

МИЛОШ СИМИЧИЋ

ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКИ ИЗВОРИ ЕНЕРГИЈЕ

САВРЕМЕНИ АКУМУЛАТОРИ

АКАДЕМСКА МИСАО

Београд, 2020.

Милош Симичић

ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКИ ИЗВОРИ ЕНЕРГИЈЕ –
САВРЕМЕНИ АКУМУЛАТОРИ

Рецензент

проф. др Бранимир Гргур

Издавач

АКАДЕМСКА МИСАО
Бул. краља Александра 73, Београд

Лектор

Смиља Богдановић

Технички уредник

Жељко Хрчек

Ликовно решење корица

Антонина Туцаковић

Тираж

100 примерака

Штампа

Академска мисао, Београд

ISBN: 978-86-7466-840-5

Напомена. Фотокопирање или умножавање на било који начин или поновно објављивање ове књиге – у целини или у деловима – није дозвољено без претходне изричите сагласности и писменог одобрења издавача.

Садржај

ПРЕДГОВОР	7
1 УВОД	11
1.1. Преглед истраживања и развоја ЕИЕ у Србији	14
2 ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКА ТЕРМОДИНАМИКА	23
2.1. Зависност равнотежног напона (електромоторне силе) електрохемијског елемента од активности учесника у реакцији	25
2.2. Зависност електромоторне силе (равнотежног напона) елемента од температуре.....	31
2.3. Термодинамичка ефикасност галванског елемента	34
2.4. Табеле термодинамичких података.....	35
3 ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКА КИНЕТИКА	39
3.1. Активациона пренапетост.....	41
3.2. Концентрациона пренапетост	48
3.3. Зависност струје од потенцијала у случају мешане активационе и дифузионе кинетике.....	53
4 МЕТОДЕ ИСПИТИВАЊА ПАРАМЕТАРА КИНЕТИКЕ ЕЛЕКТРОДНИХ РЕАКЦИЈА	55
4.1. Референтне електроде	57
4.1.1. Референтна електрода жива/жива(I) сулфат.....	57
4.1.2. Референтна електрода жива/жива(II) оксид.....	59
4.2. Циклична волтаметрија	61
4.3. Хроноамперометрија	65
4.4. Хронопотенциометрија	67
4.5. Импедансна спектроскопија	72
4.6. Поларографија	79

5	ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКИ ИЗВОРИ ЕНЕРГИЈЕ – ТЕРМИНОЛОГИЈА, ПОДЕЛА, КОМПОНЕНТЕ, ОСНОВНИ ПОЈМОВИ И ПАРАМЕТРИ	83
5.1.	Терминологија ЕИЕ базирана на препорукама IUPAC-a (International Union of Pure and Applied Chemistry).....	83
5.2.	Подела електрохемијских извора енергије	84
5.3.	Компоненте електрохемијских извора електричне енергије	89
5.4.	Основни појмови и параметри електрохемијских извора електричне енергије.....	92
6	ВАЖНИ ПАРАМЕТРИ У ПРОЈЕКТОВАЊУ ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКИХ ИЗВОРА ЕНЕРГИЈЕ	101
6.1.	Топлотни ефекти електрохемијских извора енергије	101
6.2.	Утицај порозности електрода на функционисање ЕИЕ	106
6.3.	Самопражњење	115
6.4.	Подешавање капацитета електрода (балансирање) у електрохемијским изворима електричне енергије	124
7	МАТЕРИЈАЛИ У САВРЕМЕНИМ СЕКУНДАРНИМ ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКИМ ИЗВОРИМА ЕНЕРГИЈЕ	127
7.1.	Електролити	127
7.1.1.	Проводљивост течних концентрованих раствора електролита и полимера	131
7.1.2.	Електролити у савременим секундарним изворима енергије	133
7.1.2.1	Електролити у $Pb H_2SO_4 PbO_2$ акумулаторима ..	133
7.1.2.2	Електролити у $Mn KOH NiOOH$ акумулаторима .	136
7.1.2.3	Електролити у литијум-јон акумулаторима	137
7.2.	Сепаратори	147
7.2.1.	Сепаратори за вентилом регулисане $Pb H_2SO_4 PbO_2$ акумулаторе	148
7.2.2.	Сепаратори за $Mn KOH NiOOH$ акумулаторе	151
7.2.3.	Сепаратори за литијум-јон акумулаторе	153
7.3.	Активни материјали неких секундарних електрохемијских извора електричне енергије	154
7.3.1.	Активни материјали у вентилом регулисаним $Pb H_2SO_4 PbO_2$ акумулаторима (VRLA)	154
7.3.2.	Активни материјали у $Mn KOH NiOOH$ акумулаторима .	159
7.3.3.	Активни материјали у литијум-јон акумулаторима	165
8	ПРЕГЛЕД КАРАКТЕРИСТИКА СЕКУНДАРНИХ ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКИХ ИЗВОРА ЕЛЕКТРИЧНЕ ЕНЕРГИЈЕ	179

