

**Источники тока.
Батарейки ...**

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

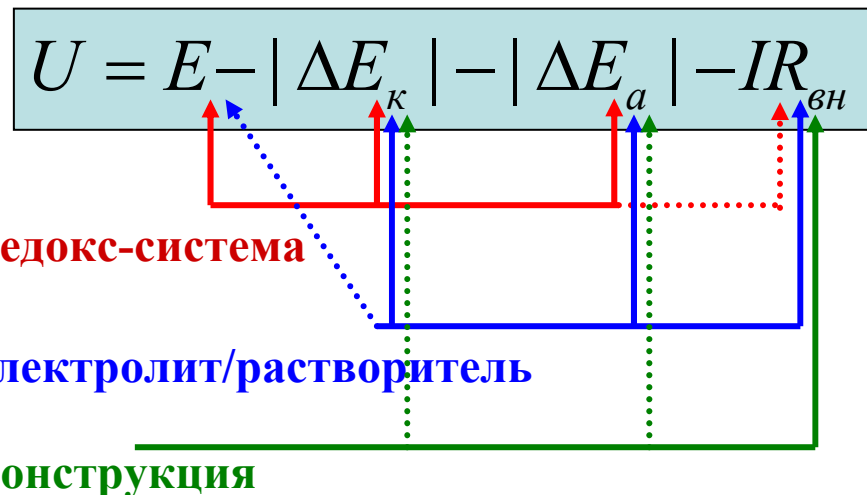
<http://www.elch.chem.msu.ru/rus/prgfnm.htm>

Рынок труда



Требования:

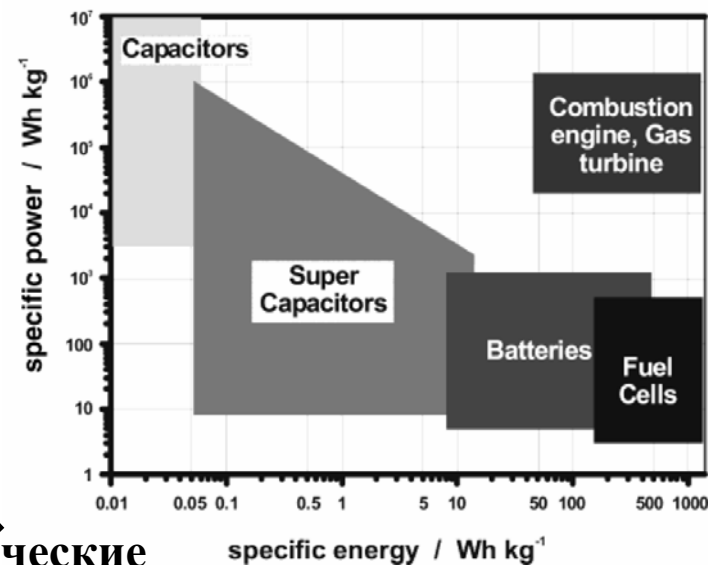
- Высокая ЭДС
- Малое отклонение напряжения от ЭДС
- Высокая удельная емкость
- Высокая удельная мощность
- Низкий саморазряд



Классификация

- Первичные: Zn-MnO₂, Zn-O₂, Zn-Hg...
- Вторичные (аккумуляторы): Pb-PbO₂, Cd-NiOOH, Zn-Ag, Li(C)-LiCoO₂...
- Топливные элементы (электрохимические генераторы): H₂-O₂, CH₃OH-O₂, N₂H₄-O₂...

