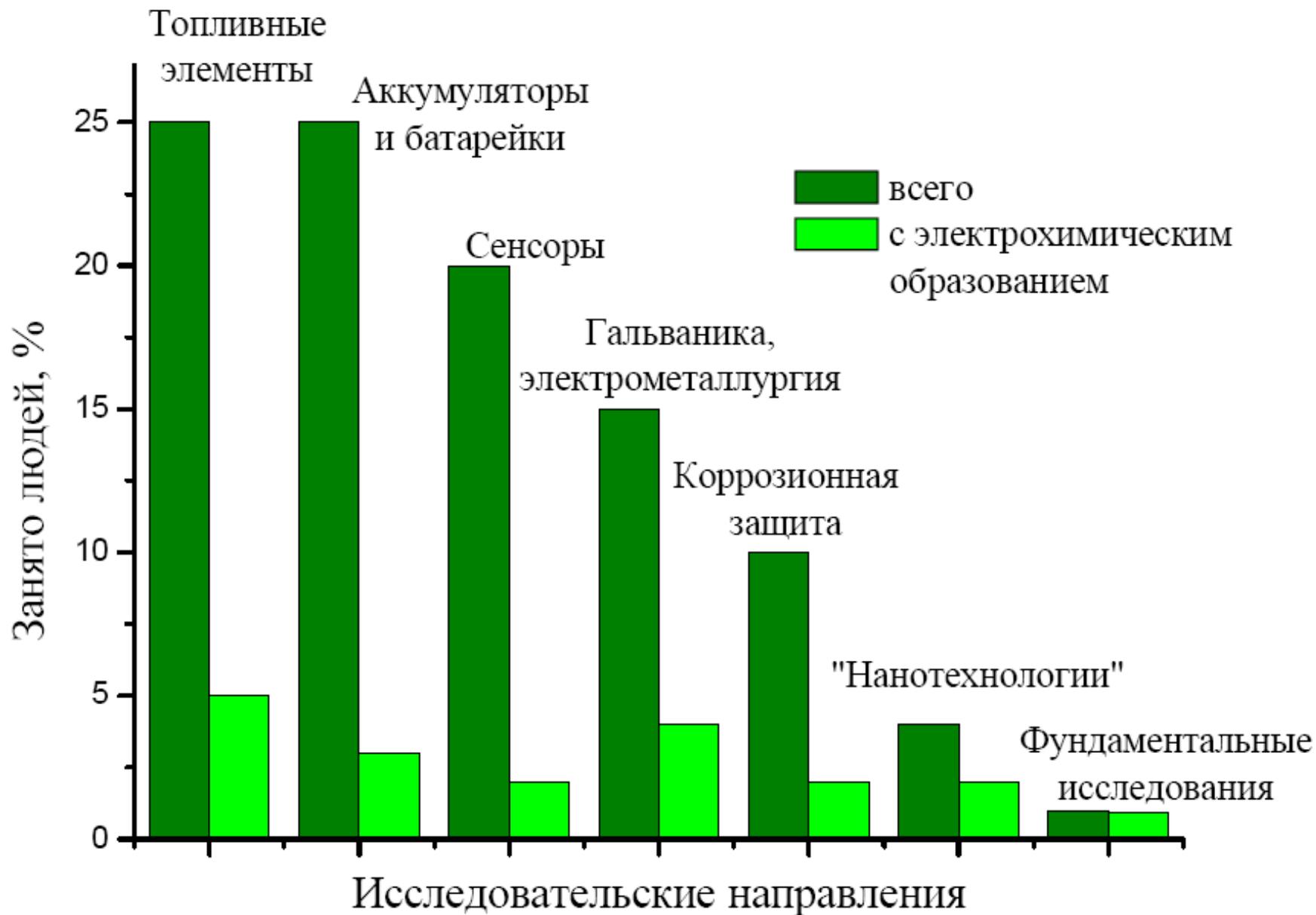


**Источники тока.  
Батарейки ...**

*Васильев Сергей Юрьевич*  
(wasq@elch.chem.msu.ru)

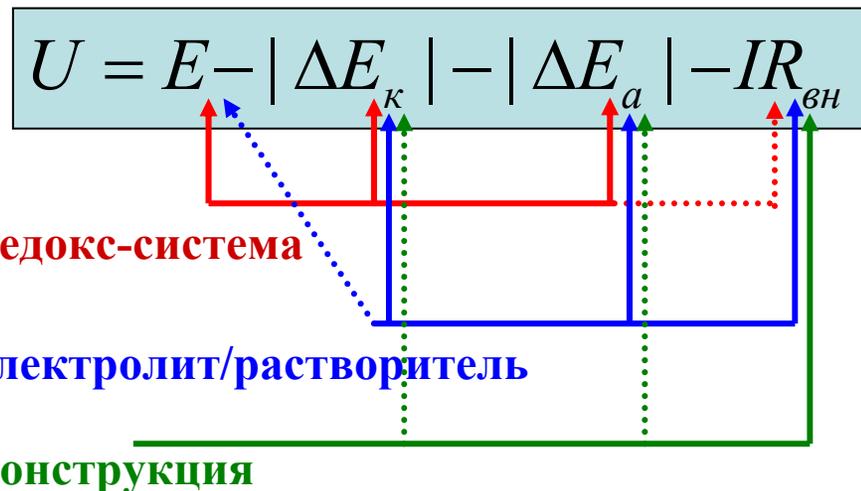
<http://www.elch.chem.msu.ru/rus/prgfnm.htm>

# Рынок труда



## Требования:

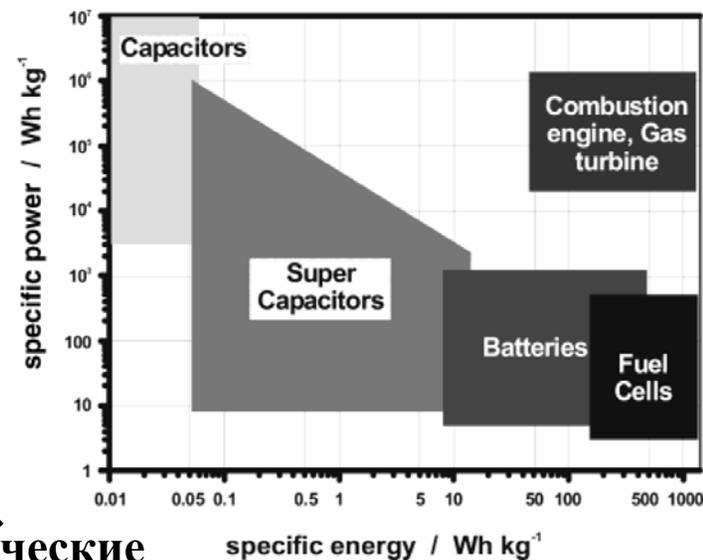
- Высокая ЭДС
- Малое отклонение напряжения от ЭДС
- Высокая удельная емкость
- Высокая удельная мощность
- Низкий саморазряд



## Классификация

- Первичные: Zn-MnO<sub>2</sub>, Zn-O<sub>2</sub>, Zn-Hg...
- Вторичные (аккумуляторы): Pb-PbO<sub>2</sub>, Cd-NiOOH, Zn-Ag, Li(C)-LiCoO<sub>2</sub>...
- Топливные элементы (электрохимические генераторы): H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH-O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>...