9	ВЕНТИЛОМ РЕГУЛИСАНИ ОЛОВО ОЛОВО-ДИОКСИД АКУМУЛАТОРИ (VRLA)	187
10	МЕТАЛ-ХИДРИД НИКЛ (III) ОКСИХИДРОКСИД АКУМУЛАТОРИ	209
11	ЛИТИЈУМ-ЈОН АКУМУЛАТОРИ	233
	ЛИСТА СИМБОЛА	253
	ЛИТЕРАТУРА	259

ПРЕДГОВОР

На крају друге деценије двадесет првог века сведоци смо изузетно интензивног развоја и производње електрохемијских извора енергије. Они постају битан део у великом броју савремених уређаја најмодернијих технологија. Значај ове области крунисан је 2019. године доделом Нобелове награде за хемију Џону Гуденафу, Стенлију Вајтингаму и Акири Јошину за развој литијум-јон акумулатора, са образложењем да су својим радом поставили темељ бежичног друштва ослобођеног од фосилних горива. У исто време, у Србији, ова некада значајна област потпуно замире, производни капацитети су на издисају, а истраживања и развој готово да и не постоје. Један од основних разлога за настанак ове књиге јесте потреба да се на то стање укаже и да се оно, уколико је то могуће, промени. То није нимало једноставно, нити лако, али није немогуће, посебно ако се очувају технолошке вештине, кадар и интересовање за ову област. Увод ове књиге управо о томе говори, а значајно место у њему заузима и приказ истраживања и развоја електрохемијских извора енергије у Србији као омаж једном времену и изузетним научницима и стручњацима који су дали свој допринос у уздизању ове научне области и њеној примени. У неким сегментима, као што су то на пример резервни извори електричне енергије, постигнут је највиши технолошки ниво тог времена. Посебно место, као окосница истраживачких, развојних, али и производних активности, имао је Институт за хемијске изворе струје, као и остале научноистраживачке установе, пре свега, Технолошко-металуршки факултет и Војнотехнички институт из Београда. Са пуно поштовања овде помињем професора др Милана Војновића и др Петра Ракина који су, сваки на свој начин, и својим специфичним умећем, били утемељивачи ове области у Србији.

Други разлог за писање ове књиге јесте тај што о најзаступљенијим електрохемијским савременим изворима, као што су вентилом регулисани олово | олово-диоксид (VRLA), метал-хидрид | никл оксихидроксид и

литијум-јон акумулатори, готово да не постоји стручна књига на српском језику. Без обзира што се данас међу истраживачима подразумева коришћење стране литературе, постојање књиге која би на српском језику дала приказ најбитнијих елемената електрохемијских извора енергије може да представља подстрек младим истраживачима да ову област заволе и да јој се посвете.

Ова књига написана је тако да су електрохемијски извори представљени кроз групу секундарних извора, као најзаступљеније али и најсложеније групације електрохемијских извора енергије, са акцентом на оне научне дисциплине које чине њихов фундамент – физичку хемију и нарочито њен део – електрохемију и науку о материјалима, и у њој је намерно готово потпуно изостављена њихова класификација, конструкција и методе пуњења. Књига обрађује суштински битне области за функционисање електрохемијских извора енергије, електрохемијску термодинамику, електрохемијску кинетику, методе испитивања параметара кинетике електроодних реакција, терминологију, основне појмове и важне параметре у пројектовању електрохемијских извора енергије као што су топлотни ефекти, утицај порозности електрода на њихово функционисање, самопражњење и подешавање капацитета електрода.

У књизи је дат преглед карактеристика секундарних електрохемијских извора електричне енергије, са нагласком на најзаступљеније савремене изворе као што су вентилом регулисани олово|олово-диоксид (VRLA), метал-хидрид|никл оксихидроксид и литијум-јон акумулатори кроз детаљан приказ електролита, сепаратора и активних материјала у њима.

