

М.И. Баранов

## **АНТОЛОГИЯ ВЫДАЮЩИХСЯ ДОСТИЖЕНИЙ В НАУКЕ И ТЕХНИКЕ. ЧАСТЬ 22: ИЗОБРЕТЕНИЕ АККУМУЛЯТОРОВ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ**

*Наведено короткий нарис з всесвітньої історії винаходу людством основних видів акумуляторів, що накопичують і віддають споживачеві електричну енергію.*

*Приведен краткий очерк из всемирной истории изобретения человечеством основных видов аккумуляторов, накапливающих и отдающих потребителю электрическую энергию.*

### **ВВЕДЕНИЕ**

Считается, что одним из наиболее значимых (по своим последствиям для нынешней земной цивилизации) и оригинальных открытий на Земле за последние 400 лет было открытие *электричества* [1]. В тоже время для практического использования "*электричества*" (согласно [2] под этим понятием понимается "*совокупность явлений, обусловленных существованием, взаимодействием и движением электрических зарядов*") появилось в распоряжении людей, начиная лишь с середины XIX века [3]. Так, например, на мировой торгово-промышленной выставке в г. Париже (1900 год) одной из главных достопримечательностей был освещенный в ночное время с помощью электричества (обычных лампочек накаливания) мост через реку Сена [1]. История развития нашей цивилизации за последние столетия свидетельствует нам о том, что с первых же дней после открытия электричества человечество стало в сильной степени зависимым от этого великого научно-технического изобретения. В последующем практически ни одно крупное технологическое достижение в истории человечества не обходилось без электричества и его элементарных носителей – свободных электронов [4]. Экскурс в мировую историю науки и техники показывает, что для промышленного и бытового использования электричества вначале стали создаваться мощные электрогенераторы, вырабатывающие переменное электрическое напряжение и далее переменный электрический ток, передаваемый по воздушным (кабельным) линиям электропередачи к потребителям электричества. Затем (можно и сказать одновременно с электрогенераторами) появились электродвигатели, преобразующие электроэнергию в механическую энергию движущихся частей машин различного промышленного и бытового назначения. А как же быть потребителю электричества в тех случаях, когда у него нет возможности подсоединиться к действующей стационарной линии электропередачи? Ответ на данный вопрос в нашем случае (в случае отсутствия эффективных беспроводных линий электропередачи, подобных "тепловским" устройствам передачи на расстояние электрической энергии [5]) может быть лишь только один – в этом случае необходим собственный компактный источник электроэнергии. Весогабаритные характеристики такого компактного передвижного (переносимого) источника электроэнергии будут определяться техническими возможностями потребителя электричества (например, для крупногабаритной подводной лодки и пользователя малогабаритного персонального

компьютера они будут совершенно разными). Постараемся ниже проследить в области электричества в хронологическом порядке за процессом эволюции компактного передвижного (переносимого) источника электроэнергии, часто необходимого ее потребителю.

### **1. КРАТКАЯ ИСТОРИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ ПЕРВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ**

История изобретения первых электрических "*аккумуляторов*" (этот термин происходит от латинского слова "*accumulator*" – "*собиратель*" [2] и обозначает в нашем случае "*устройство, предназначенное для накопления электрической энергии с целью ее последующего использования*") своими "корнями" уходит в в конце XVIII и начало XIX веков. Именно тогда (в 1800 году) выдающимся итальянским физиком и естествоиспытателем Алессандро Вольтой (1745-1827 гг.) был изобретен первый химический источник тока, вырабатывающий электричество за счет химического взаимодействия двух разных металлов, помещенных в соляной раствор [5, 6]. Работая в то время в университете г. Павия, он заинтересовался "животным электричеством", открытым несколькими годами ранее его соотечественником, знаменитым итальянским физиологом Луиджи Гальвани (1737-1798 гг.), в честь которого электрохимические элементы питания позже по предложению А. Вольты были названы гальваническими [5]. На основании своих опытов А. Вольта опроверг предположение Л. Гальвани о том, что электричество вырабатывается в мышцах подопытной лягушки. Он неопровержимо доказал, что именно электрический ток, вырабатываемый при контакте двух различных металлов, разделенных "*электролитом*" (данный термин происходит от сочетания слов "*электро*", соответствующего слову "*электрический*", и "*lytos*" – "*разлагаемый*" и означает "*химическое вещество (жидкий проводник), в котором перенос электричества осуществляется движением ионов*" [2]), вызывает наблюдавшееся естествоиспытателями сокращение мышц в лягушачьих лапках [5, 6]. В том же 1800 году А. Вольта усовершенствовал созданный им химический источник тока и изобрел свой знаменитый "*Вольтов столб*" (рис. 1), ставший первым в мире источником постоянного тока. Представлял он собой вертикальную конструкцию из нескольких десятков пар последовательно сложенных друг на друга кружков, изготовленных из двух различных металлов (меди и цинка) и проложенных между собой кружками суконной ткани или кожи, предварительно смо-

© М.И. Баранов

ченными в соляном растворе [3, 6]. Этот химический источник постоянного тока открыл для ученых весьма широкие возможности при изучении основных физических свойств электрического тока, в том числе и его электролитического действия [6]. Последующие работы по изучению и применению "столба" А. Вольты привели к созданию электрического аккумулятора, способного без больших потерь накапливать и затем отдавать электрическую энергию. Поэтому "**Вольтов столб**" по справедливости должен считаться родоначальником не только гальванических элементов, но и, видимо, аккумуляторов. Считается, что именно с изобретения "**Вольтова столба**" начинается новая эпоха в нашей цивилизации – эпоха электричества [1, 3].

