

ВОЗДУШНО-АЛЮМИНИЕВЫЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Коровин Н.В., доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки и техники РФ, профессор МЭИ(ТУ),

Клейменов Б.В., научный сотрудник МЭИ(ТУ)

(Работа выполнена в рамках программы "Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники")

Введение

Химические источники тока со стабильными и высокими удельными характеристиками - одно из важнейших условий развития средств связи.

В настоящее время потребность пользователей электроэнергии для средств связи покрывается, в основном, за счет применения дорогостоящих гальванических элементов или аккумуляторов.

Аккумуляторы являются относительно автономными источниками электропитания, поскольку нуждаются в периодическом заряде от сети. Зарядные устройства, применяемые для этой цели, имеют высокую стоимость и не всегда способны обеспечить благоприятный режим заряда. Так, аккумулятор Sonnenschein, изготовленный

по технологии dryfit и имеющий массу 0,7 кг, а емкость 5 А.ч, заряжается в течение 10 часов, причем при заряде необходимо соблюдать нормативные значения тока, напряжения и времени заряда. Заряд проводится сначала при постоянном токе, затем при постоянном напряжении. Для этого применяются дорогостоящие зарядные устройства с программным управлением.

Абсолютно автономными являются гальванические элементы, но они, как правило, имеют низкую мощность и ограниченную емкость. По исчерпанию заложенной в них энергии они утилизируются, загрязняя окружающую среду. Альтернативой сухим источникам являются воздушно-металлические механически перезаряжаемые источники, некоторые энергетические харак-

теристики которых приведены в таблице 1. Как видно из таблицы, воздушно-металлические источники, в сравнении с другими широко применяемыми системами, обладают наибольшими теоретическими и практически реализованными энергетическими параметрами.

Воздушно-металлические системы были реализованы значительно позже, а их разработка до сих пор ведется менее интенсивно, чем источников тока других электрохимических систем. Однако испытания опытных образцов, созданных отечественными и иностранными фирмами, показали их достаточную конкурентоспособность.

Показано, что сплавы алюминия и цинк могут работать в щелочных и солевых электролитах. Магний - лишь в солевых электролитах, причем его интенсивное растворение идет как при генерировании тока, так и в паузах.

В отличие от магния алюминий в солевых электролитах растворяется лишь при генерировании тока. Для цинкового электрода наиболее перспективны щелочные электролиты.

Воздушно-алюминиевые источники тока (ВАИТ)

На основе алюминиевых сплавов созданы механически перезаряжаемые источники тока с электролитом на основе поваренной соли. Эти источники абсолютно автономны и могут использоваться для электропитания не только средств связи, но и для заряда аккумуляторов, питания различной бытовой аппаратуры: радиоприемников, телевизоров, кофемолок, электродрелей, светильников, электрофенов, паяльников, маломощных холодильников, центробежных насосов и пр. Абсолютная автономность источника позволяет использовать его в полевых условиях, в регионах, не имеющих централизованного электроснабжения, в местах катастроф и стихийных бедствий.

Заряд ВАИТ производится в течение считанных минут, которые необходимы для заливки электролита и/или замены алюминиевых электродов. Для заряда нужна лишь поваренная соль, вода и запас алюминиевых анодов. В качестве одного из активных материалов используется кислород воздуха, который восстанавливается на катодах из углерода и фторопласта. Катоды достаточно дешевы, обеспечивают работу источника в течение дли-

т е р и с т и к и которых приведены в таблице 1. Как видно из таблицы, воздушно-металлические источники, в сравнении с другими широко применяемыми системами, обладают наибольшими теоретическими и практически реализованными энергетическими параметрами.

Воздушно-металлические системы были реализованы значительно позже, а их разработка до

Табл. 1. Параметры некоторых электрохимических систем

Электрохимическая система	Теоретические параметры		Практически реализуемые параметры	
	ЭДС, В	Удельная энергия Вт·ч/кг	Напряжение, В	Удельная энергия Вт·ч/кг
Воздушно-алюминиевая	2,7	7600	1,2-1,3	100-500
Воздушно-магниева	3,1	6837	1,4-1,5	100-300
Воздушно-цинковая	1,65	1352	1,0-1,2	60-200
Никель-металлгидридная	1,35	189	1,2	50-60
Никель-кадмиевая	1,45	260	1,2	40-50
Марганцево-цинковая	1,5	312	1,1-1,2	50-90
Марганцево-литиевая	3,0	840	2,5-2,8	100-300

тельного времени и, поэтому оказывают незначительное влияние на стоимость генерируемой энергии.