Электрохимические конденсаторы



# Источники информации

- Electrochimica Acta
- Journal of Electroanalytical Chemistry
- Bioelectrochemistry
- Electrochemistry Communications
- Journal of Power Sources
- Corrosion Science
- Journal of Applied Electrochemistry
- Journal of Solid State Electrochemistry
- Electroanalysis
- Journal of the Electrochemical Society
- Electrochemical and Solid-State Letters

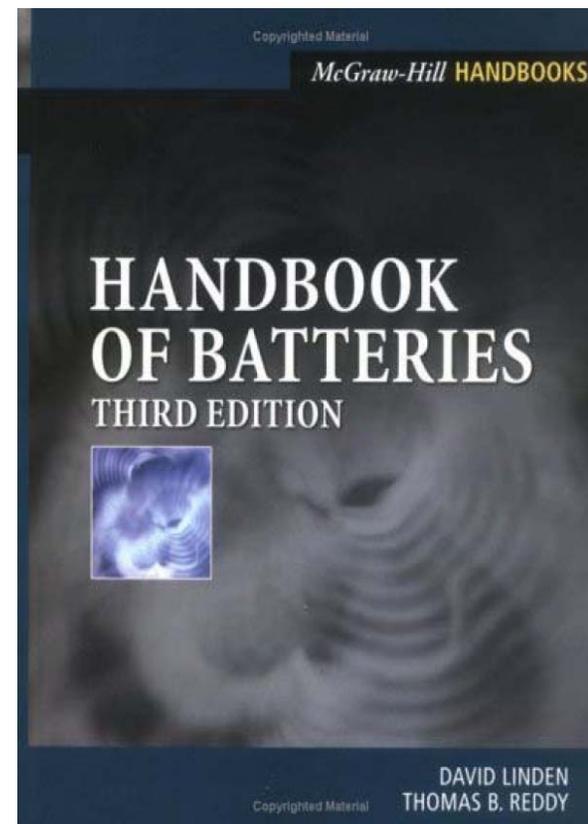
**Elsevier**

**Springer**

**Wiley**

**ECS**

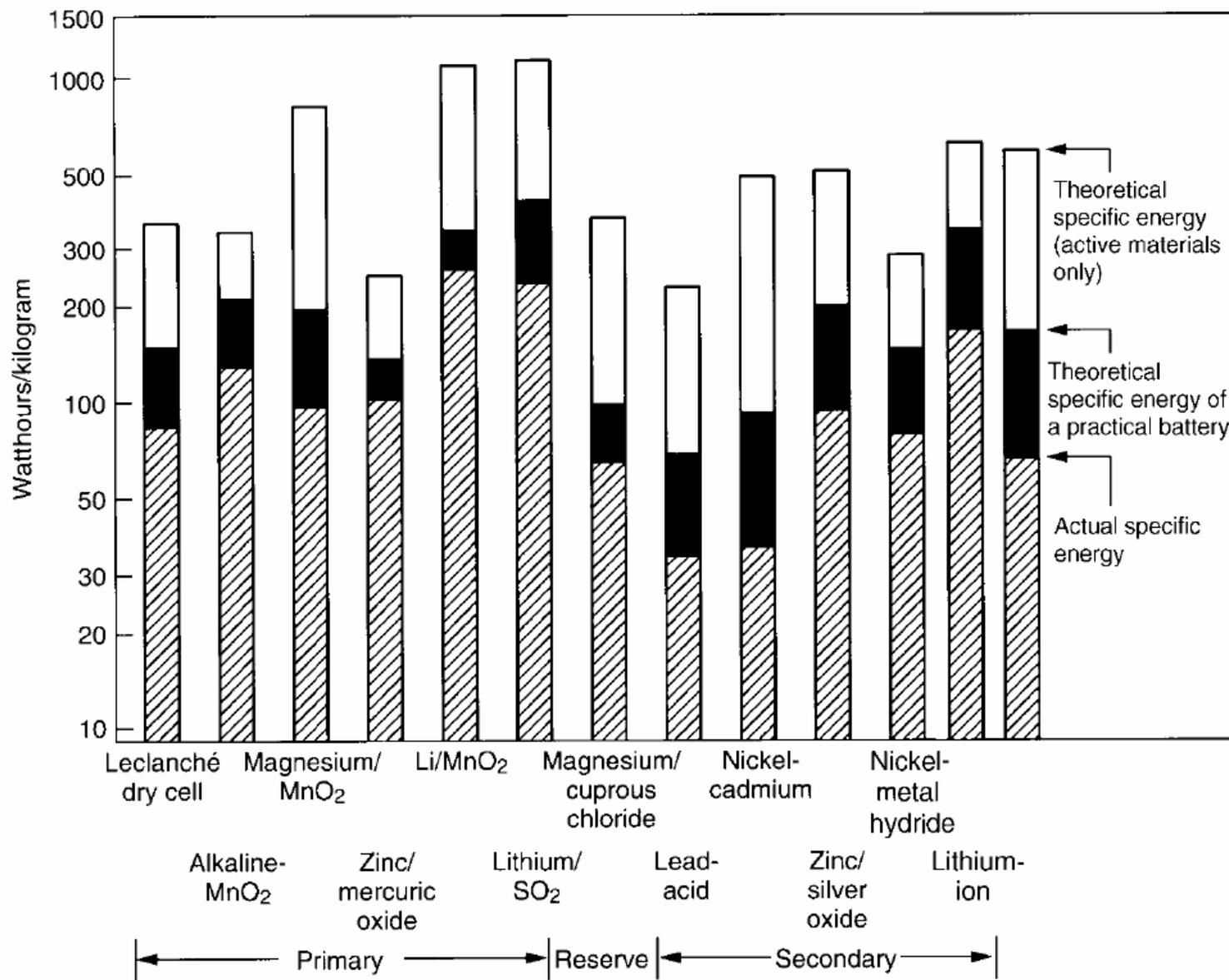
## Монографии



**Базы данных: ISI, Scopus и т.д.**

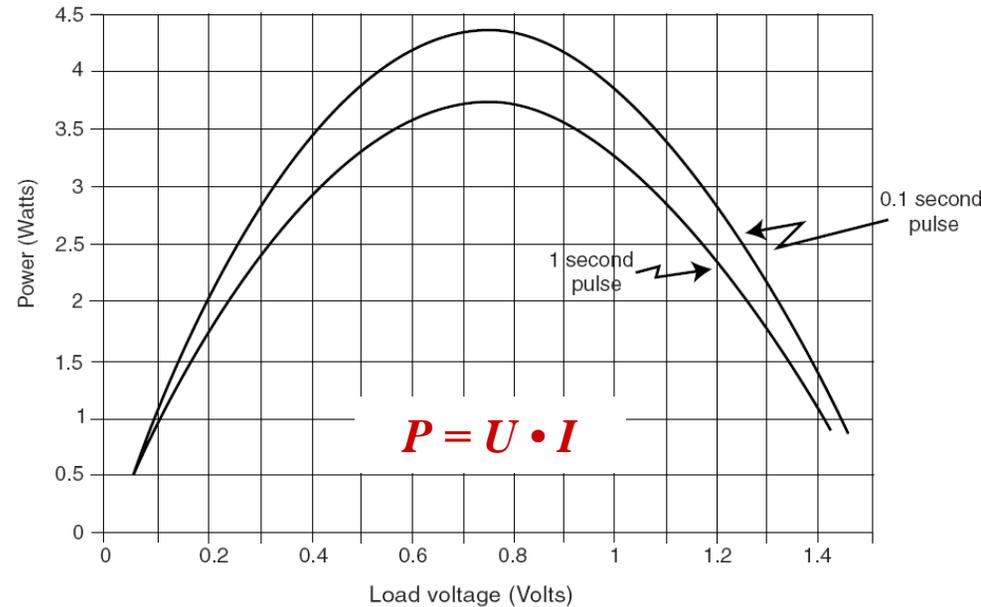
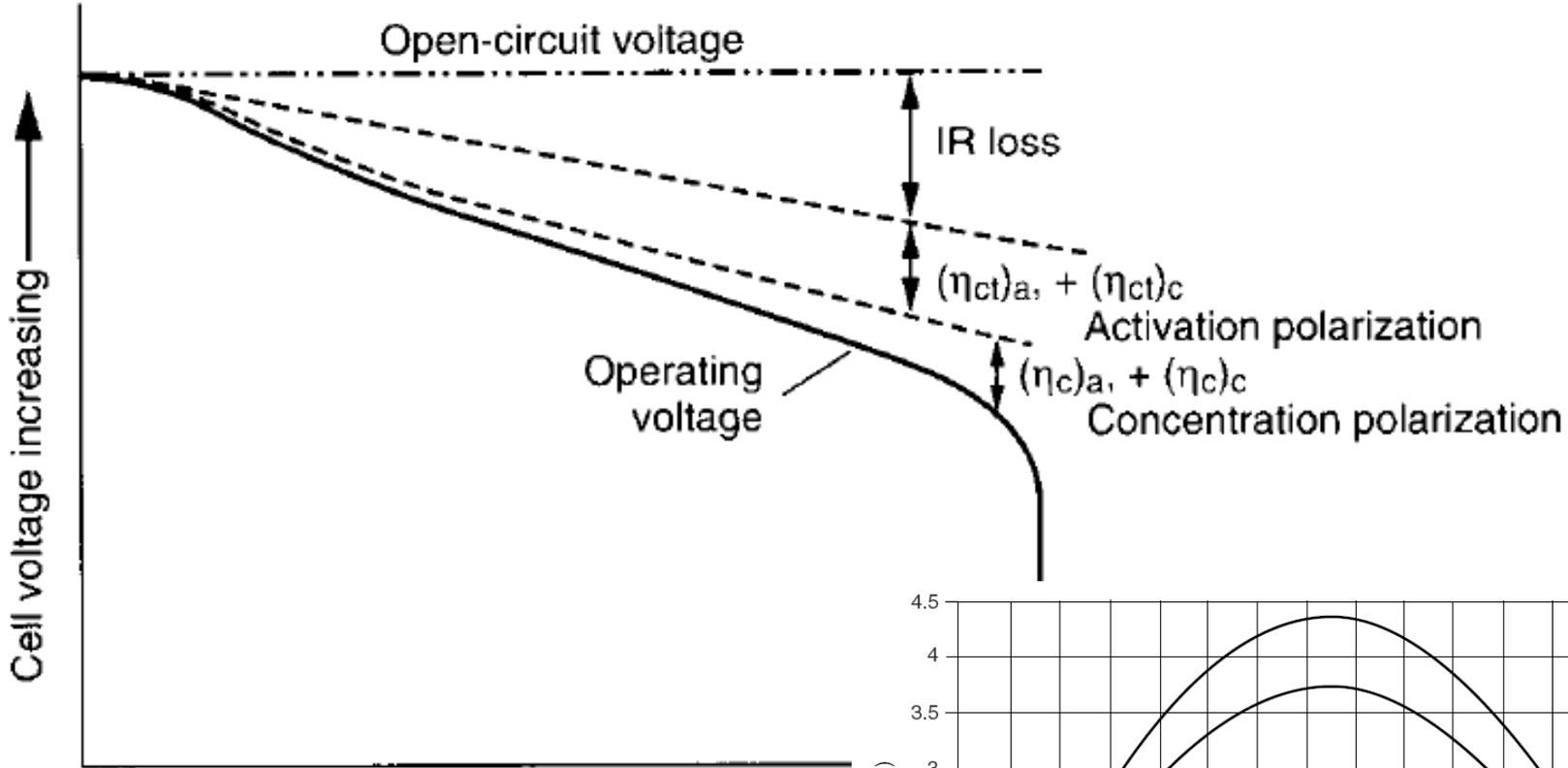
# Емкость, емкость и еще раз емкость

Накапливаемая энергия на массу или объем **конечного устройства** – плотность энергии



