

## Лекция 7

### 3. Материалы, используемые в нетрадиционной и возобновляемой энергетике

#### Материалы для аккумуляторов

Для повышения эффективности современной энергетики необходимо иметь надежные способы хранения части выработанной энергии. Это, в частности, актуально при использовании солнечных батарей, когда электроэнергия вырабатывается только днем, а должна использоваться в течение суток. Еще более актуальна проблема хранения электроэнергии для обеспечения эффективной работы современных электростанций и электрических сетей. Это легко видно из анализа изменения электрической нагрузки газотурбинной электростанции во времени, показанное на рис. 7.1. Характерной особенностью этой кривой является наличие пика потребления электроэнергии в середине дня и провала ночью. Нагрузка понижается также в нерабочие (выходные) дни.

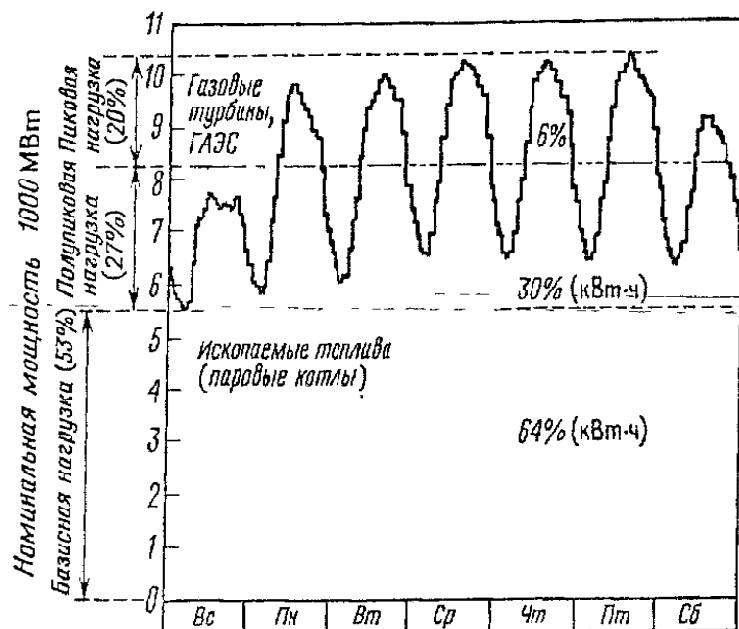


Рис. 7.1. Типичная кривая электрической нагрузки

Одна из проблем электроснабжения состоит в том, что современные электростанции, обеспечивающие базисную нагрузку, требуют высоких капитальных затрат и круглосуточной работы. Поэтому их перевод на полупиковую нагрузку по мере

износа оборудования оказывается менее выгодным, чем установка нового оборудования, предназначенного для работы в полупиковом и пиковом режимах. Это в основном газовые турбины, которые легко включать и выключать соответственно графику нагрузки. Однако если эта тенденция в энергетике сохранится на будущее, то просто не хватит нефти для электрообеспечения и для транспорта (автомобилей, самолетов и т.п.).

Поэтому для обеспечения пиковой нагрузки необходимо выравнивание энергетического баланса, предусматривая накопление вырабатываемой в период провалов потребления (ночью) избыточной энергии, ее хранение, с тем чтобы использовать ее во время дневных пиков. Существует несколько способов хранения энергии, которые можно использовать для этой цели. Возможное их применение в системе электроснабжения показано на рис. 7.2.