электролита и составляет 70 - 100 А.ч/л. Нижний предел определяется вязкостью электролита, при которой

возможен его свободный слив. Верхний предел соответствует снижению характеристик элемента на 10-15%, однако по его достижении для удаления электролитной массы необходимо применение механических устройств, которые могут повредить кислородный (воздушный) электрод.

Вязкость электролита возрастает по мере его насыщения взвесью гидроксида алюминия. (Гидроксид алюминия встречается в природе в виде глины или глинозема, является прекрасным продуктом для производства алюминия и может быть возвращен в производство).

Замена электролита осуществляется в считанные минуты. С новыми порциями электролита ВАИТ может работать до исчерпания ресурса анода, который при толщине 3 мм составляет 2,5 А.ч/см² геометрической поверхности. Если аноды растворились, их в течение нескольких минут заменяют новыми.

Саморазряд ВАИТ очень мал, даже при хранении с электролитом. Но в силу того, что ВАИТ в перерыве между разрядами может храниться без электролита - его саморазряд ничтожен. Ресурс работы ВАИТ ограничен сроком службы пластмассы, из которой он изготовлен ВАИТ без электролита может храниться до 15 лет.

В зависимости от требований потребителя ВАИТ может быть модифицирован с учетом того, что 1 элемент имеет напряжение 1 В при плотности тока 20 мА/см², а ток снимаемый с ВАИТ определяется площадью электродов.

Проведенные в МЭИ(ТУ) исследования процессов, протекающих на электродах и в электролите, позволили создать два типа воздушно-алюминиевых источников тока - заливаемые и погружаемые (табл. 2).

Заливаемые ВАИТ

Заливаемые ВАИТ состоят из 4-6 элементов. Элемент заливаемого ВАИТ (рис. 1) представляет собой прямоугольную емкость (1), в противоположных стенках которой установлен катод (2). Катод состоит из двух частей, электрически соединенных в один электродной шиной (3). Между катодами располагается анод (4), положение которого фиксируется направляющими (5). Конструкция элемента, запатентованного авторами /1/, позволяет уменьшить отрицательное влияние образующегося в качестве конечного продукта гидроксида алюминия, за счет организации внутренней циркуляции. С этой целью элемент в плоскости, перпендикулярной плоскости электродов, разделен перегородками на три секции. Перегородки выполняют также роль направляющих анод ползков (5). В средней секции располагаются электроды. Выделяющиеся при работе анода пузырьки газа поднимают вместе с потоком электролита взвесь гидроксида, который опускается на дно в двух других секциях элемента.

Подвод воздуха к катодам в ВАИТ (рис. 2) осуществляется через зазоры (1) между элементами (2). Крайние катоды защищены от внешних механических воздействий боковыми панелями (3). Непроливаемость конструкции обеспечивается применением быстро снимаемой крышки (4) с уплотнительной прокладкой (5) из пористой резины. Натяг резиновой прокладки достигается прижатием крышки к корпусу ВАИТ и фиксацией ее в этом состоянии с помощью пружинных фиксаторов (на рисунке не показаны). Сброс газа осуществляется через специально разработанные пористые гидрофобные клапаны (6). Элементы (1) в батарее соединены последовательно. Пластинчатые аноды (9), конструкция которых разработана в МЭИ [2], имеют гибкие токосъемы с элементом разъема на конце. Разъем,

