пленка, начинается взаимодействие лития (Li) и CH<sub>3</sub>CN [1]



Вентиляция элемента в таких условиях ведет к возгоранию CH<sub>4</sub>, если элементы достаточно разогреты. Следовательно, элементы, соотношение литий-диоксид серы (Li-SO<sub>2</sub>) которых близко к единице, являются более предпочтительными в настоящее время, так как в таких сбалансированных элементах литий остается пассивированным вследствие наличия достаточного количества двуокиси серы. В настоящее время элементы с избыточным содержанием лития (Li) используются лишь в особых случаях (например, для радиоакустических буев [3]), когда требуется высокий импульсный потенциал, который можно получить исключительно в несбалансированных элементах.

Исследования проблемы безопасности системы литий-диоксид серы ( $\text{Li-SO}_2$ ), связанной с избыточным разрядом, подтвердили возникновение экзотермической реакции [1]:



Кроме того, если элемент разогревается до температуры  $\sim 180^\circ\text{C}$ , сульфат лития ( $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) разлагается на двуокись серы ( $\text{SO}_2$ ), серу (S) и сульфит лития ( $\text{Li}_2\text{SO}_3$ ) (вероятны и другие продукты распада) [1].

Безопасность элемента повышается с использованием микропористых пропиленовых сепараторов, в которых электролит течет по 200-нм каналам. Одновременно задерживаются частички углерода, которые, достигнув анода, могут закортить элемент.

Если элемент применяется для генерации тока высокого напряжения, то в целях обеспечения безопасности необходимо наличие плавкого предохранителя. Если существует возможность зарядки элемента (или батареи), также необходим и диод.

Элементы системы литий-диоксид серы ( $\text{Li-SO}_2$ ) широко применяются как в военных, так и в гражданских областях. К гражданским сферам применения относятся:

- охранные сигнализации;
- электронная аппаратура подвижных объектов;
- профессиональное электронное оборудование;
- средства радиосвязи;
- аварийные буи;
- метеорология, космос;
- системы шлагбаумов;
- измерение полезности – автоматическое считывание показаний прибора (не рекомендуется, но возможно).

### 1.2.2. Источники тока системы литий-тионилхлорид

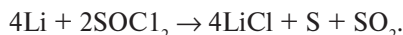
Источники тока системы литий-тионилхлорид ( $\text{Li-SOCl}_2$ ) имеют самые высокие показатели энергии среди прочих систем. Например, весовая удельная энергия элемента АА катушечного типа составляет 475 Вт·ч/кг, а его удельная объемная энергия достигает 1000 Вт·ч/л [2]. Более того, данные элементы обладают длительным сроком хранения (потеря емкости составляет  $\sim 1$ – $2\%$  в год при комнатной температуре), а также могут эксплуатироваться в исключительно широком диапазоне температур (от  $-80^\circ\text{C}$  [со специальным электролитом] до  $150^\circ\text{C}$ ).

Элементы системы литий-тионилхлорид ( $\text{Li-SOCl}_2$ ), которые работают с низкой нагрузкой, имеют катушечную конструкцию и применяются для питания резервных запоминающих устройств. Среднемощные элементы имеют навивную конфигурацию и применяются в ряде электрических и электронных устройств.

Анодом является литиевая металлическая фольга, основанием катода служит пористый углерод, а тионилхлорид ( $\text{SOCl}_2$ ) выступает одновременно и как актив-

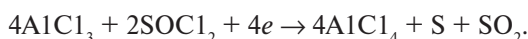
ный катодный материал, и как сольвент, в котором растворяется соль электролита (обычно это  $\text{LiAlCl}_4$ ).

Суммарную реакцию можно записать следующим образом:



Хлорид лития ( $\text{LiCl}$ ) осаждается на угольной поверхности, закупоривает поры и элемент прекращает работать. Двуокись серы полностью растворяется в электролите, а сера растворяется до молекулярной концентрации  $\sim 1$  мол/л и к концу разряда может осажаться на катоде. Хлорид лития также является основным компонентом пассивирующей пленки, образующейся на литиевом аноде.

Емкость элемента можно было бы увеличить за счет добавления в электролит избыточного количества  $\text{AlCl}_3$ . В этом случае катодная реакция может быть записана следующим образом:



Растворимый  $\text{LiAlCl}_4$  образуется вместо хлорида лития, и не происходит закупоривания пор. Однако  $\text{AlCl}_3$  растворяет пассивирующую пленку хлорида лития на литии и таким образом способствует его коррозии. По этой причине избыточный  $\text{AlCl}_3$  используется только в высокопроизводительных резервных элементах [2].

### 1.2.2.1. Устройство и рабочие характеристики элемента

Промышленные элементы низкой производительности в основном имеют катушечную конструкцию (рис. 1.3).

Литий осаждается на нержавеющей или никелевом покрытии стального корпуса. Пористый катод, политетрафторэтилен (10%) и ацетиленовая сажа, занима-

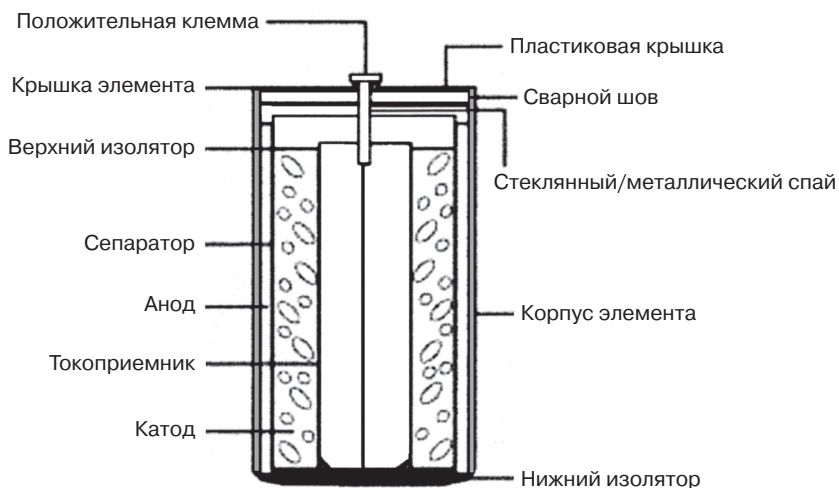
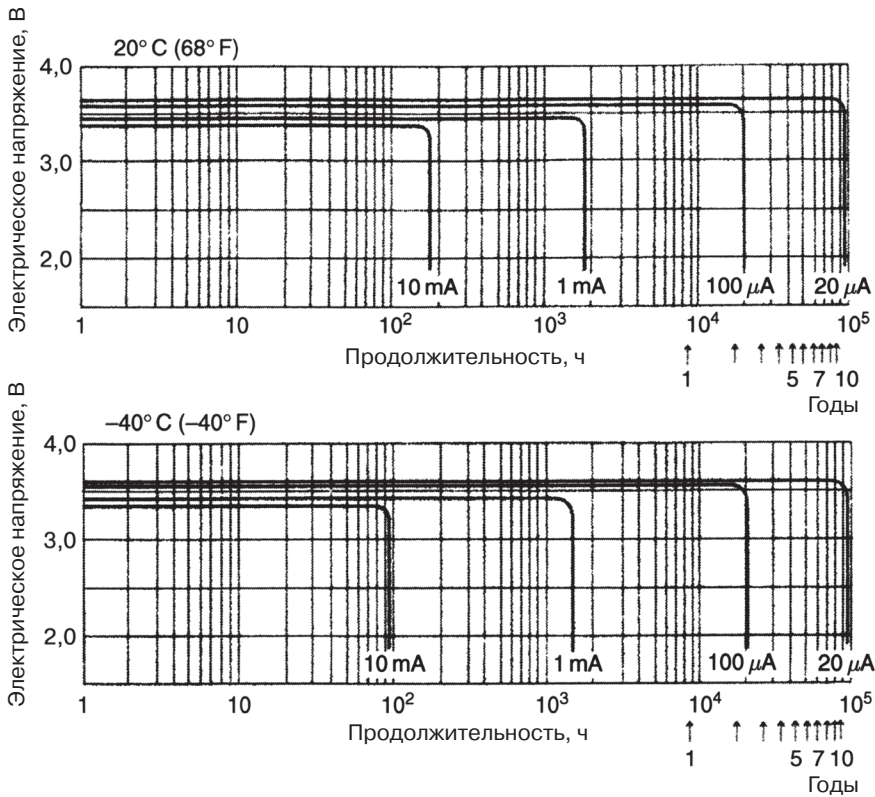


Рис. 1.3. Гальванический элемент системы литий-тионилхлорид ( $\text{Li-SOCl}_2$ ) катушечного типа (печатается с разрешения Tadiran)



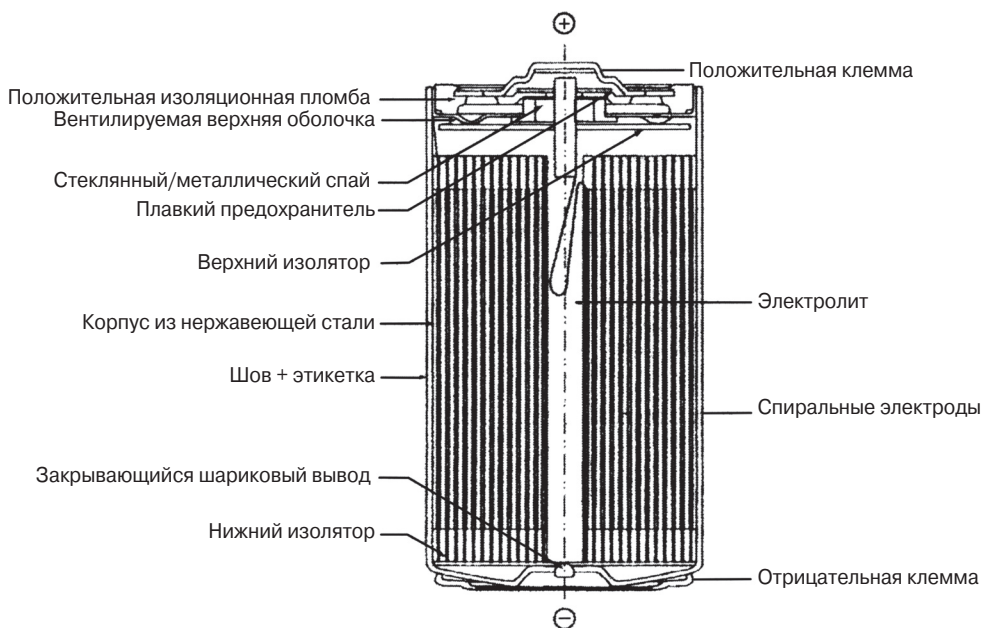
**Рис. 1.4.** Разрядные кривые гальванического элемента системы литий-тионилхлорид ( $\text{Li-SOCl}_2$ ) стандарта AA катушечного типа при различных токах и при двух температурах (печатается в разрешении Maxell)

ют большую часть объема корпуса, а в качестве токосъемника используется металлический цилиндр для крупных элементов (см. рис. 1.3) или стержень для небольших элементов (например, размер AA). Элементы катушечного типа имеют лимитированный катод, поскольку такое ограничение считается более безопасным по сравнению с типом элементов, в которых ограниченным является анод [2]. Не было отмечено ни одного случая отказа при коротком замыкании, при перезарядке или перезарядке. У элемента стандарта DD емкость варьируется от 0,36 до 38 А·ч.

На рис. 1.4 представлены кривые разряда элементов стандарта AA при различных токах и температурах 20 и  $-40^\circ\text{C}$ . Можно отметить постоянное напряжение разряда, а также незначительное снижение характеристик при температуре  $-40^\circ\text{C}$ .

Навинная конструкция, показанная на рис. 1.5, позволяет использовать гальванический элемент системы литий-тионилхлорид ( $\text{Li-SOCl}_2$ ) в случаях, где требуются средние либо относительно высокие токи. В целях предотвращения серьезных повреждений при избыточном давлении или коротком замыкании устанавливаются защитные устройства – аварийный клапан и плавкий предохранитель (см. рис. 1.5).

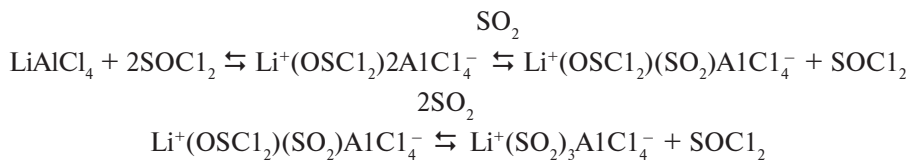




**Рис. 1.5.** Гальванический элемент системы литий-тионилхлорид ( $\text{Li}/\text{SOCl}_2$ ) со спиральной навивкой ([2])

В процессе нормального разряда в гальванических элементах как с ограниченным катодом, так и с ограниченным анодом наблюдается небольшое увеличение температуры и давления внутри элемента. Действительно, для элемента стандарта С, разряженного до 0 В при 2 А, данные значения сохраняются при температуре ниже  $50^\circ\text{C}$  и давлении  $11,34 \text{ кг/м}^2$  соответственно. Напротив, в элементах с ограниченным катодом во время переразрядки температура может достигать  $115^\circ\text{C}$ , а давление —  $63,50 \text{ кг/м}^2$  [1].

Давление, получаемое при нормальной разрядке, ниже по сравнению с ожидаемым давлением в элементах на основе диоксида серы. Взаимодействие  $\text{SO}_2$  и  $\text{LiAlCl}_4$  логически обуславливает следующую реакцию [1]:



Давление насыщенного пара последнего соединения составляет менее 1 атм. при комнатной температуре. Диоксид серы также может абсорбироваться пористым углеродом.

Более высокая емкость и пониженная поляризация катода достигается за счет добавления к катоду каталитических веществ. Из катализаторов наиболее предпочтительными считаются металло-макроциклы (порфирины, фталоцианины и тетраазааннулены) [1].

Улучшение рабочих характеристик гальванических элементов системы литий-тионилхлорид ( $\text{Li-SOCl}_2$ ) также возможно за счет применения межгаллоидных соединений, например хлорида брома ( $\text{BrCl}$ ) (BCX элементы). С таким вспомогательным веществом напряжение холостого хода возрастает с 3,65 до 3,90 В, а кроме того, наблюдаются увеличение емкости, улучшение рабочих характеристик при низких температурах и увеличивается безопасность [1, 2]. Помимо положительных свойств, необходимо отметить снижение способности аккумулялирования, которая наблюдается в элементах, разряженных за рамками установленной глубины разряда (DOD). К примеру, у элемента емкостью 13 А·ч, разряженного до 3 А·ч и оставленного на хранение в течение одного года при комнатной температуре, наблюдался резкий провал напряжения, а также значительная потеря емкости [1].

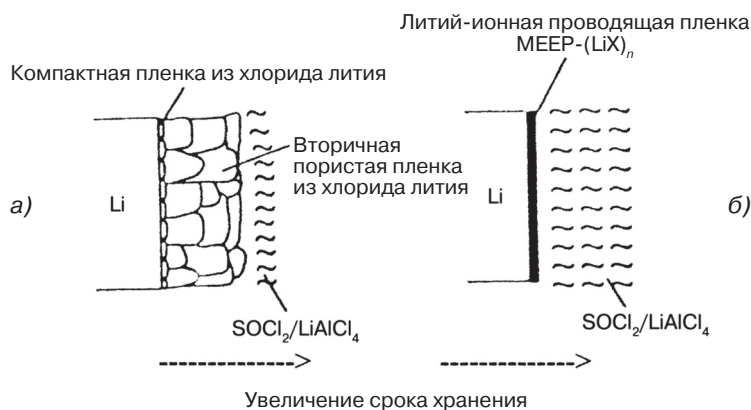
Рабочие характеристики при низких температурах можно также улучшить за счет использования  $\text{LiGaAl}_4$  вместо  $\text{LiAlCl}_4$ . Такие элементы могут работать при температуре  $-80^\circ\text{C}$ , например в микрозондах марсианской экспедиции [2].

Сила тока элементов системы литий-тионилхлорид недостаточна для их установки, например, на буйках, использования в глобальной системе навигации и определения положения (GPS), автоматического считывания показаний приборов и пр. В таких случаях могут применяться альтернативные типы элементов системы литий-тионилхлорид. В соответствии с одним из подходов, предложенных компанией Tadiran, элемент катушечного типа соединяют с гибридным многослойным конденсатором (см. гл. 12). Элемент справляется с обычной нагрузкой, в то время как конденсатор обеспечивает высокую импульсную энергию (до нескольких ампер) [4]. В соответствии с другим подходом, используемым в случае радиогидроакустических буюв, тонкие компоненты объединены в биполярную конфигурацию. Огромные батареи, состоящие из множества элементов, способны производить импульсную энергию  $\sim 4$  кВ/кг [5].

Эффект задержки напряжения, наиболее ощутимый при высоких токах и низких температурах, можно снизить в элементах системы литий-тионилхлорид  $\text{Li-SOCl}_2$  (и литий-диоксид серы  $\text{Li-SO}_2$ ) путем применения проводящей полимерной пленки на литиевом аноде. Предпочтительным в этом отношении является полимер, образованный комплексом соли лития и поли[бис-(метоксиэтоксиэтилат) фосфазеном] (methoxyethoxy-ethoxide phosphazene, МЕЕР) [1]. Так, электролит на основе полимера  $\text{MEEP}(\text{LiClO}_4)_{0,25}$  обладает электропроводимостью  $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , что в  $10^3$  раз превышает электропроводимость хлорида лития. На рис. 1.6 показана разница между покрытым и непокрытым литиевым анодом во время хранения. Двухслойная пленка на непокрытом литии имеет пористый слой, толщина которого возрастает со сроком хранения, в то время как проводящая полимерная пленка остается неизменной [1].

Обыкновенные элементы катушечного типа (рабочие температуры от  $-55$  до  $85^\circ\text{C}$ ) применяются в:

- резервных запоминающих устройствах;
- автоматических измерительных приборах;
- сигнализационных системах;
- автомобильной электронике;
- освещении.



**Рис. 1.6.** *а* – пленка из хлорида лития на поверхности лития элемента системы литий-тионилхлорид; она состоит из компактного защитного сегмента и пористого сегмента, толщина которого увеличивается со сроком хранения; *б* – литий, покрытый MEEP(LiX)<sub>n</sub> электролитом [1]

Элементы с высокими рабочими температурами (от  $-50$  до  $150^{\circ}\text{C}$ ) применяются в:

- системах измерения в процессе бурения;
- измерении давления глубинным манометром;
- системах контроля над давлением в шинах;
- геотермальных областях.