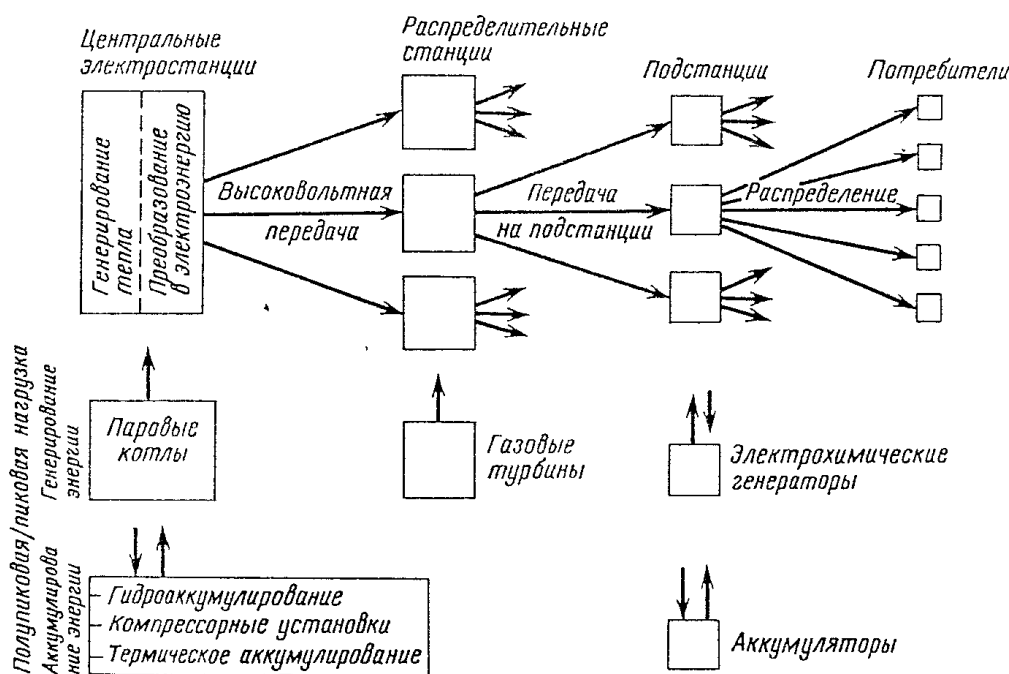


Рис. 7.2. Генерирование, аккумуляция и передача электроэнергии в системе электроснабжения

Аккумуляция энергии в виде перекачанной воды (гидроаккумуляция) требует больших резервуаров, против которых выступают природоохранные организации. Кроме того, такие системы необходимо строить на окраинах городов, что приводит к высоким затратам при транспортировке энергии. Возможно аккумуляция воды в подземных хранилищах. Обсуждается также вопрос об использовании сжатого воздуха компрессорных установок, а также термическое аккумуляция на базисных тепловых электростанциях.

На распределительных станциях можно устанавливать газовые турбины, а на подстанциях - электрохимические генераторы и аккумуляторы, у которых электроэнергия накапливается и хранится в виде химической энергии и легко может быть использована.

У аккумуляторов имеется ряд преимуществ: заранее известная стоимость; отсутствие необходимости в топливе, стоимость и качество которого являются переменными величинами; чистота и бесшумность работы, что позволяет устанавливать их вблизи от нагрузки, например в подвальных помещениях больших зданий.

По сравнению с газовыми турбинами аккумуляторы требуют меньше капиталовложений за счет экономии на передачу электроэнергии. Эти расходы сильно зависят от концентрации потребителей энергии; так, в мегаполисах они примерно в 3 раза выше, чем для сельской местности. Однако достаточно трудно оценить стоимость других составляющих системы, например преобразователей постоянного тока в переменный.

Широкое применение аккумуляторов возможно на автомобильном и железнодорожном транспорте, в меньшей мере для хранения электроэнергии, вырабатываемой солнечными батареями. Вероятно, в ближайшей перспективе такое применение наиболее реально, поскольку автономные системы требуют меньших мощностей и сравнительно небольших затрат и могут явиться переходным этапом в задаче кардинального выравнивания уровня, нагрузок. К аккумуляторам, применяемым для этих целей, предъявляются обычные требования, а именно: полный глубокий разряд и заряд; полный 24-часовой цикл; длительный срок службы (не менее 2000-3000 циклов, т.е. около 5-10 лет; возможность длительного пребывания без нагрузки; малые размеры и масса. Кроме того, аккумулятор должен быть работоспособным при повышенных температурах, так как он саморазогревается при разряде и заряде.

