

УДК 621.355

**Ф. В. Макордей, М. В. Уминский, И. П. Колесникова, Н. М. Щадных**

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,  
Проблемная научно-исследовательская лаборатория топливных элементов  
ул. Дворянская, 2, г. Одесса, 65026, Украина

## ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА СИСТЕМЫ МЕТАЛЛ–ВОЗДУХ

Разработка химических источников тока (ХИТ) с высокой удельной энергией ведется постоянно во всем мире. Разновидностями таких ХИТ являются источники с расходуемыми металлическими анодами и окислителем — кислородом воздуха. Наиболее исследованными и разработанными ХИТ такого типа являются электрохимические системы цинк-воздух, алюминий-воздух, железо-воздух. Главной проблемой разработки и использования их — создание стабильного и дешевого катода.

**Ключевые слова:** источники тока, металл-воздушные элементы, катоды, электрохимическая емкость.

Электрохимические способы преобразования энергии можно разделить на три группы: энергетические установки (ЭУ) на основе топливных элементов; гальванические элементы и аккумуляторы; источники энергии на основе металл-воздушных элементов (МВЭ). Из всех перечисленных источников тока МВЭ являются наименее разработанными, хотя они характеризуются высокой удельной энергией, простотой обслуживания и большой надежностью. Широкое применение металл-воздушных источников тока тесно связано с разработкой дешевого и эффективно работающего воздушного электрода с использованием в качестве катализаторов оксидных соединений переходных металлов, исключая драгоценные металлы. Стоимость ХИТ системы металл-воздух сильно зависит от стоимости воздушных катодов, которая согласно литературным данным [1] колеблется от 100 до 150 дол/м<sup>2</sup> при удельной мощности от 500 до 1000 Вт/м<sup>2</sup>. Таким образом, при удельной мощности 750 Вт/м<sup>2</sup> стоимость катодов для ХИТ в 5 кВт будет составлять 500–665 долларов.

Исследователями разных стран разработан целый ряд соединений, не содержащих благородные металлы, которые могут использоваться в качестве катализаторов воздушных катодов ХИТ и электрохимических генераторов. К ним относятся оксиды шпинельной структуры, перовскиты, вольфрамовые бронзы, халькогенидные соединения, а также такие органические катализаторы как фталоцианины, тетраакрилпорфирины и др.

Известно, что термодинамические свойства электрохимических систем характеризуются в основном значениями удельной теоретической энергии ( $W_t$ ), ЭДС и КПД соответствующей электрохимической реакции. Следует отметить, что только 15–40% от значения  $W_t$  может быть реализовано практически, так как источник тока состоит не только из реагентов, а включает в себя конструкционные элементы: корпус, электролит, токосъемы и т.д. Кроме того, энергия преобразуется не со 100%-ной эффективностью, так как часть ее всегда теряется в виде тепла при разряде и газовой выделении [1]. Основные требования, предъявляемые к ХИТ и ЭХГ - высокие значения удельной энергии (150–200 Вт.час/кг) и удельной мощности (не ниже 100 Вт/кг), высокие значения ЭДС и рабочего

напряжения. Существенным также является выбор активных реагентов и конструкционных материалов, простота изготовления и надежность работы химического источника тока. Следует отметить, что количество сочетаний возможных активных реагентов (окислитель-топливо) с различными электролитами велико. Однако лишь немногие электрохимические системы удовлетворяют этим требованиям. В таблице 1 приведены данные теоретической удельной энергии [2] и стоимости 1 кВт.час энергии для металлов, которые могут быть использованы в качестве анодного материала металл-воздушных батарей. Как следует из представленных данных, у всех металлов в паре с кислородным (воздушным) катодом теоретическая удельная энергия достаточно высока ( $W_t > 500$  Вт.ч/кг). Практически у всех металлов, кроме бериллия и кадмия, приемлемая стоимость по энергии. Распространенность выше перечисленных металлов в природе достаточно велика, геологические запасы большие, кроме цинка.