Табл. 2. Параметры воздушно-алюминиевых источников тока

Тип батарей	Марка батарей	Число элементов	НРЦ В	Масса	Емкость	Масса	Емкость	Масса
				алект-ролита кг	по запасу алект-ролита А.ч	комплекта анодов кг	по запасу анодов А.ч	батареи, кг
Погружаемые	24ВАИТ250	24	38,85	14,00	58,33	1,90	238,81	12,70
	18ВАИТ250	18	29,16	10,50	58,33	1,44	238,81	9,53
	12ВАИТ250	12	19,44	7,00	58,33	0,96	238,81	6,35
	6ВАИТ250	6	9,72	3,50	58,33	0,48	238,81	3,17
Заливаемые	6ВАИТ125	6	9,72	0,80	10,00	0,24	119,40	0,90
	5ВАИТ125	5	8,10	0,50	10,00	0,20	119,40	0,75
	4ВАИТ125	4	6,48	0,40	10,00	0,16	119,40	0,60
	6ВАИТ50	6	9,72	0,60	10,00	0,10	50,75	0,60
	5ВАИТ50	5	8,10	0,50	10,00	0,09	50,75	0,50
	4ВАИТ50	4	6,48	0,40	10,00	0,07	50,75	0,40

Стоимость электроэнергии, получаемой в ВАИТ, определяется, в основном, лишь стоимостью периодически заменяемых анодов, в нее не включается стоимость окислителя, материалов и технологических процессов, обеспечивающих работоспособность традиционных гальванических элементов и, поэтому, она в 20 раз ниже стоимости энергии, получаемой от таких автономных источников как щелочные марганцево-цинковые элементы.

Длительность непрерывной работы определяется величиной потребляемого тока, объемом залитого в элемент

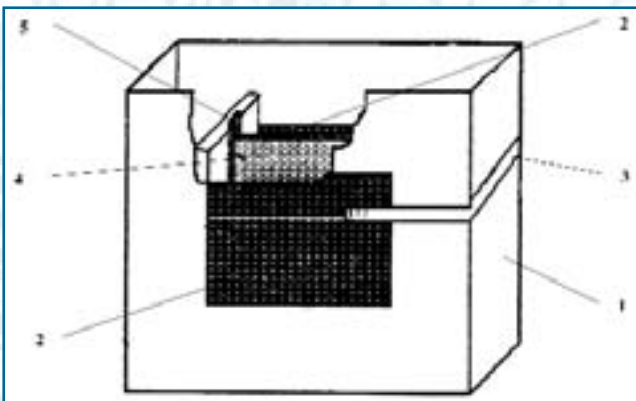


Рис. 1. Схема элемента: 1 - Корпус элемента, 4 - Анод, 2 - Катод, 5 - Направляющие ползки, 3 - Катодная шина

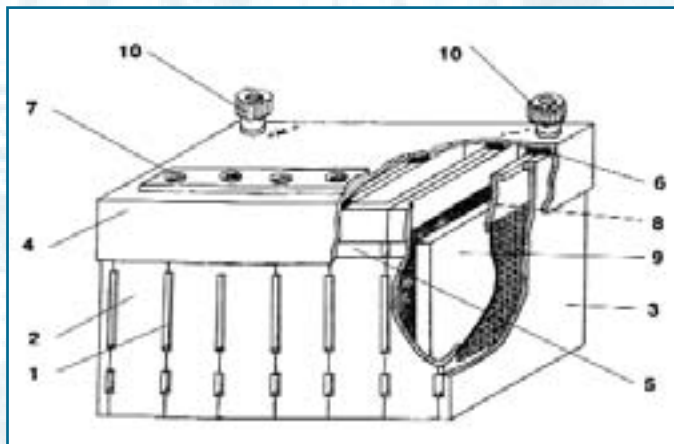


Рис. 2. Заливаемый ВАИТ: 1 - воздушный зазор, 2 - элемент, 3 - защитная панель, 4 - крышка, 5 - катодная шина, 6 - прокладка, 7 - клапан, 8 - катод, 9 - анод, 10 - борн