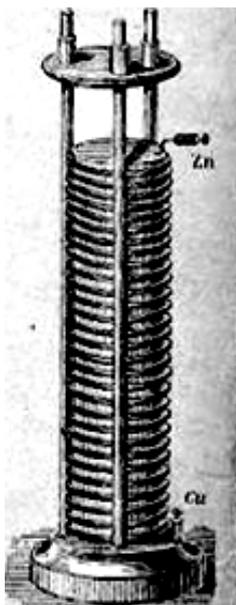


Рис. 1. Схематическое изображение "Вольтова столба" в научно-технической литературе XIX века, ставшего по праву родоначальником электрического аккумулятора [1, 6]

В 1836 году английский ученый-химик Джон Даниель (1790-1845 гг.) путем коаксиального размещения медных и цинковых полых электродов в серной кислоте создал гальванический элемент Даниеля на напряжение в единицы вольт (напомним, что в знак признания научных заслуг итальянского ученого А. Вольты авторитетными представителями международной общественности его именем была названа единица электрического напряжения – **Вольт**), последовательно-параллельное соединение которых позволило изготовить первые электрические батареи для проведения различных научных исследований [3, 6]. Эти батареи Дж. Даниеля производили более стабильный электрический ток, чем электрохимическое устройство А. Вольты, приведенное на рис. 1. Однако, все эти элементы (батареи) были составлены из первичных ячеек, содержащих в качестве **анода** (положительно заряженного электрода) и **катода** (отрицательно заряженного электрода) те или иные металлы, разделенные между собой тем или иным электролитом. Например, А. Вольта в своем "**Вольтовом столбе**" в качестве отрицательного электрода использовал цинк, свинец, олово или железо, а в качестве положительного электрода – медь, серебро, золото или графит [1]. А это означало,

что они не могли перезаряжаться. Поэтому описанные выше химические источники энергии получили название **гальванических элементов** (иначе "**батареек**"), а сам электрофизический эффект выработки электроэнергии за счет химических реакций – **гальванизмом** [1, 6]. Известный английский ученый-химик Хэмфри Дэви (1778-1829 гг.) после открытия в 1800 году гальванического электричества стал проверять химические эффекты от прямого действия этого электричества на разные вещества [1, 3]. Вскоре он обнаружил, что при прохождении постоянного электрического тока через некоторые химические вещества, размещенные между металлическими анодом и катодом, они (эти вещества – электролиты) разлагаются. Этот электрохимический процесс позже был назван **электролизом** [2, 7]. Генерируемое напряжение в двухэлектродной системе "анод-катод" при этом было прямо пропорционально химической активности электролита с металлическими электродами. Со всей очевидностью химик Х. Дэви понял тогда, что химическое воздействие электролиза и первичной "ячейки Вольта" почти одинаковы [1, 6].

В 1854 году немецкий военный врач Вильгельм Зинстеден в своих поисковых экспериментах наблюдал следующий **электрохимический эффект** [8]: при пропускании им электрического тока от гальванического элемента через свинцовые листы-электроды, погруженные в разведенную серную кислоту, положительный электрод (анод) покрывался налетом двуокиси свинца  $PbO_2$ , в то время как отрицательный электрод (катод) не подвергался никаким изменениям. Если потом эту свинцовую электродную систему замыкали накоротко, прекратив перед этим пропускание через него постоянного тока от внешнего электроисточника, то в его цепи появлялся постоянный электрический ток, который существовал до тех пор, пока вся двуокись свинца на свинцовом аноде не растворялась в примененной кислоте. Таким образом, взвизывая с современных завоеванных в течение столетий тяжелым трудом многочисленных ученых и изобретателей вершин научно-технического прогресса на указанные электрохимические опыты В. Зинстедена, можно заключить, что в своих исследованиях он вплотную приблизился к созданию электрического свинцового аккумулятора. Однако, согласно [8] этот любитель-исследователь не сделал никаких практических выводов из опытных данных своих наблюдений.

В 1859 году, работая в качестве ассистента в электротехнической лаборатории Александра Беккереля, французский инженер Гастон Планте (1834-1889 гг.) решил заняться усовершенствованием вторичных элементов электропитания для того, чтобы сделать их надёжными источниками электрического тока для телеграфии и проведения ряда экспериментов по изучению природы электричества. Кстати, согласно [9] Г. Планте (рис. 2) занимался исследованием атмосферного электричества, линейных и шаровых молний, которые он пытался воспроизвести во второй половине XIX века в лабораторных условиях. Правда, в [9] не указывается с помощью какого высоковольтного оборудования он стремился осуществить свои творческие планы в области атмосферного электричества.

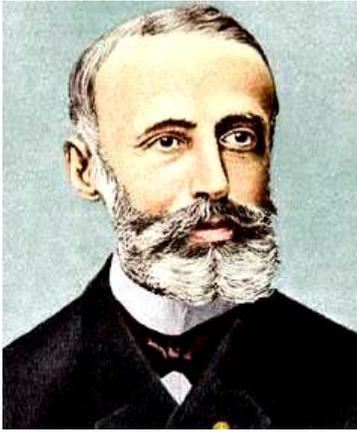


Рис. 2. Изобретатель первого в мире свинцового аккумулятора, известный французский инженер Гастон Планте [1, 6]

Независимо от опытов В. Зинстедена в 1859 году Г. Планте свои исследования по перспективным источникам электропитания начал с электродной системы, состоящей из двух одинаковых свинцовых пластин, навитых на деревянный цилиндр. Друг от друга свернутые в рулон свинцовые электроды отделялись тканевой прокладкой. Устроенный таким путем электроприбор он помещал в стеклянный сосуд с подкисленной водой и подсоединял его к внешней электрической батарее (гальваническому элементу) [8]. Спустя несколько часов после работы его свинцовой электродной системы и отключения внешней батареи, Г. Планте убедился в том, что с нее можно было снимать достаточно сильный ток, который сохранял в течение некоторого времени свое постоянное значение. Так Г. Планте сделал то же самое открытие, что и его немецкий коллега В. Зинстеден, и построил первый в истории *электрический свинцовый аккумулятор* (рис. 3).

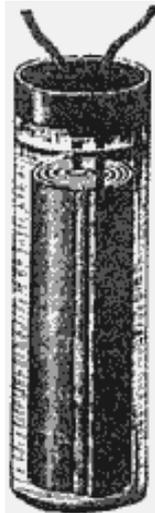


Рис. 3. Внешний вид первого круглого свинцового аккумулятора французского изобретателя Г. Планте (1859 год) [10]

Принято считать, что этими электрохимическими работами Г. Планте фактически и было положено начало аккумуляторной техники. Существенным недостатком такого свинцового аккумулятора Г. Планте была его небольшая рабочая емкость – он слишком быстро разряжался на нагрузочное сопротивление. Вскоре Г. Планте заметил, что емкость его аккумуля-

тора можно увеличить специальной подготовкой поверхности свинцовых пластин, которые должны быть по возможности более пористыми. Чтобы добиться этого технического эффекта, Г. Планте разряжал заряженный аккумулятор, а затем опять пропускал через него постоянный электрический ток, но в противоположном направлении [8]. Этот процесс формовки свинцовых пластин повторялся им многократно в течение приблизительно 500 часов и имел целью увеличить на обеих свинцовых пластинах слой окиси свинца. В 1860 году Г. Планте подарил Французской академии наук первую свинцовую аккумуляторную батарею с серной кислотой в качестве электролита (рис. 4), собранную из отдельных параллельно подключенных круглых аккумуляторов в стеклянном корпусе, и получил за это звание профессора этой академии [10].