Таблица 1

Характеристики анодных материалов

Металл	Уд. энергия металла (в паре с O <sub>2</sub> ), Вт. час/кг	Стоимость металла, расходуемого на 1 кВт.час энергии, \$	Примечание
Be	17900	6,63	Яд, сложен в производстве
Li	13300	1,352	Исследуется
Al	8180	0,124	Исследуется
Mg	6800	0,1167	Разработан для резервных батарей
Ti	4750	0,217	Сложное производство
Ca	4560	0,164	Исследуется
Na	3620	0,267	Исследуется
Cr	2630	0,396	Сложное производство
Mn	1910	0,403	Исследуется
Zn	1350	0,554	Разработан для первичных батарей
Fe	1220	0,449	Разработан для аккумулято- ров
Cd	557	5,72	Разработан для аккумулято- ров
Pb	242	1,272	Разработан, исследуется
Ag	2840	6,48	Разработан, исследуется

Электрохимическая система цинк-воздух имеет теоретическую удельную энергию  $W_t = 1350$  Вт.час/кг и ЭДС равную 1,6 В. Эта система предназначена в основном для ХИТ с перезаряжаемыми анодами, но может быть использована и для аккумуляторов. Обычно воздушно-цинковая батарея (ВЦБ) состоит из корпуса с электродами, емкости с запасом электролита, распределительных устройств, насоса. Согласно литературным данным [3] значительная часть исследований направлена на создание воздушно-цинковых батарей для транспортных средств. Производится разработка трех типов ВЦБ для электромобиля: с механически перезаряжаемыми анодами; с электрохимически восстанавливаемыми анодами; с циркулирующим электролитом и порошком цинка в качестве топлива. Общим недостатком для всех типов батарей, ограничивающих срок их службы, является карбонизация щелочного электролита. Кроме того, для очистки воздуха от пыли и углекислого газа необходимо вспомогательное устройство. При отсутствии очистки воздуха от диоксида углерода, по данным американских

исследователей, активный образец ВЦБ для электромобиля отработал 400 часов при напряжении 100 В и плотности тока 33 мА/см<sup>2</sup> [4].

Достигнутое количество механических смен анодов невелико. Согласно данным [5] срок службы ВЦБ со сменными анодами составляет 40 циклов. Так как цинковые аноды можно регенерировать в щелочном электролите, большой интерес представляет разработка вторичных источников тока, т.е. воздушно-цинковых аккумуляторов (ВЦА). Одна из основных трудностей создания ВЦА — дендритообразование на цинке при заряде и неравномерное его распределение по площади анода. С целью совершенствования ВЦА было предложено заменить щелочной электролит раствором карбоната калия, в котором дендриты цинка не образуются. Нарботка ВЦА в этих условиях достигла 100 циклов [6]. Другой трудностью в создании ВЦА с большим сроком службы является то, что большинство катализаторов воздушных электродов не выдерживает анодной поляризации при заряде. Обнадёживающие результаты получены с применением никель-кобальтовой шпинели в качестве катализатора воздушных катодов [7, 8]. Разработки по воздушно-цинковым генераторам с циркулирующим электролитом и цинковым порошком описаны в патентах США [9, 10]. Удельная энергия такой батареи составила 80 Вт.час/кг при удельной мощности 70 Вт/кг.

В работе [11] описаны результаты испытаний ВЦБ с механической подачей цинкового порошка в элементы. Катодом служит воздушный гидрофобный электрод из никеля, промотированного небольшими количествами платины. При плотности тока 50 мА/см<sup>2</sup> и напряжении элемента 1,3 В стабильный ресурс работы составил 700 часов. При повышении температуры от 25 до 50°C электрохимические характеристики увеличиваются в 1,5 раза. Цинк-воздушный элемент может работать при плотности тока 100 мА/см<sup>2</sup> при напряжении 1,2 В.

В условиях эксплуатации электромобилей удельная энергия ВЦБ значительно сокращается в связи с применением таких дополнительных устройств как циркуляционный насос, очиститель от диоксида углерода и др.

При дальнейшем широком использовании цинка для производства ХИТ (около 10 млрд. единиц в год) срок полного исчезновения его запасов может наступить через 80 лет [12]. Следует также отметить, что при использовании цинка в качестве анодов для производства батарей электромобиля, возможен путь регенерации цинка на специальных станциях.