Из перечисленных требований следует, что система должна обладать: высокой удельной мощностью (массовой и объемной); высокой удельной энергией (массовой и объемной); высокой надежностью. Эти свойства определяются в основном выбором электрохимически активных и неактивных материалов. Следует отметить, что самые большие аккумуляторные батареи позволяют запастись всего несколько киловатт-часов энергии при относительно низкой ее плотности. Например, в объеме  $1000 \text{ см}^3$  свинцовой (кислотной) аккумуляторной батареи может быть накоплено 350 Дж энергии, тогда как в таком же объеме нефтехранилища содержится 3500 Дж. Поэтому для улучшения потребительских свойств аккумуляторов необходимо значительно увеличить плотность энергии в них, при этом даже увеличивая (или, по крайней мере, сохраняя) удельную мощность и уменьшая стоимость. Последнее вызывает особые требования к материалам, используемым в аккумуляторах.

Как видно из рис. 7.3, аккумулятор обычно состоит из трех основных частей - активных компонентов: анода, катода и электролита. Анод представляет собой

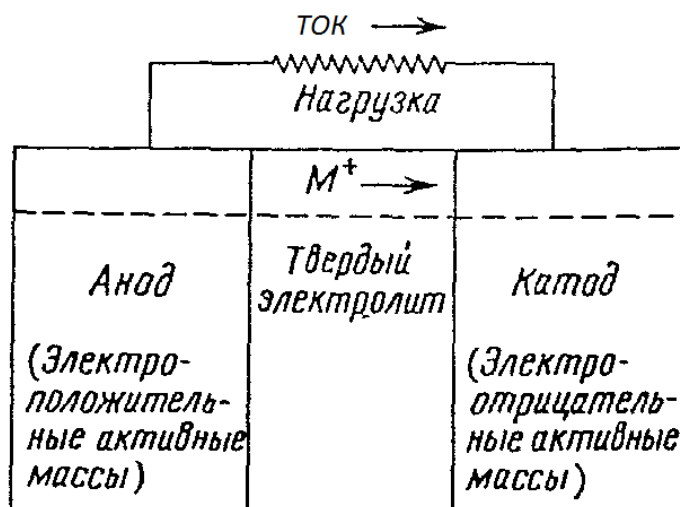


Рис. 7.3. Активные компоненты аккумулятора.

электроположительный электрод, обычно состоящий из металла. В качестве катода, являющегося электроотрицательным электродом, чаще используются галогены либо халькогены. Электролит должен содержать подвижные ионы (предпочтительно одного вида), которые должны перемещаться от одного электрода к другому. В то же время он должен обладать высоким электросопротивлением для потока электронов, чтобы свести к минимуму саморазряд.

Рассмотрим требования к компонентам аккумуляторов.

### Аноды

Для получения высокой плотности энергии требуется высокое напряжение, т.е. большое изменение свободной энергии химической реакции между активными компонентами анода и катода. Следовательно, в качестве таких компонентов для анода желательно использовать наиболее электроположительные элементы, например щелочные металлы, а для катода - наиболее электроотрицательные элементы, например галогены или соединения с окислительными свойствами типа  $\text{CrO}_3$ . Значения плотностей энергии для аккумуляторов с различными чистыми металлами в качестве анодов приведены в Табл. 7.1. Теоретическая плотность энергии определяется выражением  $\eta_{\text{эн}} = E \cdot 1000/W$  Вт·ч/кг, где  $W$  - эквивалентная масса анода и катода, а  $E$  - электродвижущая сила элемента, связанная со свободной энергией  $\Delta G$  уравнением

$$\Delta G = - \eta \cdot E \cdot F,$$

где  $\eta$  - число участвующих в реакции электронов на 1 моль реагента, а  $F$  - число Фарадея. При составлении Табл. 7.1 предполагалось, что масса катода составляет 50 г/экв., масса неактивных материалов (электролит, корпус и др.) равна 100 г/экв., а рабочее напряжение элемента соответствует образованию простого сульфида. Последнее допущение типично почти для всех катодных материалов и не сказывается на выводах, которые можно сделать из таблицы.