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

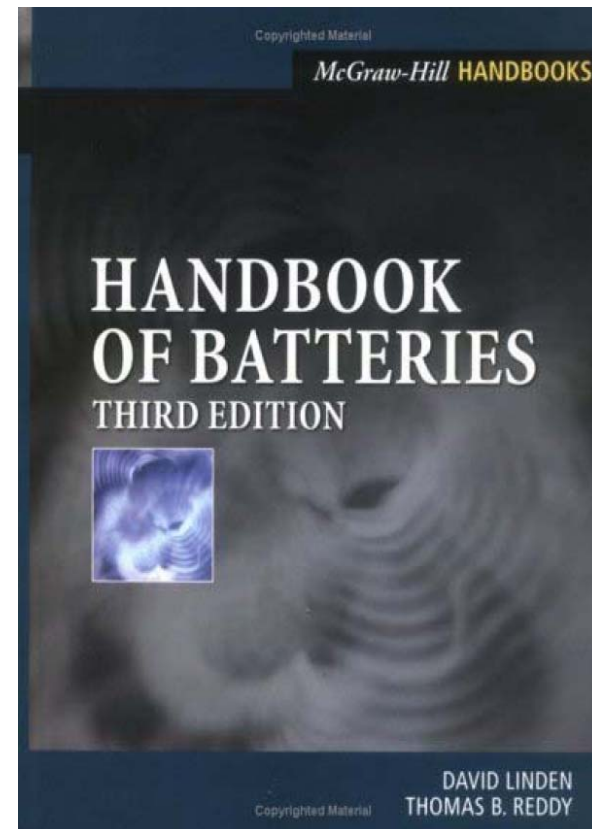
Elsevier

Springer

Wiley

ECS

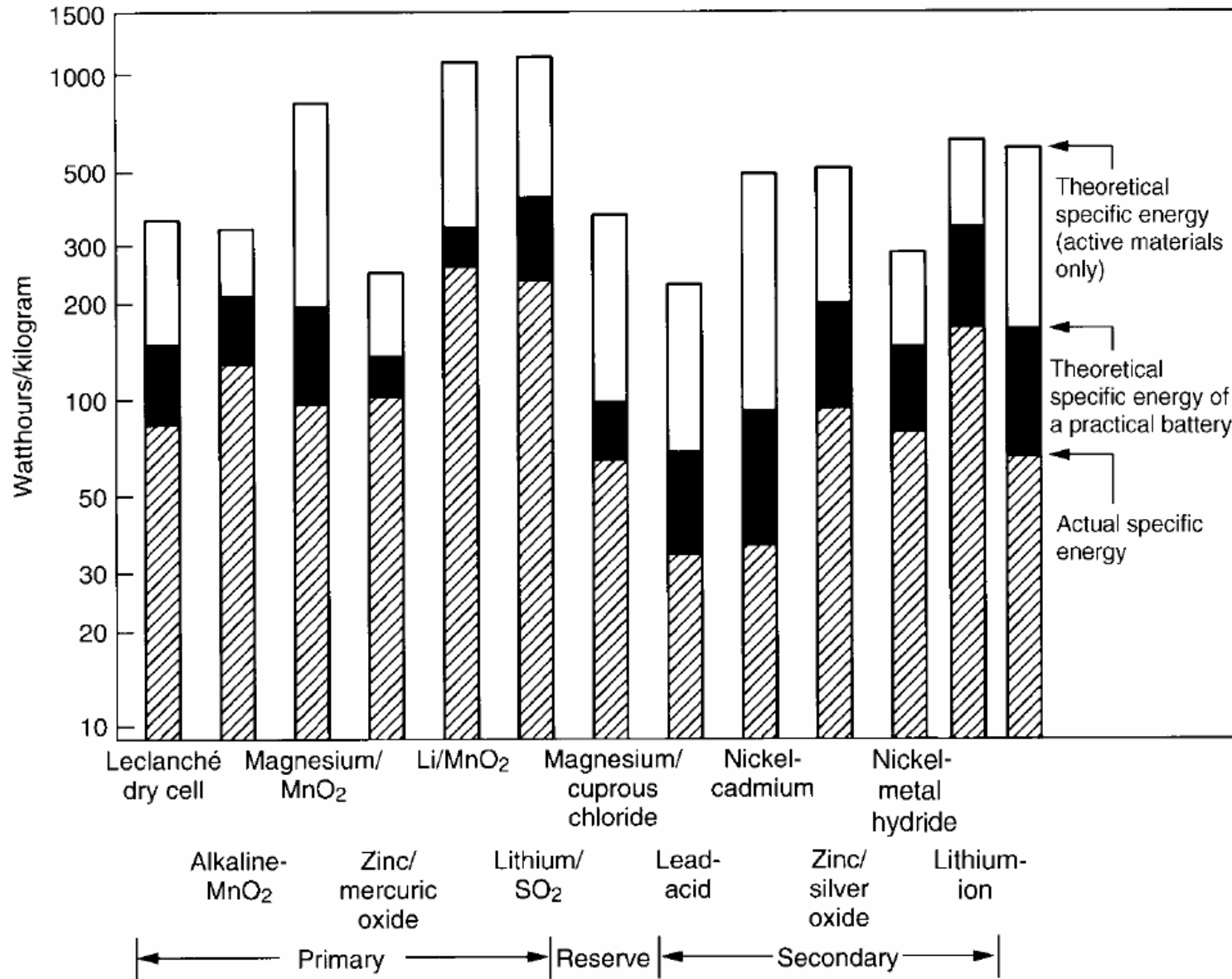
Монографии



Базы данных: ISI, Scopus и т.д.