Мощные элементы со спиральной навивкой могут применяться в:

- автоматических измерительных приборах;
- системах охранной сигнализации;
- радиосвязи;
- глобальной системе навигации и для определения положения (GPS);
- автомобильной электронике;
- некоторых типах боев.

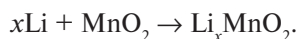
### 1.2.3. Источники тока системы литий-диоксид марганца

Система литий-диоксид марганца ( $\text{Li-MnO}_2$ ) была изучена одной из первых, но ее первоначальные рабочие характеристики были невысокими. Усовершенствование катода позволило элементам данной системы сохранить свое присутствие на рынке и по сей день. Их серийное производство было начато в 1975 году, и с этого времени первичные литиевые источники тока находят широкое применение благодаря некоторым своим качествам: они имеют высокое напряжение, высокую удельную энергию (как весовую, так и объемную), широкий диапазон рабочих температур, большую мощность (у некоторых моделей), длительный срок хранения, безопасность и низкую стоимость. Источники тока на основе системы литий-диоксид марганца ( $\text{Li-MnO}_2$ ) производятся рядом производителей. Они выпускаются в кнопочном, цилиндрическом или призматическом исполнении (последнее включает в себя тонкие элементы) и могут применяться в самых разнообразных областях.

Повышение эффективности системы стало возможным благодаря исследованиям компании Sanyo: небольшое нагревание электрохимически активного  $\text{MnO}_2$  модифицирует его кристаллографические и физико-химические свойства, что делало его идеальным твердым катодом для первичных литиевых источников тока [6, 7]. Дальнейшие исследования позволили точно определить природу изменений, происходящих под действием нагрева [8].

Первоначальная структура диоксида марганца ( $\text{MnO}_2$ ) имеет форму  $\gamma$ , при нагреве до  $350\text{--}400^\circ\text{C}$  структура претерпевает незначительную трансформацию в форму  $\gamma\text{-}\beta$ . Обе формы базируются на октаэдрах, имеющих общие углы и края, и таким образом образуются туннели размером  $1 \times 1$  и  $2 \times 2$  [8, 9]. При нагреве происходят следующие изменения: 1) постепенная потеря как абсорбированной, так и структурной воды ( $\text{H}_2\text{O}$ ) (причем неполное выделение  $\text{H}_2\text{O}$  происходит при температуре около  $450^\circ\text{C}$ ); 2) увеличение проводимости на два порядка; 3) значительное уменьшение площади поверхности; 4) окисление  $\text{Mn}^{3+}$ , всегда присутствующего в этом оксиде, до  $\text{Mn}^{4+}$  [8].

Все эти изменения способствуют внедрению  $\text{Li}^+$  в туннели диоксида марганца ( $\text{MnO}_2$ ) формы  $\gamma\text{-}\beta$ . Таким образом, значительная доля его теоретической мощности ( $0,31 \text{ А}\cdot\text{ч}/\text{г}$ ) может использоваться при рабочем напряжении  $\sim 3 \text{ В}$ . Вся реакция может быть представлена следующим образом:



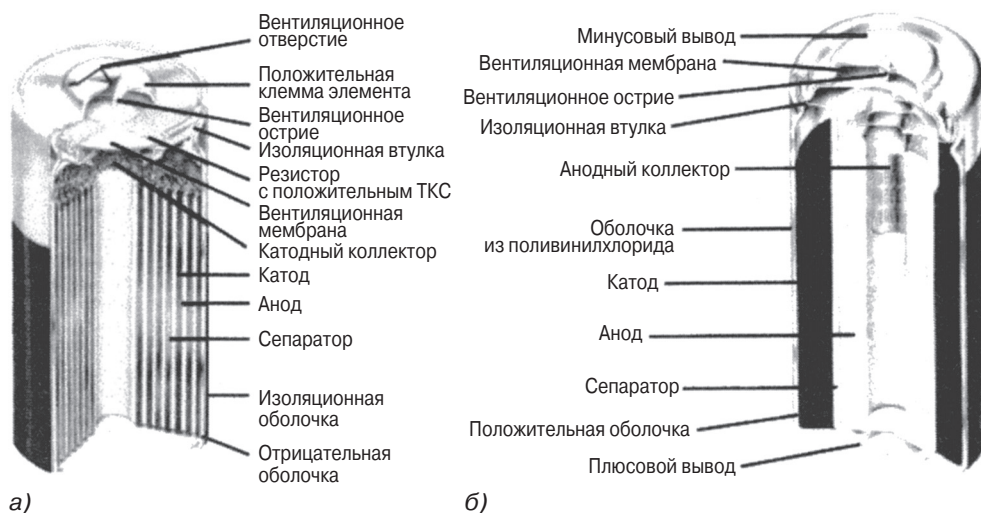
Формула  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ , где  $0 < x < 1$ , объясняет постепенную аккомодацию ионов  $\text{Li}^+$  в основной структуре.

В качестве анода используется литиевая фольга, катод представляет собой термообработанный диоксид марганца ( $\text{MnO}_2$ ) (с остаточным содержанием воды ( $\text{H}_2\text{O}$ )  $\sim 1\%$ ), а предпочтительный раствор имеет вид  $\text{LiClO}_4\text{-PC-DME}$  (PC – пропиленкарбонат, Propylenecarbonate, DME – диметоксиэтан, Dimethoxyethane; электропроводимость при комнатной температуре составляет  $\sim 12 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ).

### 1.2.3.1. Устройство и рабочие характеристики элемента

Элементы системы литий-диоксид марганца ( $\text{Li-MnO}_2$ ), применяемые в промышленности, производятся в основном в следующем исполнении: цилиндрические со спиральной навивкой, цилиндрические катушечного типа, 9-В призматические и тонкие элементы. Две первые конфигурации имеют весьма широкое применение и представлены на рис. 1.7. Более подробную информацию в отношении других форм-факторов можно найти в работе [2]. Элементы катушечного типа имеют лазерный спай, а элементы со спиральной навивкой могут иметь запрессованный спай или выполненный при помощи лазерной сварки. Различия отображены на рис. 1.8. Технология лазерной сварки позволяет продлить срок службы элемента в широком диапазоне температур, а при комнатной увеличить его до 10 лет. Действительно, эти элементы могут эксплуатироваться в температурном интервале от  $-40$  до  $85^\circ\text{C}$ , хотя в случае закатанных элементов диапазон рабочих температур составляет от  $-20$  до  $60^\circ\text{C}$ .

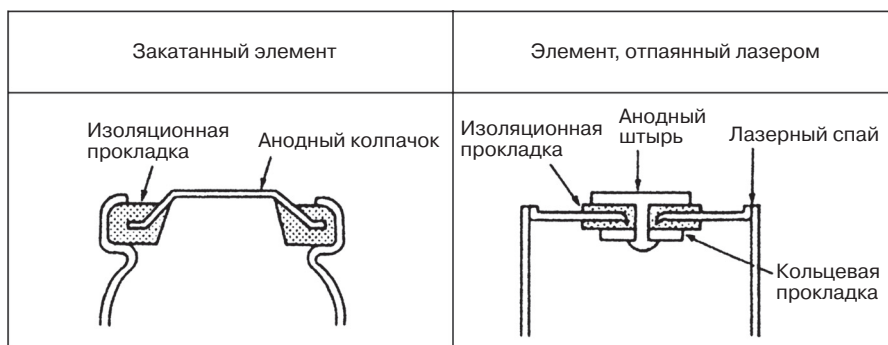
Корпуса элементов изготавливаются из нержавеющей стали, а сепаратор – из полипропилена. Элементы катушечного типа и элементы со спиральной навивкой



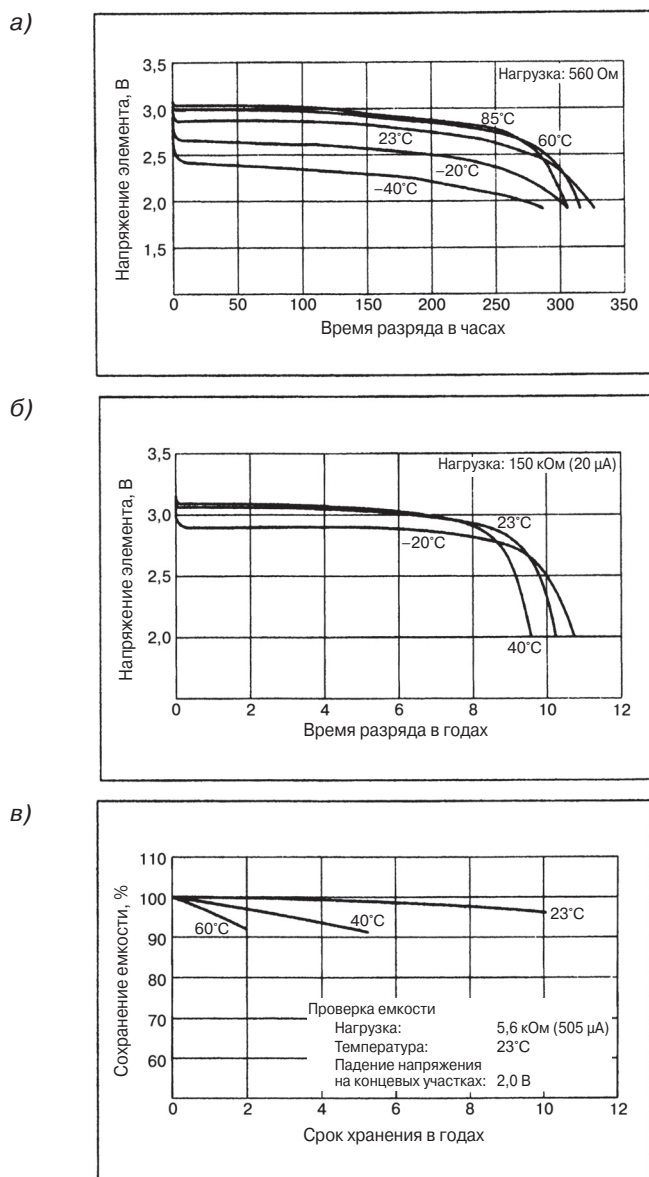
**Рис. 1.7.** Гальванические элементы системы литий-диоксид марганца ( $\text{Li-MnO}_2$ ): *a* – система со спиральной навивкой, закатанная; *б* – система катушечного типа, отпаянная лазером (печатается с разрешения Duracell)

оснащены предохранительными отверстиями. Эти элементы предназначены для применения в устройствах, где требуется высокая мощность, и для обеспечения дополнительной безопасности имеют резистор с положительным ТКС (температурный коэффициент сопротивления). Прочие различия показаны на рис. 1.8. Элементы высокой мощности могут обладать относительно высокой емкостью, например более 10 А·ч у элемента стандарта D [10].

Типовые разрядные кривые цилиндрических элементов представлены на рис. 1.9, *a*, *б*. Особо стоит отметить отличные рабочие характеристики элементов со спиральной навивкой при низких и высоких температурах вследствие наличия широкой области жидкой фазы электролита и высокой термостойкости компонентов элемента. Такой элемент может производить максимальный импульсный ток 2,5 А. Как и предполагалось, система литий-диоксид марганца



**Рис. 1.8.** Основные различия между цилиндрическими элементами системы литий-диоксид марганца ( $\text{Li-MnO}_2$ ) с закатанным спаем и лазерным спаем [2]



**Рис. 1.9.** а – температурные характеристики элемента системы литий-диоксид марганца ( $\text{Li-MnO}_2$ ) со спиральной навивкой (1500 мА·ч,  $\sim 5$  мА); б – зависимость разряда при низких токах от температуры для элемента катушечного типа (1800 мА·ч,  $\sim 20$  мкА); в – сохраняемость для элемента, имеющего характеристики, приведенные на рис. 1.9, б (печатается с разрешения Sanyo)

обладает превосходными характеристиками сохраняемости. Это подтверждается данными, представленными на рис. 1.9.

Области применения элементов катушечного типа и элементов со спиральной навивкой представлены в табл. 1.1 [11]. Интересна новая область применения –

Таблица 1.1. Области применения элементов системы литий-диоксид марганца (Li-MnO<sub>2</sub>) [11]

Параметры применения	Рекомендуемый тип элемента	Области применения
<p><b>Цилиндрические элементы емкостью от 650 до 1900 мА·ч</b></p> <p>Низкое потребление мощности (максимум 5 мА при непрерывном потреблении и 20 мА в импульсном)</p> <p>Температуры хранения или рабочие температуры должны быть в пределах от –20 до 60°С</p> <p>Длительный срок хранения, примерно от 5 до 10 лет с минимальной потерей емкости</p> <p>Замена только фирмой-изготовителем комплексного оборудования</p>	Элемент катушечного типа	<p>Резервные запоминающие устройства</p> <p>Часы/календари реального времени</p> <p>Электронные устройства низкой мощности</p> <p>Счетчики воды, газа и пр.</p> <p>Автомобильная электроника</p>
<p><b>Легковесные источники тока емкостью от 160 до 2200 мА·ч</b></p> <p>Непрерывное потребление до 1,5 А или потребление в импульсе до 4 А</p> <p>Способность мгновенного запуска при температуре от –20 до 60°С</p> <p>Минимальная потеря рабочих характеристик и разрядных способностей после длительного срока хранения и/или эксплуатации с перерывами</p> <p>Длительный срок хранения приблизительно от 5 до 10 лет с минимальной потерей емкости</p> <p>Гарантия безопасности без нарушения бесперебойной подачи энергии</p> <p>Наличие в продаже во всем мире</p>	Элемент со спиральной навивкой	<p>Сигнализация и устройства обнаружения</p> <p>Аппаратура связи</p> <p>Проблесковые маяки с большим КПД</p> <p>Медицинские инструменты</p> <p>Устройства дистанционного зондирования</p> <p>Счетчики воды, газа и пр.</p> <p>Управление доступом</p> <p>Лазерные устройства</p> <p>Считыватели штрихового кода</p> <p>Резервные запоминающие устройства</p> <p>Часы реального времени</p> <p>Автомобильная электроника</p> <p>Метеорология, космическая аппаратура</p>

система, контролирующая датчики, установленные вокруг автомобиля, автоматически посылает аварийные сигналы и сообщает о местонахождении транспортного средства в случае аварии [10]. (По данной тематике см. также гл. 12.)

#### 1.2.4. Источники тока системы литий-однофтористый углерод

Еще одним интересным видом первичных источников тока является система, в которой в качестве катода используется поли(однофтористый углерод) (CF<sub>x</sub>)<sub>n</sub>. Данное соединение синтезируется в атмосфере фтора из углерода в форме графита или углеродистых отложений при температурах от 300 до более 600°С. Ковалентные связи С-Ф формируются в структуру, напоминающую исходный углеродистый материал. Значение *x* варьируется от 0,9 до 1,2, а полезный катодный материал имеет *x* ≥ 1. Далее этот катодный материал будет просто обозначаться CF<sub>x</sub> (*x* равен единице). Эта система одной из первых была запущена в серийное производство, в основном благодаря своему высокому энергетическому потенциалу даже при высоких температурах и постоянном напряжении.

### 1.2.4.1. Материалы, электродные реакции, типы элементов и рабочие характеристики

Имеют место следующие реакции:



Типичными электродами, используемыми в данной системе, являются  $\text{LiAsF}_6$  в VL или  $\text{LiBF}_4$  в PC-DME [2].

Система литий-поли(монофтористый углерод) ( $\text{Li-CF}_x$ ) обладает рядом важных свойств: постоянное и высокое рабочее напряжение (~2,8 В), высокие емкость и удельная энергия при низком и умеренном потреблении, широкий диапазон рабочих температур (от  $-40$  до  $85^\circ\text{C}$ , а у некоторых элементов и до  $125^\circ\text{C}$ ), а также в значительной степени низкий по сравнению с другими первичными элементами коэффициент саморазряда. Но с другой стороны, отмечается низкая допустимая мощность.

На рис. 1.10 сравниваются характеристики сохраняемости различных элементов: потеря емкости системы  $\text{Li/CF}_x$  после года хранения при комнатной температуре едва заметна, а при  $90^\circ\text{C}$  она составляет ~2% в год.

Испытания на долговечность при хранении в течение 10 лет при температуре  $70^\circ\text{C}$  показали, что потери составляют < 4%. Это связано с присущей ковалентной связи C-F в  $\text{CF}_x$  термической и химической стабильности, а также с использованием стабильных электролитов.

Серийно выпускаемые пальчиковые, дисковые, цилиндрические, призматические источники тока имеют емкостью в пределах от 25 мА·ч до 5 А·ч. Большие призматические элементы емкостью 40 А·ч применяются в биохимических и кос-

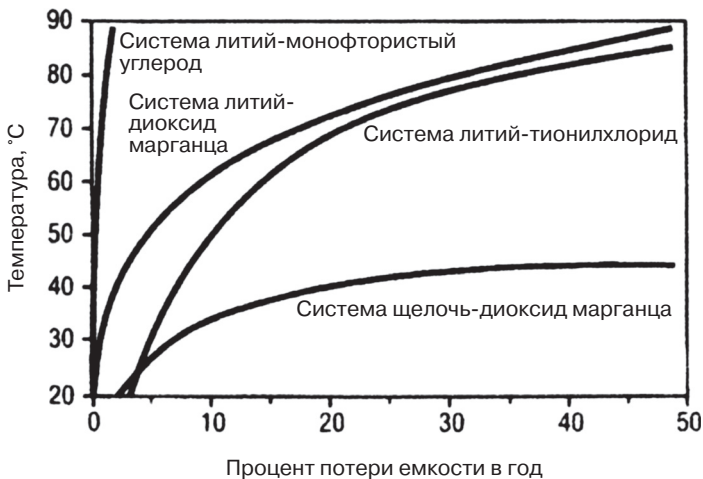
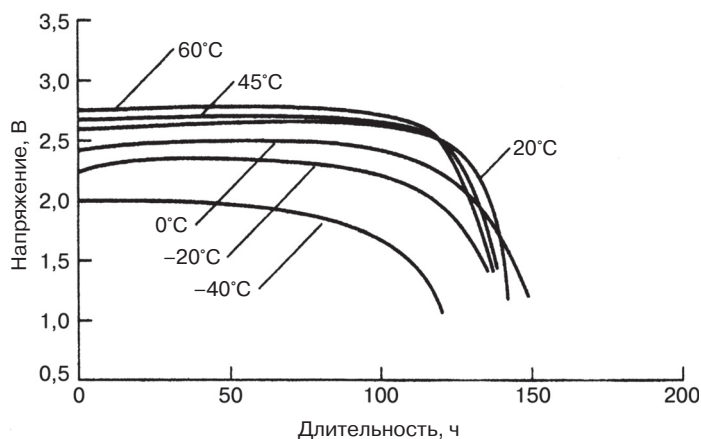


Рис. 1.10. Зависимость саморазряда различных первичных элементов от температуры (печатается с разрешения Rayovac)





**Рис. 1.11.** Кривые разряда цилиндрического элемента системы  $\text{Li-CF}_x$  стандарта 2/3A (1200 мА·ч) при различных температурах. Нагрузка: 300 Ом (печатается с разрешения Panasonic)

мических областях [2]. В пальчиковых элементах используется обратный дизайн с цилиндрическим катодом и центральным литиевым анодом. В дисковых элементах литиевая фольга раскатана на медной решетке, а катод, также содержащий политетрафторэтилен и ацетиленовую сажу, поддерживается на никелевой решетке. В цилиндрических элементах в основном используется конструкция со спиральной навивкой (см. рис. 1.7) [2].

