

ЛИТИЕВЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

А. Л. ЛЬВОВ

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

LITHIUM ELECTROCHEMICAL
POWER SOURCES

A. L. L'VOV

The application potential of lithium electrochemical power sources is outlined, and substances used in their manufacturing are described. The peculiarities of the electrochemical behavior of lithium in non-aqueous electrolytes are shown, as well as today's problems in development of these power sources.

Отмечены перспективы использования литиевых химических источников тока и охарактеризованы вещества, используемые для их изготовления. Рассмотрены особенности электрохимического поведения лития в неводных электролитах и современные проблемы развития этих источников тока.

www.issep.rssi.ru

ВВЕДЕНИЕ

Важнейшее значение химических источников тока в жизни современного общества и основные области их применения автор подробно рассмотрел в статье [1]. Теоретически химический источник тока (ХИТ), гальванический элемент, можно построить на основе любой окислительно-восстановительной реакции, которая в этом случае будет называться токообразующей. Сама пара веществ окислитель–восстановитель называется электрохимической системой (подробнее об общих теоретических основах, принципах устройства и работы ХИТ можно ознакомиться в [1]). Однако на практике специфические требования к электродным материалам ограничивают круг используемых веществ. С одной стороны, ХИТ должен иметь высокое значение электродвижущей силы (ЭДС) и соответственно рабочего напряжения. Поэтому окислитель подбирают с более положительным значением электродного потенциала, а восстановитель – с более отрицательным. С другой стороны, ЭДС гальванического элемента не должна превышать напряжение разложения электролита. Немаловажное значение имеют удельные емкости окислителя и восстановителя, и общим правилом является подбор веществ с низким значением химического эквивалента. Удельная мощность источника тока существенно зависит от скорости электрохимических реакций на электродах, количественной характеристикой которых является ток обмена [1]. В итоге всего в мире исследовано более 500 электрохимических систем, перспективных для возможного применения в ХИТ, и только 40–50 из них доведены до стадии практической реализации. Наиболее известные ХИТ созданы на основе электрохимических систем Pb–PbO₂, Cd–NiOOH, Fe–NiOOH, Zn–MgO₂, Zn–HgO, Zn–Ag₂O. Это так называемые традиционные источники тока с водным электролитом, широко применяемые в различных областях техники вплоть до настоящего времени.

Вместе с тем если учесть перечисленные выше требования, то наилучшими материалами-восстановителями для изготовления отрицательного электрода (анода) в ХИТ следует признать щелочные металлы, а среди щелочных металлов – литий, обладающий самым

отрицательным электродным потенциалом ($-3,045$ В в водном растворе), самой высокой удельной энергией ($11,8$ Вт · ч/г) и высокой удельной емкостью ($3,86$ А × ч/г). Впервые интерес к разработке источников тока с использованием металлического лития проявился в 60-е годы, а появление на рынке первых ХИТ нового типа — литиевых гальванических элементов с апротонными неводными растворами электролита относится к началу 70-х годов.

За прошедшие десятилетия литиевые ХИТ из теоретически возможных стали повседневной реальностью. Все промышленно развитые страны наладили многомиллионный выпуск таких элементов, и они уверенно теснят на рынке традиционные ХИТ. Оригинальные, как правило, непревзойденные другими ХИТ свойства, такие, как широкий температурный интервал работоспособности (от -70 до $+70^{\circ}\text{C}$), превосходная сохранность заряда (10 лет и более), наивысшие среди известных ХИТ удельные массовые и объемные характеристики, дают литиевым источникам тока непреходящие преимущества по сравнению с традиционными ХИТ [2].