Электрохимическая система железо-воздух привлекает внимание исследователей вследствие дешевизны и доступности анодного материала, а также благодаря большому ресурсу железного электрода в щелочном электролите (КОН). Ресурс достигает нескольких тысяч часов. Однако, срок службы воздушно-железного аккумулятора (ВЖА) значительно меньше и ограничивается ресурсом работы воздушного электрода. Рабочее напряжение ВЖА 0,7–0,8 В при плотности тока 25 мА/см<sup>2</sup>, ЭДС элемента составляет 1,05 В. Достигнутый ресурс составил 500 циклов. Нагнетаемый воздух очищается от углекислого газа. На долю вспомогательного оборудования приходится 10% от общей массы ХИТ [13].

Батарея из 120 модулей элементов, соединённых последовательно, имеет напряжение 100 В. Получена удельная энергия 60–80 Вт.час/кг, что в несколько раз больше, чем у свинцовых и никель-железных аккумуляторов [14].

Шведский вариант ХИТ системы железо-воздух энергоёмкостью 30 кВт.час имеет удельную энергию 77 Вт.час/кг, время разряда батареи составило 4 часа, число рабочих циклов заряд-разряд — 1000, энергетическая эффективность выше 50%. Испытания электродов с площадью рабочей поверхности 400 см<sup>2</sup> пока-

зало возможность налаживания промышленного производства в США воздушных катодов с требуемыми характеристиками для аккумуляторных батарей [15].

В Германии разрабатывались воздушно-железные батареи, содержащие железные электроды на медной амальгмированной подложке и кислородные гидрофобизированные катоды на основе угля, активированного серебром. Получено более 500 разрядных циклов под нагрузкой 40 мА/см<sup>2</sup>. Потери емкости и снижение потенциалов электродов не наблюдалось. Удельная энергия батареи составила 60 Вт.час/кг, а удельная мощность 20 Вт/кг [16].

К недостаткам воздушно-железного аккумулятора относится большой саморазряд, усиленная карбонизация электролита, приводящая к растворению железного анода и потере работоспособности при температуре ниже 0°С [13].

В батареях с использованием бифункциональных воздушных электродов с платиновым катализатором (10 г/м<sup>2</sup> поверхности) плотность тока при напряжении элемента 0,83 В составила 25 мА/см<sup>2</sup>, а при напряжении 0,72 В реализуется плотность тока до 100 мА/см<sup>2</sup> [17]. Сообщается [18] о разработке ВЖА для электромобиля со сменным железным анодом и угольным воздушным электродом, имеющим токосъем из никеля. Фирмой Union Carbide разработан улучшенный бифункциональный воздушный электрод для перезаряжаемой воздушно-железной батареи. Бифункциональный воздушный электрод изготовлен из углеродистого материала с фторопластовым связующим.

Весьма перспективной с точки зрения удельных характеристик и стоимости является система алюминий-воздух. Применение алюминия в качестве анода вследствие его высокой энергоемкости (3,3 А.час/г) позволяет достигнуть большой удельной энергии — до 400 Вт.час/кг при широкой распространенности и дешевизне материала. Однако алюминий в щелочных электролитах подвергается сильной коррозии с обильным газовыделением, что создает трудности в эксплуатации и конструировании батареи. Использование же нейтральных электролитов ведет к снижению напряжения и пассивации алюминия. Поэтому ведется интенсивный поиск легирующих добавок металлов, снижающих коррозию и газовыделение при растворении алюминия в щелочных электролитах, проводится работа с использованием металлов высокой степени чистоты, с введением добавок в электролит — солей неорганического и органического происхождения [19].

Для нейтральных электролитов используются добавки, активирующие процесс анодного растворения алюминия. Ведущим предприятием по разработке воздушно-алюминиевых батарей (ВАБ) в США является Lawrence Livermore Nationale Laboratory ("LLNL"), программами которой предусматривалось произвести испытание тяговой батареи, пригодной для использования в электромобиле. Разработанная ВАБ обеспечивает циркуляцию щелочного электролита, систему подачи и очистки воздуха от углекислого газа, извлечение из отработанного воздуха водорода, образующегося в результате коррозии алюминиевого анода и его преобразования в воду. Осуществляется очистка электролита от конечного продукта электрохимической реакции — алюминатов. Проведенные исследования показали, что реализуемый воздушно-алюминиевый источник энергоемкостью 70 кВт.час, обладающий пиковой мощностью 37 кВт, будет иметь массу 230 кг, т.е. его удельная энергия составляет 250 Вт.час/кг.