На рис. 1.11 показана зависимость разряда от температуры для цилиндрических элементов системы  $\text{Li-CF}_x$ . При 60°C элемент сохраняет свои отличные рабочие характеристики, при низких температурах наблюдается хорошее соотношение емкости, однако при -40°C отмечается значительное падение напряжения. Структура углерода при разряде улучшает электронную проводимость катода.

Области применения данных элементов зависят от их дизайна, например пальчиковые элементы используются в бытовых приборах.

Области применения элементов  $\text{Li-CF}_x$  следующие:

- дисковые элементы: беспроводные приборы с низким потреблением энергии, резервные запоминающие устройства;
- высокотемпературные дисковые элементы: системы автомобильной электроники, приемопередатчики на шлагбаумах, радиочастотное определение;
- цилиндрические элементы: счетчики воды, газа, аварийные световые сигналы, электрические замки, электронное измерительное оборудование;
- призматические элементы: биомедицинские и космические системы.

### 1.2.5. Основные параметры первичных литиевых аккумуляторов

Основные параметры аккумуляторов, которые рассматривались в предыдущих разделах, приведены в табл. 1.2. Они имеют такие диапазоны напряжений, энергии, мощности и рабочих температур, что могут применяться во многих областях промышленности.

Таблица 1.2. Характеристики первичных литиевых аккумуляторов

Свойство/ элемент	LiSO <sub>2</sub>	LiSOCl <sub>2</sub>	LiMnO <sub>2</sub>	LiCF <sub>x</sub>
Среднее напряжение, В	2,7–2,9	3,4–3,6	2,8–3,0	2,6–2,8
Удельная весовая энергия, Вт·ч/кг	260–280	450–600 (катушка), 200–450 (спираль)	250–300 (катушка), 150–230 (спираль)	200–250 (малая), 530–600 (большая)
Удельная объемная энергия, Вт·ч/л	400–450	700–1100 (катушка), 400–850 (спираль)	580–650 (катушка), 400–520 (спираль)	580–635 (малая), 900–1050 (большая)
Плотность энергии	Высокая	Низкая/средняя	Низкая/средняя (катушка), средняя/высокая (спираль)	Низкая (катушка), средняя/высокая (спираль)
Диапазон рабочих температур, °С	–55...70	–55...85 (стандартная), –50...150	–40...85 (лазер) –20...60 (обжим) (высоко-температурная)	–40...85 –40...125 (высоко-температурная)
Срок службы (лет при комнатной температуре)	10	10–15	10	15
Относительный рынок	5	15	100	1
Относительная стоимость за кВт·ч	0,9	1,5	1	2

## 1.3. Перезаряжающиеся аккумуляторы

### 1.3.1. Литий-ионные аккумуляторы

Данные аккумуляторы имеют ряд положительных характеристик.

- Высокая удельная весовая и объемная энергия.
- Низкий саморазряд.
- Длительный срок службы при циклическом нагружении.
- Не требуют технического обслуживания.
- Отсутствует эффект памяти.
- Широкий диапазон рабочих температур.
- Высокие токи.
- Возможность различных конструктивных форм.

С другой стороны, необходимо отметить некоторые отрицательные моменты.

- Относительно высокая первоначальная стоимость.
- Обязательное наличие схемы защиты в целях исключения перезарядки, переразрядки и недопустимого увеличения температуры.
- Дегградация при высоких температурах и постепенное уменьшение емкости.
- Невысокая мощность.

Тем не менее, необходимо подчеркнуть, что некоторые из перечисленных недостатков постепенно преодолеваются: стоимость неуклонно снижается, некоторые литий-ионные батареи (особенно полимерные) могут работать с упрощенной защитой, уменьшается дегградация емкости, а выходная мощность некоторых

моделей была увеличена благодаря более совершенной технической разработке батареи.

В настоящее время в большинстве серийно выпускаемых литий-ионных источников тока, предназначенных для применения в промышленных сферах, в качестве анода используется углерод (особенно графит), катод —  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$  либо  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (появляются некоторые другие типы катодов, такие как  $\text{LiFePO}_4$ ). Применяется органический жидкий электролит. Полимерные электролиты сейчас широко используются в маленьких батарейках для бытовых приборов, но обсуждается их применение и в других областях.

### 1.3.1.1. Угольные электроды

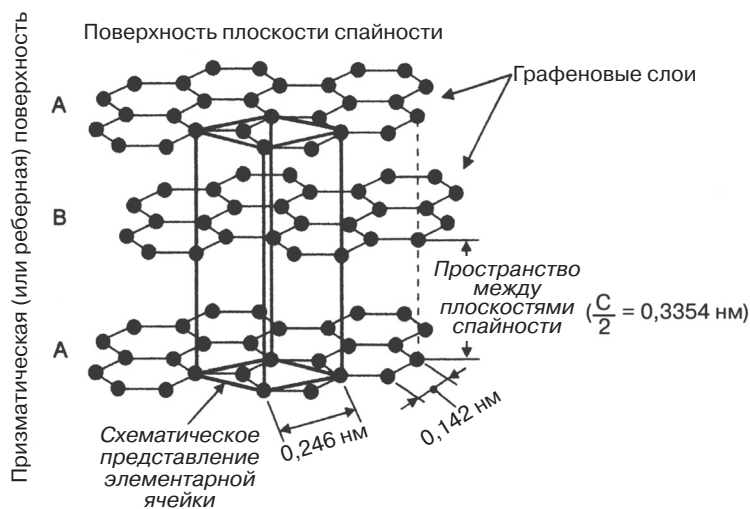
Углероды, содержащие прослойки  $\text{Li}^+$ , можно классифицировать как графитовые и неграфитовые. Чистый, безпримесный, графит обладает слоистой структурой с идеальным расположением графеновых слоев, т.е. представляет собой плоскость, образованную гексагональной кристаллической решеткой атомов углерода (C). Такая структура характеризуется высокой кристаллическостью. Графитовым углеродам присуща слоистая структура, которая характеризуется некоторыми структурными дефектами. У некоторых углеродов можно наблюдать относительно высокое содержание подобных дефектов — турбостратный дефект.

Неграфитовые углероды отличаются совокупностью аморфных и более кристаллических (графитовых) областей. Такие углероды подразделяют на два класса: графитирующие (мягкие) углероды, которые образуют графитовую структуру при нагревании до температуры  $3000^\circ\text{C}$ , и неграфитирующие (твердые) углероды, неспособные создать графитовую структуру. На рис. 1.12 представлено схематическое изображение расположения слоев углерода (C) в графитовых, мягких углеродах, а также в твердых углеродах. Все эти углероды могут применяться в литий-ионных батареях. Первоначальный выбор, сделанный компанией Sony в пользу мягкого углерода (кокса) для использования в батареях первого поколения, позднее открыл широкую дорогу графиту.

В чистом графите слои преимущественно располагаются так, как показано на рис. 1.13 (гексагональный графит). Гораздо реже встречается иное расположение — ромбоэдрический графит [12]. На каждые шесть атомов углерода (C) можно интеркалировать до одного атома лития  $\text{Li}^+$ , т.е.  $\text{LiC}_6$  является предельным составом.

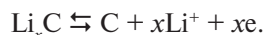


Рис. 1.12. Различие в расположении графеновых слоев у различных типов углерода



**Рис. 1.13.** Кристаллическая структура гексагонального графита. Показана последовательность расположения слоев, элементарная ячейка и межслойное пространство [12]

Реакция интеркаляции/деинтеркаляции лития  $\text{Li}^+$  в отрицательном электроде может иметь следующий вид:



В результате полной интеркаляции лития  $\text{Li}^+$  в графитовые слои (заряд) межслойное расстояние изменяется с 0,335 нм до 0,372 нм, и это расширение полностью устраняется при деинтеркаляции (разряд). В конечном итоге циклы расширения/сжатия могут пагубно сказаться на возможности организации циклов. Тем не менее оптимизация структуры ячейки позволяет компенсировать деформацию электрода.

Во время первого заряда происходит декомпозиция электролита и формирование на углероде граничного слоя твердого электролита (SEI — Solid Electrolyte Interface). Этот процесс необходим, поскольку поведение углеродного электрода зависит от характеристик данного слоя. На рис. 1.14 представлен первый цикл (заряд-разряд) графитового электрода. Начальное напряжение на контрольном электроде  $\text{Li}/\text{Li}^+$  составляет свыше 3 В, но когда начинается декомпозиция электролита, оно внезапно падает до ~0,8 В. Формирование граничного слоя твердого электролита продолжается до напряжения ~0,2 В. При таком потенциале начинается интеркаляция  $\text{Li}^+$ . Когда напряжение достигает 0 В, заряд прекращается, чтобы избежать осаждения лития (Li).

В результате формирования граничного слоя твердого электролита емкость при первом заряде превышает емкость при первом разряде. Необходимо минимизировать эту разницу (необратимую емкость) с тем, чтобы уменьшить чрезмерное количество лития  $\text{Li}^+$  (положительный электрод) в реальной батарее. Необратимая емкость зависит от площади поверхности углеродистого материала: боль-

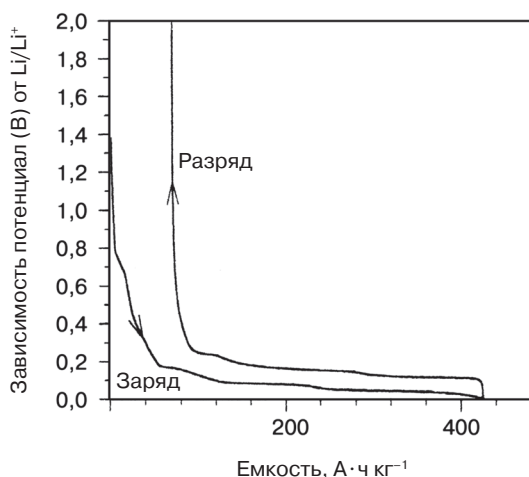


Рис. 1.14. Типовые характеристики 1-го цикла графитового электрода [12]

шая площадь поверхности приводит к высокой степени декомпозиции электролита. Она должна быть менее  $\sim 5 \text{ м}^2/\text{г}$ . Действительно, при  $5 \text{ м}^2/\text{г}$  необратимая емкость составляет  $\sim 50 \text{ А}\cdot\text{ч}/\text{г}$ , что составляет 13% теоретической удельной емкости графита ( $372 \text{ А}\cdot\text{ч}/\text{г}$ ). В элементах последнего поколения необратимая емкость находится в пределах ниже 10%, а обработка поверхности графита может снизить потерю до 7%.

В реальном элементе позитивный электрод находится в избытке, и, принимая во внимание количество  $\text{Li}^+$ , используемое для формирования граничного слоя твердого электролита, емкость графита используется не полностью. Другими словами, нельзя достигнуть 0 В при заряде (см. рис. 1.14), а это может привести к нежелательному осаждению лития на углероде. Начиная со второго цикла, емкость углеродного электролита возрастает на  $\sim 10\%$  по сравнению с емкостью положительного электрода.

В настоящее время снова начинают уделять внимание применению отрицательного электрода, не основанного на углероде. Изучается ряд неорганических материалов, в число которых входят оксиды, силициды, фосфида и нитриды, с целью использования для изготовления электродов с более высокой емкостью ( $800 \text{ А}\cdot\text{ч}/\text{г}$ ) для соединения в формуле  $\text{Li}_{2,6}\text{Co}_{0,4}\text{N}$  и низкой начальной необратимой емкостью [13].

### 1.3.1.2. Положительные электроды

Положительные электроды получают из слоистых материалов, таких как  $\text{LiCoO}_2$  и  $\text{LiNiO}_2$ , или из объемного материала, например  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . На рис. 1.15 показана структура  $\text{LiCoO}_2$ , эквивалентная структуре  $\text{LiNiO}_2$ . Подобную структуру нельзя описать как гексагональную, в которой пластины  $\text{CoO}_2^-$  разделены слоями  $\text{Li}^+$ . Литий ( $\text{Li}^+$ ) можно удалить из этой структуры, при этом максимальная фактическая потеря лития составит  $\sim 60\%$ , что соответствует емкости  $\sim 160 \text{ А}\cdot\text{ч}/\text{г}$ . Из  $\text{LiNiO}_2$  можно интеркалировать больше лития ( $\text{Li}^+$ ), и, таким образом, можно получить емкость  $\sim 200 \text{ А}\cdot\text{ч}/\text{г}$ . Однако такой материал сложно синтезировать, он обладает

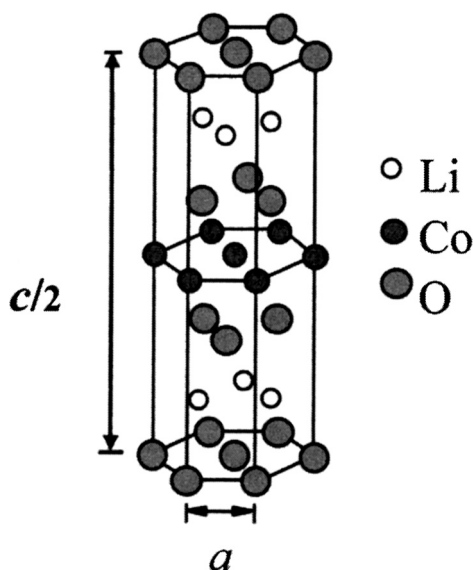
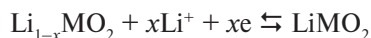


Рис. 1.15. Кристаллическая структура  $\text{LiCoO}_2$ , на которой видны перемежающиеся слои лития, кобальта и кислорода [14]

значительной потерей емкости при циклировании и ограниченной термической устойчивостью. Значительно улучшить рабочие характеристики можно за счет частичной замены никеля (Ni) кобальтом (Co) и другим металлом (предпочтительно алюминием).  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$  (при  $\text{Ni} > 0,75$ ,  $\text{Co} + \text{Al} < 0,25$ ) – устойчивый материал, способный выдержать сотни циклов, поэтому он может использоваться для изготовления больших литий-ионных (Li-ion) элементов.

Реакция интеркаляции-деинтеркаляции лития в слоистом материале  $\text{LiMO}_2$  ( $\text{M} = \text{Co}$  или  $\text{Ni}$  либо их смеси) может быть представлена следующим образом:



Соединив эту реакцию с реакцией графита (подраздел 1.3.1.1), получаем итоговую обратимую реакцию в элементе системы C- $\text{LiMO}_2$ :



Структура  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  типа шпинели изображена на рис. 1.16. Литий ( $\text{Li}^+$ ) располагается в туннелях этой объемной структуры. По сравнению с  $\text{LiMO}_2$  материал обладает следующими преимуществами: ровный и высокий уровень напряжения, высокая термическая устойчивость и низкая стоимость. Среди недостатков следует отметить низкий КПД заряда/разряда в первом цикле, низкую емкость разряда (110–120 мА·ч/г против ~150 мА·ч/г), а также низкую цикличную устойчивость, особенно при повышенных температурах.

Кроме вышеупомянутых материалов представляет определенный интерес и  $\text{LiFePO}_4$ , так как он сочетает высокую теоретическую емкость (170 мА·ч/г), ровное напряжение ~3,4 В, низкую стоимость и безопасность. Однако существует

проблема, связанная с его низкой удельной энергией на единицу объема, которая может сказаться на возможности практического применения [15]. Слоистые марганецсодержащие материалы, такие как  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$  и  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ , также рассматриваются в качестве предполагаемых катодов для электрохимических элементов с высокой удельной мощностью [16].

### 1.3.1.3. Жидкие электролиты

Среди необходимых условий использования органических жидких электролитов в литий-ионных аккумуляторных батареях важно отметить два, поскольку это связано с особой природой электродных материалов, используемых в литий-ионных системах. Во-первых, электролит должен обеспечить на графите устойчивый и эффективный граничный слой, способный ограничивать саморазряд (деинтеркаляция лития  $\text{Li}^+$ ), одновременно осуществляя быстрое обратимое перемещение лития ( $\text{Li}^+$ ). Во-вторых, электрохимическое окно электролита должно иметь ширину от 0 до 4,3 В в зависимости от  $\text{Li}/\text{Li}^+$ .

Электролиты, широко применяемые в литий-ионных батареях, имеют в своей основе  $\text{LiPF}_6$  и двухкомпонентный смешанный растворитель, EC-DMC или EC-DEC. В случае одномолярной крепости соли диапазон их проводимости при комнатной температуре составляет  $(7-10) \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , в то время как при предельной температуре использования ( $60^\circ\text{C}$ ) диапазон их проводимости —  $(14-20) \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ . Растворы  $\text{LiPF}_6$  в EC-DMC и EC-DEC являются твердыми или жидкими с низкой проводимостью при температуре  $-40^\circ\text{C}$ . Например, одномолярный раствор  $\text{LiPF}_6$  в EC-DEC имеет проводимость, составляющей всего лишь  $0,7 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  при  $-40^\circ\text{C}$ . Лучшие результаты были получены в тройных или четверных смесях солей угольной кислоты (гл. 6). Ранее низкую проводимость считали единственной причиной невысоких рабочих характеристик литий-ионных элементов при низких температурах. Однако было установлено, что эти характеристики в определенной степени зависят и от графитового электролита [17]. На самом деле в подобных условиях диффузионная способность лития ( $\text{Li}^+$ ) в графеновых слоях низка, а пропускная способность графита ограничена.