На рис. 1 сравниваются некоторые традиционные и литиевые ХИТ по важнейшему показателю — удельному энергозапасу на единицу массы или объема (Вт · ч/кг, Вт · ч/л). Если для наиболее энергоемких из известных ранее гальванических элементов системы Zn—HgO удельная энергия составляет не более 120 Вт · ч/кг, или 450 Вт · ч/л, то, например, для системы Li—SOCl₂ (тионилхлорид) аналогичный показатель превышает 600 Вт · ч/кг, или 1100 Вт · ч/л [3]. Не столь сильно возрастающие объемные показатели по сравнению с массовыми объясняются легкостью металлического лития: его плотность составляет всего $0,534$ г/см³, то есть литий почти в два раза легче воды.

ПРИЧИНЫ УСТОЙЧИВОСТИ ЛИТИЕВОГО ЭЛЕКТРОДА

Литий — высокоактивный щелочной металл. Это свойство особенно проявляется при попытке создать его чистую поверхность. Литий столь активно стремится вступать во взаимодействие, что даже следовые количества вещества извлекаются им из окружающей среды. Даже в условиях сверхвысокого вакуума литиевая поверхность, очищенная ионной бомбардировкой, за считанные секунды вылавливает молекулы остаточного газа и покрывается тончайшей пленкой продуктов взаимодействия. Литий энергично взаимодействует с водой и водными растворами электролитов, нацело реагирует с азотом с образованием нитрида лития Li₃N, а также с любыми влажными газами с образованием гидроксида лития. Более того, термодинамические расчеты показывают принципиальную возможность протекания

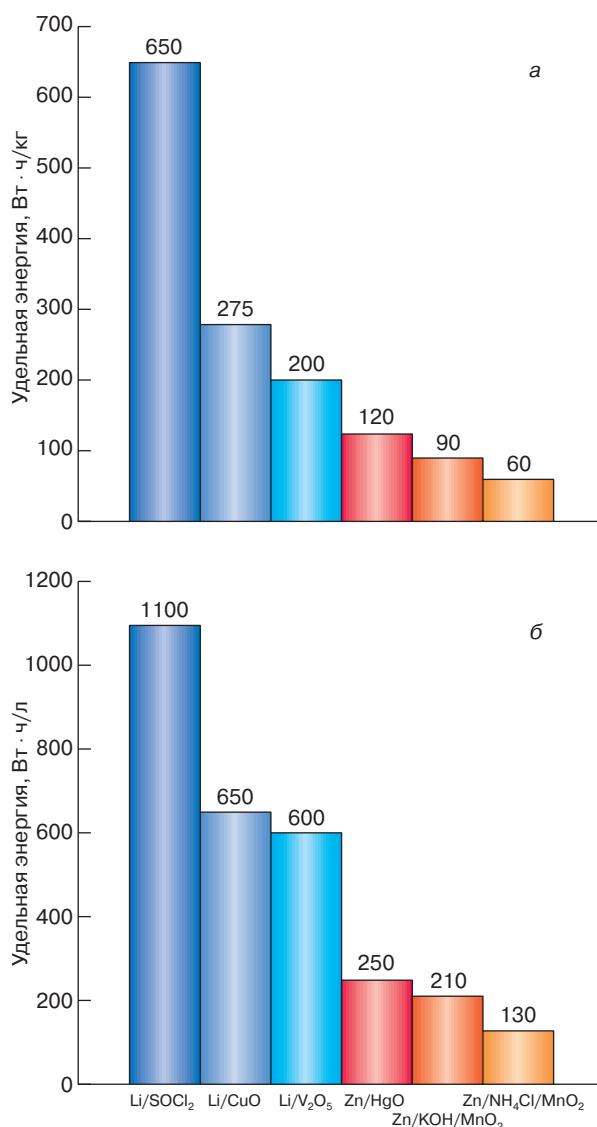


Рис. 1. Сравнение литиевых и традиционных ХИТ по удельной энергии: а — на единицу массы, б — на единицу объема источника

кания реакции восстановления литием всех мыслимых веществ, которые могли бы использоваться в качестве растворителя электролита вместо воды, даже предельных углеводов. В то же время сам факт промышленного выпуска литиевых элементов, способных храниться годами, указывает на то, что эту проблему удалось решить.