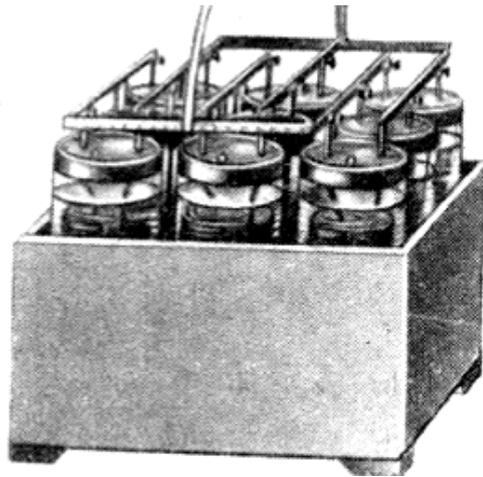


Рис. 4. Первая свинцовая аккумуляторная батарея Г. Планте, собранная из ряда отдельных круглых аккумуляторов и подаренная им Французской академии наук (1860 год) [6, 10]

Требуется отметить, что эта аккумуляторная батарея была исключительной для того времени по величине тока разряда. В этом отношении она превосходила все существовавшие тогда батареи источников тока, включая и гальванические элементы (батареи). Вскоре Г. Планте разработал первый свинцовый аккумулятор, использующий плоские свинцовые электроды, погруженные в серную кислоту (рис. 5) [10].



Рис. 5. Первый свинцово-кислотный аккумулятор французского изобретателя Г. Планте с плоскими рабочими электродами, размещенными в серной кислоте (1860 год) [6, 10]

В дальнейшем Г. Планте перестал заниматься усовершенствованием своих свинцовых аккумуляторов. Этим занялись другие изобретатели мира. Кста-

ти, свинцово-кислотный аккумулятор Г. Планте с плоскими рабочими электродами (см. рис. 5) применялся в XIX столетии для освещения вагонов железнодорожных поездов во время их стоянки [6, 10]. В 1882 году Камилл Фор значительно усовершенствовал технику изготовления уже предложенных им в 1880 году решетчатых свинцовых пластин этого вида аккумулятора. Для этого К. Фор предложил покрывать каждую решетчатую свинцовую пластину суриком или другим окислом свинца. При зарядке аккумулятора в присутствии серной кислоты слой этого вещества на одной из пластин превращался в перекись свинца, тогда как на другой пластине вследствие химической реакции получалась низкая степень окисла свинца. Во время этих процессов на обеих решетчатых пластинах двухэлектродной системы аккумулятора образовывался слой окислов свинца с пористым строением, что способствовало скоплению выделяющихся из электролита газов на ее электродах [10]. Поэтому в свинцово-кислотном аккумуляторе К. Фора формирование решетчатых свинцовых пластин необходимой пористости происходило гораздо быстрее, что безусловно способствовало повышению их эффективности при работе в цепях потребителя электроэнергии. Отметим, что в мире крупносерийное производство свинцово-кислотных аккумуляторов началось в 1890 году, а первый автомобиль с бензиновым двигателем и со **свинцово-кислотным аккумулятором** съехал с конвейера уже в 1900 году [11]. Несмотря на то, что с момента изобретения первого свинцово-кислотного аккумулятора прошло уже более 150 лет, в настоящее время по тем же принципам по-прежнему производится этот вид аккумуляторов для автомобилей с бензиновыми и дизельными двигателями, подводных лодок, ряда типов электротранспорта и источников бесперебойного питания некоторого электрооборудования. Заметим, что внутреннее устройство современного свинцово-кислотного аккумулятора выглядит следующим образом [11]: **анод** состоит из свинца или его сплавов, **катод** – из оксида свинца, а **электролитом** является раствор серной кислоты. Свинцово-кислотный аккумулятор среди всех видов электрических аккумуляторов характеризуется самой низкой энергетической плотностью, находящейся на уровне около 20 Вт/кг [11, 12]. Использование свинцовых аккумуляторов в портативной электронной технике весьма ограничено из-за их высоких весовых характеристик. Помимо избыточного веса свинца, аккумуляторы данного вида имеют еще один существенный недостаток – они содержат водный раствор серной кислоты. Опасность чрезмерного электролиза их воды, входящей в состав электролита, в режиме зарядки этих аккумуляторов с образованием взрывообразной смеси водорода и кислорода и вытечки наружу вредного электролита не решились даже их герметичные пластмассовые корпуса. Безопасность данных аккумуляторов была существенно повышена, когда их серную кислоту стали хранить в гелеобразном состоянии (в смеси с другими веществами, например, с кремниевой кислотой [11]). Кстати, такие свинцово-кислотные аккумуляторы маркируются аббревиатурой SLA (*Sealed Lead Acid*). Тем не менее, свинцово-

кислотные аккумуляторы (при внутреннем сопротивлении каждого элемента порядка 0,1 мОм и его рабочем напряжении около 2 В [13]) и созданные на их основе мощные аккумуляторные батареи в импульсном режиме работы (например, при создании сильных магнитных полей с длительностью импульса более 0,1 сек) могут выдавать на электрической нагрузке большие токи (до амплитуд порядка 10 кА [13]) и обходятся они потребителю аккумуляторной техники относительно дешево. Кроме того, они достаточно неприхотливы в работе и редко выходят из строя [1, 6].

В 1899 году Вальдмар Юнгнер из Швеции изобрел щелочную никель-кадмиевую (NiCd) аккумуляторную батарею [1, 6], в которой никель использовался в качестве положительного электрода (анода) и кадмий – в качестве отрицательного электрода (катада). Однако потребовалось еще почти полвека, чтобы NiCd – аккумулятор стал достаточно дешевым, долговечным и емким по удельной электрической мощности (сейчас он способен выдавать до 60 Вт/кг) для своего массового потребления [10]. Заметим, что никель-кадмиевый аккумулятор, хорошо нам известный сегодня, стал доступен людям только после изобретения Ньюманом в 1947 году его полностью герметичного корпуса [1, 6]. В 1901 году выдающийся американский электротехник Томас Эдисон (1847-1931 гг.) изобрел альтернативную конструкцию NiCd – аккумулятора, заменив в нем кадмиевые электроды на железные [1, 6]. После изобретения в 1932 году Шлехтом и Акерманом спрессованного анода, в аккумуляторной технике было внедрено много усовершенствований, что привело к более высокому току в нагрузке и повышенной долговечности указанных аккумуляторов. Первоначально из-за высокой, по сравнению с сухими или свинцово-кислотными аккумуляторами, стоимости практическое применение щелочных никель-кадмиевых (NiCd) и никель-железных (NiFe) аккумуляторов было ограниченным. Укажем здесь, что за свои весомые достижения в науке и технике Г. Планте был награжден золотой медалью имени выдающегося французского физика Андре-Мари Ампера (1775-1836 гг.) [6]. В 1989 году Болгарская академия наук учредила медаль имени Гастона Планте (рис. 6).