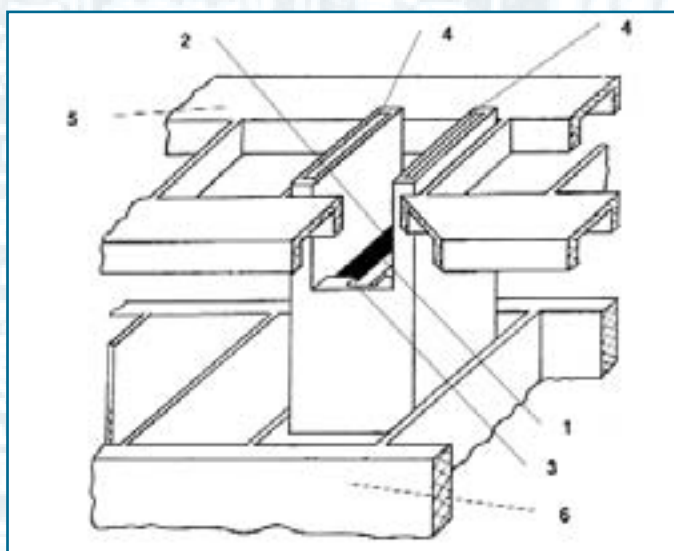


Рис. 3. Погружаемый воздушно-алюминиевый элемент в панели модуля: 1 - анод, 4 - катодная камера, 2 - катод, 5 - верхняя панель, 3 - полозок, 6 - электролитный бак

ответная часть которого соединена с блоком катодов, позволяет быстро отсоединять и присоединять анод при его замене. При подсоединении всех анодов элементы ВАИТ соединяются последовательно. Крайние электроды соединены с борнами (10) ВАИТ также посредством разъемов.

Погружаемый ВАИТ

Погружаемый ВАИТ (рис 3) представляет собой вывернутый на изнанку заливаемый ВАИТ. Катоды (2) развернуты активным слоем наружу. Емкость элемента, в которую заливался электролит, делится на две перегородкой и служит для раздельной подачи воздуха к каждому катоду. В зазоре, через который подавался к катодам воздух, установлен анод (1). ВАИТ же активируется не заливкой электроли-

та, а погружением в электролит.

Электролит предварительно заливается и хранится в перерыве между разрядами в баке (6), который разделен на 6 не связанных между собой секций. В качестве бака используется моноблок аккумулятора. Такая конструкция позволяет быстро разбирать батарею, удаляя модуль с электродами, и манипулировать при заливке и выгрузке электролита не с батареей, а с емкостью, масса которой с электролитом составляет 4,7 кг. Модуль объединяет 6 электрохимических элементов. Элементы крепятся на верхней панели (5) модуля. Масса модуля с комплектом анодов 2 кг. Последовательным соединением модулей набирались ВАИТ из 12, 18 и 24 элементов.

К недостаткам воздушно-алюминиевого источника можно отнести довольно высокое внутреннее сопротивление, низкую удельную мощность, нестабильность напряжения во

время разряда и провал напряжения при включении. Все указанные недостатки нивелируются при использовании комбинированного источника тока (КИТ), состоящего из ВАИТ и аккумулятора.

Комбинированные источники тока

Разрядная кривая "заливаемого" источника 6ВАИТ50 при заряде герметизированного свинцового аккумулятора 2СГ10 емкостью 10 А.ч. характеризуется, как и при питании других нагрузок, провалом напряжения в первые секунды при подключении нагрузки. В течение 10 -15 минут напряжение возрастает до рабочего, которое остается постоянным в течение всего разряда ВАИТ. Глубина провала определяется состоянием поверхности алюминиевого анода и его поляризацией.

Как известно, процесс заряда аккумулятора протекает только в том случае, когда напряжение на источнике, отдающем энергию, выше, чем на аккумуляторе. Провал же начального напряжения ВАИТ приводит к тому, что аккумулятор начинает разряжаться на ВАИТ и, следовательно, на электродах ВАИТ начинают протекать обратные процессы, которые могут привести к пассивации анодов.