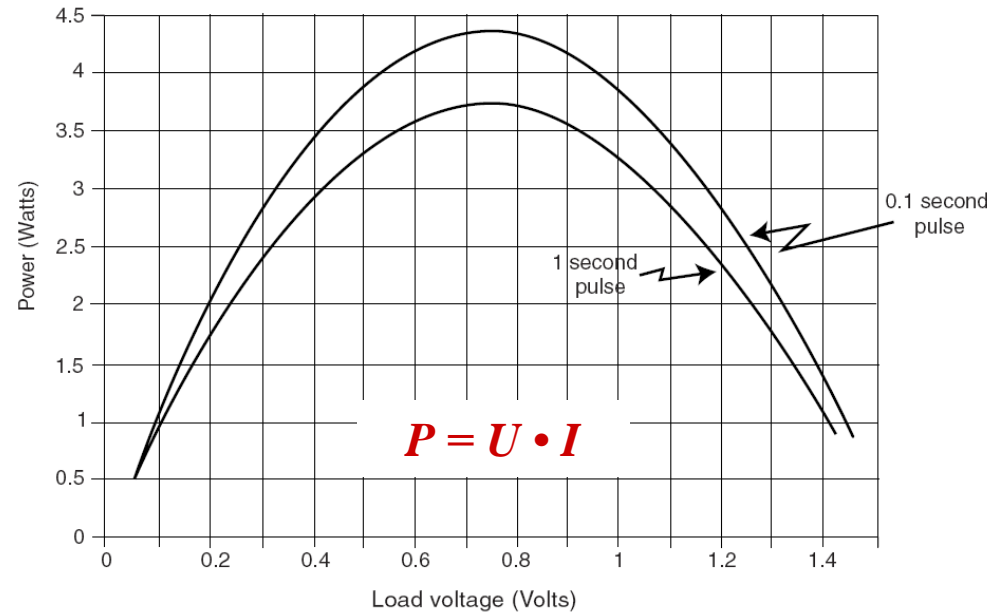
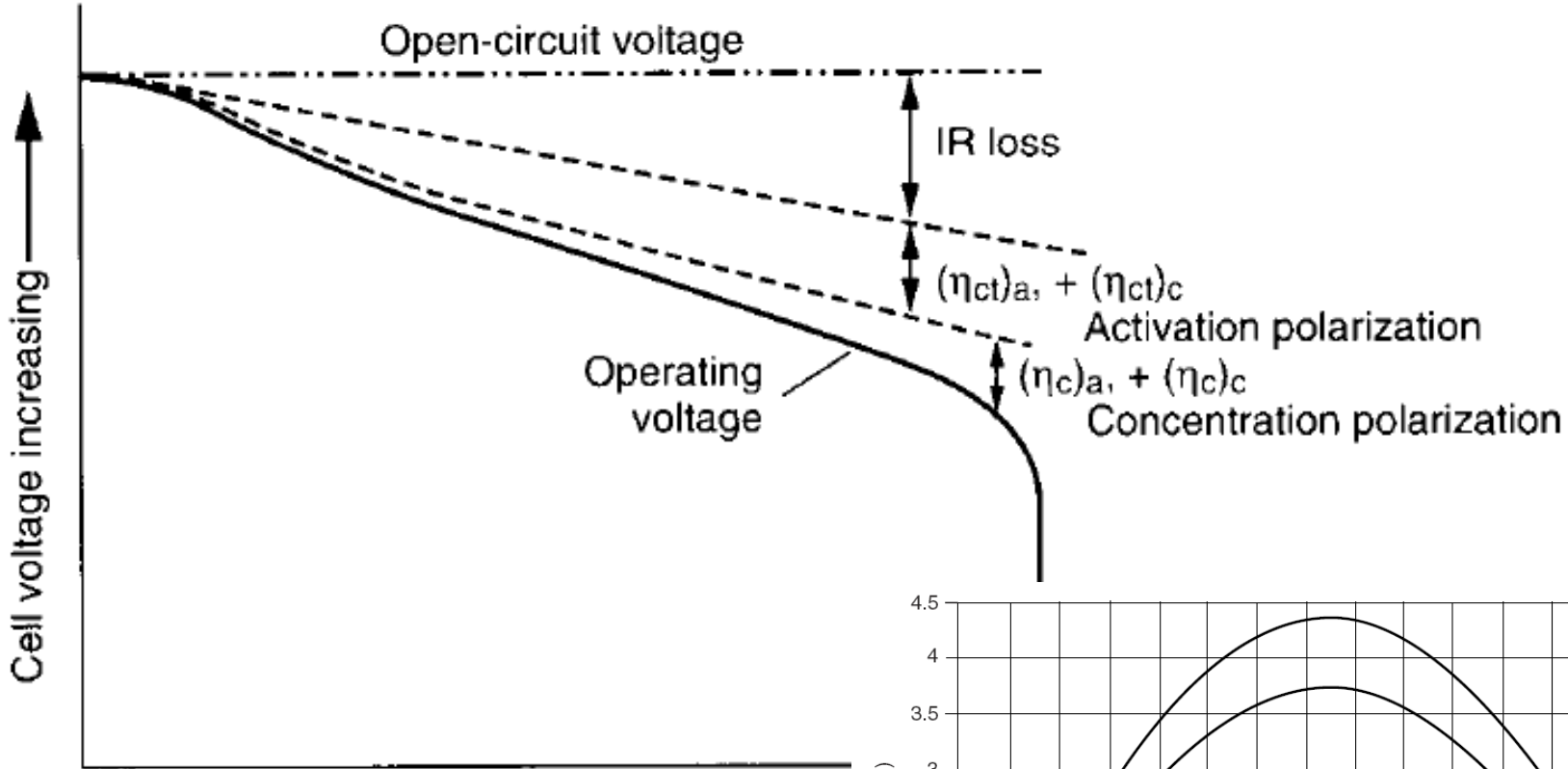
Емкость, емкость и еще раз емкость

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



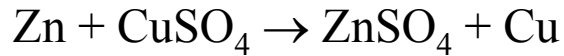
Мощность

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

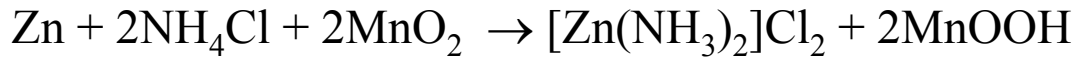


Первичные источники тока

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



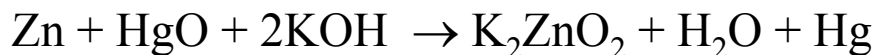
- **Элемент Лекланше (1.5-1.8 В, 1865 г.) – 350/85 Вт*ч/кг**



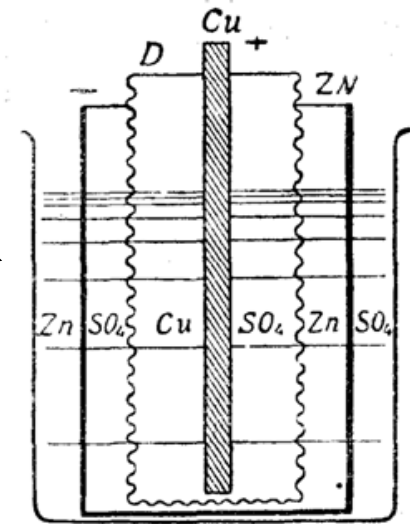
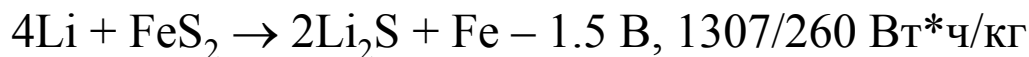
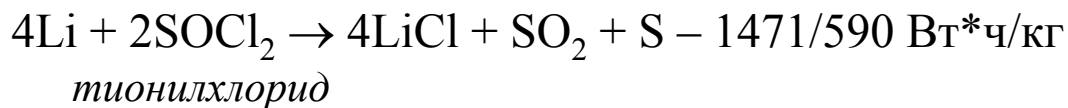
- **Цинк-воздушные (воздушно-цинковые) (~1.4 – 1.5 В) («Крона»)** – 820/370 Вт*ч/кг