В работе [19] рассматривается возможность применения алюминиевых сплавов на базе высокочистого (99,999%) алюминия. С введением таких легирующих

добавок как Zn, Sn, Bi можно существенно повысить электрохимические параметры алюминиевого анода.

В работе [20] представлена разработка лабораторного образца ВАБ с безнасосной циркулирующей электролита, в которой используется в качестве анода алюминий с чистотой 99,999%. Емкость ВАБ 20 А.час, напряжение 12 В. Циркуляция электролита осуществляется за счет движущей силы, возникающей при всплывании пузырьков выделяющегося водорода. В связи с неограниченным сроком хранения, ВАБ может быть использована в качестве аварийного источника питания, а также как резервный источник питания для электромобиля.

Фирмой “Lochud” с 1980 г. осуществляется программа проектирования и испытания полномасштабной (площадь электрода 1000 см<sup>2</sup>) ВАБ. Проведены испытания шестиэлементной батареи (ВАБ-6), состоящей из трех двойных элементов. ВАБ, установленная на испытательный стенд, имела систему дистанционного управления параметрами (расход электролита и воздуха, температуры, перепада давления на катоде) и систему сбора данных о параметрах элементов (давление, температура, скорость газовыделения, концентрация кислорода и др.). Всего регистрировалось 33 параметра, которые обрабатывались компьютером. Пиковая мощность составила 5,28 кВт.м<sup>2</sup> при напряжении 0,95 В. Воздушные катоды содержали платину в количестве 1,2 мг/см<sup>2</sup>. Деградация характеристик электродов во время испытаний не наблюдалась.

Интенсивные работы по созданию ВАБ, как перспективного источника питания для электромобиля проводит фирма “ELTECH” (США). Особенностью разрабатываемых ВАБ является то, что гидроксид алюминия, образующийся в результате работы Al анода, не может быть восстановлен при заряде батареи электрохимическим способом. Перезарядка батареи может осуществляться механически, путем введения в электродную сборку нового алюминиевого анода плоской или клиновидной формы [20]. К настоящему времени разработан макетный образец такой батареи “В-300”, имеющий напряжение 100 В и массу 211 кг. По предварительным подсчетам пробная батарея способна обеспечить пробег электромобиля на расстояние 400-500 км без перезарядки. В лаборатории топливных элементов ОНУ им. И. И. Мечникова разработана и испытана ВАБ мощностью 1 квт. Батарея состояла из 24 элементов, ЭДС – 20 В. При напряжении 10 В ток нагрузки составлял 100 А. В качестве катода использовались электроды из активированного угля и никель-кобальтовой шпинели [21, 22].

Электрохимическая система магний-воздух весьма целесообразна с точки зрения удельных характеристик и стоимости ХИТ. Используют воздушно-магниевые батареи (ВМБ) в основном как резервные источники тока. К преимуществам ВМБ следует отнести недефицитность магния, возможность использования промышленных отходов листового магния. В Петербургском технологическом институте им. Ленсовета была разработана ВМБ и установлена на автомобиль “Москвич” [23,24]. Электромобиль имел запас хода 150 км. К недостаткам системы магний-воздух относятся: пассивация магниевых анодов при высоких плотностях тока, сильная коррозия магния при повышенных температурах. Вольт-амперная кривая магний-воздушных элементов линейна. ЭДС составляет 1,5 В.

Система кадмий-воздух малоперспективна как источник питания вследствие небольшой удельной энергии, малого срока службы и дефицитности материала анода.

Перспективной считают [25] систему литий-воздух, которая обладает высокими энергетическими характеристиками. Электролит образуется при введении

в элемент воды за счет растворения лития. В батарее для электромобиля предлагается использовать электроды монополярной конструкции, так как это облегчает замену анодов и контроль за функционированием воздушных катодов.