Для предотвращения нежелательных процессов в цепь между ВАИТ и аккумулятором устанавливается диод. В этом случае разрядное напряжение ВАИТ при заряде аккумулятора определяется не только напряжением аккумулятора, но и падением напряжения на диоде:

$$U_{\text{ВАИТ}} = U_{\text{АКК}} + \Delta U_{\text{диод}} \quad (1)$$

Введение в цепь диода приводит к увеличению напряжения как на ВАИТ, так и на аккумуляторе. Влияние наличия диода в цепи иллюстрирует рис. 5, на котором представлено изменение разности напряжений ВАИТ и аккумулятора при заряде аккумулято-

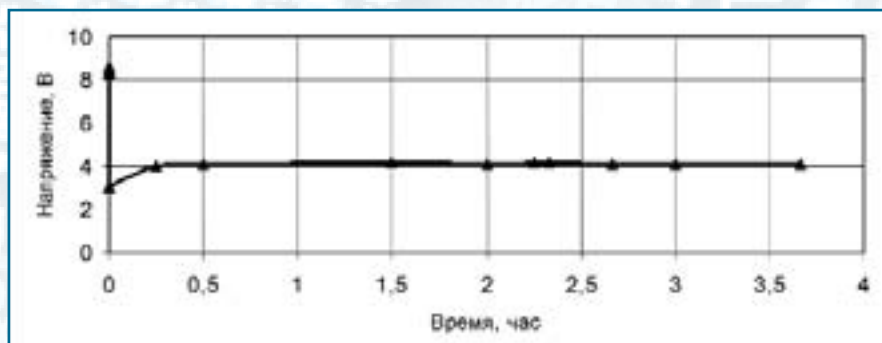


Рис. 4. Разрядная кривая 6ВАИТ50 при заряде 2СГ10

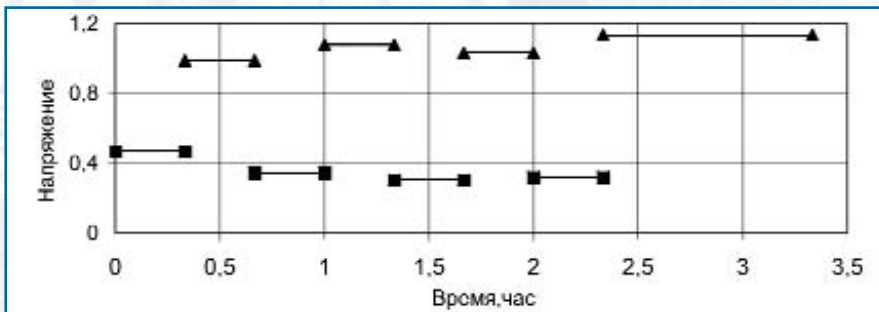


Рис. 5. Разность напряжений 6ВАИТ125 и 2СГ10 при заряде с диодом и без него

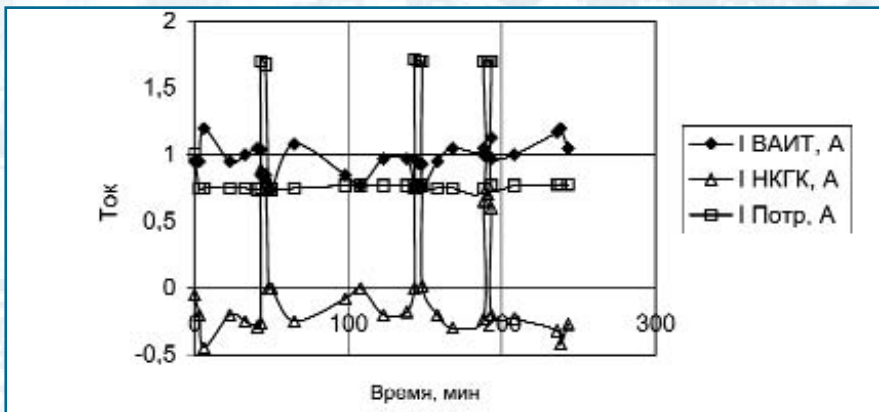


Рис. 6. Изменение токов разряда 6ВАИТ125 и ЗНКГК11 при электропитании потребителя