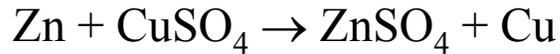
# Мощность

$$U(I) = E - |\Delta E_{\kappa}(I)| - |\Delta E_a(I)| - IR_{\text{вн}}$$

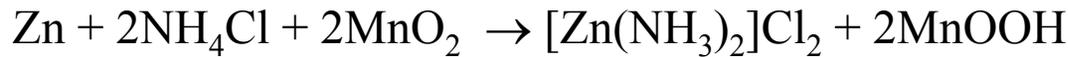


# Первичные источники тока

- **Элемент Даниэля (~1.1 В, 1835 г.)**



- **Элемент Лекланше (1.5-1.8 В, 1865 г.) – 350/85 Вт\*ч/кг**



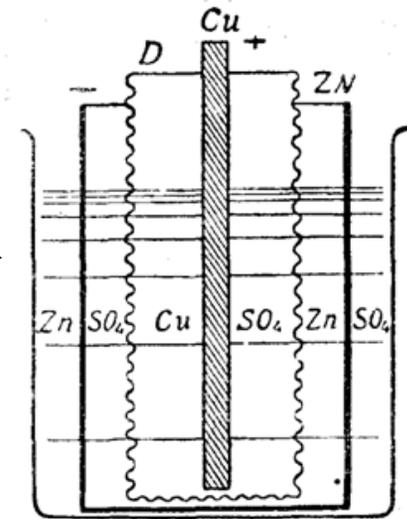
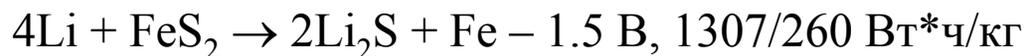
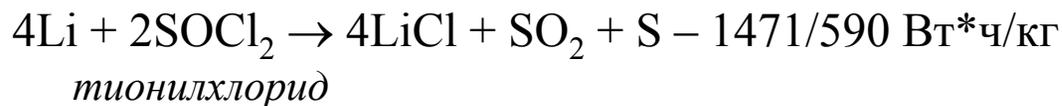
- **Цинк-воздушные (воздушно-цинковые) (~1.4 – 1.5 В) («Крона»)** – 820/370 Вт\*ч/кг



- **Оксидно-ртутные (1.34 В) – 255/100 Вт\*ч/кг**



- **Литиевые (3 В и более)**

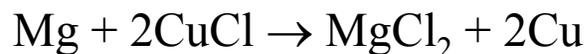


# Первичные источники тока

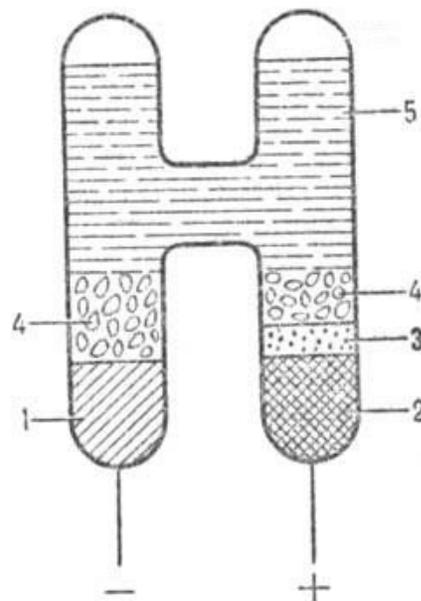
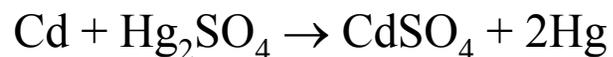
- **Алюминий-воздушные (теоретически 2,7 В, реально 1.2 В)**



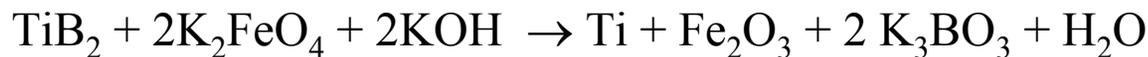
- **Магний-хлорид меди (~1.3 В)**



- **Элемент Вестона (1.0183 В)**



- **Железо-боридные (1.4-1.5 В)**

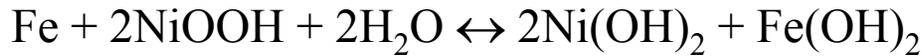


# Вторичные источники тока

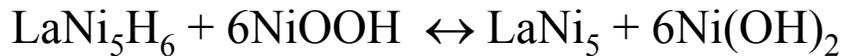
- **Свинцовый аккумулятор (2.1 В, 1859 г.)** – 252/35 Вт\*ч/кг



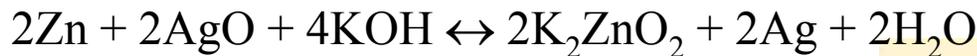
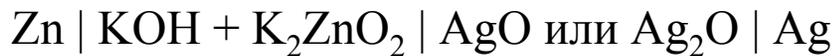
- **Железо (кадмий)-никелевый (1,35-1,40 В, рабочее напряжение 1.2 В)** – 314/30 Вт\*ч/кг



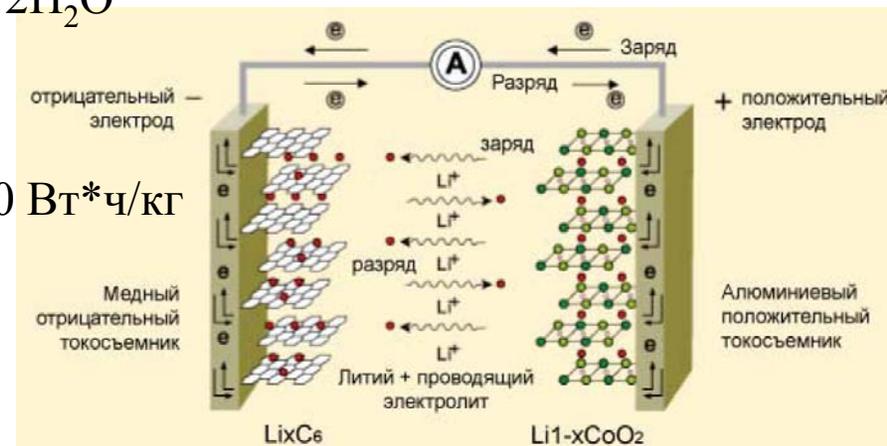
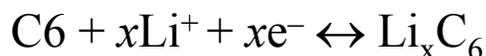
- **Никель-металлогидридный (1,3 В, рабочее напряжение 1.2 В)** – 240/75 Вт\*ч/кг