Перечисленные химические источники тока с водными растворами электролитов требуют высоких температур и особых условий эксплуатации. Они могут немедленно подключаться к нагрузке, не требуют устройств подогрева и инертной атмосферы. Благодаря достаточно высокой электрической проводимости растворов электролита омические потери таких ХИТ обычно малы.

Сравнивая характеристики различных типов ХИТ с водными растворами электролитов, можно утверждать, что разработка цинк-воздушных (кислородных) аккумуляторов является наиболее актуальной. Теоретически удельная энергия таких источников достаточно велика, а их стоимость ниже стоимости других аккумуляторов, например, серебряно-цинковых (табл.1). К основным проблемам, которые требуют своего решения, следует отнести восстановление цинка и разработку эффективного положительного электрода. При разработке положительного электрода наряду с решением проблемы увеличения электрохимической активности, необходимо значительно улучшить стабильность электродов. Так, в случае угольного электрода происходит его окисление в процессе заряда и потеря интенсивности. Более устойчивы серебряные и платиновые катализаторы, но они дороги.

Значительные результаты в разработке воздушных катодов на основе материалов, не содержащих драгоценные металлы, достигнуты в лаборатории топливных элементов Одесского национального университета имени И.И.Мечникова и во ВНИИТе, г.Москва. Разработки защищены авторскими свидетельствами и патентами.

Опытные образцы цинк-воздушных ХИТ были изготовлены на опытном заводе "ВНИИТ" г.Москвы.

Производство ХИТ в Украине практически отсутствует. Опытная партия герметичных щелочных марганцево-серебряно-цинковых источников тока пуповичной конструкции для питания приборов точного времени разработана и изготовлена в лаборатории топливных элементов Одесского национального университета имени И. И. Мечникова. Изготовлены источники тока различных типо-размеров диаметром 11,5 мм и высотой 5,6; 4; 3 мм. ЭДС элемента составляет 1,56 В, а разрядная электрическая емкость - 200 мА.час. Разработка защищена авторскими свидетельствами, а источники тока прошли производственные испытания на Минском заводе "Интеграл".

## Литература

1. Родионов А. И., Грудянов Н. И. Состояние работ по перспективным аккумуляторам для электромобилей. — М: Информэлектро, 1979. — С. 9, 17, 23.
2. Коровин Н. В. Новые химические источники тока. — М: Энергия, 1978. — С. 16, 75.
3. Дмитриенко В. Е., Баулов В. И., Зубов М. С. // Электрохимия. — 1979. — Т. 15. — С. 1758–1760.
4. Cooper J. F., Littauer E. L. Mechanically rechargeable metal-air for automotive propulsion // Proceedings of the 13-th intersociety Energy Conversion Engineering Conference. — San Diego, 1978. — Vol. 3. — P. 738–744.
5. Попова С. Г. Проблемы развития рынка электромобилей в капиталистических странах. — М: Информэлектро, 1980. — С. 7.
6. Левинсон В. С. Химические источники тока // Сб. "Итоги науки и техники". — М., 1975. — Т. 2. — С. 47–52.