И поред тога што књига не обрађује појединачно традиционалне акумулаторе, као што су класични Pb|PbO₂ (олово|олово-диоксид), Cd|NiOOH (кадмијум|никл оксихидроксид), Zn|AgO (цинк|сребро-оксид) акумулатори, (јер о њима постоји литература на српском језику), као што не обрађује ни проточне редокс системе са јон-селективном мембраном и високотемпературне акумулаторе са анодом од растопљеног натријума чија примена није широко распрострањена, приступ овој материји у књизи даје довољно елемената да се и ови системи лакше разумеју.

Управо поменути приступ и теоријске основе у тумачењу кључних фактора функционисања савремених електрохемијских извора биће неспорно корисни и за разумевање праваца њиховог усавршавања кроз примену нових активних материјала, електролита, као и нових конструкционих решења, али ће помоћи и у разумевању могућих

извора будућности као што су то литијум|ваздух, цинк|ваздух, литијум|сумпор, натријум-јон и осталих система који се у овом тренутку још увек налазе далеко од комерцијалне примене.

Др Милош Симичић

Београд, март 2020.

1

УВОД

Енергија је присутна свуда око нас у најразличитијим формама, а у филозофском смислу може се рећи да постоји еквиваленција енергије и живота. Данас је енергија најзаступљенија, уз економију и животну средину, у расправама о стратешким правцима развоја сваког друштва. Ова три стуба друштва у тако су осетљивој вези да сваки напредак мора да почива на оптималном садејству сва три сегмента, што се остварује промовисањем енергетске ефикасности, успостављањем слободног инвестирања, избегавањем трговинских рестриктивних мера, подстицањем истраживања, развоја и примене енергетски ефикасних технологија, форсирањем међународне сарадње у развоју иновативних технологија, подстицањем међусобног признавања енергетских ознака и стандарда, и коначно, наметањем ригорозних и поузданих мера у области заштите животне средине.

Према првом принципу термодинамике, енергија у затвореном систему не може нити настати нити нестати, али може да прелази из једног вида у други, тј. количина енергије увек је константна, што је познато као принцип одржања енергије.

Прелажење хемијске енергије у топлотну и друге облике енергије срећемо, на пример, при сагоревању фосилних горива у виду топлоте која се претвара у кинетичку енергију водене паре за покретање турбина и производњу електричне енергије у термоелектранама, или се та ослобођена топлотна енергија користи за загревање неког флуида који посредно загрева други систем. Кинетичку енергију препознајемо у ветру и морским таласима, док енергију магнетног поља и електричну енергију срећемо у свакодневном животу у многобројним формама. Различити извори енергије поседују различиту енергетску вредност. Иако

смо енергијом окружени, не можемо је увек једноставно користити. Она нам је углавном потребна у неком посебном облику и количини баш на одређеном месту и у одређеном времену, из чега следи потреба да енергија буде ускладиштена у некој преносивој форми, спремна за коришћење. Електрична енергија може бити ускладиштена у форми електричног или магнетног поља, механичка енергија у уређајима какав је замајац, а топлотна енергија у изолованим чврстим телима или флуидима, али њихове ускладиштене количине релативно су мале, а начини њихове конверзије компликовани. Много већа количина енергије може се сачувати у облику хемијске енергије која се у тренутку потребе може конвертовати у електричну, механичку, топлотну или светлосну енергију. Најчешће се ова енергија претвара у топлотну и механичку, посредством термоелектрана и мотора са унутрашњим сагоревањем, али савремени начин живота уз коришћење нових технологија довео је до тога да се све већи значај придаје конверзији хемијске енергије у електричну путем електрохемијских конвертора, електрохемијских извора енергије (ЕИЕ). Највећа предност електрохемијских конвертора јесте то што они раде изотермално, нису ограничени такозваним Карноовим циклусом, чиме остварују много већи коефицијент корисног дејства конверзије. У електрохемијским конверторима, хемијска енергија, преко укупне хемијске реакције, коју чини скуп електрохемијских реакција на границама фаза између електрода и електролита, претвара се у електричну енергију у облику једносмерне струје ниског напона, или се обратно, електрична енергија претвара у хемијску (конверзија енергије).