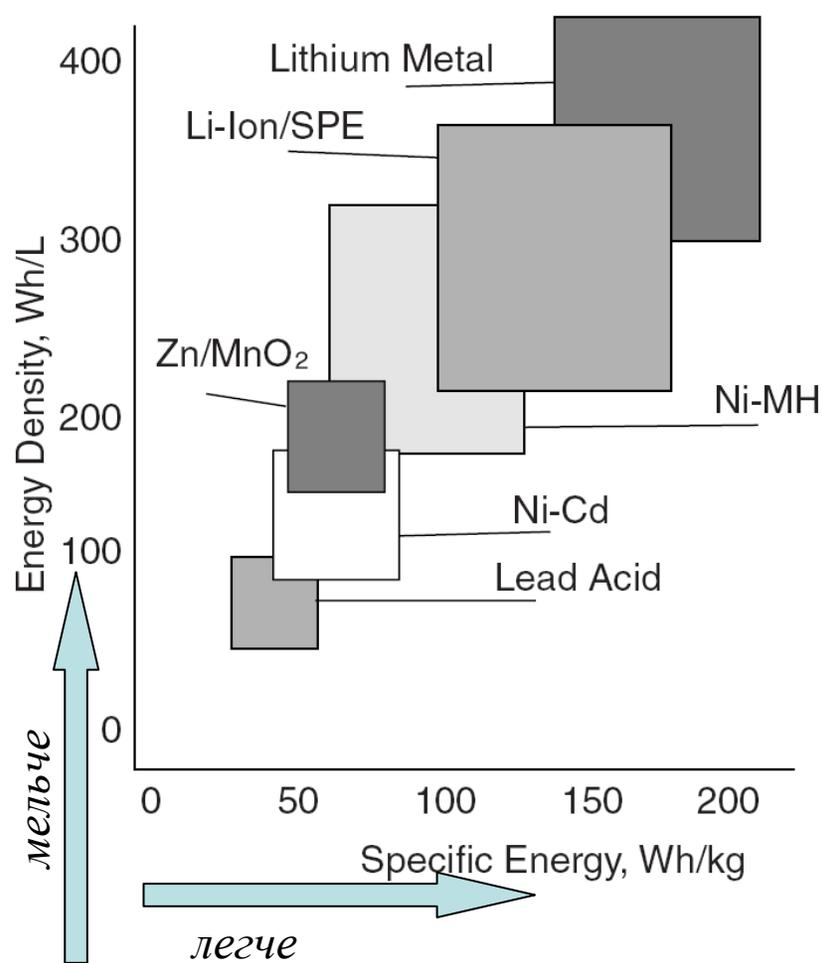
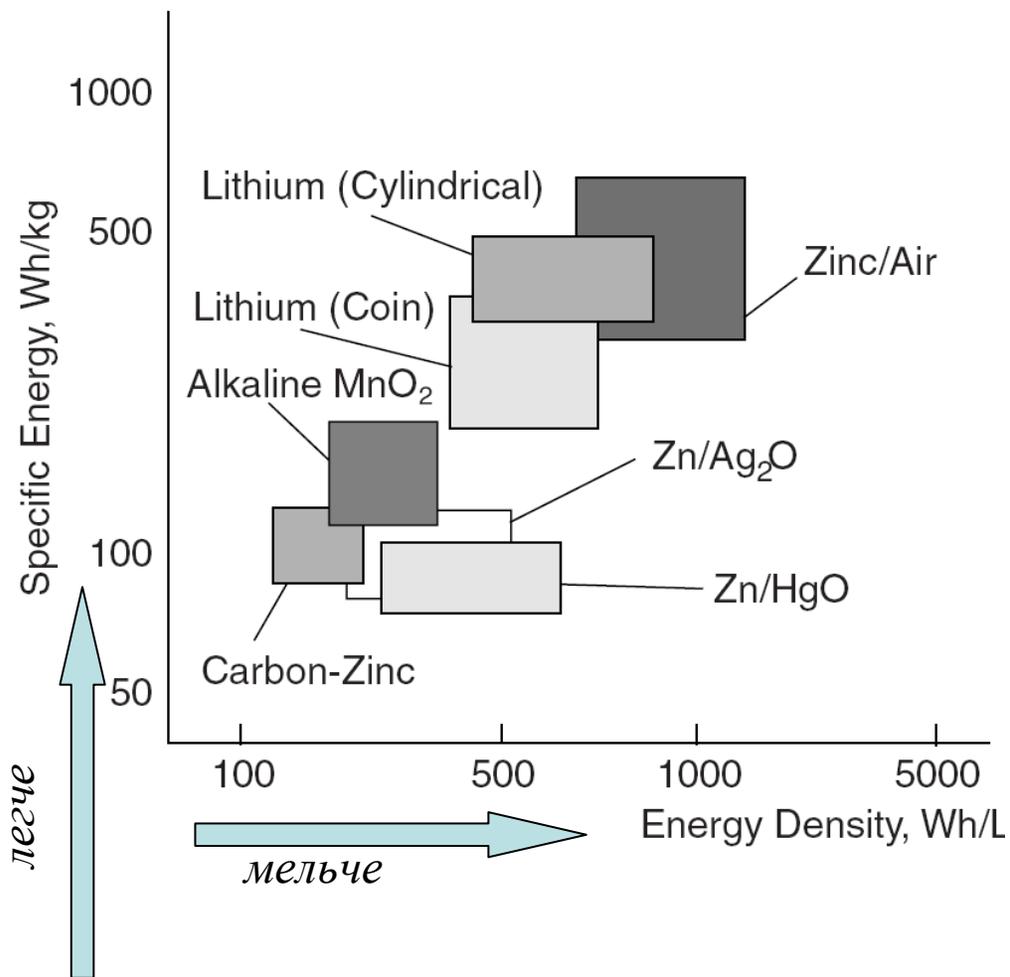
- **Серебряно-цинковые (1,85 В, рабочее напряжение 1,55 В)** – 524/105 Вт\*ч/кг