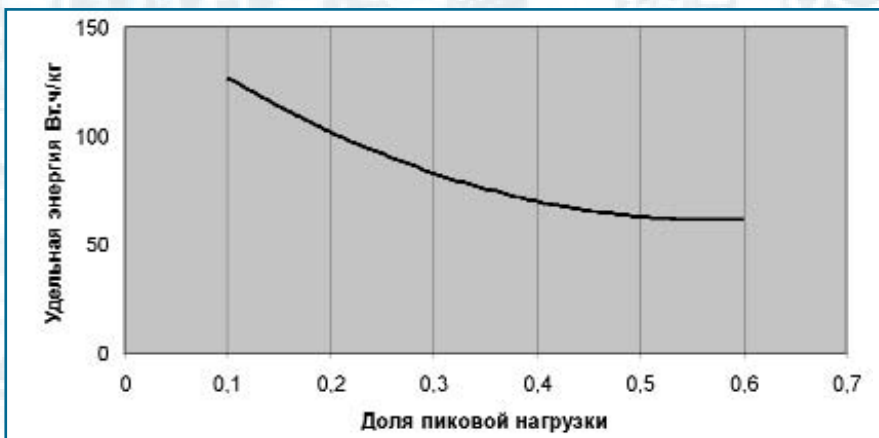


Рис. 7. Изменение удельной энергии КИТ (ВАИТ - свинцовый аккумулятор) с увеличением доли пиковой нагрузки

ра попеременно с диодом в цепи и без него. В процессе заряда аккумулятора в отсутствие диода разность напряжений имеет тенденцию к уменьшению, т.е. снижению эффективности работы ВАИТ, в то время как в присутствии диода разность, а, следовательно, и эффективность процесса имеет тенденцию к возрастанию.

Для средств связи характерно потребление энергии в режиме переменных, в том числе пиковых, нагрузок. Такой характер потребления был смоделирован нами при электропитании потребителя с базовой нагрузкой

0,75 А и пиковой 1,8 А от КИТ, состоящего из 6ВАИТ125 и ЗНКГК11. Характер изменения токов генерируемых (потребляемых) составляющими КИТ, представлен на рис. 6.

Из рисунка видно, что в базовом режиме ВАИТ обеспечивает генерацию тока, достаточную для питания базовой нагрузки и заряда аккумулятора. В случае пиковой нагрузки потребление обеспечивается током, генерируемым ВАИТ и аккумулятором.

Проведенный нами теоретический анализ показал, что удельная энергия КИТ является компромисс-

ной между удельной энергией ВАИТ и аккумулятора и возрастает с уменьшением доли пиковой энергии (рис. 7). Удельная мощность КИТ выше удельной мощности ВАИТ и возрастает с увеличением доли пиковой нагрузки.

Выводы

Созданы новые источники тока на основе электрохимической системы "воздух-алюминий" с раствором поваренной соли в качестве электролита, энергоемкостью около 250 А.ч и с удельной энергией свыше 300 Вт.ч/кг.

Заряд разработанных источников осуществляется в течение нескольких минут путем механической замены электролита и/или анодов. Саморазряд источников ничтожен и поэтому до активации они могут храниться в течение 15 лет. Разработаны варианты источников, отличающиеся способом активации.

Исследована работа воздушно-алюминиевых источников при заряде аккумулятора и в составе комбинированного источника. Показано, что удельная энергия и удельная мощность КИТ являются компромиссными величинами и зависят от доли пиковой нагрузки.

ВАИТ и КИТ на их основе абсолютно автономны и могут использоваться для электропитания не только средств связи, но и питания различной бытовой аппаратуры: электромашин, светильников, маломощных холодильников и пр. Абсолютная автономность источника позволяет использовать его в полевых условиях, в регионах, не имеющих централизованного электроснабжения, в местах катастроф и стихийных бедствий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Патент РФ № 2118014. Металло-воздушный элемент./ Дьячков Е.В., Клейменов Б.В., Коровин Н.В.,// МПК 6 Н 01 М 12/06. 2/38. прогр. 17.06.97 опубл. 20.08.98
2. Korovin N.V., Kleimenov B.V., Voligova I.A. & Voligov I.A.// Abstr. Second Symp. on New Mater. for Fuel Cell and Modern Battery Systems. July 6-10. 1997. Montreal. Canada. v 97-7.
3. Коровин Н.В., Клейменов Б.В. Вестник МЭИ (в печати).