Рис. 6. Золотая медаль им. Г. Планте, учрежденная Болгарской академией наук (1989 год) и вручаемая один раз в три года за выдающиеся заслуги в области новых технологий производства свинцово-кислотных аккумуляторов [1, 6]

Медаль имени Г. Планте вручается на Международной конференции по свинцово-кислотным аккумуля-

муляторам, имеющим 150-летнюю историю. Это традиционный и престижный научный форум, на котором учёные и специалисты со всего мира обсуждают вопросы, касающиеся технологии производства и эксплуатации аккумуляторных батарей, а также перспективы их развития. В настоящее время этой медали были удостоены 12 учёных из разных стран мира.

## 2. КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Химический источник тока является тем источником электродвижущей силы (ЭДС), в котором энергия протекающих химических реакций непосредственно превращается в электрическую энергию. Основу всех химических источников тока составляют два электрода, контактирующие с размещенным между ними жидким или гелеобразным **электролитом**. Это **анод**, содержащий окислитель, и **катод**, содержащий восстановитель. Именно между этими двумя электродами химического источника тока и устанавливается разность электрических потенциалов – ЭДС, соответствующая по величине свободной энергии окислительно-восстановительных реакций, протекающих на поверхностях его электродов в присутствии электролита. Действие любых химических источников тока основано на протекании при замкнутой внешней электрической цепи пространственно-разделённых процессов на обращённых к электролиту поверхностях металлических электродов, в том числе [12]: а) на катоде, где восстановитель окисляется и в результате этой реакции образуются свободные электроны, создающие разрядный электрический ток во внешней цепи; б) на аноде, где подошедшие (смещённые) к нему посредством внешней цепи свободные электроны участвуют в химической реакции восстановления окислителя. В современных химических источниках тока используются следующие материалы:

- в качестве восстановителя (на катоде) – свинец Pb, кадмий Cd, цинк Zn и другие металлы;
- в качестве окислителя (на аноде) – оксид свинца PbO<sub>2</sub>, гидрооксид никеля NiOOH, оксид марганца MnO<sub>2</sub>, оксид меди CuO<sub>2</sub>, и другие;
- в качестве электролита – растворы щелочей, кислот или солей.

Современные химические источники тока **по возможности или невозможности их повторного использования** классифицируются на [12]:

- **гальванические элементы** (первичные источники тока), которые из-за необратимости протекающих в них реакций невозможно перезарядить;
- **электрические аккумуляторы** (вторичные источники тока), являющиеся перезаряжаемыми гальваническими элементами, которые с помощью внешнего источника электрического тока (зарядного устройства) можно перезарядить;
- **топливные элементы** (электрохимические генераторы), являющиеся устройствами, подобными гальваническому элементу, но отличающимися от него тем, что химические вещества для электрохимической реакции подаются в них извне, а продукты этих реакций принудительно удаляются из них, что позволяет им функционировать непрерывно.

Современные химические источники тока **по типу используемого электролита** классифицируются на [12]:

- **кислотные** (например, свинцово-кислотный аккумулятор, свинцово-плавиковый элемент);
- **щелочные** (например, ртутно-цинковый элемент, ртутно-кадмиевый элемент, никель-цинковый аккумулятор, никель-кадмиевый аккумулятор);
- **солевые** (например, марганцево-магниевого элемент, цинк-хлорный аккумулятор).

Рассмотрим вкратце ниже некоторые виды химических источников тока. Начнем с **гальванического элемента**, названного в честь известного итальянского ученого-физиолога Л. Гальвани [5]. Принцип действия гальванического элемента основан на взаимодействии двух различных металлов через электролит, приводящем к возникновению в замкнутой внешней цепи постоянного электрического тока. В табл. 1 согласно [12] приведены технические характеристики основных современных гальванических элементов.

Таблица 1  
Технические характеристики основных типов современных гальванических элементов [12]

Тип элемента	Анод	Электролит	Катод	Рабочее напряжение, В
Марганцево-цинковый	MnO <sub>2</sub>	KOH	Zn	1,56
Марганцево-оловянный	MnO <sub>2</sub>	KOH	Sn	1,65
Марганцево-магниевого	MnO <sub>2</sub>	MgBr <sub>2</sub>	Mg	2,00
Свинцово-цинковый	PbO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Zn	2,55
Свинцово-кадмиевый	PbO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Cd	2,42
Свинцово-хлорный	PbO <sub>2</sub>	HClO <sub>4</sub>	Pb	1,92
Ртутно-кадмиевый	HgO <sub>2</sub>	KOH	Cd	1,92
Ртутно-цинковый	HgO <sub>2</sub>	KOH	Zn	1,36
Ртутно-оловянный	HgO <sub>2</sub>	KOH	Sn	1,30
Хром-цинковый	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Zn	1,90

Для читателя будет небезынтересно узнать, что еще в 1865 году французский химик Ж. Лекланше предложил новый гальванический элемент ("**элемент Лекланше**"), состоявший из цинкового стаканчика, заполненного водным раствором хлористого аммония или другой хлористой соли, в который был аксиально помещён агломерат из оксида марганца MnO<sub>2</sub> с круглым угольным токоотводом [12]. Модификация этой известной конструкции гальванического элемента широко используется до сих пор в солевых батареях для различных бытовых электроустройств. Кроме того, в 1890 году в г. Нью-Йорке (США) иммигрант из России Конрад Губерт создал первый карманный **электрический фонарь**, использующий элементы-батарейки Ж. Лекланше [12]. В 1896 году американская компания "National Carbon" приступила к массовому производству первых в мире сухих гальванических элементов под названием "Columbia" (разработ-

чик этих элементов – Ж. Лекланше) [6]. Самым долгоживущим на сегодня в целом мире гальваническим элементом является серно-цинковая батарея, изготовленная в г. Лондоне (Англия) еще в 1840 году [6, 12]. Заметим, что подключенный к ней в то далекое время электрический звонок работает и по сей день в Кларендонской лаборатории г. Оксфорда (Англия) [1, 6].