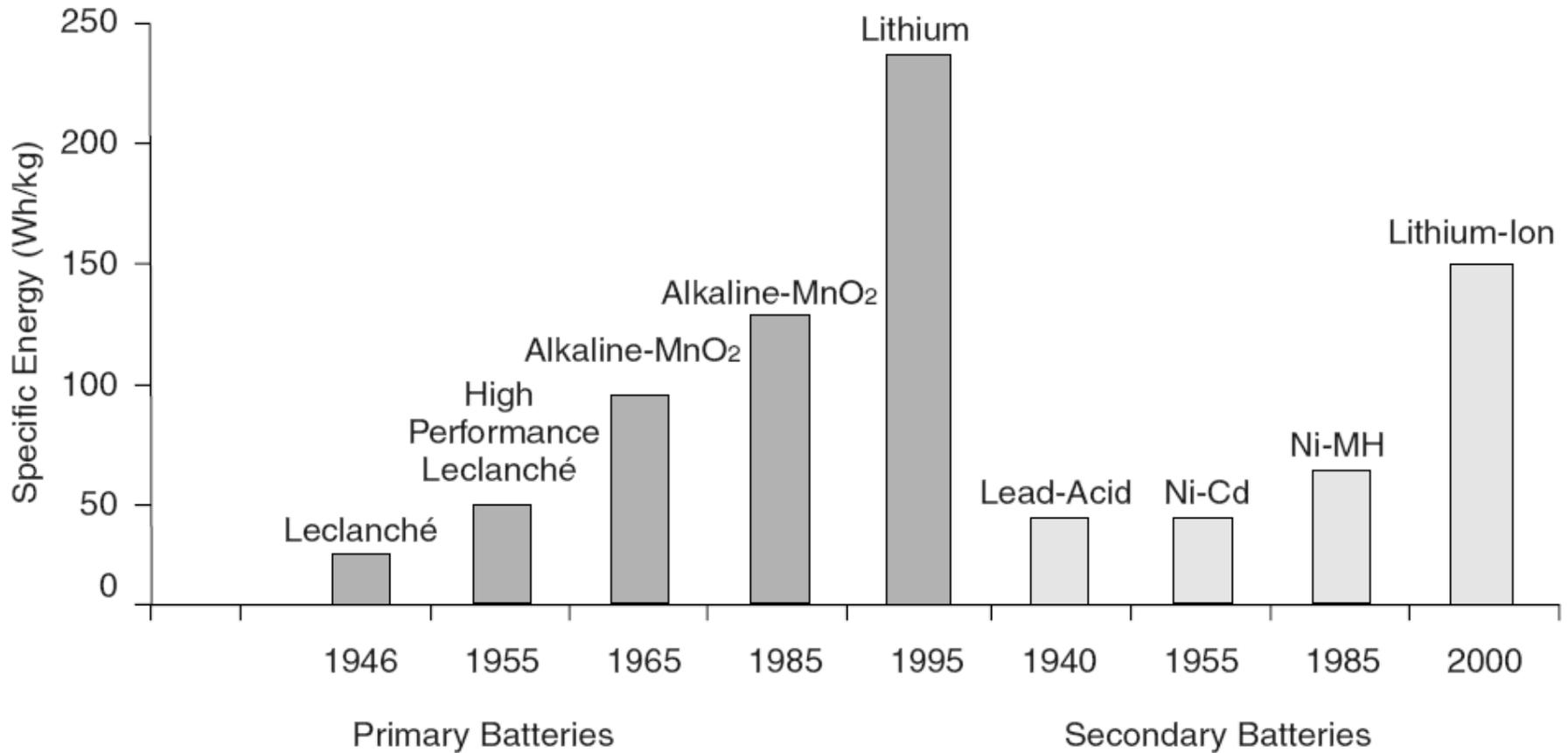
- **Литий-ионный (3,4-4,2 В, 1991 г.)** – 410/150 Вт\*ч/кг