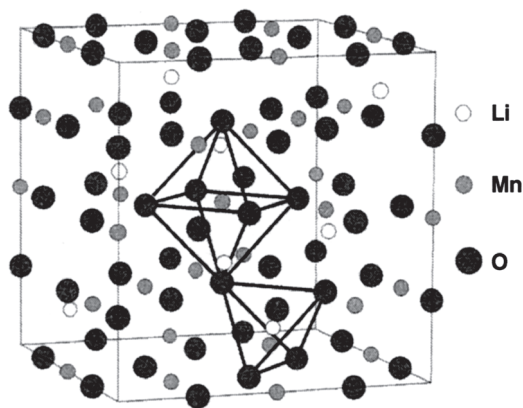


Рис. 1.16. Кристаллическая структура  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  типа шпинели [14]

Если рассматривать область высоких температур, то температура свыше  $60^{\circ}\text{C}$  является весьма проблематичной для нормального функционирования литий-ионных элементов [18]. В то время как на положительном электроде происходят побочные реакции с электродом, граничный слой твердого электролита на поверхности углерода (С) становится неустойчивым. Слой можно восстановить, однако были отмечены необратимые потери. К примесям, которые могут улучшить граничный слой твердого электролита, относятся виниленкарбонат, применяемый компаниями SAFT и Sanyo, а также метиловый эфир коричной кислоты, используемый компанией NEC.

Пожалуй, самым большим недостатком применения жидких электролитов является их воспламеняемость, она стала источником риска в случае отвода газа из элемента. Для снижения воспламеняемости применяют специальные примеси – антипирены. Это тиметил и триэтилфосфат, а также прочие фосфорсодержащие органические соединения [18].

Для решения проблем, связанных с перезарядом (прерыватель тока может сработать, если во время перезаряда образуется газ), используются иные примеси – циклогексилбензол (Asahi), бифенил (NEC) и пирокарбонат (Sony) [18].

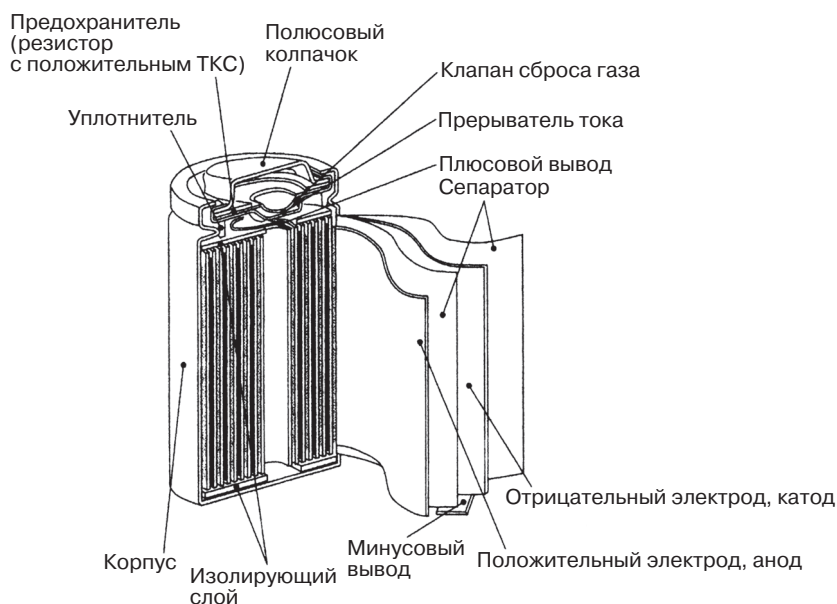
Жидкие электролиты необходимо поддерживать микропористыми сепараторами. Наиболее широко используются полиэтилен и полипропилен. Они могут также выступать в роли плавкого предохранителя. Действительно, первый начинает плавиться при  $135^{\circ}\text{C}$ , а последний при  $165^{\circ}\text{C}$ . Если температура внутри элемента достигает указанных значений, плавка полиолефиновых пленок закупоривает поры и дальнейший электрический ток не вырабатывается.

#### *1.3.1.4. Устройство и рабочие характеристики элемента (с жидкими электролитами)*

В конструктивном отношении коммерческие литий-ионные элементы в основном производятся в цилиндрическом и призматическом исполнении, где электроды и сепаратор свернуты в виде рулона (рис. 1.17). Производятся элементы также и с плоскими пластинами. Отрицательный электрод поддерживается на медной фольге, а положительный электрод – на алюминиевой фольге. Корпус, как правило, представляет собой положительный электрод и изготавливается из никелированной стали или алюминия. Колпачок элемента зачастую оснащен резистором с положительным ТКС и предохранительным клапаном (рис. 1.17). Что касается элементов, применяемых в быту, то их размеры стандартизированы, однако эти стандарты не распространяются на промышленные аккумуляторы. Последние чаще применяются в виде модулей или комплектов. По данным компании Sony, в широко распространенном цилиндрическом элементе 18650, составляющем основу некоторых модулей, была достигнута емкость  $2,5 \text{ А}\cdot\text{ч}$  [19]. Тем не менее в качестве накопителей энергии используются элементы с гораздо большей емкостью и энергией –  $270 \text{ Вт}\cdot\text{ч}$  или  $\sim 70 \text{ А}\cdot\text{ч}$  [20].

Примеры использования литий-ионных элементов в промышленности (для электрической тяги) представлены в гл. 4 и в работе [21]. Данные по силовым элементам приведены на рис. 1.18, а параметры ряда модулей, имеющих стационарное применение, – в табл. 1.3.





**Рис. 1.17.** Устройство литий-ионного (Li-ion) цилиндрического элемента. Следует отметить предохранитель (резистор с положительным ТКС) и клапан (печатается с разрешения Sanyo)

VL4V (ОПЫТНЫЙ ОБРАЗЕЦ)		12,5 кВт/кг (0,2 с)
Емкость:	4,4 А·ч	
Энергия:	15,8 Вт·ч	
Мощность (2 с):	2300 В	
Мощность (200 мс):	4000 В	
Масса:	320 г	
Объем:	0,140 л	
Элемент оптимизирован для низкой температуры		
Применение в авиации и использование направленной энергии		
VL8V (ОПЫТНЫЙ ОБРАЗЕЦ)		8 кВт/кг (2 с)
Емкость:	8,6 А·ч	
Энергия:	31 Вт·ч	
Мощность (2 с):	3800 В	
Мощность (200 мс):	5650 В	
Масса:	470 г	
Объем:	0,200 л	
Элемент оптимизирован для максимальной мощности		
Использование направленной энергии		

**Рис. 1.18.** Силовые литий-ионные элементы [21]

Результаты испытаний, проводимых на больших цилиндрических элементах, представлены на рис. 1.19–1.22. Элемент емкостью 27 А·ч, занимающий промежуточное положение между силовым и высокоэнергетическим элементом, может выдерживать постоянные высокие нагрузки (см. рис. 1.19), что подтверждается в работе [22]. На рис. 1.20 отображено колебание удельной энергии во время продолжительного цикла. Рисунок 1.21 иллюстрирует зависимость выделения мощности от количества циклов при двух различных глубинах разряда (DOD) для вы-

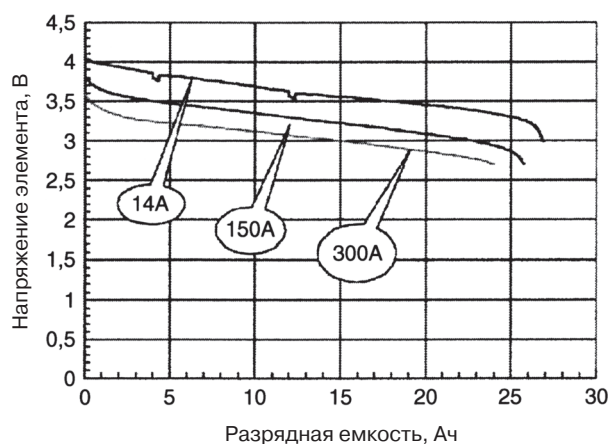
**Таблица 1.3.** Рабочие характеристики стационарных литий-ионных модулей (8 последовательно соединенных элементов). 8-часовой ток разряда [23]

Единица	Эталон*	Никель-кобальтовая (Ni-Co) положительная пластина <sup>1</sup>	Марганцевая (Mn) положительная пластина <sup>2</sup>
Энергия батареи, кВт·ч	2	2,3	2,5
Удельная весовая энергия, Вт·ч/кг	120	128	122
Удельная объемная энергия (Вт·ч/л)	240	197 (285) <sup>2</sup>	255 (295) <sup>2</sup>
Энергетический КПД, %	90	98	96
Срок службы, циклы	3500	(900) <sup>2</sup>	(1200) <sup>2</sup>

*Примечание.* Установлено в соответствии с японской национальной программой по сохранению энергии: 1 –  $\text{LiNi}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_2$ ; 2 – Li-обогащенный  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ; цифры в скобках относятся к отдельным элементам

сокоэнергетического элемента емкостью 45 А·ч. На рис. 1.22 представлены данные по удержанию энергии при полном заряде во время хранения при 40°С для того же элемента. Эти данные свидетельствуют также о том, что литий-ионные элементы последнего поколения теряют незначительную долю энергии во время хранения. Саморазряд составляет ~2% в год, что значительно лучше по сравнению с саморазрядом других перезаряжаемых систем, в частности элементов системы Ni-Cd и Ni-MH.

Если требуется очень высокая энергия и выходная мощность, то элементы соединяют в модули, энергия таких модулей может значительно превышать 2 кВт·ч, как показано в табл. 1.3 и 1.4 [23]. Стационарные модули предназначаются, например, для выравнивания нагрузки, при этом их мощность может достигать 10 кВт·ч. Данные табл. 1.3 показывают, что эти модули могут достигать ожидаемой энергоэффективности, однако количество циклов, которое выдерживает батарея, остается недостаточно большим. Удельная энергия модуля с никель-кобальтовой (Ni-Co) положительной пластиной низка в силу того, что цилиндри-

**Рис. 1.19.** Разрядные кривые элемента  $(\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2)$  емкостью 27 А·ч и удельной энергией 120 Вт·ч/кг при различных токах [22]

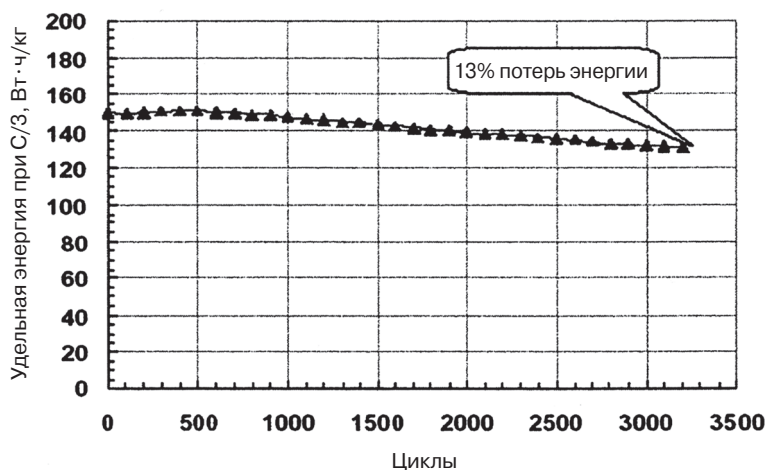


Рис. 1.20. Зависимость удельной энергии от количества циклов для элемента емкостью 45 А·ч; C/3; динамические испытания (DST – Dinamic Stress Test) при глубине разряда 80% (DOD) [21]

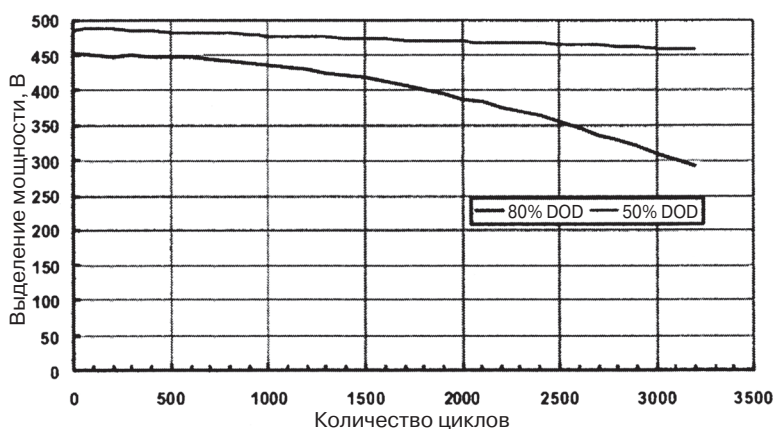


Рис. 1.21. Зависимость мощности от количества циклов для элемента мощностью 45 А·ч при глубине разряда 50 и 80% (DOD). Мощность измерялась при импульсе 150 А в течение 2 с (20°C) [21]

ческий форм-фактор отдельных элементов оставляет слишком много мертвого пространства в модуле. Модули электромобилей мощностью 3 кВт·ч требуют доработки с целью увеличения удельной энергии (эти элементы также имеют цилиндрическую форму) и срока службы.

Все модули должны быть оснащены системой управления батареями (СУБ), которая контролирует как отдельные элементы, как и всю батарею. Контроль над отдельными элементами включает:

- измерения напряжения во избежание перезаряда или переразряда;
- баланс напряжений элемента;
- передачу данных на контроллер батареи.

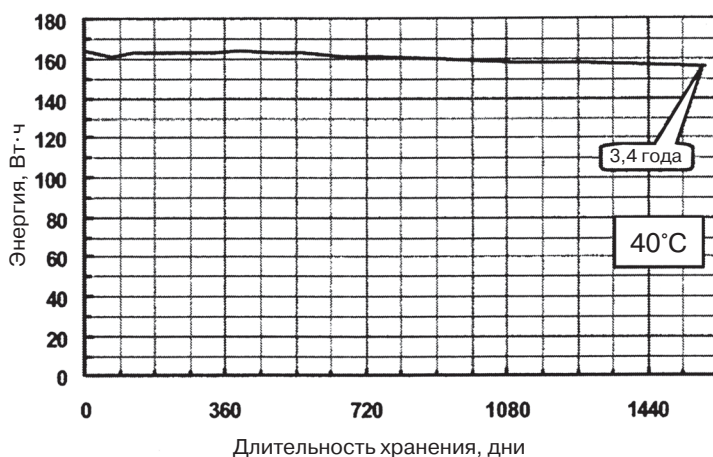


Рис. 1.22. Содержание энергии для элемента емкостью 45 А·ч. Хранение при 100% степени заряженности, 40°C. Разряд при C/3 до 2,7 В, 20°C [21]

Управление батареей включает:

- измерения температуры, напряжения и тока;
- контроль над зарядом/разрядом;
- расчеты степени заряженности (SOC), исправности оборудования (SOH) и мощности;
- мониторинг силовых агрегатов (предохранителей, замыкателей и т.д.);
- аварийные сигналы;
- интерфейс и связь с программным приложением.

Процесс заряда литий-ионных батарей обычно происходит в два этапа: на первом этапе через аккумулятор протекает стабилизированный ток, пока напряжение на нем не достигнет порогового значения (обычно оно составляет 4,2 В/элемент); на втором этапе в элементе поддерживается стабилизирующее напряжение, достигнутое в конце предыдущего этапа, в то время как ток заряда постепенно снижается.

Таблица 1.4. Рабочие характеристики литий-ионных модулей, применяемых на электромобилях (8 последовательно соединенных отдельных элементов). 5-часовой ток разряда [23]

Единица	Эталон	Никель-кобальтовая (Ni-Co) положительная пластина <sup>1</sup>	Марганцевая (Mn) положительная пластина <sup>2</sup>
Энергия батареи, кВт·ч	3	3,8	4,1
Удельная весовая энергия, Вт·ч/кг	150	150	155
Удельная объемная энергия, Вт·ч/л	300	252 (341)	244 (376)
Удельная мощность, В/кг	400	490	440
Энергетический КПД, %	85	97	96
Срок службы, циклы	1000	570 (800)	580 (750)

Примечание. 1 –  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ; 2 – Cr-лигитированный  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ; цифры в скобках относятся к отдельным элементам.

Заряд прекращается, когда ток достигает значений  $C/10$ – $C/30$ . Процесс заряда строго контролируется, и о его окончании свидетельствуют как значение тока, так и время заряда (слишком долгий заряд вызывает некоторые проблемы и прекращается автоматически). На первом этапе устанавливается определенная величина, чтобы не допустить чрезмерного нагревания элемента. Заряд должен производиться в точно установленном температурном интервале, например  $0$ – $45^\circ\text{C}$ . Полное время заряда токами  $0,7$ – $1,0C$  составляет  $2$ – $3$  часа.

Обычно литий-ионные элементы с положительными электродами  $\text{LiMO}_2$  имеют большой срок службы при высоких токах и в относительно широких температурных диапазонах. Исследования причин снижения емкости у литий-ионных элементов показали, что она уменьшается в результате процессов, происходящих на положительном электроде. Действительно, в результате окисления с каждым новым циклом сопротивление поверхности значительно возрастает. С другой стороны, углерод теряет больше емкости при высоких токах, например  $2C$  или  $3C$ .

Уменьшение емкости системы  $C$ – $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  стало предметом многочисленных исследований, и опять положительный электрод оказался причиной потери емкости. Однако оптимизация элементов, разработанных для гибридных электромобилей, показала, что можно ограничить потерю емкости и при относительно высоких температурах [24].

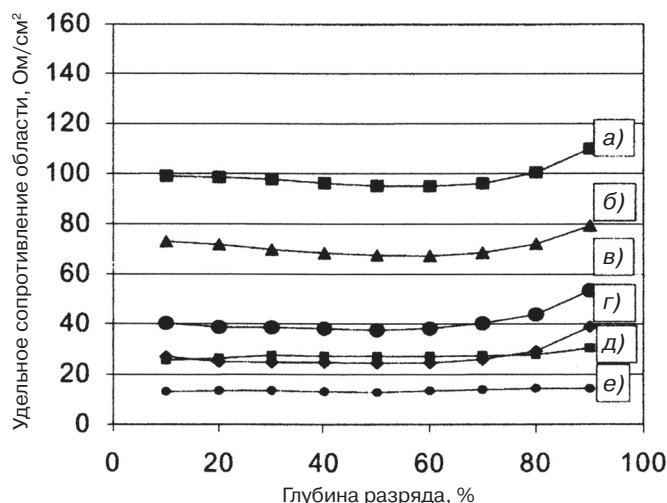
Иными факторами, определяющими потерю емкости при циклировании, являются глубина разряда (DOD), ток разряда и ограничение напряжения при заряде.

Граничный слой твердого электролита, образующийся на углеродном электроде (см. подраздел 1.3.1.1), в значительной степени ограничивает дальнейшую реакцию на электролите, так что потеря емкости на нем зачастую незначительна. Но потеря становится существенной, если граничный слой твердого электролита не содержит металлических примесей. Действительно, если ионы металла, образовавшиеся, к примеру, в результате растворения положительного электрода (например,  $\text{Mn}$  типа шпинели), достигают поверхности, они редуцируются до металлического состояния и способствуют перескокам электронов и, тем самым, коррозии лития (потеря емкости) [25, 26].