Далее остановимся на *электрических аккумуляторах*, являющихся химическим источником постоянного тока многоразового действия. В отличие от гальванического элемента в электрическом аккумуляторе химические реакции, энергия которых непосредственно превращаемые в электрическую энергию, многократно обратимы [12]. Электрические аккумуляторы используются для накопления энергии и затем автономного электропитания различных электротехнических устройств (например, современного электропогрузчика "STILL", приведенного на рис. 7). В настоящее время в электротехнике используются следующие типы электрических аккумуляторов [12, 14]:

- Железо-никелевый аккумулятор; железо-воздушный аккумулятор;
- Лантан-фторидный аккумулятор;
- Литий-железо-сульфидный аккумулятор; литий-ионный аккумулятор; литий-полимерный аккумулятор; литий-фторный аккумулятор; литий-хлорный аккумулятор; литий-серный аккумулятор;
- Натрий-никель-хлоридный аккумулятор; натрий-серный аккумулятор;
- Никель-кадмиевый аккумулятор; никель-металлгидридный аккумулятор; никель-цинковый аккумулятор;
- Свинцово-кислотный аккумулятор; свинцово-водородный аккумулятор; свинцово-оловянный аккумулятор;
- Серебряно-цинковый аккумулятор; серебряно-кадмиевый аккумулятор;
- Цинк-бромный аккумулятор; цинк-воздушный аккумулятор; цинк-хлорный аккумулятор.



Рис. 7. Внешний вид современного электропогрузчика "STILL", работающего от аккумуляторной батареи [15]

Теперь поверхностно рассмотрим *топливный элемент*, являющийся электрохимическим устройст-

вом, подобным гальваническому элементу, но отличающимся от него тем, что необходимые для его работы химические вещества подаются в него извне [12, 14]. А раз так, то он характеризуется непрерывным процессом выработки электроэнергии и соответственно поэтому он не ограничен в запасах этого вида энергии, определяемых подаваемыми в него химическими реактивами. В этом заключается его принципиальное отличие от гальванического элемента или электрического аккумулятора, в которых запасается лишь строго ограниченное протекающими в них электрохимическими процессами количество электрической энергии. В настоящее время в технике применяются следующие типы топливных элементов [12]:

- Прямой метанольный топливный элемент;
- Твердооксидный топливный элемент;
- Щелочной топливный элемент.

### 3. КРАТКИЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАБОТЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ АККУМУЛЯТОРОВ

*Электрический аккумулятор* является электрохимическим устройством, способным как поглощать (в режиме его заряда), так и отдавать (в режиме его разряда) во внешнюю цепь электрическую энергию в результате обратимых электрохимических реакций, происходящих внутри этого устройства в области его катода и анода, контактирующих с размещенным между ними электролитом. Аккумулятор (например, обычный автомобильный свинцово-кислотного типа) является не источником тока, а источником электрической энергии, а, точнее, источником напряжения. Поскольку только источник напряжения способен поддерживать заданную величину разности электрических потенциалов при изменении сопротивления внешней нагрузки. Несмотря на то, что с момента изобретения первого полноценного гальванического элемента (батарейки А. Вольты или "*Вольтова столба*", 1800 год [1, 6]) прошло уже свыше 210 лет, а с момента изобретения первого полноценного аккумулятора (*свинцово-кислотного аккумулятора* Г. Планте, 1860 год [1, 6]) – более 150 лет, основополагающие принципы их работы на сегодня остаются неизменными. Согласно [11] никаких принципиальных перестановок в электрофизическом механизме их функционирования в ближайшем времени не предвидится. Все электрические аккумуляторы, как и гальванические элементы (батарейки), состоят из трех основных элементов: двух электродов (анода и катода) и электролита, который находится между их электродами [6, 11]. Появление в их внешней цепи постоянного электрического тока является побочным продуктом возникающей в электрическом аккумуляторе электрохимической окислительно-восстановительной реакции, во время которой положительно заряженные ионы кислорода в зоне его электродов и электролита переходят от одних молекул химического вещества к другим [11]. Технические характеристики каждого конкретного аккумулятора, прежде всего, зависят от выбора материалов для его металлических электродов и электролита. Учитывая, что для этих целей можно использовать различные комбинации соединений материалов, то количество всевозможных типов аккумуля-

ляторов, как и гальванических элементов, практически не ограничено. Разумеется, немаловажную роль здесь играет и конструкция аккумулятора (гальванического элемента), но ее роль вторична по сравнению с выбором материалов их электродов и электролитов. Поэтому каждый тип электрического аккумулятора или гальванического элемента наделен собственными уникальными свойствами. Они, в частности, различаются [6, 11]: по плотности запасаемой и отдаваемой ими электрической энергии (по соотношению их емкости к весу); по номинальному выходному напряжению; по силе тока; по сроку годности; по температурными предпочтениям и многим другим параметрам.

#### 4. СВОЙСТВА И ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕКОТОРЫХ СОВРЕМЕННЫХ ТИПОВ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ АККУМУЛЯТОРОВ

- Чтобы завершить нами рассмотрение **свинцово-кислотных аккумуляторов** приведем краткие данные о новых современных разработках этих достаточно распространенных в мире аккумуляторах. При этом отметим, что дальнейшая история развития соответствующих научно-технических решений и технологий производства свинцово-кислотных аккумуляторов представляла собой постепенное усовершенствование конструкции и технологии производства классических аккумуляторов с жидким или свободным электролитом. Как производители, так и потребители этих аккумуляторов в разных странах мира вполне закономерно мечтали об таком свинцово-кислотном аккумуляторе, который не требовал бы регулярного обслуживания в части пополнения его дистиллированной водой и измерения в нем плотности электролита на основе серной кислоты. Всем хотелось, чтобы он был безопасен с точки зрения утечки с него паров серной кислоты и выделения водорода при заряде и того, чтобы он не требовал организации специальной вентиляции помещения, в котором эксплуатируются подобные аккумуляторы. И надо сказать, что целенаправленные усилия ученых и инженеров немецкой компании "Sonnenschein", основанной в г. Берлине в 1910 году учеником выдающегося физика-теоретика Макса Планка (1858-1947 гг.) [3] – Теодором Зонненшайном, привели к созданию первого в мире промышленного образца необслуживаемого **герметизированного свинцово-кислотного аккумулятора** с загущенным электролитом [9]. В 1958 году Т. Зонненшайном и его сотрудниками был получен патент на подобный аккумулятор системы "Dryfit" (рис. 8) и было начато его серийное производство [9].