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

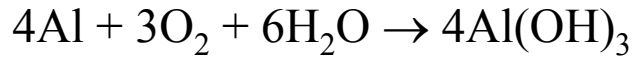


- **Литиевые (3 В и более)**

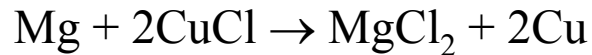


Первичные источники тока

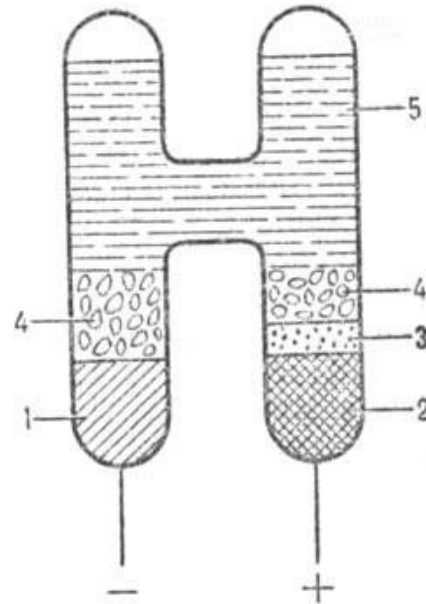
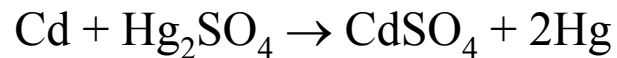
- **Алюминий-воздушные (теоретически 2,7 В, реально 1.2 В)**



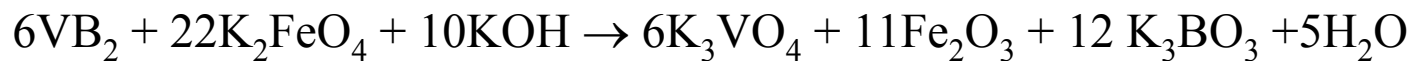
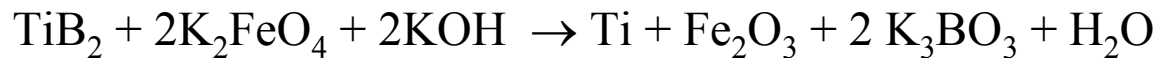
- **Магний-хлорид меди (~1.3 В)**



- **Элемент Вестона (1.0183 В)**

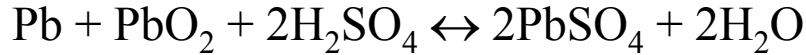
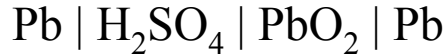


- **Железо-боридные (1.4-1.5 В)**

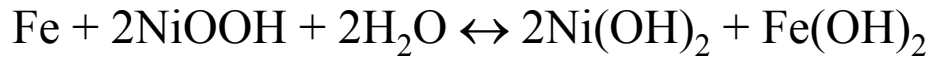


Вторичные источники тока

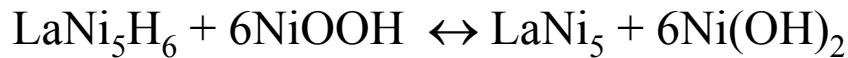
- **Свинцовый аккумулятор (2.1 В, 1859 г.) – 252/35 Вт*ч/кг**



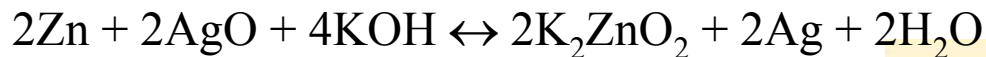
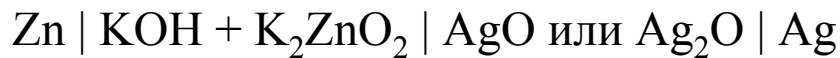
- **Железо (кадмий)-никелевый (1,35-1,40 В, рабочее напряжение 1.2 В) – 314/30 Вт*ч/кг**



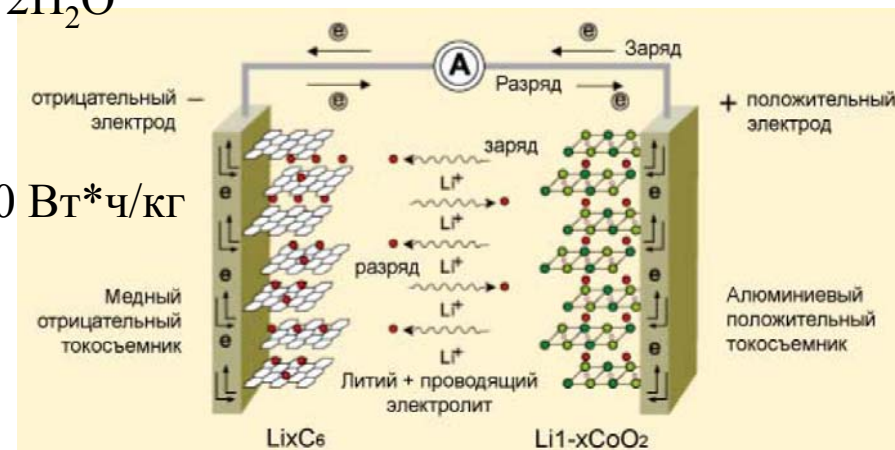
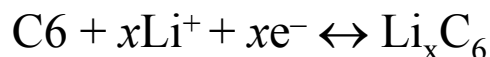
- **Никель-металлогидридный (1,3 В, рабочее напряжение 1.2 В) – 240/75 Вт*ч/кг**