Положительный электрод в большей мере ответствен за потери емкости и мощности. В нерабочем состоянии на нем образуется органический слой (это не обязательно граничный слой), при этом наблюдается постепенное увеличение полного сопротивления на поверхности. Это было подтверждено экспериментами на лабораторных элементах с контрольным электродом, во время которых были разделены подпитки электродов. Как показано на рис. 1.23, удельное сопротивление области (UCO) углеродного электрода возрастает в меньшей степени, чем удельное сопротивление области положительного электрода ( $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ ) после двухнедельного хранения при  $70^\circ\text{C}$  [27].

### 1.3.1.5. Литий-ионные аккумуляторы с полимерными электролитами

Использование полимерных электролитов для литий-ионных батарей сопровождалось целым рядом неудачных попыток, пока в 1999 году первые аккумуляторы этого типа не были, наконец, доведены до коммерциализации. Элементы с полимерными электролитами обладают рядом преимуществ по сравнению с элемента-



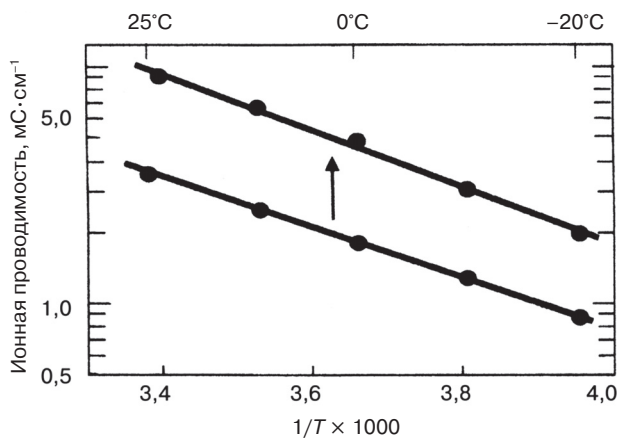
**Рис. 1.23.** Удельное сопротивление: состаренного элемента (а); состаренного положительного электрода (б); нового элемента (в); нового положительного электрода (г); состаренного отрицательного электрода (д); нового отрицательного электрода (е). Окисление: две недели при 70°C [27] V

ми, оснащенными конвенциональными электролитами. Можно отметить, например, отсутствие утечек, гибкость и весьма тонкий форм-фактор. Применение так называемых гелиевых полимерных электролитов дало толчок серийному производству элементов для потребительских нужд, причем их рабочие характеристики не уступали элементам с жидким электролитом. Все вышесказанное относится к небольшим элементам в силу того, что они лучше разработаны, однако пересчет для крупных элементов не должен содержать каких-либо весомых изменений.

Гелиевый полимерный электролит (ГПЭ) образуется путем фиксации жидкого электролита в полимерной матрице. Для этого используются различные полимеры, например поли(метил метакрилат) (ПММА), поли(винилидин флюорид) (ПВДФ), поли(этилен оксид) (ПЭО) и поли(акрилонитрил) (ПАН). Существуют два метода изготовления гелиевого полимерного электролита: в соответствии с первым методом жидкий электролит добавляется в полимерную матрицу, которая фиксирует его в своих порах, в соответствии со вторым – полимер и электролит образуют однородную фазу. Это последнее состояние может быть получено либо путем смешения полимерного порошка и электролита в обычном растворителе (который затем испаряется), либо путем добавления к электролиту полимерного продукта предшествующей стадии реакции и образования полимера *in situ* (на месте).

Вне зависимости от выбранного метода, гелиевый электролит должен обладать следующими характеристиками.

- Способность к герметизации растворителя в структуре полимера. Свободный растворитель, способный вызвать утечку, должен отсутствовать.
- Низкое давление насыщенного пара растворителя.
- Высокая проводимость при комнатной температуре и ниже.
- Хорошая адгезия электродов.



**Рис. 1.24.** Проводимость первого поколения (нижняя линия) и второго поколения (верхняя линия) электролитов, используемых в литий-ионных полимерных элементах компании Sony [28]

Прием полимеризации *in situ* (на месте) применяется компанией Sanyo в серийном производстве литий-ионных полимерных элементов. Используется традиционный прием изготовления жидких электролитов, а на завершающем этапе добавляется полимерный продукт предшествующей стадии реакции. Полимеризация происходит во время нагрева [28]. Электролит —  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$  в двухкомпонентном смешанном растворителе EC-DEC, а полимер — разветвленный ПЭО.

В методе, который использует компания Sony, гелиевый электролит формируется отдельно. Выбран сополимер ПВДФ и поли(гексафлюоропропилен) (ПГФП), а электролит представляет собой  $\text{LiPF}_6$  в растворителе PC-EC [28]. Содержание ПГФП в сополимере поддерживается низким (3–7,5% вес.), чтобы обеспечить механическую прочность, свойственную кристаллическому ПВДФ. ПГФП обеспечивает хорошую абсорбцию электролита. Присутствие пропиленкарбоната (PC) в элементе с графитовым электролитом вообще-то необычно, поскольку пропиленкарбонат (PC) разлагается во время расслаивания графита. Но в элементах компании Sony графит покрыт аморфным углеродом, что и препятствует разложению. Действительно, необратимая емкость 1-го заряда составляет менее 10%. Проводимость этого гелиевого электролита,  $9 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  при 25°C, можно сравнить с проводимостью жидких электролитов, что значительно выше по сравнению с электролитами 1-го поколения. Об этом свидетельствуют данные, приведенные на рис. 1.24. Улучшение характеристик стало возможным благодаря оптимизации концентрации соли, соотношения пропиленкарбоната/этиленкарбоната (PC/EC), соотношения ВДФ/ГПФ, а также молекулярной массы сополимера [28].

### 1.3.1.6. Применение

В последнее время разработка литий-ионных батарей ведется интенсивно. Сейчас их максимальная удельная весовая энергия достигает 200 Вт·ч/кг, а удельная объемная энергия составляет 520 Вт·ч/л. Эти значения очень близки к предельным — по

расчетам, максимальная удельная объемная энергия составляет 550 Вт·ч/л. Сегодня литий-ионные системы применяются в тех областях, которые ранее предназначались исключительно для водных батарей. Например, в авиакосмической промышленности, где цена не является главным определяющим фактором. Их устанавливают на геостационарные спутники и спутники, функционирующие на низких околоземных орбитах [29], а также на мобильные исследовательские аппараты для исследования планет, такие как марсианский мобильный исследовательский аппарат [30]. В будущем их предполагается использовать на транспорте (уже существуют перспективные опытные образцы) [31], в UPS (системах бесперебойного электропитания) и BESS (системах накопителей энергии на базе аккумуляторных батарей) [32]. Относительно небольшие батареи используются в очистителях, велосипедах, оснащенных двигателем, и электроинструментах.

Следует отметить, что безопасность крупных батарей сейчас достигла удовлетворительного уровня. В табл. 1.5 приведены результаты испытаний аккумуляторов для электромобилей.

В бытовом и промышленном применении возможно сочетание мощных литий-ионных батарей и высокоэнергетических топливных элементов, но при этом необходима дальнейшая оптимизация топливных элементов [33]. В таблице также представлена новая гальваническая пара, образованная первичным литиевым элементом (например, Li/SOCl<sub>2</sub>) в качестве высокоэнергетического компонента и литий-ионным элементом для обеспечения высокой мощности. Такая гальваническая пара уже находится на стадии освоения [33].

**Таблица 1.5.** Испытания на безопасность аккумуляторов для электромобилей (включая элементы защиты) при 100%-ной степени заряженности [21]

Испытание	Результаты
Внешняя цепь короткого замыкания (* § 4.1)	Не было изменений
Аварийная ситуация **	Не было изменений (протечка электролита)
Перезаряд (* § 4.3)	Не было изменений
Переразряд (* § 4.4)	Не было изменений
Погружение в воду (* § 2.5)	Не было изменений
Возгорание топлива	Воспламенение, низкий уровень сгорания

\* §X: Испытания проводились в соответствии с Руководством по проведению испытаний USABC SAND 99-04-97.

\*\* : Испытания проводились в соответствии с ТУ производителя автомобиля: 54 км/ч на 150-мм испытательном стенде.

### 1.3.2. Аккумуляторы с литиевым электродом

#### 1.3.2.1. Литий-серные аккумуляторы

В основе системы лежит соединение литий-сера (Li/S) с жидким электролитом. В этом элементе сера обеспечивает удельную емкость 1675 А·ч/кг и удельную энергию 2600 Вт·ч/кг. В последнее время появились интересные результаты. Сера восстанавливается в два этапа. На первом этапе при напряжении 2,4 В образуются растворимые литиевые полисульфиды, которые рассеиваются на литие-



вом электроде, где они в дальнейшем восстанавливаются. Восстановленные формы могут обратно рассеиваться на положительном электроде, где они повторно окисляются. Подобное электрохимическое возвратно-поступательное движение предотвращает полный разряд литий-серного аккумулятора. Создание защиты литиевого анода от полисульфидов ведет к снижению интенсивности на три порядка, а также к ограниченному саморазряду. Если одновременно применять улучшенный электролит, то можно получить КПД заряда 100% [34]. В результате суммарное использование серы может достигать 75% или 1256 А·ч/кг. Добавление катализатора в целях усиления кинетики второго этапа, на котором образуются нерастворимые и непроводящие полисульфиды с короткой цепочкой, может привести к 90%-ному использованию серы (например, больше 1450 А·ч/кг). Батарея была разработана американской компанией Sion Power специально для электронных устройств [34]. Элементы напряжением 2,5 А·ч обладают удельной весовой энергией до 350 Вт·ч/кг, а оптимизация катализатора может увеличить эту энергию. Возможно создание элементов большой емкости.

### 1.3.2.2. Аккумуляторы системы литий-металл-полимер

Перспективы применения батарей на основе литиевого металла и полимерных электролитов весьма обнадеживающие. Предпочтение отдается полимерам, не содержащим растворитель. Самый распространенный полимерный электролит получают путем растворения соли лития в полиэтилен оксиде (ПЭО). Растворение обеспечивают ионы  $\text{Li}^+$ , которые образуют гетерополярную связь с эфирным кислородом. Число атомов кислорода, связанных с  $\text{Li}^+$ , может варьироваться в динамическом режиме, что увеличивает движение  $\text{Li}^+$  вдоль полимерных цепей. Проводимость обусловлена сегментарным перемещением цепей и значительно увеличивается в аморфных областях, в то время как в кристаллических она гораздо ниже. Растворы соли лития и ПЭО являются полукристаллическими и имеют ощутимую проводимость при температурах выше их точек плавления. Следовательно, чтобы предотвратить кристаллизацию, основную архитектуру полимера необходимо модифицировать путем добавления сомономеров и/или привитой сополимеризации и сшивания линейных цепей [35]. Подходящим в этом плане полимером является ПЭО-ППО (полипропилен оксид), материал более аморфный, чем чистый ПЭО, и обладающий низкой температурой плавления. Проводимость раствора, в состав которого в качестве соли с ПЭО-ППО входит  $\text{LiTFSI}$  (Либис(трифлуорометилсульфонил)имид), выше, чем проводимость классического раствора  $\text{LiClO}_4$ -ПЭО в широком температурном диапазоне [36]. Однако ниже  $40^\circ\text{C}$  даже упомянутый выше электролит обладает проводимостью ниже  $1 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  (минимальное значение для удовлетворительной работы батареи). Таким образом, рабочая температура для батареи с таким типом электролита должна поддерживаться выше  $40^\circ\text{C}$ . Понятно, что высокая температура приемлема, если используется чистый ПЭО. К примеру, биполярная батарея  $\text{Li}/\text{FeS}_2$  с таким типом электрода отработывает 500 циклов (глубина разряда (DOD) 100%) при температуре  $135^\circ\text{C}$  [37, 38]. Данная модель является опытной.

Интерес представляет система, основанная на литии (в качестве отрицательного электрода), оксиде ванадия (в качестве положительного электрода) и ПЭО-ППО со-

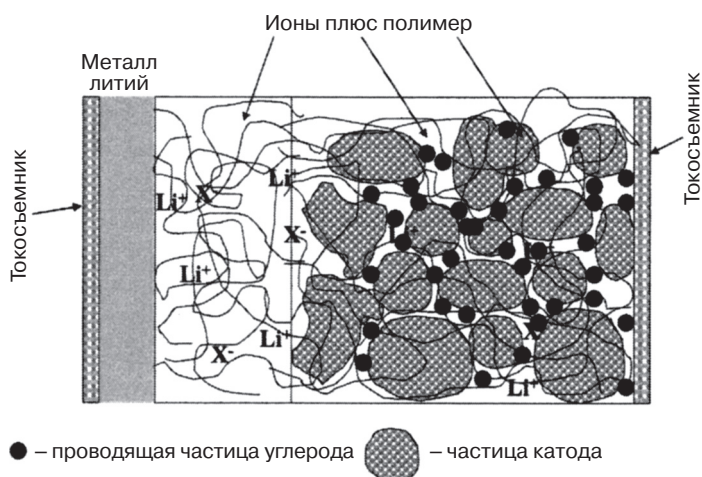


Рис. 1.25. Схема аккумуляторной батареи системы литий-полимер-оксид металла [35]

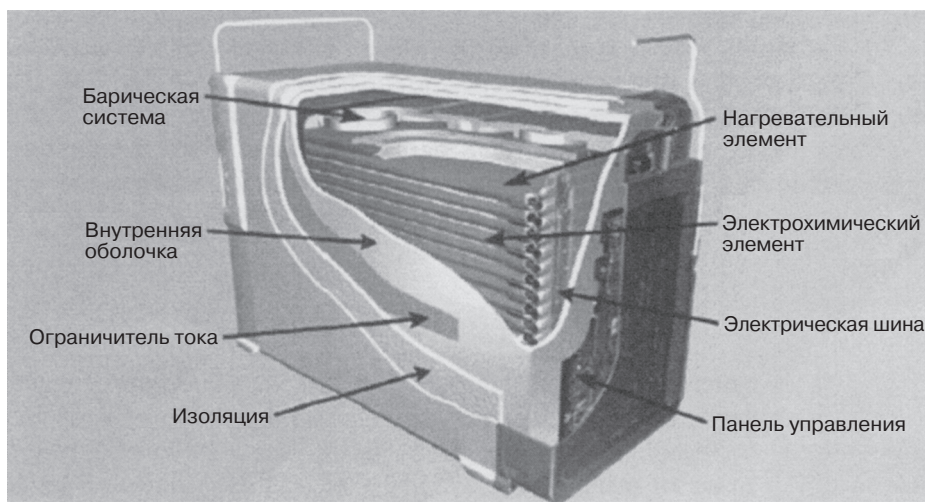
полимере [36]. В настоящее время такие батареи серийно выпускают компания Avestor, товарищество Гидро-Квебек (Канада) и Керр-МакГи (США). Батареи применяются в телекоммуникациях [39] и начинают использоваться в электромобилях.

Стандартный блок батареи схематично представлен на рис. 1.25. Ультратонкая литиевая фольга прикреплена к алюминиевому токосъемнику; полимерный электролит выступает в качестве сепаратора между положительным и отрицательным электродами; смесь положительного электрода содержит оксид ванадия, углерод и полимерный электролит, который связывает частицы, обеспечивая ионную проводимость. Более предпочтительным в этом отношении является оксид ванадия  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ , слоистый материал, способный обратимо интеркалировать/деинтеркалировать более 2  $\text{Li}^+$ /моль, как следует из реакции [40]:



В серийно выпускаемых батареях слоистая конструкция, представленная на рис. 1.25, в которой листы текстолита связаны неполимеризованным материалом, имеет толщину менее 100 мкм (включая изолирующий слой), а у литий-ионных аккумуляторов толщина составляет 250 мкм [41]. При изготовлении батареи два элемента последовательно расщепляются на тонкие слои на алюминиевом коллекторе (биполярная конфигурация), при этом изолирующий слой полностью герметизирует активные слои элемента. Слоистые структуры в форме треугольных пластин собирают в призматические батареи (рис. 1.26) [42].

Для обеспечения качественного функционирования батареи необходимы различные подсистемы. Слои нагревательного элемента, вмонтированные в батарею элементов, обеспечивают температурный диапазон (обычно 40–60°C), который поддерживается вне зависимости от внешней температуры благодаря изоляции, окружающей батарею. Элементы соединены электрической шиной, благодаря чему создается напряжение от 24 до 48 В, типичное для применения в телекоммуникационных системах.



**Рис. 1.26.** Поперечный разрез батареи литий-полимер [42]). Батарея SE48S80 для телекоммуникаций компании Avestog имеет следующие основные характеристики: 48 В, 80 А·ч минимум (25°C), 3,8 кВт·ч (при C/8, 25°C), максимальный ток 20 А, 27,5 кг [39]

Барическая система представляет собой спиральную нагрузочную структуру, обеспечивающую равномерное давление во всех элементах батареи. Очень важно, чтобы во время заряда литий равномерно покрывал пластину. Это было продемонстрировано в 1980-х годах на примере небольшого литиевого элемента компании Моли Энерджи (Канада). Реакция лития с сухим полимерным электролитом имеет меньше значение, чем реакция с жидким раствором. Но эта реакция не допускает появления осадка, не содержащего дендрит, и это важно. Следовательно, барическая система, обеспечивающая значительную адгезию полимера и металла лития, просто необходима. Ограничитель тока предназначен для того, чтобы не допустить образование сверхтоков во время заряда. И наконец, панель управления осуществляет контроль над напряжением батареи, током, температурой и рабочим состоянием, а также оптимизирует режимы аккумулятора.

Типовое напряжение 48-В батареи, используемой в резервных телекоммуникационных системах, представлено на рис. 1.27. Батарея состоит из 18 отдельных элементов. Реверсивный диапазон каждого элемента составляет 3,1–2,0 В, в то время как за пределами указанного диапазона наблюдается стремительная потеря емкости. На практике элемент не разряжается при 2,35 В, что, как показано на рис. 1.27, соответствует 42 В для батареи [36]. Система управления батареями (СУБ) может осуществлять несколько разъединительных операций, что также показано на рис. 1.27, в целях обеспечения долгого срока службы батареи. Температура, поддерживаемая СУБ, составляет 40°C во время резервного или короткого разряда (менее 30 мин), в то время как при длительных разрядах она поднимается до 60°C. Действительно, как показано на рис. 1.28, при упомянутой выше температуре емкость выше. СУБ автоматически переключает температуру с 40 на 60°C, когда напряжение отдельного элемента падает ниже 2,75 В [42].