- **Никель-кадмиевые аккумуляторы** (NiCd) долгое время были самыми востребованными аккумуляторами для портативных радиоэлектронных устройств [11]. В данных щелочных аккумуляторах электроды состоят из никеля (**анод**) и кадмия (**катод**), погруженных в едкий калий КОН. Нам требуется сразу заметить, что кадмий является сильнейшим ядом. Поэтому такие аккумуляторы не рекомендуется выбрасывать с общим мусором, а также вскрывать после окончания срока их эксплуатации и сжигать. Никель-кадмиевые элементы могут "похвастаться" способно-

стью порождать (создавать) достаточно большие постоянные токи в нагрузке. Причем, что весьма ценно, в отличие от аккумуляторов многих других типов, по мере разряда таких аккумуляторов их рабочее напряжение слабо изменяется по сравнению с его начальным значением [11]. При своих удельных энергетических показателях до 60 Вт/кг они обладают и таким немаловажным достоинством как способностью выдерживать внушительное количество циклов перезарядки. Обычно их хватает на 500-1000 циклов перезарядки и более [8, 14]. В NiCd-аккумуляторах существует опасность электролиза воды в составе их электролита. Чтобы в них не скапливался взрывоопасный водород H<sub>2</sub>, эти батареи оснащают микроскопическими клапанами. Излишняя токсичность их кадмиевых электродов и далеко не идеальные показатели по емкости привели к тому, что никель-кадмиевые аккумуляторы в последнее время стали использоваться достаточно редко. Единственное, что оставляет NiCd-аккумуляторы пока еще "на плаву" – так это их сравнительно низкая стоимость для потребителя [11].



Рис. 8. Титульный лист патента ФРГ №1194013 на герметизированный свинцово-кислотный аккумулятор новой системы "Dryfit" (соавторы – Т. Зонненшайн и его коллеги) [9]

- **Никель-металлгидридные аккумуляторы** (NiMH) в последние годы пришли на смену никель-кадмиевым аккумуляторам. Конструктивно они схожи с NiCd-аккумуляторами. Их аноды также изготавливаются из никеля Ni. Однако для катодов вместо кадмия Cd используются принципиально другие материалы – **гидриды** (этот термин происходит от латинского слова "гидрогениум" – "водород" и греческого слова "eidos" – "вид" и означает "химические соединения водорода с другими элементами из периодической системы Д.И. Менделеева" [2]) [6, 11]. По своей природе гидриды являются особыми металлическими сплавами, способными удерживать атомарный водород H. Учитывая, что водород H идеально подходит для участия в окислительно-восстановительных реакциях на электродах аккумулятора и что содержание водорода H в гидридах составляет значительную долю от их общей массы, то гидриды справляются со своими задачами на порядок лучше кадмия Cd [11].

Тем более, NiMH-технология при производстве аккумуляторов менее токсична, чем NiCd-технология. Ее можно считать даже вполне экологически чистой [10]. Удельные энергетические показатели для никель-металлгидридных аккумуляторов (рис. 9) составляют до 80 Вт/кг, то есть в среднем при одной и той же массе NiMH-аккумуляторы обладают примерно на 35 % большей емкостью, чем NiCd-аккумуляторы [1, 15].



Рис. 9. Внешний вид современных малогабаритных ("пальчиковых") никель-металлгидридных (NiMH) электрических аккумуляторов, используемых в портативной технике [15]

Поэтому в настоящее время NiMH-батареи, даже, несмотря на свою повышенную стоимость, активнее, нежели NiCd-батареи используются в портативной электронике [11]. Однако, согласно данным из [6, 10] никель-металлгидридные аккумуляторы, по сравнению с NiCd-аккумуляторами, выдерживают меньшее количество циклов перезарядки – всего порядка 500. Другим серьезным недостатком для рассматриваемых нами NiMH-аккумуляторов оказался их повышенный саморазряд. Он оказался в полтора-два раза быстрее, чем даже для NiCd-аккумуляторов, у которых с этим показателем также было не все в порядке [11]. Правда, постепенно с развитием NiMH-технологии данные недостатки для этого вида аккумуляторов удалось определенным образом выправить. Но к этому времени в исследовательских лабораториях заканчивались работы над перспективной альтернативой NiMH-аккумуляторам – литий-ионным аккумуляторами [11].

• **Литий-ионные аккумуляторы (Li-Ion)** в виде опытных образцов появились в 1970-х годах, а к 1980-м годам Li-Ion-технология доросла уже и до серийного производства этого нового вида аккумуляторов [10, 11]. Выбор разработчиков нового поколения аккумуляторов пал на литий Li не случайно. Ведь он является наиболее химически-активным металлом. Именно поэтому литий Li великолепно справляется с ролью металлического катода во вторичных элементах электропитания [11]. Однако чрезмерная химическая активность лития Li может приводить и к неприятным последствиям, вплоть до моментального воспламенения такого аккумулятора. Поэтому ученым-химикам пришлось искать искусственные способы по обузданию такого химико-реакционного "пыла" лития Li, сохранив при этом его выдающиеся химические свойства. Вскоре выход из создавшейся нелегкой ситуации был все же найден. Оказалось, что литий Li в сво-

ем ионном состоянии химически менее опасен и при этом не менее химически продуктивен [6, 10]. Литий-ионный аккумулятор содержит угольный катод и анод, выполненный из диоксида лития и кобальта Co. Между катодом и анодом этого аккумулятора помещен электролит (например, соляной раствор лития Li) [11]. Отличительной особенностью описываемого нами Li-Ion-аккумулятора является то, что в нем ионы лития Li перемещены из приповерхностных областей катода в объем электролита. Несмотря на то, что рассматриваемые здесь литий-ионные батареи с учетом указанного выше научно-технического решения стали на порядок безопаснее, все же возможность воспламенения в них не была исключена полностью. Укажем, что Li-Ion- аккумуляторы наделены высокой рабочей емкостью и соответственно имеют высокие удельные энергетические показатели (до 110 Вт/кг) [11]. Они выдерживают огромное количество циклов перезарядки и хорошо держат накопленный электрический заряд (его потери при саморазряде составляют до 5 % в месяц) [8]. Главным недостатком литий-ионных аккумуляторов является то, что из-за "эффекта старения" они примерно через год после изготовления начинают постепенно портиться, даже если и не используются в работе. Кроме того, они теплолюбивы и имеют сравнительно высокую цену [11]. Только в настоящее время Li-Ion-аккумуляторы стали медленно вытесняться новыми разработками в области аккумуляторной техники. Тем не менее, большинство современных ноутбуков (рис. 10), сотовых телефонов и карманных компьютеров по-прежнему питаются от аккумуляторных батарей данного типа [11].