В настоящее время установлено, что устойчивость лития в контакте со многими газами (в том числе сухими O₂ и CO₂), органическими и неорганическими растворителями и растворами обеспечивается самопроизвольным

образованием на поверхности металла особой пассивной защитной пленки, представляющей собой слой нерастворимых продуктов взаимодействия лития с окружающей средой. Этот слой тонкий, толщиной 1–100 нм, сплошной, непористый и обладающий электроизолирующими свойствами (низкой электронной проводимостью), что тормозит окислительно-восстановительную реакцию взаимодействия с окружающей средой. В то же время образование изолирующего слоя не лишает литий электрохимической активности. Будучи приведен в контакт с электролитом, он способен функционировать как электрод и растворяться с весьма большой скоростью (с плотностью тока до 0,1 и даже 0,5–1,0 А/см²) без нарушения сплошности пассивного слоя. Это возможно лишь в том случае, если материал слоя обладает электропроводностью по ионам лития, другими словами, является литийпроводящим ионным проводником или твердым электролитом. На рис. 2 показано возможное строение границы литий – пассивная пленка – раствор электролита.

Защитная пленка благодаря электроизолирующим свойствам предотвращает коррозию литиевого электрода, вследствие чего проблема саморазряда литиевых элементов становится скорее теоретической, чем практической. Несмотря на сильную термодинамическую необратимость системы литий–электролит (особенно при использовании в качестве электролита жидких окислителей), коррозия литиевого электрода чрезвычайно мала. Известен ставший историческим опыт французского исследователя Ж. Габано, согласно которому после 16 лет хранения элементов электрохимической системы Li–CuO потеря емкости заряда составила менее 2%.

Для некоторых растворителей, применяемых в литиевых ХИТ, например для пропиленкарбоната, процесс их взаимодействия с литием и состав поверхностных слоев подробно изучены. Так, обрезанный в воздухе литий немедленно окисляется воздухом, образуя тон-

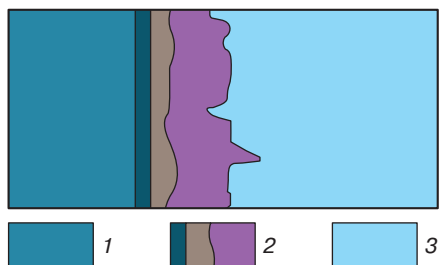
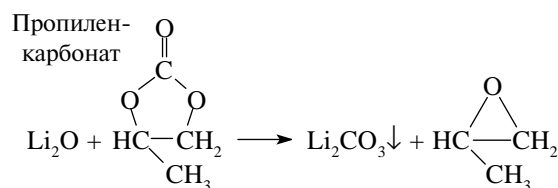
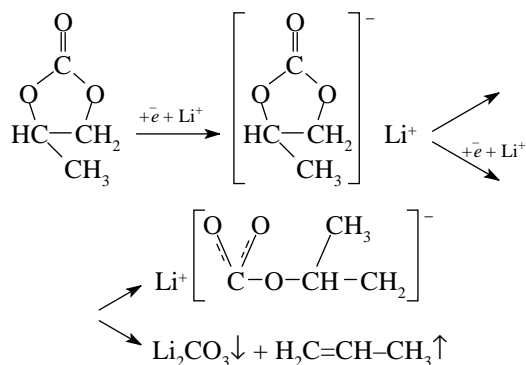


Рис. 2. Схема строения границы раздела литий – пассивная пленка – раствор электролита: 1 – литий, 2 – первичные и вторичные слои пассивной пленки, 3 – раствор электролита

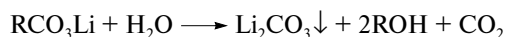
кий слой оксида лития Li₂O. После погружения в пропиленкарбонатный раствор происходит реакция