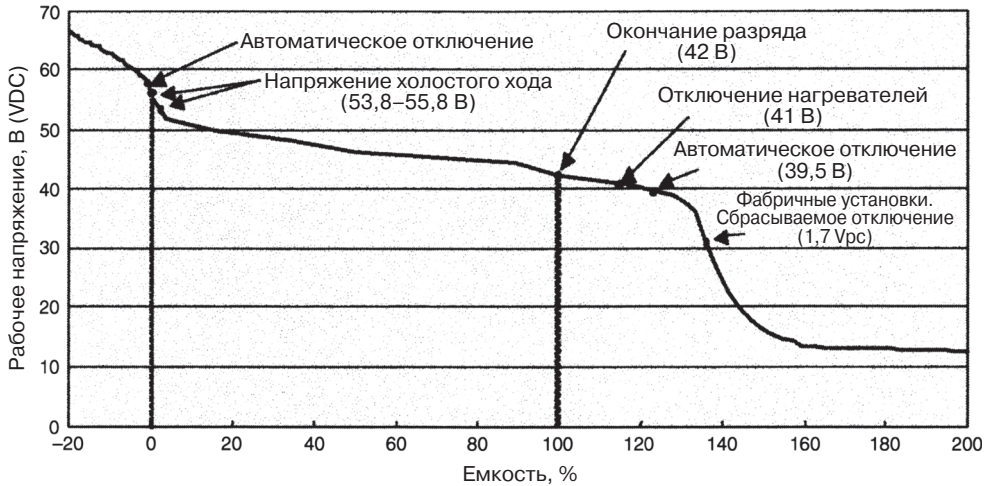


Рис. 1.27. Разрядная кривая батареи компании Avestor напряжением 48 В при 40°C [36]

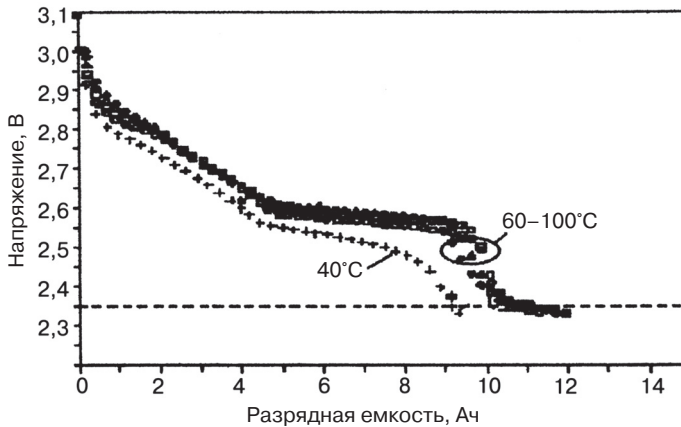


Рис. 1.28. Зависимость разрядных характеристик от температуры [42]

Батарея системы литий-металл-полимер имеет длительный срок службы. Во время хранения в диапазоне температур от комнатной до 60°C батарея производства Avestor теряет до 1% своей емкости в год, т.е. ее можно хранить более 10 лет. Испытания, проводившиеся в рабочих условиях, т.е. на холостом ходу и в резервном режиме, показали, что батарея может работать по меньшей мере 12 лет (рис. 1.29) [42].

Процентное выражение холостого хода показывает, какое время батарея находится в режиме холостого хода с учетом суммарного рабочего времени. Коэффициент работы батареи в буферном режиме 99,4% очень близок по значению к коэффициенту в системах телекоммуникаций в США (99,6%). Поэтому можно ожидать реального эксплуатационного периода, равного 25 годам.

Благодаря изоляции и контролю над температурой батарея может работать в широком диапазоне внешних температур, т.е. от -40 до 65°C. Во время хранения

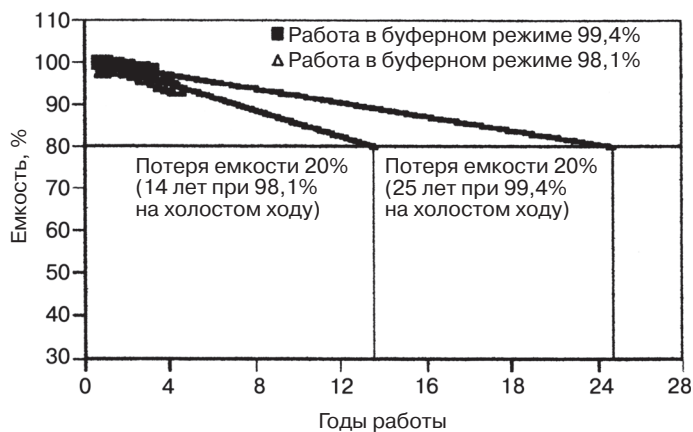


Рис. 1.29. Срок службы 24-В модуля при 60°C [42]

верхний температурный предел может быть повышен до 75°C. Следует отметить, что только 15% номинальной емкости теряется при –40°C [43]. Серийно выпускаемый модуль батареи 48 В способен произвести энергию 140 Вт·ч/кг и 174 Вт·ч/л при 25°C [39].

Батарея системы литий-металл-полимер используется в электромобилях и описана в работах [41, 44–46]. Базовый элемент компании Avestor формируется путем одновременного раскатывания тех же материалов, которые упоминались при описании стационарной батареи. Длинные раскатанные листы затем скручивают в форме призмы и помещают в батарею. Типовой модуль батарей для электромобиля, работающий в температурном диапазоне 60–80°C, обладает удельной энергией 120 Вт·ч/кг, удельной мощностью 260 Вт/кг и может выдерживать 600 циклов. Для гибридов используют модули энергией 850 Вт·ч, мощностью 20,5 кВт и удельной мощностью 1,4 кВт/кг (10 с – импульсы при глубине разряда 80% (DOD)) [44]. В модулях для электромобилей были получены рабочие характеристики, очень близкие к критериям, предъявляемым консорциумом по разработке перспективных источников питания США (USABC) к батареям, которые осваиваются в серийном производстве. Срок службы элемента и модуля, предназначенного для эксплуатации в электромобиле, представлен на рис. 1.30 [41]. Емкости остаются неизменными вне зависимости от количества циклов. Считается, что увеличение срока службы до 800–1000 циклов вполне реально.

Хорошие результаты во время испытаний на экспериментальных автомобилях показали аккумуляторы системы литий-металл-полимер (ЛМП). Например, батареи компании Avestor обеспечивали питанием такие автомобили, как Ford Think City, Honda Insight и Cleanova. Тем не менее в 2005 году компания Avestor прекратила производство опытных образцов аккумуляторов для электромобилей. Аккумуляторы системы ЛМП французской компании Batscap (Bolloré) использовались в итальянском электромобиле Bluescar. Обе батареи работали на расстоянии до 200 км [45, 46]. (Более подробно это будет описано в гл. 4.)

Сравнение рабочих характеристик различных батарей в модулях электромобиля представлено в табл. 1.6. Серьезную конкуренцию используемым в настоящее время

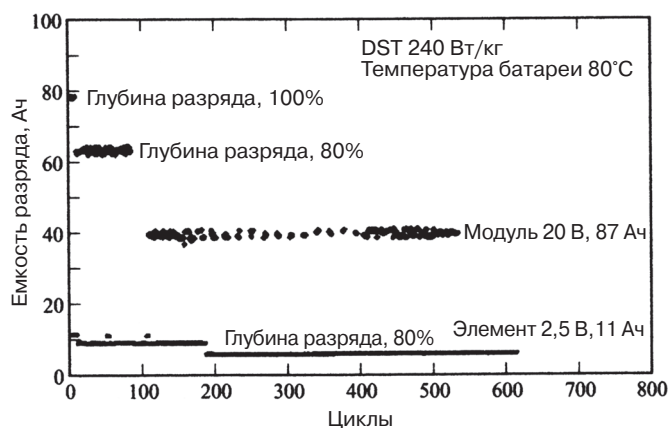


Рис. 1.30. Срок службы элемента 2,5 В, 11 А и модуля 20 В, 87 А·ч при глубине разряда 50% (там, где не указано) и удельной мощности 240 Вт/кг (согласно предписаниям USABC) [41]

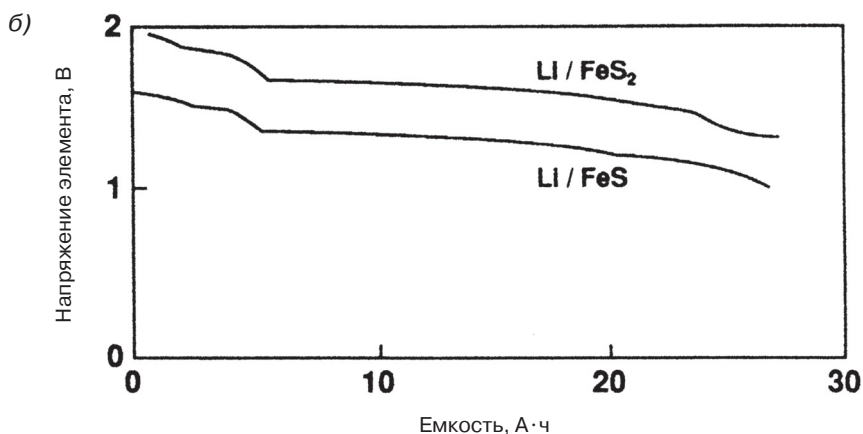
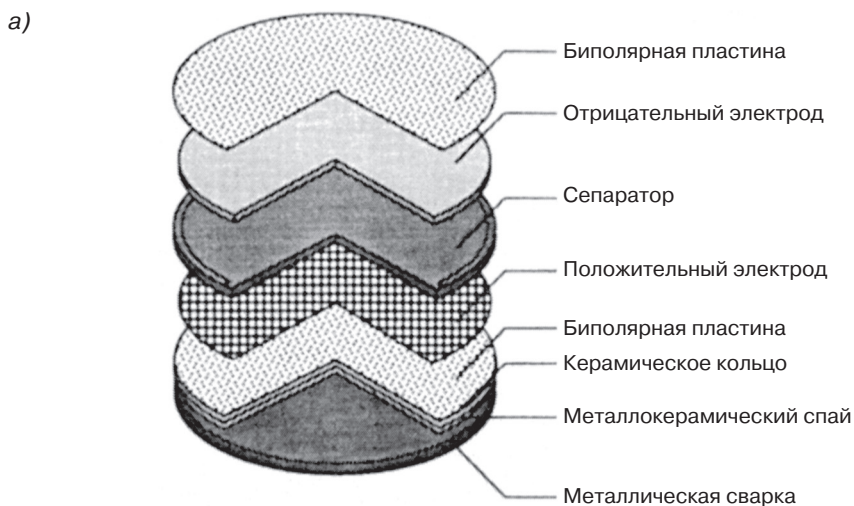
Таблица 1.6. Сравнение характеристик различных модулей, используемых в электромобилях [46]

Технология	Удельная весовая энергия, Вт·ч/кг	Удельная объемная энергия, Вт·ч/л	Удельная мощность, Вт/кг	Предельное количество циклов
ЛМП, компания BatScap	110	110	320	
Опытный образец ЛМП, компания Avestor	120	140	240	300
Разрабатываемый образец ЛМП, компания Avestor	120	160		800
Li-ion	140	210	430	550
Ni-MH	65	150	200	800
Ni-Cd	50	90	120	800
Свинцово-кислотный аккумулятор	35	85	180	600

батареям системы никель-металлогидрид составляют батареи системы литий-металл-полимер и литий-ионные батареи. В частности, последние вышли бы на первое место по всем показателям, если бы дополнительно был продлен срок их службы.

### 1.3.2.3. Аккумуляторы системы литий-алюминий-сульфид железа

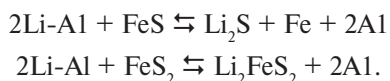
Аккумуляторы, содержащие сплав лития в качестве отрицательного электрода, а сульфид железа в качестве положительного электрода в расплавленных солевых электролитах, являются предметом изучения с начала 1970-х годов, в частности Национальной лабораторией в Аргонне (США). [47]. Сплав многофазный –  $(\alpha+\beta)\text{Li-Al}$  и  $\text{Li}_3\text{Al}_5\text{Fe}_2$ . Он обладает устойчивостью к перезаряду в биполярной конфигурации, а  $\text{FeS}$  и  $\text{FeS}_2$  могут использоваться в качестве катода. Электролит – низкоимпедансная смесь  $\text{LiCl-LiBr-KBr}$  ( $\text{LiCl}$ -насыщенная) – позволяет получить высокие удельные мощности в диапазоне температур 400–425°C. Использование плот-



**Рис. 1.31.** Покомпонентное изображение четырехэлементной биполярной батареи Li-Al/FeS<sub>x</sub> (а); разрядные кривые опытного образца биполярных элементов систем Li-Al/FeS<sub>2</sub> и Li-Al/FeS при 425°C (б) [49]

ного катода FeS<sub>2</sub> в этом электролите обеспечивает проведение более 1000 циклов. Можно создать биполярные элементы или батарею с ограниченным количеством электролита. При использовании халькогенидных керамических герметиков они создают прочное соединение между разнообразными металлами и керамикой. Как правило, используется сепаратор, изготовленный из прессованного порошка MgO.

Электрохимическая реакция для FeS и FeS<sub>2</sub> (только верхнее плато кривой на рис. 1.31) может быть записана следующим образом:



Первая реакция начинается при 1,33 В и теоретическая удельная энергия составляет 460 Вт·ч/кг, а вторая реакция – при 1,73 В (490 Вт·ч/кг). Во время разрядной реакции FeS образуется промежуточное соединение  $\text{Li}_2\text{FeS}_2$ . Реакция  $\text{FeS}_2$  сложнее, и на верхнем плато кривой протекают три фазы:  $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2 + \text{Fe}_{1-x}\text{S}$  и  $\text{Li}_2\text{FeS}_2$  [48]. Полный разряд пирита  $\text{FeS}_2$  имеет результатом нижнее плато кривой и образование  $\text{Li}_2\text{S}$ . Прекращение разряда в конце верхнего плато кривой увеличивает реверсивность пирита  $\text{FeS}_2$  и увеличивает его предельное число циклов [48]. Действительно, в этом случае электрическое перенапряжение для перезаряда до пирита  $\text{FeS}_2$  составляет всего лишь 20 мВ и при этом не образуются растворимые частицы, что благотворно влияет на способность выдерживать периодически повторяющиеся воздействия.

Вследствие высокого напряжения пирит  $\text{FeS}_2$  обладает более высокой серной активностью, чем FeS, однако вызывает коррозию. Этот материал также является более эффективным проводником первого рода, что позволяет использовать более толстые электроды.

Положительные электроды изготавливаются путем прессования смеси  $\text{FeS}_x$  и электролита на токосъемник либо методом загрузки материала в пористую матрицу [48]. Также может быть включен графит, а иногда добавляют  $\text{CoS}_2$  и  $\text{NiS}_2$ .

Конфигурация биполярного элемента предпочтительнее однополярной. Покомпонентное изображение представлено на рис. 1.31, а. Электроды имеют большую площадь поверхности, при этом исполнение элемента компактное. Это также является результатом использования ограниченного количества электролита и MgO сепаратора, что приводит к более высокой мощности. Присутствие на отрицательном электроде двухфазного сплава обеспечивает устойчивость к перезаряду, и, таким образом, состояние заряда всех элементов можно стабилизировать. Действительно, сплав ( $\text{LiAl} + \text{Li}_5\text{Al}_3\text{Fe}_2$ ) обладает достаточно высокой активностью лития к концу заряда, что приводит к растворению металла лития в расплавленном солевом электролите. Литий может восстанавливаться на положительном электроде и, таким образом, запускается механизм возвратно-поступательного движения [48].

Для эффективной работы биполярная батарея должна отвечать следующим требованиям [48].

1. Поддержание одинакового состояния заряда всех элементов в серии, как упоминалось выше.
2. Возможность работы в режиме ограниченного количества электролита и использование MgO сепаратора. Условиями такой возможности являются применение Li-обогащенного LiCl-LiBr-KBr электролита, который в конфигурации с ограниченным количеством электролита обладает проводимостью LiCl-LiBr эвтектики в затопленной конфигурации. Более того, в таких условиях коррозия ограничена.
3. Использование эффективных спаев. Биполярные элементы намного сложнее поддаются герметизации по сравнению с однополярными элементами. Эта проблема была решена с представлением халькогенидного герметика, упомянутого выше. Для элементов с катодом  $\text{FeS}_2$  подходящим герметиком был признан спай сталь-керамика-молибден.



**Таблица 1.7.** Рабочие характеристики биполярных элементов системы Li-Al/FeS<sub>x</sub>.  
Данные не включают температурные показатели [49]

Тип элемента	Удельная весовая энергия, Вт·ч/кг	Удельная мощность при глубине разряда 80%, Вт/кг
Li-Al/FeS <sub>2</sub>	180 при 30 Вт/кг	400
Li-Al/FeS	130 при 25 Вт/кг	240

В начале 1990-х годов был выпущен целый ряд биполярных Li-Al/FeS<sub>x</sub>-элементов (диаметр 130 мм, вес 250 г). Они могли вырабатывать 25 А·ч при коэффициенте С/5, как показано на рис. 1.31, б. Значения удельной энергии и удельной мощности элементов (не батарей) представлены в табл. 1.7 [49]. Оба элемента соответствуют промежуточному контрольному значению (80–100 Вт·ч/кг), установленному консорциумом по разработке перспективных источников питания США (USABC). Элемент Li/FeS<sub>2</sub> приближается к долгосрочному контрольному значению – 200 Вт·ч/кг. Однако необходимо заметить, что вышеназванные значения параметров применимы только к окончательно разработанным батареям. Интерес представляет удельная мощность элемента системы Li/FeS<sub>2</sub>. Действительно, промежуточные и долгосрочные контрольные значения, установленные консорциумом по разработке перспективных источников питания США (USABC), составляют 150–200 и 400 Вт/кг соответственно. Среди прочих положительных характеристик данной системы можно отметить хорошую способность выдерживать периодически повторяющиеся воздействия (свыше 1000 циклов), устойчивость к перезаряду и переразряду, а также к циклам замораживания и оттаивания.