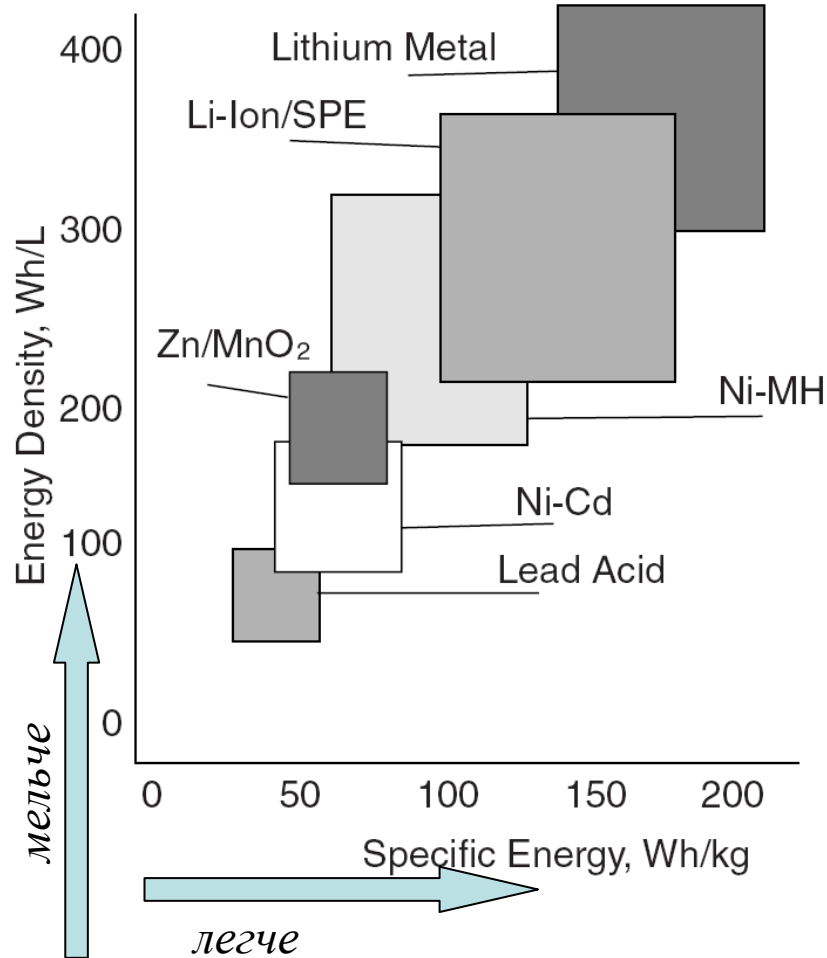
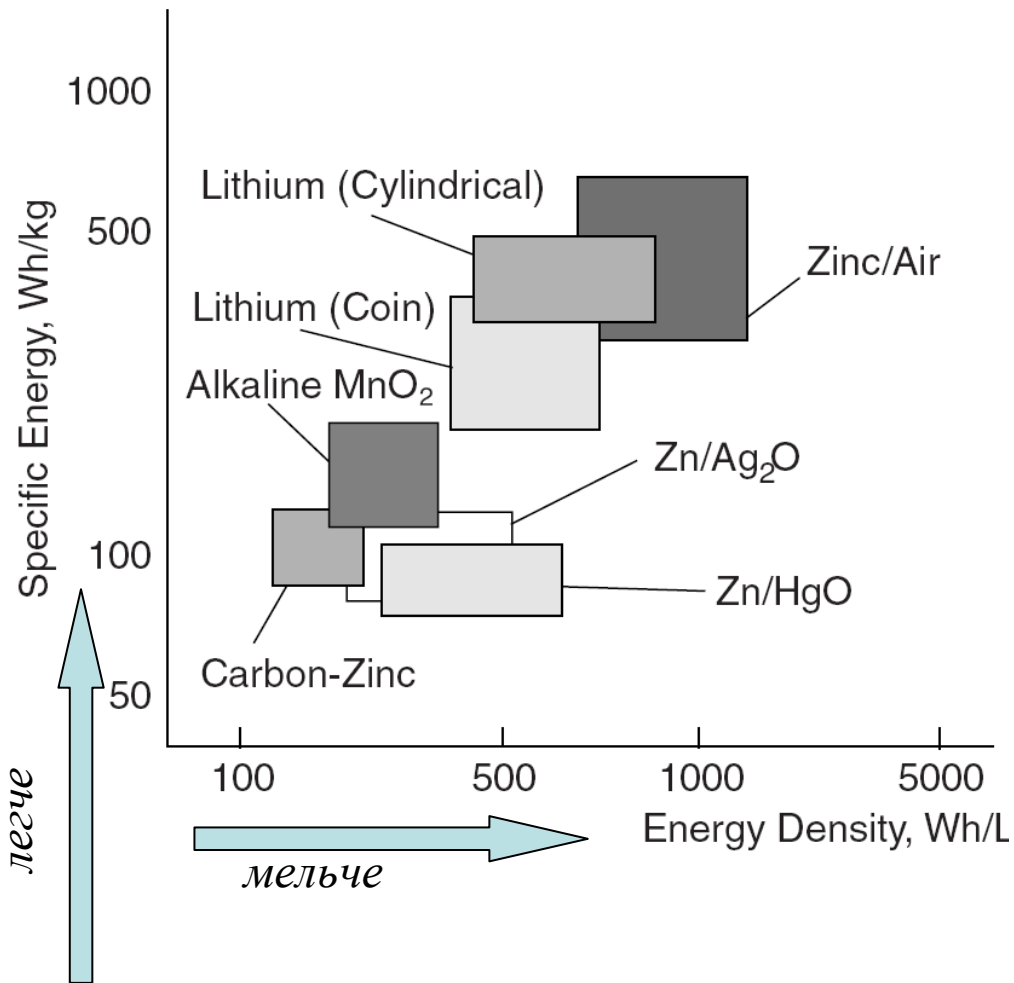
- **Серебряно-цинковые (1,85 В, рабочее напряжение 1,55 В) – 524/105 Вт*ч/кг**