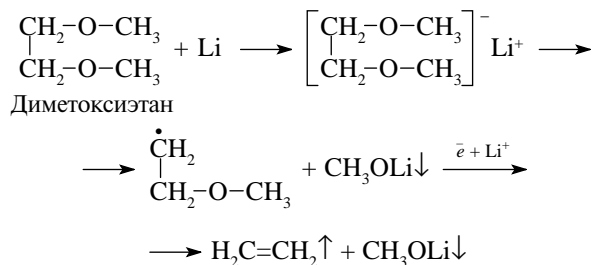
и оксид частично или полностью замещается на нерастворимый карбонат лития. Далее на первичной пленке карбоната лития идет восстановление пропиленкарбоната по схеме



причем основной процесс направлен в сторону образования алкилкарбонатов лития с общей формулой RCO₃Li, которые формируют следующий слой. Дальнейшая судьба алкилкарбонатов зависит от содержания воды в электролите, и при значениях концентрации воды выше 0,01% эти соединения быстро превращаются в карбонат:

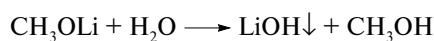


Похожим образом реагирует со свежесформированной поверхностью лития другой широко применяемый в литиевых ХИТ растворитель – диметоксиэтан. Для него основное направление реакции может быть описано схемой



В данном случае основным продуктом, составляющим поверхностный слой при концентрации воды ниже 0,005%, является метоксид лития CH₃OLi. При увеличении концентрации воды в электролите среди продуктов

обнаруживается гидроксид лития LiOH, образовавшийся за счет гидролиза метоксида лития CH₃OLi:



Перечень веществ, формирующих на литии поверхностный слой в различных растворителях и растворах электролитов, сводится к немногим химическим соединениям. Из неорганических веществ к ним относятся оксид Li₂O, гидроксид LiOH, карбонат Li₂CO₃, хлорид LiCl и фторид LiF, дитионит Li₂S₂O₄, а также карбид Li₂C и нитрид Li₃N. Среди органических соединений можно назвать метоксид и бутоксид лития с общей формулой ROLi. Однако не все упомянутые соединения подробно изучены.

ЭЛЕКТРОЛИТЫ ЛИТИЕВЫХ ХИТ

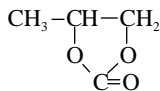
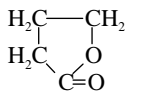
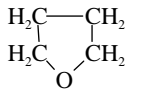
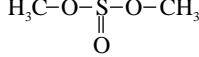
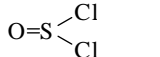
Литий нацело реагирует с водой, поэтому заложенные в нем энергетические возможности удалось реализовать только с использованием неводных растворителей (нужно указать, что существуют гальванические элементы с литиевым анодом и водным электролитом – чаще кратковременного действия, подробнее см. [2, 4]). Выше уже упоминались два таких растворителя: пропиленкарбонат и диметоксиэтан, более полный список растворителей, применяемых в литиевых ХИТ, представлен в табл. 1. Все эти растворители относятся к классу апротонных диполярных растворителей. Апротонность означает отсутствие лабильных атомов водорода, способных отщепляться при диссоциации молекул

растворителя. Диполярность означает наличие дипольного момента у молекулы растворителя, то есть эту молекулу можно представить в виде электрического диполя с отрицательным и положительным полюсами (молекула воды также диполярна).

Идеальный растворитель для литиевых ХИТ кроме совместимости с литием, химической и электрохимической устойчивости и соответствия практическим требованиям должен сочетать высокую диэлектрическую проницаемость и низкую вязкость. Первое свойство необходимо для того, чтобы растворенная в нем соль диссоциировала на ионы, второе – чтобы полученный в результате этого раствор электролита имел достаточно высокую электропроводность. Подобрать такой растворитель, как видно из табл. 1, обычно не удается, поэтому на практике нередко используют смешанные неводные растворители, в которых противоположное влияние вязкости и диэлектрической проницаемости на удельную электропроводность сведено к минимуму.