Герметизированные модули с номинальным напряжением 25 В и емкостью 60 А·ч производят из призматических биполярных элементов [49]. Их удельная весовая энергия составляет 75 Вт·ч/кг, а удельная объемная энергия свыше 200 Вт·ч/л. Такие модули могут выдерживать до нескольких сотен циклов глубокого разряда. Следует отметить, что перебои в работе таких модулей возникают вследствие короткого замыкания цепи по окончании срока службы. Тем не менее серии батарей сохраняют свою работоспособность даже после потери одного и более элементов: потеря энергии в данном случае ограничивается энергоемкостью бывшего из строя элемента (элементов) [50].

Можно назвать следующие преимущества системы Li-Al/FeS<sub>x</sub>.

- Простая модульная конструкция.
- Высокая энергия – по меньшей мере, в два раза превышает тот же показатель у свинцово-кислотных батарей.
- Высокая мощность.
- Длительный срок службы.
- Управление нагревом (не требует дополнительного разогрева или охлаждения во время использования).
- Надежная система, даже при эксплуатации в жестких условиях.

Система Li-Al/FeS<sub>x</sub> отличается большей надежностью по сравнению с системой натрий-сера (см. подраздел 1.3.3.1), а если сравнивать ее с системой натрий-никель хлорид (см. подраздел 1.3.3.2), то она обладает более высокой удельной

мощностью (но проигрывает в плане безопасности). С другой стороны, выделяются два отрицательных момента: во-первых, как и в любой другой термической батарее, накопленная энергия потребляется на то, чтобы в нерабочий период батарея оставалась теплой, и, во-вторых, биполярная конструкция влечет за собой сложности в производстве и высокую стоимость.

Отличные характеристики этой системы позволили консорциуму по разработке перспективных источников питания США (USABC) выбрать ее в качестве батареи с долгосрочной перспективой разработки для элементов питания электромобилей. Однако в середине 1990-х годов усилия R&D были приостановлены в свете появления новых технологий, основанных на литий-ионных и литий-полимерных аккумуляторах. Действительно, выходная мощность и энергия означенных технологий сравнимы с аккумулятором системы Li-Al/FeS<sub>2</sub>, однако они могут работать при более низких температурах. Эта система остается жизнеспособной для использования в стационарных накопителях энергии [50].

Разработка системы литий-сульфид железа продолжается и сейчас, однако расплавленные солевые электролиты были заменены полимерными. Ранее уже приводился пример с композитным электролитом, основанным на ПЭО (полиэтиленоксид) [37, 38].

### *1.3.3. Аккумуляторы с натриевым электродом*

Высокотемпературные батареи, имеющие натрий в качестве отрицательного электрода, серу или NiCl<sub>2</sub> – положительного электрода и β"-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в качестве Na<sup>+</sup>-проводящего твердого электролита, в настоящее время находят применение в областях, связанных с накоплением энергии. Можно отметить, что они начинают применяться в электромобилях и космической промышленности. Системы Na-S (760 Вт·ч/кг) и Na-NiCl<sub>2</sub> (796 Вт·ч/кг) имеют более высокие удельные энергии, чем водные системы (свинцово-кислотные и никель-кадмиевые), до сих пор применяемые в качестве накопителей энергии.

#### *1.3.3.1. Натрий-серные аккумуляторы*

Исследования данного типа батарей начались на заре 1970-х годов и на протяжении ряда лет были сосредоточены главным образом на проблеме их применения в качестве источника энергии движения. Однако технические и экономические аспекты этого вопроса преопределили смену акцентов, и внимание было обращено на батарейные блоки для стационарного применения. Действительно, натрий-серный аккумулятор обладает значительными преимуществами, такими как высокая энергия и удельная мощность, долговечность при циклическом нагружении, высокий энергетический КПД, независимость от внешних температур и приемлемая стоимость.

Диапазон рабочих температур данной системы составляет от 310 до 350°C. В таком температурном диапазоне как натрий, так и сера имеют жидкое состояние, в то время как твердый электролит обладает высокой Na<sup>+</sup>-проводимостью и обеспечивает высокую кинетику.

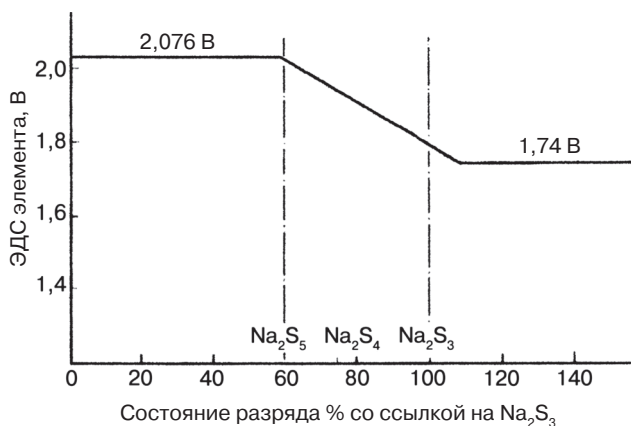


Рис. 1.32. Напряжение холостого хода элемента системы Na/S при 350°C [51]

Во время разряда  $\text{Na}^+$  мигрирует от натрия к сере и образует полисульфиды, как показано на рис. 1.32. Первое плато соответствует сосуществованию двух несмешивающихся жидкостей, серы и  $\text{Na}_2\text{S}_5$ ; на наклонном участке характеристики существует одна фаза и содержание серы в полисульфиде понижается до  $\text{Na}_2\text{S}_{2,7}$ ; второе плато соответствует образованию  $\text{Na}_2\text{S}_2$  [51]. Однако в практически применяемых элементах этого не происходит. Действительно, образование  $\text{Na}_2\text{S}_3$  при 1,78 В рассматривается как разрядный предел. Полный разряд может повлечь за собой коррозию и местный переразряд в силу неравномерности температур и глубины разряда (DOD). При коэффициенте  $C/3$  среднее напряжение составляет 1,9 В.

Во время заряда происходит реверсирование реакций, описанных выше, и на последних этапах отмечается значительное увеличение сопротивления вследствие изолирующего характера серы. Следовательно, заряд необходимо остановить до полного восстановления Na, а последующие разряды составляют 85–90% теоретической емкости [52].

Как уже отмечалось, данная система отличается высокой цикличностью (до 5000–6000 циклов). Это достигается в основном благодаря жидкому состоянию реагентов и продуктов: механизм старения, в основе которого лежат морфологические изменения электродов, здесь не работает.

Схема элемента системы Na-S общепринятой конфигурации с центральным твердым электролитом представлена на рис. 1.33. Основным необходимым условием для такого электролита является высокая пористость, т.е. другие металлы и соединения Na не должны присутствовать. Загрязняющие вещества в основном скапливаются на граничной поверхности электролита, уменьшая, таким образом, активную площадь электрода или даже выводя его из строя [48].

Для того чтобы минимизировать сопротивление элемента, расплавленный натрий должен тщательно смочить поверхность электролита. Для этого необходимы следующие условия: поверхность должна быть гладкой, диапазон температур от 300 до 350°C и отсутствие примесей. Натриевый электрод содержится в металлическом (безопасном) контейнере, который через дозирующее отверстие ограничивает поток натрия к электролиту, сокращая тем самым количество на-

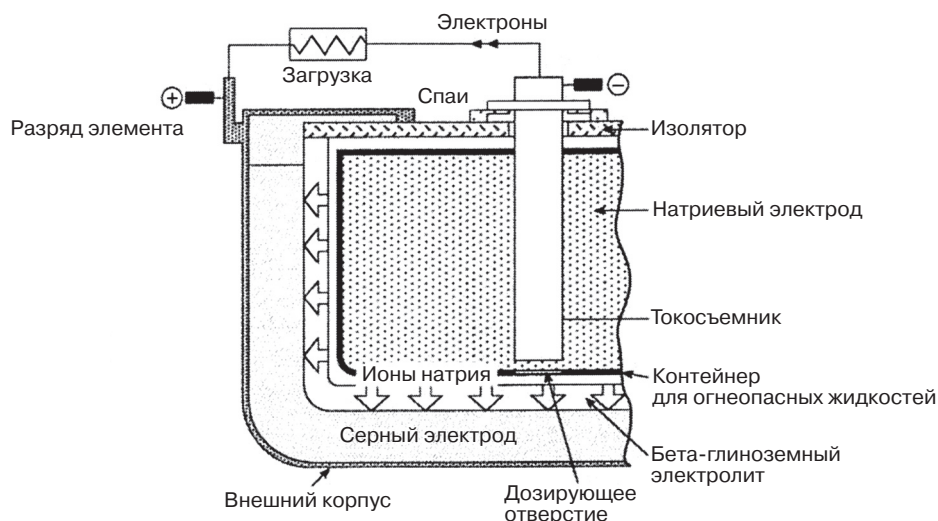


Рис. 1.33. Схематическое изображение элемента системы Na-S в разрезе [48]

трия, которое может войти в непосредственный контакт с серой в случае отказа трубки.

Серный электрод пропитывается погружением в слой углеродного или графитового нетканого материала. Углеродные волокна обеспечивают хорошую электронную проводимость, поскольку сера является изолятором как для электронов, так для ионов. К счастью, полисульфиды натрия являются хорошими ионными проводниками.

Электролит  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  обладает незначительной электронной проводимостью и не пропускает расплавленный натрий и серу. Основу его структуры составляет шпинелеобразная плита, состоящая из четырех слоев плотноупакованных в виде куба ионов кислорода. Плиты разделены кислородными мостами. Ионы натрия движутся в пространстве между этими плитами. Эталонным соединением  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  является  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5,33\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{Na}_6\text{Al}_{32}[\text{Вак}]_{\text{Al}}^{3+}\text{O}_{51}$  с вакансией  $\text{Al}^{3+}$  в блоке шпинели, который сбалансирован посредством  $3\text{Na}^+$  в токопроводящей плоской матрице. Результатом является высокая проводимость. Чистый  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  приготовить нелегко, поэтому его необходимо стабилизировать при помощи ионов магния или лития, которые выступают в качестве заместителей ионов алюминия. Типовые соединения содержат 4% вес.  $\text{MgO}$  или 0,7% вес.  $\text{Li}_2\text{O}$ .

Проводимость такого электролита составляет  $\sim 0,5 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  при  $350^\circ\text{C}$  для поликристаллической формы. Однако  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  очень чувствителен к влажности (она ухудшает его механические свойства). Поэтому, несмотря на его низкую проводимость, в смесь добавляют некоторое количество  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (эталонная формула  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ), поскольку он является менее гигроскопичным. Для применяемых электролитов допустимой считается проводимость  $\sim 0,2 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  [48].

Производство аккумуляторных батарей системы Na/S для стационарного применения особенно широко распространено в Японии. В табл. 1.8 представлены основные характеристики некоторых элементов.

Таблица 1.8. Характеристики стационарных элементов системы Na-S [52]

Производитель	NGK	NGK	NGK	Yuasa	Hitachi
Обозначение элемента	T4.1	T4.2	T5		
Емкость, А·ч	160	248	632	176	280
Диаметр, мм	62	68	91	64	75
Длина, мм	375	390	515	430	400
Вес, кг	2	2,4	5,4	2,7	4
Удельная объемная энергия, Вт·ч/л	285	340	370	240	300
Удельная весовая энергия, Вт·ч/кг	160	202	226	120	133
Удельная мощность, Вт/л	36	43	46	60	

На рис. 1.34 изображены три отдельных элемента, а также модуль, скомпонованный из самого крупного элемента [53]. Различные модули, применяемые в энергосистемах (см. сноску), представлены в табл. 1.9. На основе таких модулей могут быть созданы большие системы аккумулирования энергии, емкость которых может превышать 57,6 МВт·ч (рис. 1.35) [54]. Сравнение различных систем аккумулирования энергии, включающих различные аккумуляторные батареи, гидроаккумулирующие электростанции (ГАЭС), пневмоаккумулирующую энергетическую установку, а также сверхпроводниковый магнитный накопитель энергии, показало, что натрий-серные аккумуляторы обладают наивысшими удельными энергиями [55]. Срок их службы может составлять до 15 лет с выработкой тысяч циклов (см. гл. 8).

К середине 1990-х годов все разработки натрий-серных аккумуляторных батарей для электромобилей были прекращены.

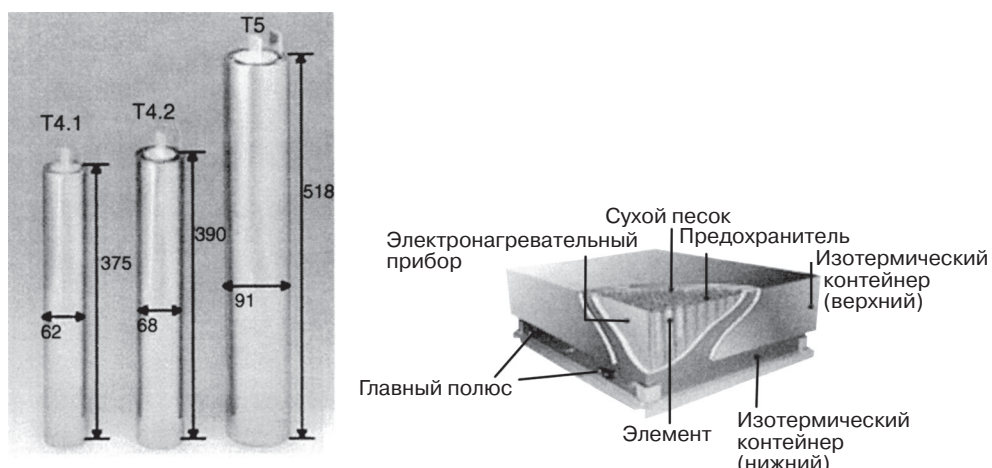


Рис. 1.34. Элементы системы Na-S (слева) и модуль (справа). Модуль состоит из 384 элементов T5, обладает энергией 421 кВт·ч (удельная объемная энергия 170 Вт·ч/л) и мощностью 52,6 кВт [53]

Таблица 1.9. Модули системы Na-S для стационарного применения [52]

Производитель	NGK	NGK	NGK	Yuasa	Hitachi
Обозначение элемента	12,5 кВт	25 кВт	52 кВт	25 кВт	12,5 кВт
Основное применение*	LL; PS; PQ	LL; PS; PQ	LL; PS; PQ	LL	Renew
Количество элементов (Cells)	336	480	384	320	216
Емкость, А·ч	2280	2272	3624	1408	290
Энергия, кВт·ч	105	211	421	100	100
Напряжение, В	48	96	128	80	144
Объем, л	941	1448	2481	1086	2592
Вес, кг	1400	2000	3620	1700	1900
Удельная весовая энергия, Вт·ч/кг	75	105	116	59	53
Удельная объемная энергия, Вт·ч/л	112	145	170	92	40

\* LL – выравнивание нагрузки энергосистемы общего пользования; PS – ограничение пика нагрузки; PQ – качество электроэнергии; Renew – энергия от возобновляемого гибридного источника.

В этой области в основном работали две компании (Asea Brown Boverg в Германии и Silent Power в США). Сравнение свойств элементов, разработанных этими компаниями, со свойствами элемента системы Na-NiCh швейцарской компании MES-DEA приводится в табл. 1.10.

### 1.3.3.2. Аккумуляторы системы натрий-никель хлорид (ZEBRA)

Эта аккумуляторная батарея в некоторой степени сходна с натрий-серным аккумулятором. В ней используется тот же отрицательный электрод и электролит, но вместо серы в качестве положительного электрода применяется хлорид металла.

Поскольку изначально исследования применения батарей этого типа в электромобилях проводились в Южной Африке, для их обозначения стали использовать акроним Zebra (Zero Emission Battery Research Activity – научные исследования батарей нулевого выброса) [52].



Рис. 1.35. Батарея мощностью 57,6 МВт·ч (8 МВт) для выравнивания нагрузки, установленная в Японии компанией NGK [54]

Таблица 1.10. Сравнение элементов с натрием в качестве отрицательного электрода, используемых в электромобилях [52]

Производитель	Asea Brown Boveri	Silent Power Ltd	MES-DEA+
Обозначение элемента	A04	PB	ML3
Химия	Na/S	Na/S	Na/NiCl <sub>2</sub>
Емкость, А·ч	38	10,5	32
Форма	Цилиндрическая	Цилиндрическая	Крестовидная
Диаметр, мм	35	44	36,5
Длина, мм	220	45	232
Масса, г	410	120	715
Сопротивление, Ом	6	32	6–20
Удельная весовая энергия, Вт·ч/кг	176	178	116
Удельная максимальная мощность, Вт/кг*	390	250	260

\* При 2/3 напряжения разомкнутой цепи и глубине разряда 80% DOD.

В качестве положительного электрода используется NiCh, исследовался также и FeCl<sub>2</sub>. Во время нормального разряда образуются никель и хлорид натрия (NaCl), как показано на схеме рис. 1.36. Напряжение 2,58 В превосходит напряжение батареи системы натрий-сера (Na-S), составляющее 2,06–1,78 В (см. рис. 1.32). Остальные отличия будут приведены ниже.

Схематическое изображение элемента (рис. 1.37) показывает, что жидкий натрий размещен во внешней части, в то время как в практически применяемых натрий-серных аккумуляторах он располагается в центральной части. Более того, натрий не включают в элемент сразу при сборке, а вводят *in situ*, т.е. на месте, во время заряда, поскольку элемент собирается в разряженном состоянии. Положительный электрод – твердый, это может создать определенные проблемы, связанные с тем, что граница раздела «твердое тело – твердое тело с электролитом» не проводит высокие токи. В связи с этим добавляют второй электролит NaAlCl<sub>4</sub>,

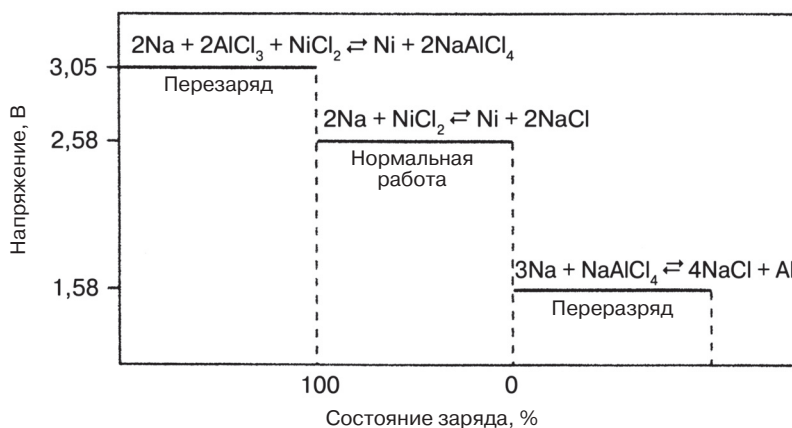


Рис. 1.36. Зависимость равновесного напряжения от состояния заряда элемента системы Na-NiCl<sub>2</sub> при 250°C [48]

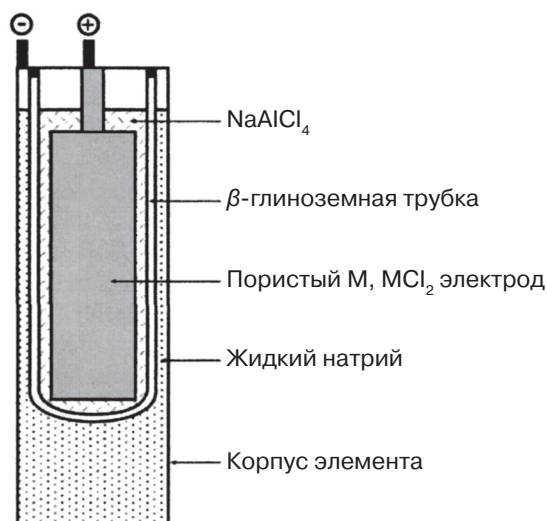


Рис. 1.37. Схематическое изображение элемента системы натрий-хлорид никеля [48]

который при рабочих температурах становится жидким. Внутри  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  трубки помещается плотная смесь металла никеля и хлорида натрия, а затем заливается расплавленный  $\text{NaAlCl}_4$ , чтобы между положительным электродом и электролитом образовался узкий зазор. Присутствие второго электролита снижает удельную энергию батареи ZEBRA на  $\sim 10\%$  [56].