Рис. 10. Внешний вид современного ноутбука, в котором в качестве автономного малогабаритного источника электропитания используются литий-ионные аккумуляторы [15]

• **Литий-полимерные аккумуляторы (Li-Polymer)** или точнее литий-твердополимерные аккумуляторы представляют собой усовершенствованный вариант Li-Ion-технологии [6, 11]. В конструктивном исполнении Li-Polymer-аккумуляторов принципиально изменена лишь одна деталь – их жидкий электролит заменен на твердый материал. В качестве химической основы электролита в этих аккумуляторах по-прежнему используются соли лития Li. Только в данном случае они содержатся в специальной твер-

дотельной полимерной прокладке, помещенной между анодом и катодом [11]. За счет отказа от жидкого электролита у Li-Polymer-батарей (рис. 11) появилось несколько дополнительных преимуществ.



Рис. 11. Плоский литий-полимерный (Li-Polymer) электрический аккумулятор, используемый в современных мобильных телефонах для их автономного электропитания [15]

Во-первых, так как эти аккумуляторы не нуждаются в металлической оболочке, то у них повысились удельные значения мощности (до 150 Вт/кг) [10]. Во-вторых, теперь появилась возможность выпускать Li-Polymer-батареи в корпусах практически произвольной формы в отличие от Li-Ion-аккумуляторов, которые требуют либо цилиндрического, либо прямоугольного корпуса [11]. В-третьих, новые Li-Polymer-аккумуляторы стали существенно безопаснее литий-ионных аккумуляторов и менее токсичны. При этом их стоимость мало отличается от цены Li-Ion-аккумуляторных элементов электропитания различных портативных электронных и радиотехнических устройств и фотоаппаратуры. Считается, что у литий-полимерных аккумуляторов в ближайшее время есть все шансы вырваться на первое место в мире по своей популярности и востребованности среди многообразных типов аккумуляторов. Единственное, что может встать у них на этом пути, так это возможный запуск в ближайшие годы в серийное производство серебряно-цинковых батарей, аккумуляторов на основе нанотрубок или топливных элементов [11].

• **Серебряно-цинковые аккумуляторы** были разработаны достаточно давно и на данный момент времени они уже активно используются в военной и ракетно-космической технике [11]. Кроме того, они часто применяются также в часах, калькуляторах и другой маломощной электронике. Устройство серебряно-цинковых аккумуляторов выглядит следующим образом: катод состоит из цинка Zn, анод – из оксида серебра  $Ag_2O$ , а электролит – из гидроксида калия KOH. Данный тип щелочных аккумуляторов характеризуется высокими удельными энергетическими (мощностными) показателями (до 240 Вт/кг), возможностью отдавать в электрическую нагрузку огромные токи и достаточно низким саморазрядом [11]. Однако, с долговечностью и с многократными циклами перезарядки у серебряно-цинковых аккумуляторов всегда

были серьезные проблемы. Причиной скорого выхода этих аккумуляторов из строя было, в первую очередь, появление так называемых цинковых дендритов, приводящих впоследствии к короткому замыканию их электродов, а также все тот же электролиз воды, входящей в состав их электролита [11]. Именно по этим причинам до недавнего времени данные аккумуляторы были непригодны для использования в ноутбуках, мобильных телефонах и прочих электронных устройствах подобного типа. Последние разработки в области аккумуляторной техники заинтересованных компаний (например, Zinc Matrix Power) показали, что с серебряно-цинковыми батареями не все потеряно и вскоре они смогут составить конкуренцию литиевым электроэлементам [10, 11]. Сторонники технологии их производства особо отмечают то, что данные аккумуляторы безвредны для окружающей среды и абсолютно безопасны. Поэтому в свете последних неприятных событий вокруг литиевых батарей (имеется в виду самая крупномасштабная в истории электронной техники компания по отзыву в 2012 году проблемных (самовзрывающихся) литий-ионных батарей японской фирмы Sony, когда под обмен попало 9,6 миллионов штук ноутбуков известных марок Dell, Toshiba, Apple, Sony и других компьютерных фирм мира [11]), у серебряно-цинковых аккумуляторов появилось заметно больше шансов на возможный коммерческий успех.

## 5. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ АККУМУЛЯТОРЫ БУДУЩЕГО

Согласно данным, приведенным в [1, 6, 10-12], литиевые аккумуляторы пока уверенно "правят балом" на рынке аккумуляторного сектора электротехнологий. У них действительно есть неплохой коммерческий потенциал, благодаря последним разработкам в области **литий-полимерных аккумуляторов**. Со времени создания литий-полимерных аккумуляторных батарей в мировом коммерческом обороте не появилось никаких принципиально новых систем для портативных источников электропитания. Отметим, что с 2002 года в мировых научных центрах малогабаритных источников электроэнергии ведутся работы по применению нанотехнологий и коммерциализации производства на их основе новых **фосфатных литий-ионных аккумуляторов** [16]. Внедрение **серебряно-цинковых аккумуляторов** в портативную электронную технику является весьма длительным и дорогостоящим процессом. Причем, целесообразность его практического осуществления является пока дискуссионным вопросом в среде мировых производителей аккумуляторной техники. Новейшие технологии производства компактных переносных **источников электропитания на основе топливных элементов и нанотрубок** уже много лет восхваляются и описываются самыми красивыми словами. Однако, когда дело доходит до практического выпуска подобных электроэлементов, то фактические опытные продукты источников электропитания на основе данных технологий получаются либо слишком громоздкими, либо слишком дорогими, либо и то и другое вместе взятое [11]. Из выполненного автором краткого литературного обзора в области разработки и создания электрических аккумуляторов становится ясным следующее:

- Открытие учеными-физиками и химиками совместно с инженерно-техническими работниками аккумулярующего эффекта в двухэлектродной электрофизической системе "катод-анод", содержащей размещенный между ее электродами электролит различного агрегатного состояния, относится к числу важнейших для всей нашей земной цивилизации и выдающихся достижений человечества в области электротехники при создании перезаряжаемых химических источников постоянного электрического тока.