Особенностью органических и неорганических неводных растворителей является то, что простые соли лития, например галогениды, в них обычно нерастворимы, поэтому для изготовления электролита придется использовать сложные комплексные соли лития, которые растворяются лучше. К таким солям относятся перхлорат лития LiClO₄, тетраалюминат LiAlCl₄, тетрафторборат LiBF₄, гексафторфосфат LiPF₆, гексафторарсенат LiAsF₆ и некоторые другие соли. Требования к чистоте (отсутствию примесей, в первую очередь воды) солей и растворителя очень высокие.

Таблица 1. Физические константы некоторых растворителей, применяемых в ХИТ

Растворитель	Формула	ε	η, сП	ρ, г/см ³	t _{пл} , °С	t _{кип} , °С
Пропиленкарбонат		66,1	2,53	1,198	-49,2	241
γ-Бутиролактон		39,1	1,75	1,125	-43,5	204
Тетрагидрофуран		7,4	0,46	0,880	-65	64
Диметилсульфоксид		46,7	2,0	1,095	18,6	189
Тионилхлорид		9,1	0,60	1,629	-104,5	77
Диоксид серы	SO ₂	12,0	0,26	1,491	-72,7	-10

Примечание. ε – относительная диэлектрическая проницаемость; η – вязкость; ρ – плотность; t_{пл} – температура плавления; t_{кип} – температура кипения. Константы даны при температуре 25°С, для диоксида серы – при температуре -20°С.

КАТОДЫ ЛИТИЕВЫХ ХИТ

Высокий отрицательный потенциал литиевого электрода позволяет использовать в качестве положительного электрода (анода) литиевого гальванического элемента даже вещества-окислители с невысоким положительным потенциалом. Основные требования, предъявляемые к таким материалам, — химическая устойчивость и нерастворимость в электролите, низкий химический эквивалент, электропроводность. Благодаря большому выбору растворителей среди них всегда можно подобрать такой, который был бы инертен по отношению к данному катодному материалу. Поэтому на протяжении всего периода исследования и развития литиевых ХИТ предложено огромное количество как неорганических, так и органических веществ, пригодных для использования в качестве положительных электродов. Основываясь на химической природе данных веществ, можно выделить следующие основные группы: галогены и галогениды, оксиды, сульфиды, селениды и теллуриды металлов; халькогены и халькогениды; соединения внедрения; органические соединения. Примеры — иод I_2 , фторуглерод $(CF_x)_n$, диоксид марганца MnO_2 , сульфид железа FeS , сульфид меди CuS , оксид ванадия V_2O_5 , хромат серебра Ag_2CrO_4 и многие другие. Однако, несмотря на это обилие, именно положительный электрод ограничивает характеристики литиевого источника тока в целом. Это связано обычно с малым допустимым разрядным током, большим химическим эквивалентом, протеканием побочных реакций на катоде.

Особую группу составляют жидкие катоды. Образование поверхностной пленки на литии, защищающей его от дальнейшего взаимодействия, позволяет использовать в качестве растворителя некоторые жидкие окислители и, таким образом, объединить в одном веществе растворитель для электролита и активное вещество для катода. Избавление от балласта-электролита позволяет повысить удельные характеристики литиевого ХИТ, кроме того, отпадает проблема совместимости катода и электролита (правда, появляются новые проблемы). Электрохимическое восстановление окислителя в этом случае протекает на специальном инертном электроде-коллекторе, в качестве которого обычно используется углерод. Среди жидких окислителей-катодов литиевых ХИТ, имеющих промышленное значение, наиболее известны диоксид серы SO_2 и тионилхлорид $SOCl_2$.

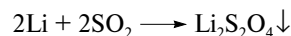
НЕКОТОРЫЕ СИСТЕМЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ЛИТИЕВЫХ ХИТ

Рассмотрим электрохимические системы с литиевым анодом, дошедшие до стадии практического воплоще-

ния и промышленного выпуска. Но сначала несколько общих замечаний.