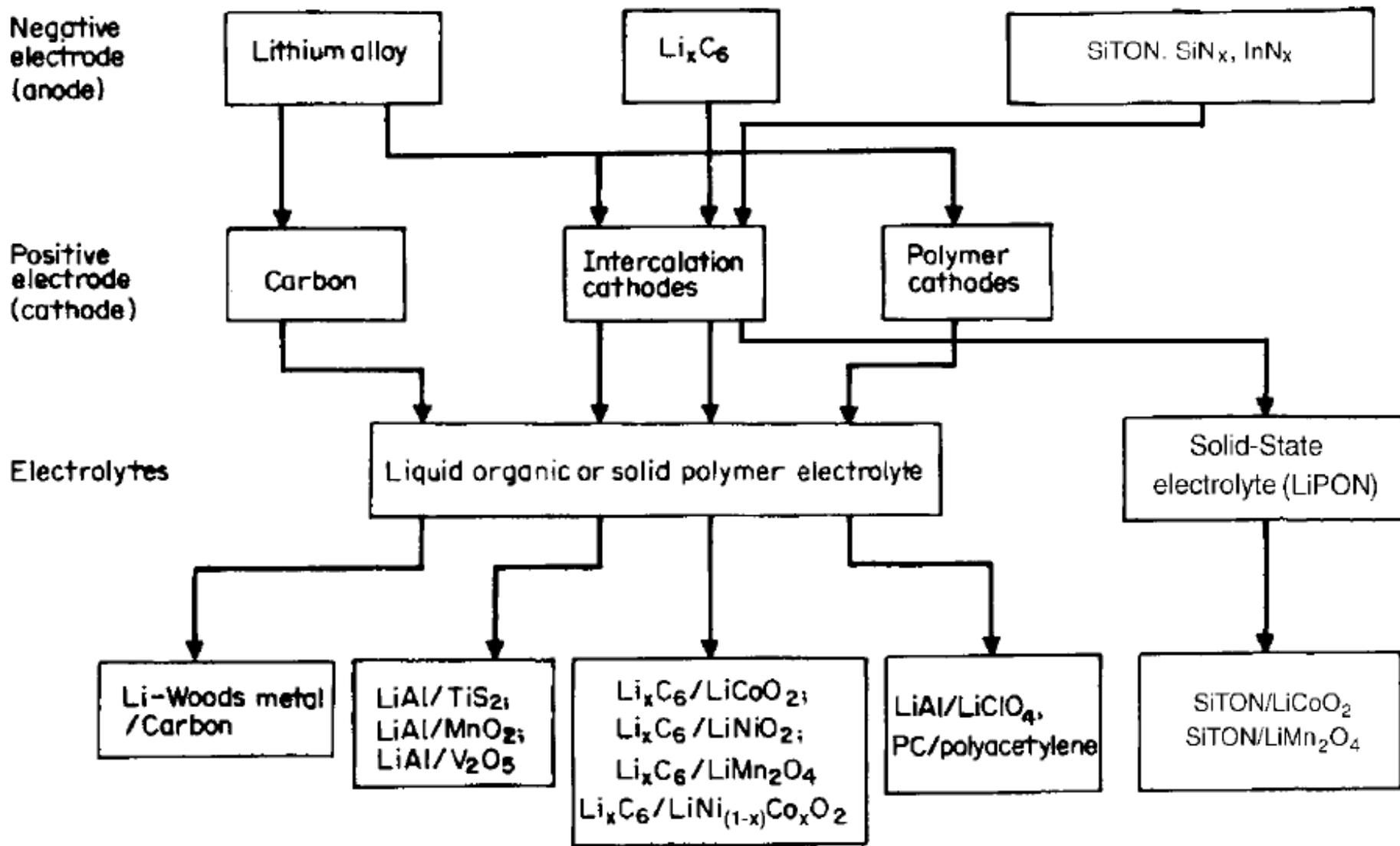
# Энергоемкость



# До чего дошел прогресс...



# Литиевые аккумуляторы, какие они бывают...



# Литиевые аккумуляторы (электролит)

## Растворители:

- Этиленкарбонат (EC)
- Пропиленкарбонат (PC)
- Диэтилкарбонат (DEC)
- Диметилкарбонат(DMC)
- $\gamma$ -бутиролактон
- Тетрагидрофуран (THF)
- Диметоксиэтан (DME)
- Диэтоксиэтан
- Диоксан

## Электролиты:

- $\text{LiAsF}_6$
- $\text{LiClO}_4$
- $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$
- $\text{LiPF}_6$
- $\text{LiBF}_4$
- $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$

## Различные добавки:

- Огнезащитные добавки (пламягасители)
- Образование защитных пленок на электродах
- Снижение скорости окисления растворителя

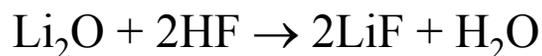
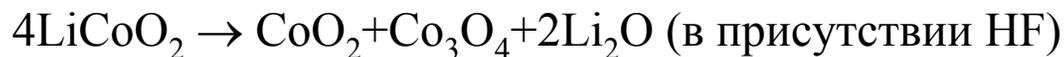
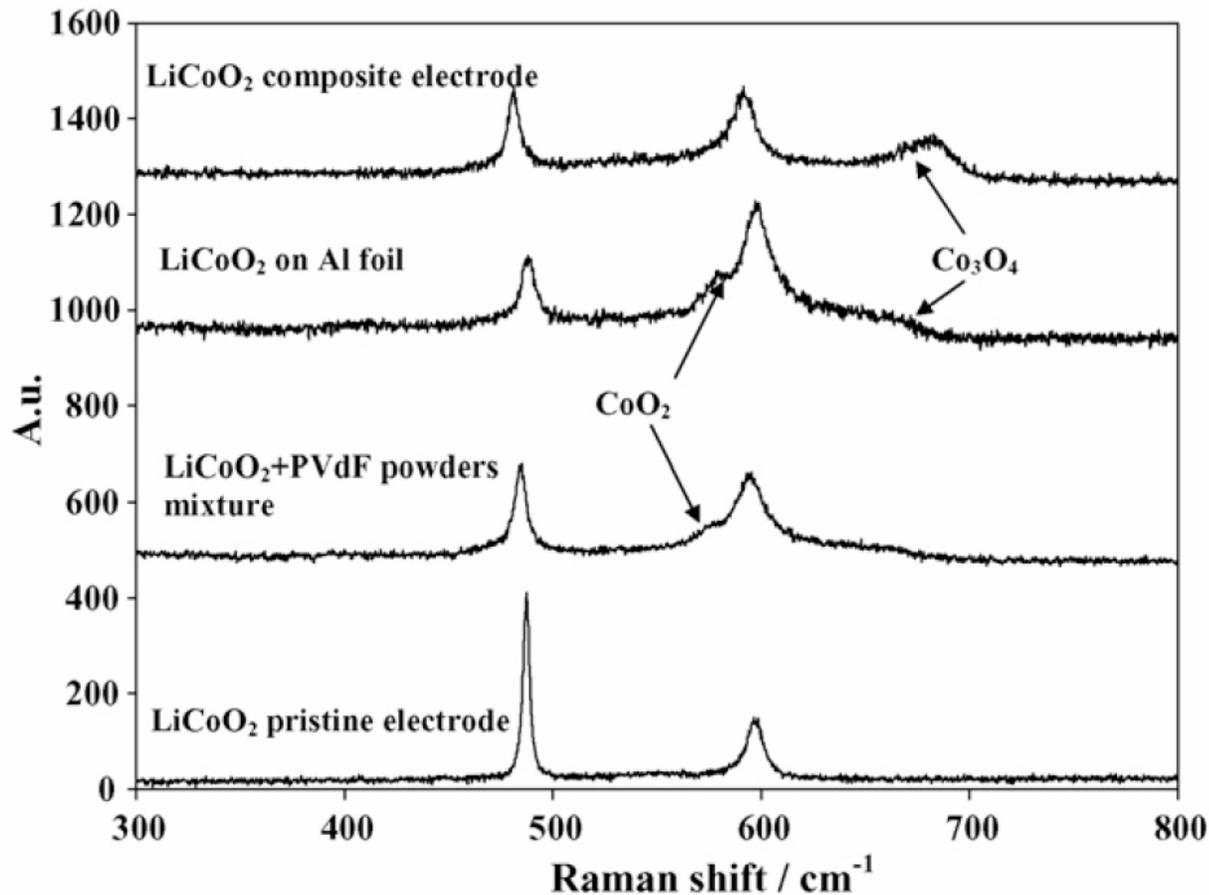
# Литиевые аккумуляторы (электролит)