У последње време запажен је огроман пораст активности у области истраживања и развоја електрохемијских извора енергије. За то постоји неколико разлога, а еколошки разлог свакако предњачи. То потврђују многобројне конвенције, чији је циљ смањење глобалног загревања, потписане на бази Протокола из Кјота, који уз Оквирну конвенцију Уједињених нација за климатске промене, представља основни међународни споразум са циљем смањивања емисије угљен-диоксида и осталих гасова који утичу на нарушавање озонског омотача. Несумњиво је да сагоревање фосилних горива ослобађа гасове чија акумулација води глобалном загревању, што се може видети и из податка да је у 2011. години атмосферска концентрација угљен-диоксида била 391 ppm, док је измерена концентрација угљен-диоксида у наслагама старог леда, чији се настанак везује за 1750. годину, тј. за преиндустијску еру, била 278 ppm. Свему овоме допринело је и индустријско загађење животне средине, али и појава атмосферског смога у урбаним срединама као последица огромног пораста броја аутомобила са унутрашњим сагоревањем.

Употреба мотора са унутрашњим сагоревањем строго је забрањена у затвореним просторима због отровних издувних гасова. Све је ово довело до убрзаног развоја електромобила који користе електрохемијске изворе енергије. Њихов развој, фокусиран на добијање поузданог извора са високим вредностима специфичне енергије и радног века, постаје императив. Такав електрохемијски извор омогућио би да електромобил, са гледишта перформанси, али и финансијски, буде конкурентан постојећим моторима са унутрашњим сагоревањем. Та конкурентност још није остварена, па је овај међупростор попуњен развојем хибридних аутомобила. Поред тога, у аутомобилској индустрији приметан је пораст потреба везаних за унутрашњи комфор у смислу уградње електромотора за отварање и затварање прозора, подешавање ретровизора и седишта, затим за коришћење озвучења веће снаге и малих електричних приручних апарата у кабини аутомобила, што захтева да стартерске акумулаторске батерије у скорије време пређу са садашњих 12 V на 36 V. Овај захтев не може да се оствари само простим серијским повезивањем постојећих стартерских ЕИЕ због њихових лимитираних специфичних карактеристика, већ се разматра замена, данас најчешће коришћених, оловних акумулаторских батерија са потпуно новим електрохемијским системима.

Важан разлог великог пораста интересовања за развој нових електрохемијских система лежи и у појачаној свести о ограничениости ресурса фосилних горива која је подстакла развој и коришћење алтернативних извора електричне енергије, као што су соларна енергија, енергија ветра и таласа. Само од 2009. до 2018. године, произведени капацитети из ветрогенератора повећани су са око 150 на 564 GW, док су капацитети коришћења соларне енергије са око 23 GW у 2009. повећани на 486 GW у 2018. години [1]. Позната је чињеница да примена алтернативних извора није усклађена са временом; њихова расположивост и коришћење зависе, како од доба дана тако и од годишњег доба. Управо због тога, развој ефикасних реверзибилних електрохемијских система за складиштење вишкова алтернативне енергије и њено нивелисање, постали су снажан замајац финансирања нових пројеката у овој области.

Приликом разматрања узрока пораста интересовања за развој ЕИЕ не треба изоставити ни вртоглави раст продаје малих електронских уређаја као што су компјутери, таблети, мобилни телефони, камере, бежични електрични алати и уређаји код којих густина енергије ЕИЕ, њихова специфична снага и животни век, имају пресудни значај за потрошача.

И на крају, треба поменути и примену ЕИЕ за резервно напајање у случајевима престанка примарног напајања електричних потрошача као

што су велики компјутерски системи, мреже, телефонске централе, светлосно напајање, електромотори за напајање лифтова итд.

Значај истраживања и развоја ЕИЕ довео је до једне апсурдне ситуације да Немачка, са некада традиционално наглашеном социјално-тржишном економијом, у својој „Националној индустријској стратегији до 2030“, прихвати, у фебруару 2019. године, да је државни интервенционизам оправдан у иновативним индустријама ако је то у интересу конкурентности националне економије и позива политичаре да константно побољшавају оквирне услове за конкурентност индустријске производње у важним секторима, између осталог, кроз истраживања и технолошке иновације. На бази ове стратегије настала је немачко-француска иницијатива за стварање конзорцијума који би се бавио развојем и производњом ЕИЕ за напајање електромобила са буџетом од 1.700.000.000 евра, с циљем сустизања азијских конкурената.