Источники тока с литиевым анодом должны быть герметичными, так как поглощение влаги из окружающей атмосферы приводит к сильной коррозии лития. Обязательными условиями применения апротонных растворителей и комплексных солей лития в электролите литиевого ХИТ являются их тщательная очистка и обезвоживание. Очистка растворителей и солей от следов влаги и других активных примесей представляет собой довольно трудную задачу, так как допустимый уровень содержания этих примесей — тысячные доли процента. В этой связи следует сказать, что появление литиевых источников тока оказало революционизирующее воздействие на технологию изготовления всех ХИТ, заставив искать пути полной автоматизации производственных процессов в условиях жесткого контроля параметров сырья и атмосферы.

Система $Li-SO_2$. Это электрохимическая система с катодом-электролитом. В источнике тока диоксид серы находится в жидком состоянии под давлением 0,3 МПа. Невысокое значение относительной диэлектрической проницаемости жидкого диоксида серы (см. табл. 1) не позволяет получить приемлемую электропроводность растворов, поэтому используют смешанный растворитель диоксид серы (SO_2) + ацетонитрил (CH_3CN) + пропиленкарбонат (см. табл. 1). Основная токообразующая реакция в данной электрохимической системе:

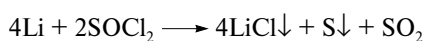


В качестве положительного электрода в системе $Li-SO_2$ используется пористый угольный электрод, выполняющий функции проводника электронов, на поверхности которого происходит процесс восстановления диоксида серы и отлагается продукт реакции — дитионит лития.

К достоинствам литий-диоксидных элементов относятся высокие значения удельных параметров (см. рис. 1), высокое и стабильное разрядное напряжение 2,8 В и широкий температурный диапазон применения — от -60 до $+70^\circ C$ (традиционные источники тока становятся малопригодными уже при температуре ниже $-20^\circ C$). Недостатки — повышенное внутреннее давление и связанная с этим опасность разрушения корпуса элемента.

Система $Li-SOCl_2$. Элементы системы литий — тионилхлорид обладают максимальными из всех разработанных ХИТ значениями удельной энергии (см. рис. 1), имеют высокое разрядное напряжение 3,5 В и широкий диапазон рабочих температур от -70 до $+70^\circ C$. Электрохимические реакции, протекающие при разряде элементов, сложны и до конца не изучены.

Общепринятой в настоящее время является токообразующая реакция



Катодное восстановление тионилхлорида происходит на поверхности инертного углеродного электрода-токосъемника. К недостаткам данной электрохимической системы следует отнести вредное воздействие тионилхлорида, связанное с его химической агрессивностью и токсичностью.

Система Li–MnO₂. Это широко применяемая на практике электрохимическая система обеспечивает разрядное напряжение 3 В и имеет достаточно высокую удельную энергию (200 Вт · ч/кг). В отличие от рассмотренных выше систем с жидкими окислителями литий-диоксидмарганцевые элементы содержат твердый катод. В качестве электролита обычно используют раствор LiClO₄ в смешанном растворителе пропиленкарбонат + диметоксизтан. Токообразующая реакция имеет вид



Приведенная запись означает, что в результате реакции образуется так называемое соединение внедрения. Катодный процесс протекает следующим образом: электроны, поступающие из внешней цепи, поглощаются электронной подсистемой кристаллической решетки диоксида марганца, а компенсирующие заряд электронов катионы лития внедряются в кристаллическую решетку из раствора. Рассматривая реакцию (1) как окислительно-восстановительную, можно говорить о понижении степени окисления части атомов металла, образующего исходную кристаллическую решетку ($\text{Mn}^{4+} \longrightarrow \text{Mn}^{3+}$). Большинство твердых катодных материалов восстанавливается в апротонных диполярных растворителях по аналогичному механизму. При этом в зависимости от соотношения параметров кристаллической решетки твердого тела и размеров катиона лития этот процесс может совершаться необратимо, с разрушением исходной решетки и образованием новых веществ, и обратимо, так что катион лития может быть выведен изменением направления электрического тока. В последнем случае процесс внедрения называют интеркаляцией, а образовавшиеся соединения внедрения – интеркалятами (от англ. intercalate – вставлять). Диоксид марганца – весьма сложное вещество, существующее во множестве модификаций, и в зависимости от разновидности MnO₂ и значения x реакция (1) может протекать как обратимо, так и необратимо.