7. АС СССР №458324. Способ получения катализатора воздушного электрода / М. В. Уминский, А. М. Трунов, А. И. Коцеруба. — Бюл. №4 (1975).
8. Уминский М. В., Коцеруба А. И., Магордей Ф. В. // Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология. — 1984. — Т. 27, вып. 8. — С. 908–910.
9. Патент № 3887400 США НОИМ /75 // Изобретения за рубежом. — 1978. — № 15.
10. Прямое преобразование тепловой и химической энергии в электрическую // Экспресс информация; ВИНТИ. — 1979. — № 48. — С. 52.
11. Мучник Ф. Г., Каричев З. Р., Шейшев Е. Л. Исследования и разработка цинк-воздушных генераторов // Тез. док. VI Всесоюз. конф. по электрохимии. — М., 1978. — С. 118.
12. Герасимов А. Г. Развитие химических источников тока // Химические источники тока. — 1976. — № 2(47). — С. 1–5.
13. Генераторы прямого преобразования тепловой и химической энергии в электрическую / Под ред. Г. Л. Резника. — М.: Химия, 1974. — Т. 1. — 47 с.
14. Прямое преобразование тепловой энергии в электрическую // Экспресс информация: ВИНТИ. — 1979. — № 4. — С. 12.
15. Коровин Н. В. Разработка новых электрохимических источников тока. — “Труды МЭИ. Электрохимия”, 1975. — Вып. 248. — С. 3–16.
16. Воздушно-металлические батареи // Электротехника. — 1989. — № 2. — С. 31.
17. Коровин Н. В., Касаткин Э. В. Электродокаталитизаторы электрохимических устройств // Электрохимия. — 1993. — Т. 29, № 4. — С. 448–460.
18. Шейндлин А. Е., Жук А. З, Клейменов Б. Б. // Изв. РАН: серия “Энергетика”. — 2006. — № 2. — С. 2–11.
19. Hori J, Takao J. Алюминиевые сплавы для первичных элементов // “Electrochem Acta”. — 1985. — Т. 30. — № 9. — С. 1121–1124.
20. Cels-pumping aluminium air battery for energy supple // Ruch. J. Progr. Batteies and Sol Cells. — 1984. — № 5. — С. 339.
21. Каталитическая активность катодов для алюминий-воздушных источников тока с нейтральным электролитом / М. В. Уминский, Ф. В. Магордей, С. В. Ленков, Т. И. Иванова, Н. М. Ткаченко // Укр. хим. журн. — 1997. — Т. 63, № 6. — С. 118–122.
22. Разработка и исследование алюминий-воздушных источников тока для электромобиля / Ф. В. Магордей, И. П. Колесникова, В. Ю. Баклан, М. В. Уминский, А. В. Колесников // Вісник ОНУ. Хімія. — 2003. — Т. 8, №4. — С. 148–163.
23. Кочнев Е. Д. Городской автомобиль — проблемы, перспективы. М.: Техника, 1979. — С. 24–29.
24. Магордей Ф. В., Короленко С. Д., Коноваленко Л. Д. Розробка та вивчення резервних джерел струму // Вісник ОНУ. Хімія. — 2002. — Т. 6, № 7. — С. 113–120.
25. Пат. 4528249 США, МКИ Н01 М 12/06. Воздушно-литиевый генератор и способ его работы / Galbraith Andrew D. Опул. 09.07.85.

**Ф. В. Магордей, М. В. Уминский, И. П. Колесникова, Н. М. Щадних**

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,  
Проблемна науково-дослідна лабораторія паливних елементів  
Вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

**ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ СИСТЕМИ МЕТАЛ-ПОВІТРЯ**

**Резюме**

Розробка хімічних джерел струму (ХДС) з високою питомою енергією проводиться постійно у всьому світі. Найменш розробленим різновидом ХДС є джерела метал-повітря з витрачаємим металевим анодом та окислювачем - киснем повітря. Найбільш дослідженими та розробленими ХДС такого типу є електрохімічні системи: цинк-повітря, алюміній-повітря, залізо-повітря та магній-повітря. Основною проблемою розробки та використання їх є створення стабільного та дешевого катода.

**Ключові слова:** джерела струму, метал-повітряні елементи, катода, електрохімічна ємність.

**F. V. Makordey, M. V. Uminskiy, I. P. Kolesnikova, N. M. Schadnuh**

I. I. Mechnikova National University of Odessa,

Research Laboratory of Full cells,

Str. Dvoryanskaya, 2, Odessa, 65026, Ukraine

#### **CHEMICAL SOURCES OF A CURRENT OF SYSTEM METAL-AIR**

##### **Summary**

The development of chemical sources of a current (CSC) with high specific energy is conducted constantly all over the world. One of version such CSC are sources with spent by metal anodes and oxidizer-oxygen of air. The most investigated and developed CSC of such type electrochemical systems the zinc - air, aluminium - air, iron - air and magnesium -air are/ A main problem of development and use them is creation of the stable and cheap cathode.

**Keywords:** sources of a current, metal-air elements, cathodes, electrochemical capacity.