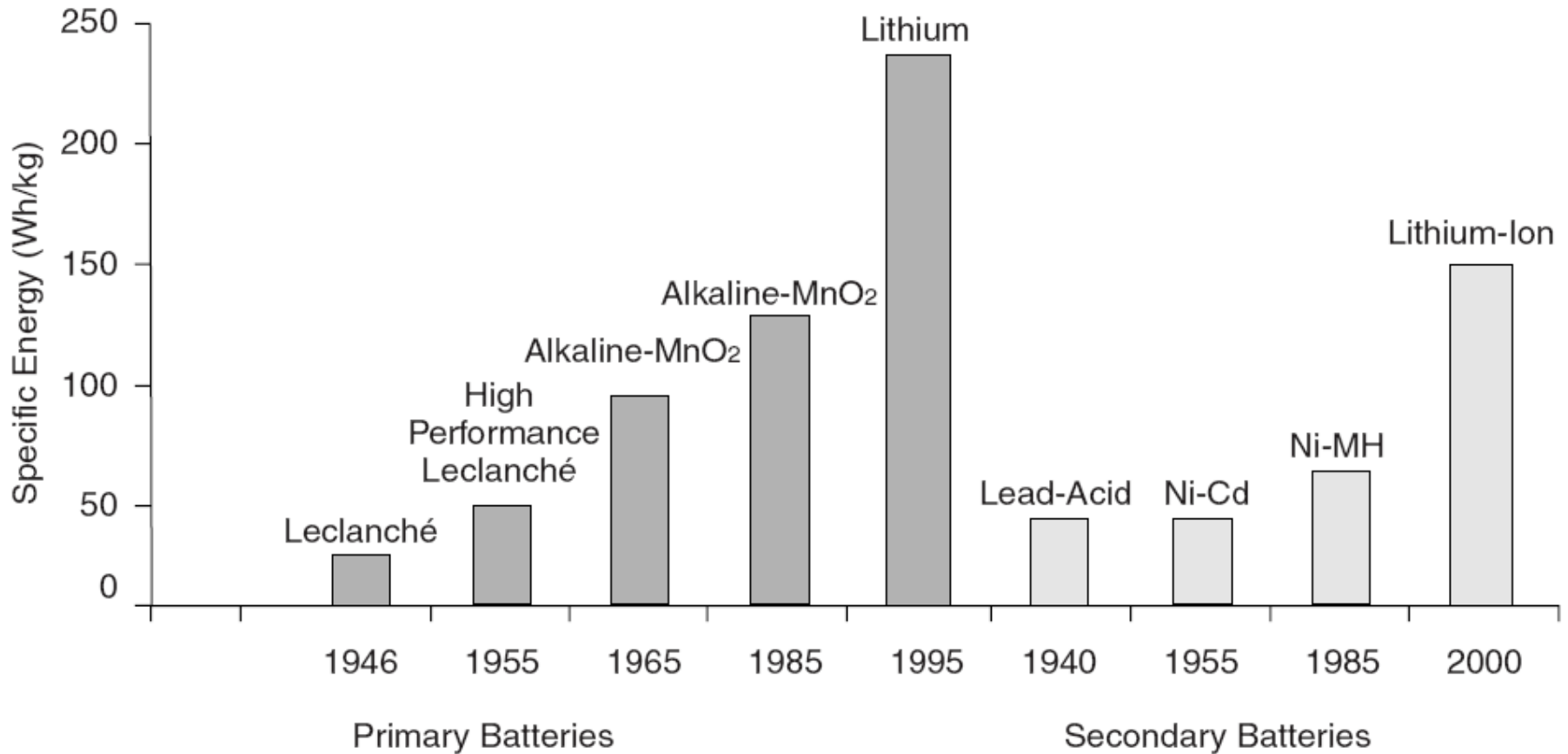
- **Литий-ионный (3,4-4,2 В, 1991 г.) – 410/150 Вт*ч/кг**