- За практически 150-летнюю мировую историю аккумуляторной техники учеными и специалистами различных стран мира было сделано большое количество технических разработок и изобретений, существенно продвинувших перезаряжаемые химические источники постоянного электрического тока по пути технического прогресса и их активного практического использования в промышленном производстве, на транспорте разного вида и в быту людей.

- В ближайшие годы мировая аккумуляторная отрасль с учетом постоянного роста популярности у жителей планеты Земля портативных электронных устройств различного назначения и применения во многих областях науки и техники нашего бурно развивающегося мира будет продолжать активно развиваться и совершенствоваться с целью создания компактных, высокоэффективных по удельной запасаемой электроэнергии, надежных в работе, безопасных для пользователя и окружающей среды и доступных потребителю по цене электрических аккумуляторов с оптимальными весогабаритными характеристиками.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. <http://www.electrolibrary.info/history/historyakkumul.html>.
2. Большой иллюстрированный словарь иностранных слов. – М.: Русские словари, 2004. – 957 с.
3. Баранов М.И. Антология выдающихся достижений в науке и технике: Монография в 2-х томах. Том 1. – Харьков: Изд-во "НТМТ", 2011. – 311 с.
4. Баранов М.И. Избранные вопросы электрофизики: Монография в 2-х томах. Том 2, Кн. 2: Теория электрофизических эффектов и задач. – Харьков: Изд-во "Точка", 2010. – 407 с.
5. Баранов М.И. Избранные вопросы электрофизики: Монография в 2-х томах. Том 1: Электрофизика и выдающиеся физики мира. – Харьков: Изд-во НТУ "ХПИ", 2008. – 252 с.
6. <http://akbgen.ru/istoriya>.
7. Кузьмичев В.Е. Законы и формулы физики / Отв. ред. В.К. Тартаковский. – Киев: Наукова думка, 1989. – 864 с.
8. <http://www.rusactive.ru/history/oneinvention/accumulator>.
9. <http://www.dryfit.ru/1.php>.
10. <http://ledbattery.blogspot.com/2011/08/blog-post.html>.
11. <http://www.xard.ru/post/10300>.
12. [http://ru.wikipedia.org/wiki/Химический\\_источник\\_тока](http://ru.wikipedia.org/wiki/Химический_источник_тока).

13. Кнопфель Г. Сверхсильные импульсные магнитные поля. – М.: Мир, 1972. – 391 с.
14. Орлов В.А. Малогабаритные источники тока. – М.: Высшая школа, 1970. – 296 с.
15. Скляренко В.М., Сядро В.В. Открытия и изобретения. – Харьков: Веста, 2009. – 144 с.
16. <http://batteryinfo.ru/tag/джон-ф-даниель>.

**REFERENCES:** 1. Available at: <http://www.electrolibrary.info/history/historyakkumul.html> (accessed 03 August 2012). 2. *Bol'shoj illjustrirannyj slovar' inostrannyh slov* [Large illustrated dictionary of foreign words]. Moscow, Russkie slovari Publ., 2004. 957 p. 3. Baranov M.I. *Antologija vydaushchikhsia dostizhenii v nauke i tekhnike: Monografija v 2-kh tomakh. Tom 1.* [An anthology of outstanding achievements in science and technology: Monographs in 2 vols. Vol.1]. Kharkov, NTMT Publ., 2011. 311 p. 4. Baranov M.I. *Izbrannye voprosy elektrofiziki: Monografija v 2-h tomah. Tom 2, Kniga 2: Teorija elektrofizicheskikh effektor i zadach* [Selected topics electrophysics: Monographs in 2 vols. Vol.2, Book 2: The theory of electrophysical effects and tasks]. Kharkov, Tochka Publ., 2010. 407 p. 5. Baranov M.I. *Izbrannye voprosy elektrofiziki: Monografija v 2-h tomah. Tom 2, Kn. 1: Teorija elektrofizicheskikh effektor i zadach* [Selected topics electrophysics: Monographs in 2 vols. Vol.2, Book 1: The theory of electrophysical effects and tasks]. Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2009. 384 p. 6. Available at: <http://akbgen.ru/istoriya> (accessed 07 August 2012). 7. Kuz'michev V.E. *Zakony i formuly fiziki* [Laws and formulas of physics]. Kiev, Naukova Dumka Publ., 1989. 864 p. 8. Available at: <http://www.rusactive.ru/history/oneinvention/accumulator> (accessed 08 August 2012). 9. Available at: <http://www.dryfit.ru/1.php> (accessed 09 August 2012). 10. Available at: <http://ledbattery.blogspot.com/2011/08/blog-post.html> (accessed 11 August 2012). 11. Available at: <http://www.xard.ru/post/10300> (accessed 10 August 2012). 12. *Khimicheskii istochnik toka* (Chemical source of current) Available at: [http://ru.wikipedia.org/wiki/Химический\\_источник\\_тока](http://ru.wikipedia.org/wiki/Химический_источник_тока) (accessed 10 August 2012). 13. Knopfel' G. *Sverkhsil'nye impul'snye magnitnye polia* [Ultrastrong pulsed magnetic fields]. Moscow, Mir Publ., 1972. 391 p. 14. Orlov V.A. *Malogabaritnye istochniki toka polia* [Small sources of current]. Moscow, Vysshiaia shkola Publ., 1970. 296 p. 15. Skljarenko V.M., Sjadro V.V. *Otkrytija i izobretenija* [Discoveries and inventions]. Kharkov, Vesta Publ., 2009. 144 p. 16. Available at: <http://batteryinfo.ru/tag/джон-ф-даниель> (accessed 10 August 2012).

*Поступила (received) 31.08.2012*

*Баранов Михаил Иванович, д.т.н., с.н.с.,  
НИПКИ "Молния"  
Национальный технический университет  
"Харьковский политехнический институт",  
61013, Харьков, ул. Шевченко, 47,  
тел/phone +38 057 7076841, e-mail: eft@kpi.kharkov.ua*

*M.I. Baranov  
Scientific-&-Research Planning-&-Design Institute "Molniya"  
National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"  
47, Shevchenko Str., Kharkiv, 61013, Ukraine*

**An anthology of outstanding achievements in science and technology. Part 22: Invention of electric energy accumulators.**

A brief essay on the history of inventing the main types of accumulators that store and supply electric energy to consumers is given.

*Key words – history, invention, electric energy accumulators.*