Для автомобильных аккумуляторов желательно иметь плотность энергии 200 Вт·ч/кг, хотя для городского автомобильного транспорта достаточна плотность энергии 100 Вт·ч/кг. Теоретически, наиболее подходящими анодными материалами являются

Таблица 7.1. Плотность энергии для некоторых аккумуляторов, работающих с образованием сульфидов металлов

Металл	Э.д.с., В	Плотность энергии, Вт·ч/кг	Температура плавления, °С
H	0,11	20	-
Li	2,48	439	179
Na	1,85	297	98
K	2,07	304	64
Rb	1,74	206	39
Mg	1,80	309	651
Ca	2,44	399	845
Ag	0,20	22	960
Zn	0,99	151	420
Al	1,35	236	660

щелочные металлы (Li, Na и K), а также магний, кальций и алюминий. С точки зрения стоимости предпочтителен натрий. Магний, кальций и алюминий поливалентны и могут переносить большой заряд. Однако они имеют высокую температуру плавления и, вследствие большого заряда, медленно диффундируют в кристаллической решетке катодного материала и в электролите. Кроме того, они образуют очень стабильные окисные пленки, которые могут вызвать большие трудности в работе аккумулятора.

Таким образом наиболее предпочтительными анодными материалами являются литий и натрий, а затем калий, который имеет более низкую температуру плавления, но проигрывает по массе и стоимости.

Отметим, что основной проблемой для твердых анодов является электрохимическое осаждение на них металлических ионов при перезаряде.

### Электролиты

Применяемые в аккумуляторах электролиты должны обладать целым рядом свойств, в том числе высокой ионной проводимостью (в идеальном случае по одному виду ионов)  $\sigma_i$ , низкой электронной проводимостью  $\sigma_e$  и низкой химической активностью (высокой инертностью). Эти свойства должны сохраняться в восстановительной среде натрия и в окислительной среде хлора.

Конкретная форма первых двух требований зависит от условий (мощности) работы источника тока. Если он используется, например, в маломощных источниках, где требуются длительная работа и малые токи, то необходимо исключать утечки электронного тока. В этом случае коэффициент электронного переноса  $t_e = \sigma_e / (\sigma_e + \sigma_i)$  должен быть менее  $10^{-6}$ , а электросопротивление электролита может быть довольно высоким. При использовании источника тока для выравнивания упомянутых выше пиков нагрузки суточного цикла величина  $t_e$  может составлять несколько процентов, если при этом обеспечиваются другие преимущества, например высокая ионная проводимость.

Рассмотрим случай мощных аккумуляторов. Пусть сопротивление электролита на единицу площади поверхности раздела электрод-электролит составляет  $R = 1 \text{ Ом/см}^2$ , напряжение элемента равно 2 В, а плотность тока  $I = 0,5 \text{ А/см}^2$ . Тогда омические потери в электролите будут составлять  $(I \cdot R) = 0,5 \text{ В}$ , что соответствует 25 %-ной емкости системы. Это приводит к 45 %-ным потерям на одном цикле заряд-разряд. Таким образом, в случае очень высоких плотностей тока предпочтительно применять электролит с сопротивлением не более  $0,25 \text{ Ом/см}^2$ . В этом случае при толщине слоя электролита в 1 мм удельное сопротивление составит  $\rho = 2,5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ . Следовательно, можно допустить некоторое увеличение  $t_e$ , если это позволяет увеличить  $\sigma_i$ .

С точки зрения плотности энергии, вообще говоря, предпочтительны электрохимические пары с высоким значением электродвижущей силы (ЭДС). Однако на практике эту величину необходимо выбирать с учетом напряжения разложения электролита. Для обеспечения перезарядки аккумулятора напряжение электрохимической пары должно быть примерно на 0,5 В ниже напряжения разложения электролита. Для

известных в настоящее время электролитов это ограничивает значение напряжения элемента величиной 3 В. На рис. 7.4 приведены значения свободной энергии образования (что эквивалентно напряжению разложения) галогенидов металлов IA и IIА групп периодической таблицы при 350 °С.