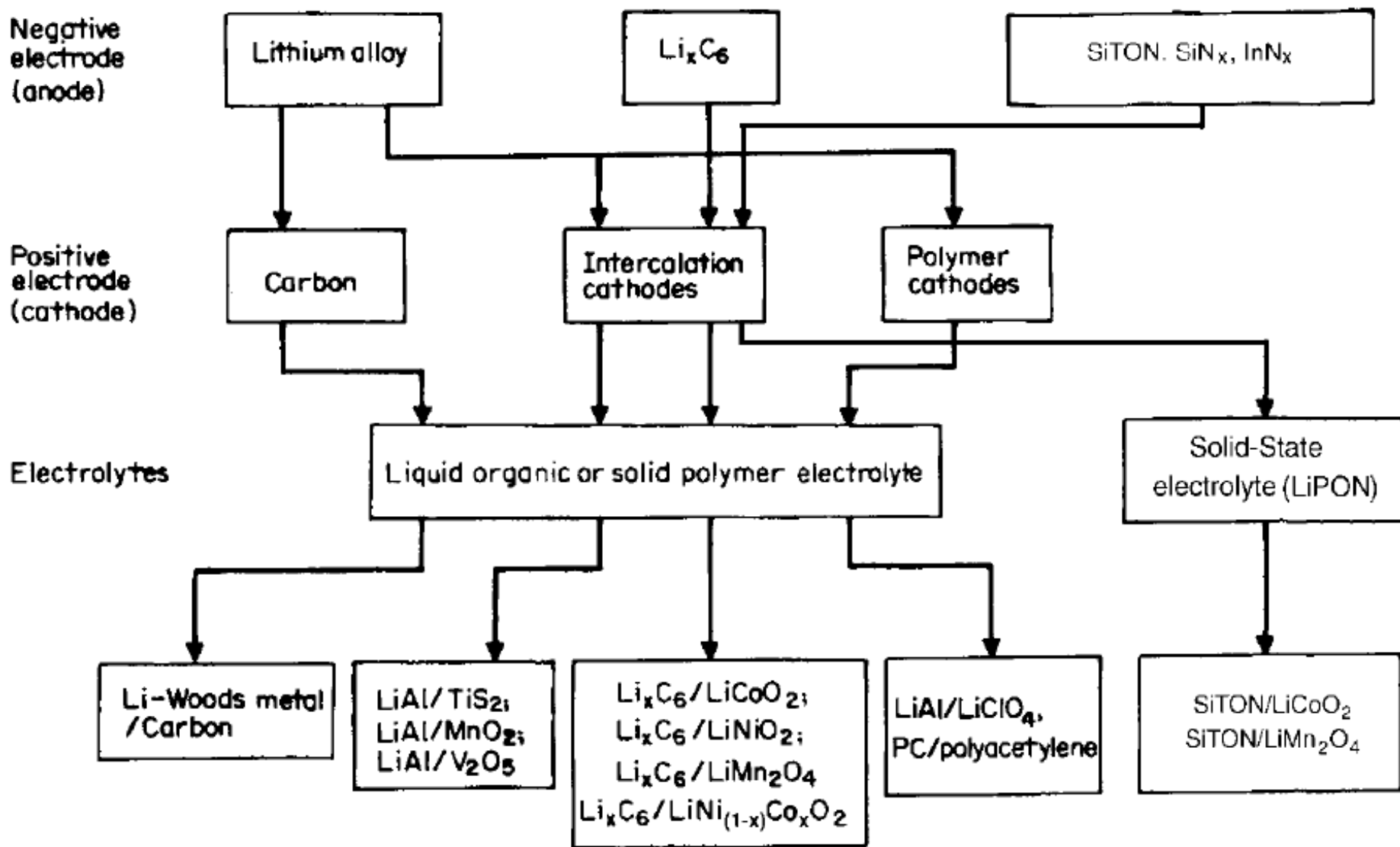
Энергоемкость



До чего дошел прогресс...



Литиевые аккумуляторы, какие они бывают...



Литиевые аккумуляторы (электролит)

Растворители:

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

Электролиты:

- LiAsF_6
- LiClO_4
- LiCF_3SO_3
- LiPF_6
- 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

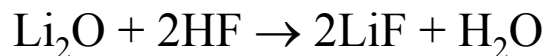
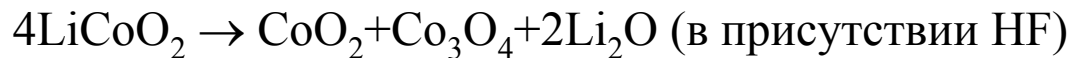
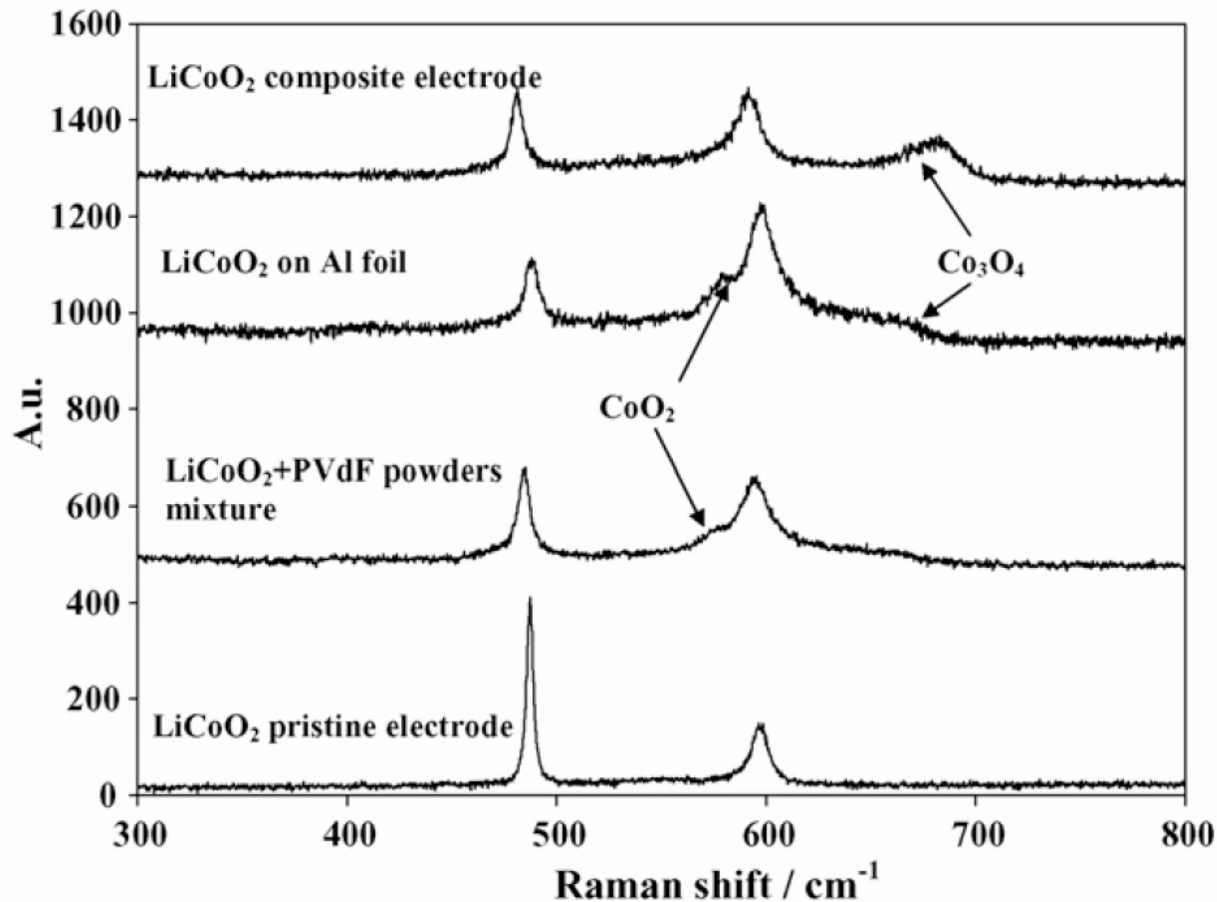
Литиевые аккумуляторы (электролит)