Table 1. Nonaqueous Electrolytes for Li-Ion Batteries

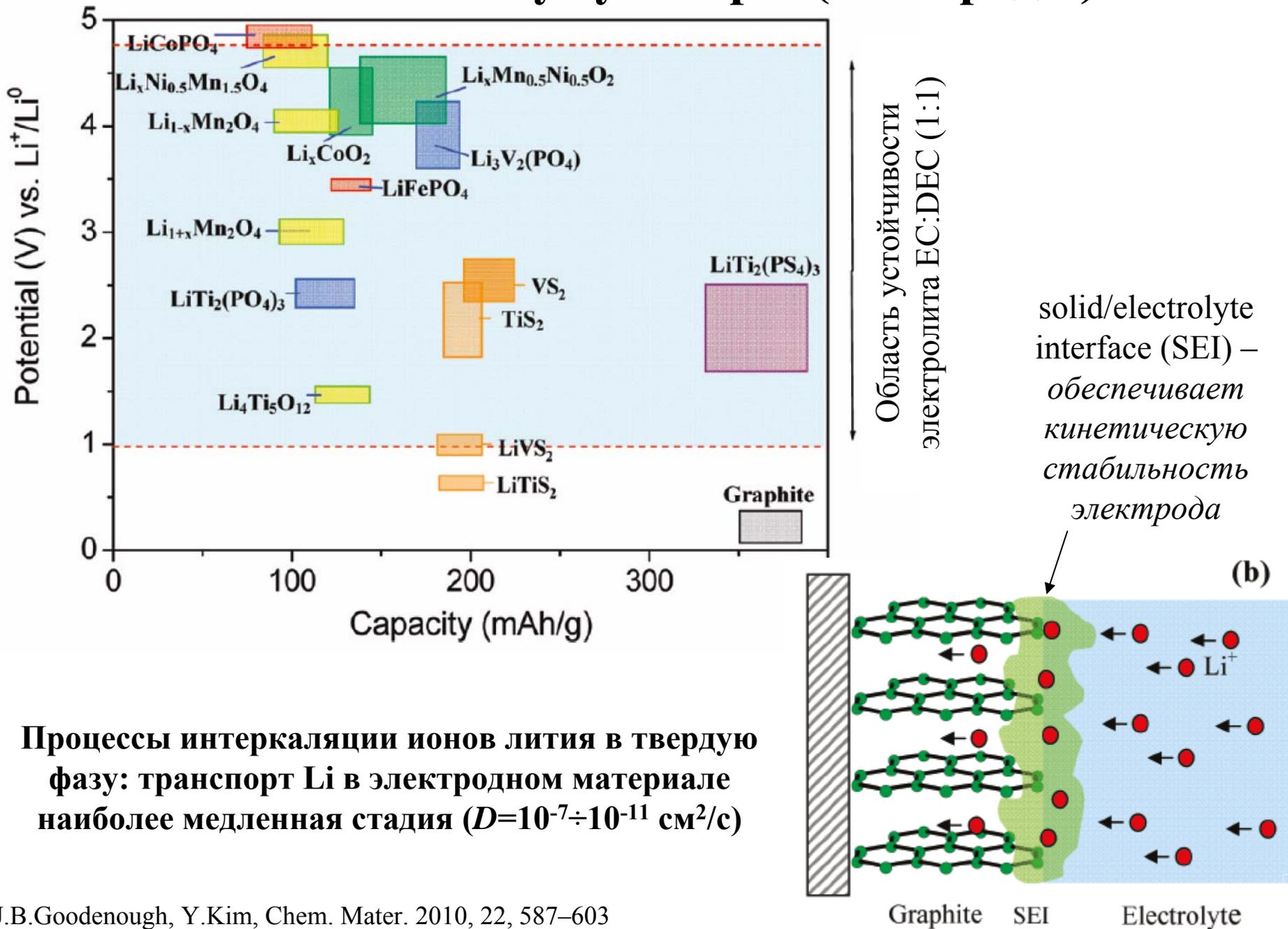
Electrolytes	Example of classical electrolytes	Ionic conductivity ( $\times 10^{-3}$ s/cm) at room temp	Electrochemical window (V) vs $\text{Li}^+/\text{Li}^0$		Remark
			Reduction	Oxidation	
Liquid organic	1M $\text{LiPF}_6$ in EC:DEC (1:1)	$7^3$	$1.3^7$	$4.5^6$	Flammable
	1M $\text{LiPF}_6$ in EC:DMC (1:1)	$10^3$	$1.3^7$	$> 5.0^3$	
Ionic liquids	1M LiTFSI in EMI-TFSI	$2.0^{15}$	$1.0^{15}$	$5.3^{15}$	Non-flammable
	1M $\text{LiBF}_4$ in EMI- $\text{BF}_4$	$8.0^{15}$	$0.9^{16}$	$5.3^{16}$	
Polymer	LiTFSI-P(EO/MEEGE)	$0.1^{24}$	$< 0.0^{24}$	$4.7^{24}$	Flammable
	$\text{LiClO}_4$ -PEO <sub>8</sub> + 10 wt % $\text{TiO}_2$	$0.02^{26}$	$< 0.0^{26}$	$5.0^{26}$	
Inorganic solid	$\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ ( $x = 0.75$ )	$2.2^{28}$	$< 0.0^{28}$	$> 5.0^{28}$	Non-flammable
	$0.05\text{Li}_4\text{SiO}_4 + 0.57\text{Li}_2\text{S} + 0.38\text{SiS}_2$	$1.0^{30}$	$< 0.0^{30}$	$> 8.0^{30}$	
Inorganic liquid	$\text{LiAlCl}_4 + \text{SO}_2$	$70^{20}$	-	$4.4^{20}$	Non-flammable
Liquid organic + Polymer	$0.04\text{LiPF}_6 + 0.2\text{EC} + 0.62\text{DMC} +$ $0.14\text{PAN}$	$4.2^{38}$	-	$4.4^{38}$	Flammable
	$\text{LiClO}_4 + \text{EC} + \text{PC} + \text{PVdF}$	$3.0^{39}$	-	$5.0^{39}$	
Ionic liquid + Polymer	1M LiTFSI + P <sub>13</sub> TFSI + PVdF-HFP	$0.18^{43}$	$< 0.0^{43}$	$5.8^{43}$	Less flammable
Ionic liquid + Polymer + Liquid organic	56 wt % LiTFSI-Py <sub>24</sub> TFSI + 30 wt % PVdF-HFP + 14 wt % EC/PC	$0.81^{44}$	$1.5^{44}$	$4.2^{44}$	Less flammable
Polymer + Inorganic solid	2 vol % $\text{LiClO}_4$ -TEC-19 + 98 vol% 95 ( $0.6\text{Li}_2\text{S} + 0.4\text{Li}_2\text{S}$ ) + $5\text{Li}_4\text{SiO}_4$	$0.03^{46}$	$< 0.0^{46}$	$> 4.5^{46}$	Non-flammable
Ionic liquid + Liquid organic <sup>19</sup>		-	-	-	Non-flammable

# Литиевые аккумуляторы (электролит)

## Чувствительность к присутствию следов воды



# Литиевые аккумуляторы (электроды)



Процессы интеркаляции ионов лития в твердую фазу: транспорт Li в электродном материале наиболее медленная стадия ( $D=10^{-7}\div 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/с)