1.1. ПРЕГЛЕД ИСТРАЖИВАЊА И РАЗВОЈА ЕИЕ У СРБИЈИ

Где је Србија у погледу истраживања и развоја ЕИЕ? Највећи допринос у истраживачко-развојним пројектима у Србији у последњих педесет година дали су Институт за хемијске изворе струје (ИХИС), Технолошко-металуршки факултет (ТМФ), Војнотехнички институт (ВТИ), Институт за хемију, технологију и металургију (ИХТМ), Факултет за физичку хемију и Технички институт Српске академије наука и уметности (САНУ), сви из Београда, а од производних организација „Крушик акумулатори“ Ваљево, ПМХК „Трепча“ и Индустрија батерија Ђилане (ИБГ).

У области развоја примарних ћелија са алкалним електролитом у Институту за хемијске изворе струје развијана су два електрохемијска система: $Zn|KOH|HgO$ и $Zn|KOH|MnO_2$. Развијена је лепеза дугметастих ћелија система $Zn|KOH|HgO$, од којих је најзначајнија ћелија од 10 Ah, која служи за израду високонапонске батерије посебне намене. Током развоја успешно су решени проблеми везани за биланс масе, спречавање кратких спојева и дехерметизацију ћелије. Електрохемијски систем $Zn|KOH|MnO_2$, од 100 Ah, развијен је у две варијанте. Прва варијанта се састојала од слога негативних електрода од амалгамисаног цинковог лима и слога позитивних електрода од електролитичког MnO_2 са додатком графита као електропроводне компоненте у ламелама од перфорираног пониклованог челичног лима. Кратак век складиштења ових ћелија, само 18 месеци, утицао је на развој ћелија активирајућег типа у

коју се електролит налива непосредно пре употребе. У овој ћелији активирајућег типа, негативна електрода слична је као у првој варијанти, док је састав позитивне електроде врло различит. Позитивна електрода у овим ћелијама рађена је техником ваљања смеше електролитичког MnO_2 , графита и тефлона на поникловану челичну мрежицу [2].

Због изразито високе вредности специфичне енергије и густине енергије, једноставних технолошко-конструкционих решења, високе поузданости, малог сомопражњења (век складиштења дужи од 10 година), током 1980-их, литијумски примарни системи постају предмет истраживања научноистраживачких институција у Србији [3]. На Технолошко-металуршком факултету и Војнотехничком институту у Београду истраживани су литијумски примарни елементи са различитим чврстим катодама, CuO , CuS , FeS и мешовитим сулфидима и оксидима бакра и гвожђа, чији је називни напон 1.5 V [4], затим системи са називним напоном од 3 V са катодом од полифлуороугљеника који је синтетизован од различитих угљеничних материјала [5], као и системи са активним катодним материјалом од MnO_2 , MoO_3 , Ag_2CrO_4 [6] и V_2O_5 [7]. Неки од ових система у апротонским растворима електролита развијени су до нивоа прототипова, а почетком деведесетих израђена је и технолошка и конструкциона документација, алати, као и пробне серије више типова ових елемената дугметастог облика мањих капацитета за напајање електронских уређаја.

У нашој земљи, осамдесетих година прошлог века у склопу фабрике ИБГ-Њилане, израђен је погон за производњу примарних елемената $Li|SOCl_2$ на бази лиценце фирме Battery Engineering Inc, САД, чији је производни програм обухватао десетак типова примарних елемената.

У Институту за хемијске изворе струје развијени су ЕИЕ са принудним активирањем, електрохемијски извори са воденим електролитом који се под дејством аксијалног убрзања и центрифугалне силе активирају гравитационом силом и термалне батерије [2]. Суштина деловања ових активирајућих ЕИЕ јесте у томе да до непосредне употребе не одају енергију јер електрохемијски систем или није формиран или му је унутрашњи отпор велики (близак и већи од 10 M Ω). Такви системи могу да стоје на месту употребе десет и више година без икаквог одржавања а да истовремено онемогућују рад вишег склопа без намерног довођења у радно стање. Овакви системи користе се у средствима ратне технике (СРТ), средствима за спасавање и аутоматско јављање. Посебно треба напоменути да се код средстава ратне технике углавном захтева врло брзо активирање (< 0.5 s), али никада дуже од 3 минута. У ИХИС-у је