Table 1. Nonaqueous Electrolytes for Li-Ion Batteries

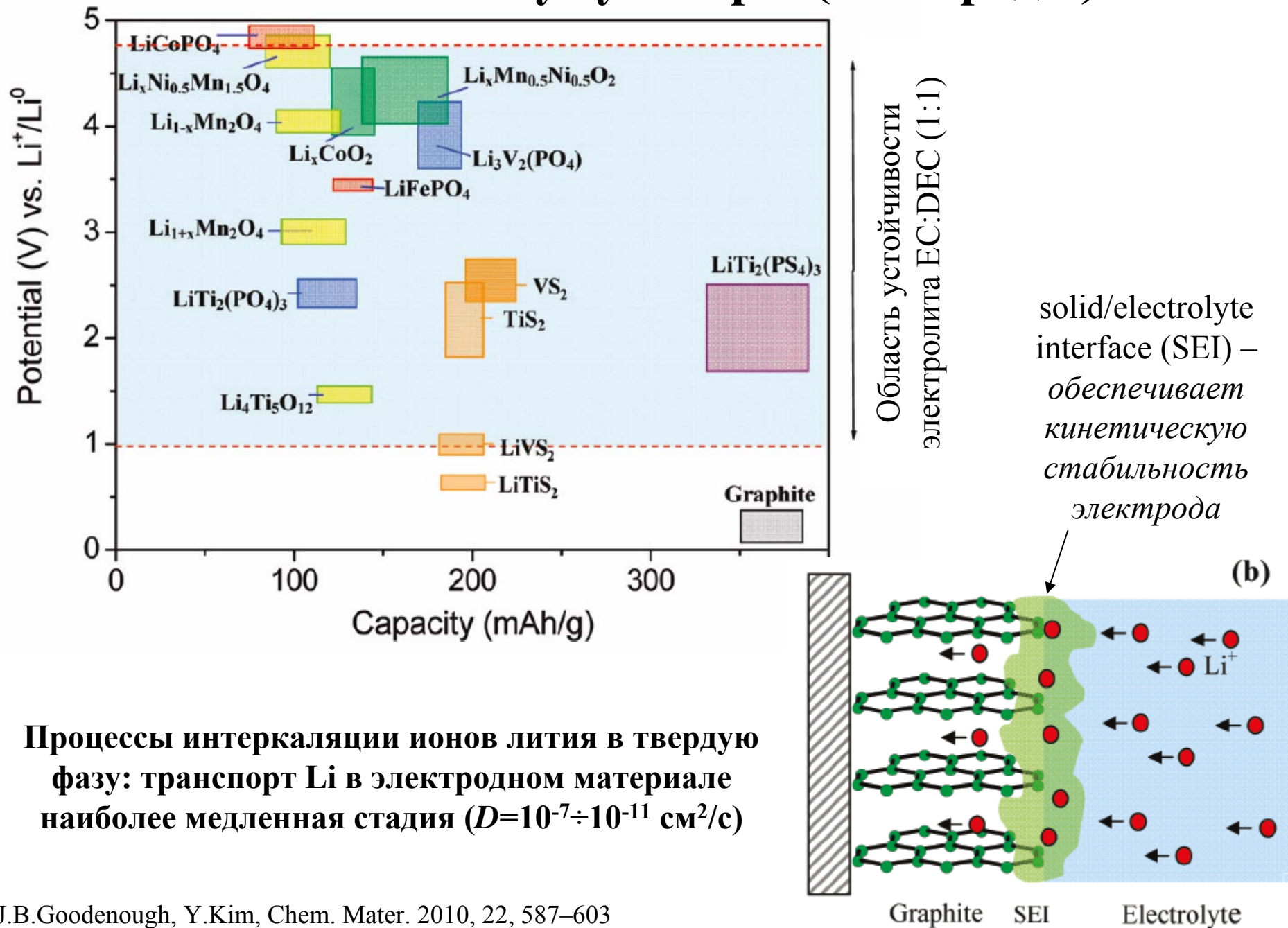
Electrolytes	Example of classical electrolytes	Ionic conductivity ($\times 10^{-3}$ s/cm) at room temp	Electrochemical window (V) vs Li^+/Li^0		Remark
			Reduction	Oxidation	
Liquid organic	1M LiPF_6 in EC:DEC (1:1)	7^3	1.3^7	4.5^6	Flammable
	1M LiPF_6 in EC:DMC (1:1)	10^3	1.3^7	$> 5.0^3$	
Ionic liquids	1M LiTFSI in EMI-TFSI	2.0^{15}	1.0^{15}	5.3^{15}	Non-flammable
	1M LiBF_4 in EMI- 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
	LiClO_4 -PEO ₈ + 10 wt % 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	$0.04\text{LiPF}_6 + 0.2\text{EC} + 0.62\text{DMC} +$ 0.14PAN	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 ₁₃ TFSI + PVdF-HFP	0.18^{43}	$< 0.0^{43}$	5.8^{43}	Less flammable
Ionic liquid + Polymer + Liquid organic	56 wt % LiTFSI-Py ₂₄ 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 % 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 ¹⁹		-	-	-	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 ($D=10^{-7} \div 10^{-11}$ см²/с)