Удивительная устойчивость к перезаряду и переразряду демонстрируется благодаря реверсивным реакциям, происходящим в этих сегментах (рис. 1.36). Во время перезаряда происходит дальнейшее хлорирование никелевой матрицы расплавленной солью  $\text{NaAlCl}_4$ , а в процессе переразряда излишний натрий реагирует с жидким электролитом. Данная особенность имеет практическое значение: можно соединить сразу несколько элементов в одну серию, не прибегая к методу параллельного соединения, поскольку разбалансированность элементов выравнивается.

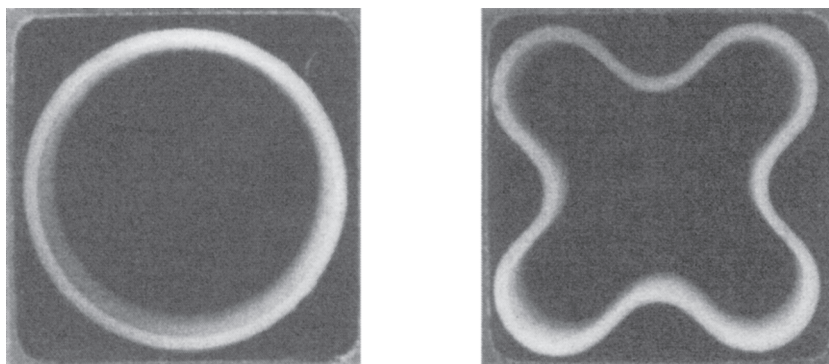
Еще одно преимущество данного типа батареи по сравнению с системой натрий-серы — ее значительная безопасность. Если трубка электролита разрушится, расплавленный натрий сначала реагирует с  $\text{NaAlCl}_4$  в соответствии с реакцией, приведенной на рис. 1.36. Образовавшийся в результате алюминий закорачивает элемент, в то время как хлорид натрия закупоривает место разрушения. Таким образом, в батарее с серией элементов закороченный элемент не приводит к отказу всей батареи [56].

Следующее преимущество элемента Zebra — это способность работать в широком диапазоне температур ( $220\text{--}450^\circ\text{C}$ ). Используемый на практике диапазон рекомендуется ограничить до  $270\text{--}350^\circ\text{C}$ .

С целью увеличения емкости и энергии батареи возможна реализация элементов прямоугольного сечения, поскольку такое исполнение значительно сокращает мертвое пространство, типичное для батарей, скомпонованных из цилиндрических элементов. Удельная весовая энергия составляет  $120\text{--}130$  Вт·ч/кг.

Ограничение в отношении конвенционального дизайна продиктовано увеличением сопротивления с глубиной разряда (DOD), что снижает допустимую мощ-





**Рис. 1.38.** Вид в разрезе конвенционального элемента ZEBRA (слева) и элемента высокой мощности (справа) [48]

ность. Подобное ограничение можно преодолеть созданием элемента крестовидной формы (рис. 1.38). Такая трубка, называемая монолитом, позволяет реализовать конструкцию из более тонких и менее резистивных электродов. В целях дальнейшего снижения сопротивления используется Fe-лигированный  $\text{NiCl}_2$ . В результате удельная мощность элемента может достигать 260 Вт/кг при глубине разряда 80% (DOD) (табл. 1.10). Недавно были созданы батареи, удельная мощность которых составляет 150 Вт/кг (промежуточное контрольное значение, установленное консорциумом по разработке перспективных источников питания США (USABC) для электромобилей).

Система Zebra специально предназначена для электромобилей. Как показано в табл. 1.10, она обладает более низкими удельными энергиями (однако этот дефицит компенсируется за счет емкости) и мощностями по сравнению с элементами системы натрий-сера. Тем не менее именно этот тип батареи предпочтителен для использования в электромобилях благодаря безопасности, простоте конструкции, цикличности (свыше 1000 циклов), низкой коррозии и т.д.

В последнее время были предложены новые области применения: в фотоэлектрических системах, в качестве портативного источника питания в контрольно-измерительной аппаратуре, используемой в нефтепоисковых работах, а также в гибридных автомобилях, в свою очередь работающих и на топливных элементах с протонообменными мембранами (PEM). Что касается последней области применения, то две 40-кВт батареи системы  $\text{Na-NiCl}_2$  соединяют с 6-кВт топливным элементом. Использование подобной гибридной архитектуры позволяет удвоить дальность действия электромобиля с 120 до 240 км [57].

#### **1.3.4. Основные параметры вторичных неводных аккумуляторов**

В табл. 1.11 приводятся обобщенные данные по вторичным батареям, рассматриваемым в настоящей главе. Учитывая, что развитие этих батарей, особенно литий-ионных и литий-полимерных, продолжается, к данным, приведенным в таблице, следует относиться критически, так же как и к различиям размеров (конфигурации) батарей и условиям испытаний.

Таблица 1.11. Характеристики неводных батарей вторичных источников тока

Система	Диапазон напряжений, В	Рабочие температуры, °С	Долговечность при циклическом нагружении, циклы	Удельная весовая энергия, Вт·ч/кг	Удельная объемная энергия, Вт·ч/л	Удельная мощность, Вт/кг <sup>в</sup>	Литература
Li-ион <sup>в</sup> , стационарная (LiNi <sub>0,7</sub> Co <sub>0,3</sub> O <sub>2</sub> )	4,0–2,8	–20–60	900 <sup>1</sup>	128	197		[23], [58]
Li-ион <sup>в</sup> , EV (LiNi <sub>1-x-y</sub> Co <sub>x</sub> Mn <sub>y</sub> O <sub>2</sub> )	4,0–2,8	–20–50	570	150	252	490	[23], [58]
Li-ион <sup>в</sup> , стационарная (Li <sub>1-x</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	4,0–3,0	–20–60	1200 <sup>1</sup>	122	255		[23], [58]
Li-ион <sup>в</sup> , электромобили (LiCr <sub>x</sub> Mn <sub>2-x</sub> O <sub>4</sub> )	4,0–3,0	–20–50	580	155	244	440	[23], [58]
Литий-металл-полимер <sup>в</sup>	3,0–2,0	40–60 <sup>2</sup> 60–80 <sup>3</sup>	800	140 <sup>2</sup> , 120 <sup>3</sup>	174 <sup>2</sup> , 160 <sup>3</sup>	260	[39], [42], [41], [46]
Li-FeS <sup>в</sup>	1,7–1,0	375–500	1000	130	220	240	[2], [50], [58]
Li-FeS <sub>2</sub> <sup>в</sup>	2,0–1,5	375–450	1000	180	350	400	[2], [50], [58]
Na-S <sup>в</sup>	2,0–1,8	300–350	6000	155 <sup>2</sup> , 175 <sup>3</sup>	300 <sup>2</sup> , 350 <sup>3</sup>	250 <sup>3</sup>	[2], [52], [2], [52]
Na/NiCl <sub>2</sub> <sup>в</sup>	2,1–1,7	250–300	2500	115	190	260	[2], [58]

Примечание: а – импульсный разряд, б – батарея; в – элемент;

1 – отдельные элементы; 2 – стационарное применение; 3 – использование в электромобилях.

## Литература

1. K.M. Abraham, *J. Power Sources* 34 (1991) 81.
2. D. Linden and T.B. Reddy, in «*Handbook of Batteries*» (Chapter 14), D. Linden and T.B. Reddy, Eds., McGraw-Hill, New York, 2002.
3. T.B. Reddy, in «*Modern Battery Technology*», C.D.S. Tuck Ed., Ellis Horwood, Chichester (U.K), 1991.
4. [www.powertech.co.nz/tadspecs](http://www.powertech.co.nz/tadspecs)
5. P.G. Russel and F. Goebel, *J. Power Sources* 54 (1995) 180.
6. H. Ikeda, T. Saito and H. Tamura, in «*1<sup>st</sup> International Symposium on Manganese Dioxide*», Cleveland, Ohio, 1975, p. 384.
7. H. Ikeda, M. Hara and S. Narukawa, U.S. Patent 4,133,856 (1979).
8. M.M. Thackeray, in «*Handbook of Battery Materials*», J.O. Besenhard, Ed., Wiley-VCH, Weinstein, 1999.
9. G. Pistoia, *J. Electrochem. Soc.*, 129 (1982) 1861.
10. Ultralife Batteries – Products, [www.ulbi.com](http://www.ulbi.com)
11. Duracell: Technical OEM, Lithium/Manganese Dioxide, [www.duracell.com](http://www.duracell.com)
12. M. Winter, K.-C. Moeller and J.O. Besenhard, in «*Lithium Batteries – Science and Technology*», G. A. Nazri and G. Pistoia, Eds., Kluwer Academic Pub., Boston, 2004.
13. (a) L.F. Nazar and O. Crosnier, (b) G.G. Amatucci and N. Pereira, in «*Lithium Batteries – Science and Technology*», G. A. Nazri and G. Pistoia, Eds., Kluwer Academic Pub., Boston, 2004.
14. A. Manthiram, in «*Lithium Batteries – Science and Technology*», G. A. Nazri and G. Pistoia, Eds., Kluwer Academic Pub., Boston, 2004.
15. (a) S. Yang, Y. Song, K. Ngala, P.Y. Zavaliiy and M.S. Whittingham, *J. Power Sources* 119–121 (2003) 239; (b) M. S. Whittingham, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4271; (c) M.S. Whittingham, IBA-HBC Meeting, Waikoloa, Hawaii, January 2006.
16. (a) G. Pistoia, in «*Lithium Batteries – Science and Technology*», G. A. Nazri and G. Pistoia, Eds., Kluwer Academic Pub., Boston, 2004; (b) M.-H. Yang, H.-C. Wu, D.-T. Shieh, C.-Y. Su and Z.Z. Guo, IBA-HBC Meeting, Waikoloa, Hawaii, January 2006.
17. C.-K. Huang, J.S. Sakamoto, J. Wolfenstine and S. Surampudi, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 2893.
18. G.E. Blomgren, *J. Power Sources* 119–121 (2003) 326.
19. Sony Global – Press Release, [www.sony.net/SonyInfo/News/Press/](http://www.sony.net/SonyInfo/News/Press/)
20. K. Imasaka et al, 12<sup>th</sup> IMLB Meeting, Abs. 418, Nara, Japan, June 2004.
21. M. Broussely, 22<sup>nd</sup> International Seminar on Primary/Secondary Batteries, Fort Lauderdale (FL, USA), March 2005.
22. M. Broussely, Ph. Blanchard, Ph. Biensan, J.P. Planchat, K. Nechev and R.J. Staniewicz, *J. Power Sources* 119–121 (2003) 859.
23. K. Takei, K. Ishihara, K. Kumai, T. Iwahori, K. Miyake, T. Nakatsu, N. Terada and N. Arai, *J. Power Sources* 119–121 (2003) 887.
24. C Amemiya, J. Kurihara, M. Yonezawa, NEC R&D 42 (2001) 241.
25. M. Broussely, in «*Advances in Lithium-Ion Batteries*», W. van Schalkwijk and B. Scrosati, Eds., Kluwer Academic Pub. Boston 2002.
26. M. Broussely, 1<sup>st</sup> International Symposium on Large Lithium Ion Battery Technology and Applications, Honolulu, Hawaii, June 2005.
27. K. Amine, C.H. Chen, J. Liu, M. Hammond, A. Jansen, D. Dees, I. Bloom, D. Vissers and G. Henriksen, *J. Power Sources* 97–98 (2001) 684.

28. Y. Nishi, in «*Advances in Lithium-Ion Batteries*», W. van Schalkwijk and B. Scrosati, Eds., Kluwer Academic Pub. Boston 2002.
29. M. Broussely in «*Lithium Batteries – Science and Technology*», G. A. Nazri and G. Pistoia, Eds., Kluwer Academic Pub., Boston, 2003.
30. B.V. Ratnakumar et al, 12<sup>th</sup> IMLB Meeting, Abs. 424, Nara, Japan, June 2004.
31. T. Horiba et al, 12<sup>th</sup> IMLB Meeting, Abs. 49, Nara, Japan, June 2004.
32. N.H. Clark and D.H. Doughty, 12<sup>th</sup> IMLB Meeting, Abs. 420, Nara, Japan, June 2004.
33. M. Broussely and G. Archdale, *J. Power Sources* 136 (2004) 386.
34. (a) Y.V. Mikhaylik and J.R. Akridge, 12<sup>th</sup> IMLB Meeting, Abs. 190, Nara, Japan, June 2004; (b) Y.V. Mikhaylik, IBA-HBC Meeting, Waikoloa, Hawaii, January 2006.
35. J.B. Kerr in «*Lithium Batteries – Science and Technology*», G. A. Nazri and G. Pistoia, Eds., Kluwer Academic Pub., Boston, 2004.
36. V. Dorval, C St-Pierre and A. Vallee, «*Lithium-Metal-Polymer Batteries: From the Electrochemical Cell to the Integrated Energy Storage System*» ([www.avestor.com/rtecontent/document/Battcon](http://www.avestor.com/rtecontent/document/Battcon)), 2004.
37. E. Peled, D. Golodnitsky, E. Strauss, J. Lang and Y. Lavi, *Electrochim. Ada* 43 (1998) 1593.
38. E. Strauss, D. Golodnitsky and E. Peled, *Electrochim. Ada* 45 (2000) 1519.
39. [www.avestor.com/se48s80.ch2](http://www.avestor.com/se48s80.ch2)
40. G. Pistoia, S. Panero, M. Tocci, R.V. Moshtev and V. Manev, *Solid State Ionics* 13 (1984) 311.
41. C. Letourneau, D. Geoffroy, P. St-Germain, A. Belanger and R. Atanasoski, «*Progress in Lithium-Metal-Polymer Battery System for Electric Vehicles*» ([www.avestor.com/rtecontent/document/evs](http://www.avestor.com/rtecontent/document/evs) 15).
42. C St-Pierre, T. Gauthier, M. Hamel, M. Leclair, M. Parent and M.S. Davis, «*Avestor Lithium-Metal-Polymer Batteries Proven Reliability Based on Customer Field Trials*» ([www.avestor.com/rtecontent/document/AVESTOR WhitePaper Battcon2003](http://www.avestor.com/rtecontent/document/AVESTOR%20WhitePaper%20Battcon2003)).
43. C Robillard, A. Vallee and H. Wilkinson, «*The Impact of Lithium-Metal-Polymer Battery Characteristics on Telecom Power System Design*» ([www.avestor.com/rtecontent/document/AVESTOR Intelec paper 20041](http://www.avestor.com/rtecontent/document/AVESTOR%20Intelec%20paper%2020041)).
44. C St-Pierre, R. Rouillard, A. Belanger, B. Kapfer, M. Simoneau, Y. Choquette, L. Gastonguay, R. Heiti and C. Behun, «*Lithium-Metal-Polymer Battery for Electric Vehicle and Hybrid Electric Vehicle Applications*» ([www.avestor.com/rtecontent/document/evs](http://www.avestor.com/rtecontent/document/evs) 16).
45. [www.greencarcona-ess.com/2005/03/bolloreacute gr](http://www.greencarcona-ess.com/2005/03/bolloreacute%20gr)
46. [www.avestor.com/automotiveev.ch2](http://www.avestor.com/automotiveev.ch2)
47. G.L. Henriksen and D.R. Vissers, *J. Power Sources* 51 (1994) 115.
48. D.A.J. Rand, R. Woods and R.M. Dell, «*Batteries for Electric Vehicles*», Research Study Press, Taunton, U.K., 1998.
49. T.D. Kaun, P.A. Nelson, L. Redey, D.R. Vissers and G.L. Hendriksen, *Electrochim. Ada* 38 (1993) 1269.
50. G.L. Henricksen and A.N. Jansen, in «*Handbook of Batteries*» (Chapter 41), D. Linden and T.B. Reddy, Eds., McGraw-Hill, New York, 2002.
51. H. Bohm, in «*Handbook of Battery Materials*», J.O. Besenhard, Ed., Wiley-VCH, Weinstein, 1999.
52. J.W. Braithwaite and W.L. Auxer, in «*Handbook of Batteries*» (Chapter 40), D. Linden and T.B. Reddy, Eds., McGraw-Hill, New York, 2002.
53. [www.electricitystorage.org/pubs/2001/IEEE PES Winter2001/wm01nas](http://www.electricitystorage.org/pubs/2001/IEEE%20PES%20Winter2001/wm01nas)

54. [www.electricitystorage.org/pubs/2004/Newsletter Oct 2004](http://www.electricitystorage.org/pubs/2004/Newsletter%20Oct%202004)
55. J. Kondoh, I. Ishii, H. Yamaguchi, A. Murata, K. Otani, K. Sakuta, N. Higuchi, S. Sekine and M. Kamimoto, *Energy Convers. Manag.* 41 (2000) 1863.
56. R.M. Dell and D.A.J. Rand, «*Understanding Batteries*», RSC, Cambridge, U.K., 2001.
57. [www.greencarcongress.com/2005/05/zestful](http://www.greencarcongress.com/2005/05/zestful)
58. P.C. Symons and P.C. Butler, in «*Handbook of Batteries*» (Chapter 37), D. Linden and T.B. Reddy, Eds., McGraw-Hill, New York, 2002.