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ – ЛИТИЕВЫЙ АККУМУЛЯТОР

С начала 90-х годов центр тяжести большинства исследовательских работ в области литиевых ХИТ переместился в сторону разработки элементов многофазового использования (аккумуляторов). В качестве отрицательного электрода литиевого аккумулятора предполагалось использовать литий, в качестве положительного – какой-либо оксид или халькогенид металла переменной валентности, способный к обратимому внедрению лития по типу реакции (1). За прошедшие годы подобрано много подходящих катодных материалов, однако удовлетворительно решить проблему циклирования (многократного растворения–осаждения) металлического лития так и не удалось. Защитная поверхностная пленка, обеспечивающая сохранность лития в электролите, в данном случае играет негативную роль, так как осаждающийся литий сразу покрывается пленкой и капсулируется. В результате осадок лития, образованный при заряде аккумулятора, оказывается состоящим из отдельных частиц, покрытых плохо проводящим слоем и поэтому электрически изолированных друг от друга и от токоотвода, а значит, неспособных к повторному анодному растворению.

Выход найден в использовании соединений внедрения для изготовления не только положительного, но и отрицательного электродов. Было обнаружено, что графит благодаря своей слоистой структуре (подробно о кристаллической структуре графита см. [5]) способен к обратимой электрохимической интеркаляции лития из неводных растворов, причем электродный потенциал литий-углеродных интеркалятов приближается к потенциалу чистого лития. Процесс заряда такого аккумулятора сводится к переносу ионов лития из интеркалята положительного электрода в интеркалят отрицательного электрода, а процесс разряда – к переносу катионов лития в обратном направлении. Поэтому эти источники тока получили название аккумуляторов типа кресла-качалки или литий-ионных аккумуляторов. Исследования и разработки в этой области ведутся во всех промышленно развитых странах, и в последние годы начался серийный крупномасштабный выпуск литий-ионных аккумуляторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

За последнее десятилетие литиевые элементы и батареи получили заметное распространение как источники электропитания широкого спектра малогабаритной аппаратуры (персональных компьютеров, фотоаппаратов, радиотелефонов, часов). Тем не менее объем производства литиевых элементов составляет пока сравнительно небольшую долю от общего объема выпускаемых

гальванических элементов всех типов. Основными причинами, ограничивающими их более широкое применение, являются высокая стоимость (связанная с необходимостью использования тщательно очищенных реагентов и высокими трудозатратами) и отсутствие гарантии полной безопасности при эксплуатации (не допускается пока использование литиевых элементов в детских игрушках). Не решены полностью научные и технологические проблемы в области многоразовых литиевых источников тока. Над этим в настоящее время работают многочисленные коллективы исследователей в разных странах мира, в том числе и в России.

ЛИТЕРАТУРА

1. Львов А.Л. Химические источники тока // Соросовский Образовательный Журнал. 1998. № 4. С. 45–49.
2. Кедринский И.А., Дмитренко В.Е., Грудянов И.И. Литиевые источники тока. М.: Энергоатомиздат, 1992. 240 с.
3. Багоцкий В.С., Скундин А.М. // Электрохимия. 1995. Т. 31, № 4. С. 342–349.
4. Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. М.: Энергоиздат, 1981. 360 с.
5. Золотухин И.В. Фуллерит – новая форма углерода // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 2. С. 51–56.

Рецензент статьи Б.Д. Сумм

* * *

Арлен Леонидович Львов, доктор химических наук, профессор кафедры физической химии Саратовского государственного университета, заслуженный деятель науки РФ. Область научных интересов – изучение электродных процессов в химических источниках тока. Автор более 170 статей.