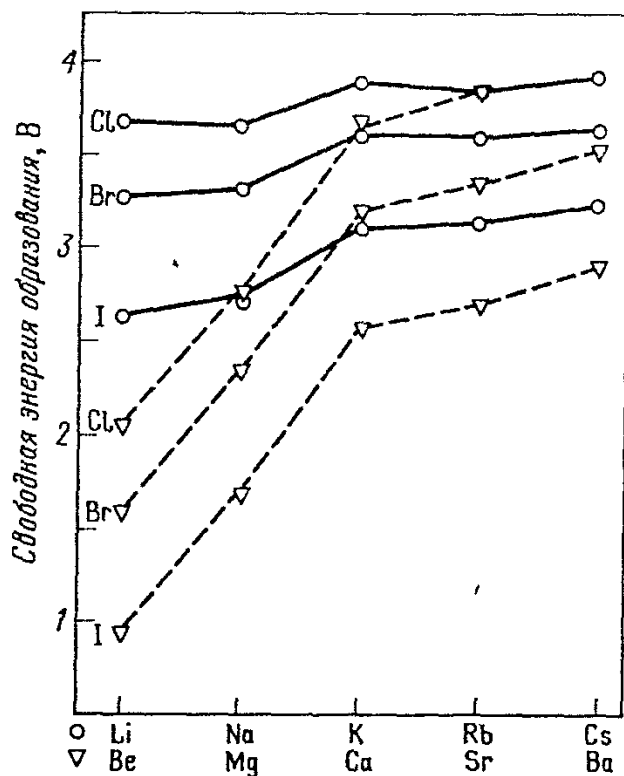


Рис. 7.4. Свободные энергии образования галогенидов элементов IA и IIА групп периодической системы Менделеева

Расплавы этих солей чаще всего рассматриваются в качестве электролитов, и из рисунка видно, что в этом случае ЭДС не должна превышать 3 В. Действительно, расплавы смесей этих солей в настоящее время используются в высокотемпературных элементах литий-сера с напряжением ниже 2,5 В. Даже для пары (Na -  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) напряжение разложения составляет около 3,7 В. Таким образом, если электролит не участвует в токообразующей реакции, то его разложение ограничивает максимум плотности энергии в обратимом элементе. Однако имеются некоторые исключения. К ним относятся кислоты в свинцовом аккумуляторе и некоторые органические растворители, которые работают за пределами своей термодинамической стабильности.

## Катоды

Катодные материалы для аккумуляторов с высокой плотностью энергии должны обладать высокой окислительной способностью, электронной проводимостью, малой эквивалентной массой, обратимостью электрохимической реакции, химической инертностью по отношению к электролиту (нерастворимостью в электролите), а также коррозионной стойкостью.

Эти требования довольно противоречивы, поскольку в современных высокотемпературных аккумуляторах катодным материалом является расплавленная сера, полисульфид или галогены. Такие вещества обладают высокой окислительной способностью, склонны к коррозионному воздействию, плохо проводят электричество (сера не проводит также и ионный ток) и имеют тенденцию к испарению. Дополнительной проблемой жидких катодов (сера и) с высокой окислительной способностью является необходимость их герметизации и повышенная рабочая температура. Поэтому часто жидкие катоды приходится заменять твердыми (например,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{NiS}$  и др.), несмотря на значительные потери в плотности энергии.

Поскольку катод должен выдерживать работу с суточным циклом в течение нескольких лет, в низкотемпературных аккумуляторах требуется высокая обратимость реакции и неизменность структуры катода, что невозможно при использовании жидких катодов (например, серы). Однако такие аккумуляторы требуют более высоких рабочих температур и электропроводящих матриц, что опять-таки может привести к потере плотности энергии, хотя и уменьшает поляризационные потери.

Отметим также, что при больших разрядных и зарядных токах аккумуляторная батарея склонна к саморазогреву вследствие омических потерь. Поэтому все ее элементы должны быть работоспособными при температурах выше температуры окружающей среды.

Выполняя функцию окисляющего компонента в элементе, катод одновременно является токосъемником, и поэтому он должен быть электронным проводником. Поскольку, как отмечено выше, большинство жидких катодов проявляют свойства изоляторов, в них приходится вводить электрохимически неактивную электропроводящую матрицу (например, графит). Обычно требуется, чтобы компоненты проводящей матрицы составляли 20-30 % от массы катода, что и приводит, как отмечено выше, к существенному снижению плотности энергии. Кроме того, для полного использования катода необходим хороший контакт между активным материалом и электропроводящим наполнителем.