

ЛЕКЦИЯ 19

ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА (ХИТ)

План лекции

1. Классификация химических источников тока. Преимущества ХИТ. Основные характеристики ХИТ. Требования к современным ХИТ.
2. Первичные источники тока - гальванические элементы. Примеры основных применяемых «батареек». Процессы на электродах.
3. Аккумуляторы: свинцовые кислотные, никель-кадмиевые, литий-ионные. Процессы на электродах. Расчет ЭДС.
4. Топливные элементы (ТЭ). Кислородно-водородный ТЭ. Процессы на электродах. Расчет ЭДС. Классификация ТЭ. Электрохимические энергоустановки.
5. Выводы.

Классификация ХИТ

ХИТ подразделяются на:

Первичные, или гальванические элементы – одноразового действия; работают, пока есть запас активных реагентов. Процессы на аноде и катоде – необратимые.

Вторичные, или аккумуляторы – работают в режиме заряда-разряда. Выдерживают большое число циклов. При разряде работают как источник тока, при заряде – как электролизер. Процессы на электродах – обратимые.

Топливные элементы – работают, пока подводятся реагенты (топливо и окислитель) к электродам. Работают как источник тока. Реагенты хранятся вне ТЭ.

ИСТОЧНИКИ ТОКА



Преимущества ХИТ :

автономность - возможность использования в космосе и под водой, в переносных устройствах, медицине, на транспорте и т. п.;
высокий КПД;
бесшумность;
относительная безвредность (экологичность).

Основные характеристики ХИТ

ЭДС E_3 – электродвижущая сила равна разности равновесных потенциалов катода и анода. $E_3 = E_k - E_a$

Определяется термодинамикой процессов в ХИТ.

$$E_3 = -\Delta G/nF ; E_3^0 = -\Delta G^0/nF - \text{основные формулы}$$

Напряжение U , (В) - всегда меньше ЭДС : $U = E_3 - \Delta E - I(R_1 + R_2)$

При разряде напряжение элемента постепенно снижается.

Чем меньше изменение напряжения, тем лучше элемент.

Емкость элемента Q , (Кл, А.ч) – количество электричества, которое ХИТ отдает при разряде. Зависит от массы запасенных реагентов в элементе

и от степени их превращения. При увеличении $I \uparrow$ и снижении $T \downarrow$ снижается степень превращения и емкость \downarrow .

Удельная емкость q , (А.ч/кг) – емкость, отнесенная к единице массы или объема элемента. Более высокую q можно получить в элементах с малой M_0 .

Энергия элемента W , (Вт.ч) – равна произведению его емкости на напряжение. $W = Q U$

Удельная энергия w , (Вт.ч/кг или м³) - энергия, отнесенная к единице массы или объема элемента. Используется для сравнения элементов.

Т.К. с увеличением $\uparrow I$ падает U , то W и $w \downarrow$ уменьшаются.

Более высокую w можно получить в элементах с малой M_0 , большой ЭДС и высокой степенью превращения реагентов.

Мощность элемента P (Вт) – энергия, отдаваемая за единицу времени.

$$P = UI \quad P = UI = (E_0 - IR)I$$

Все факторы, повышающие напряжение элемента, увеличивают его мощность. Зависимость мощности от тока проходит через максимум.

Удельная мощность (Вт/кг или м³) – мощность, отнесенная к массе или объему элемента.

Сохраняемость – срок хранения ХИТ, в течение которого его характеристики остаются в заданных пределах.

Требования к современным ХИТ :

- Возможно большая величина ЭДС;
- Возможно меньшее отклонение напряжения от ЭДС при разряде;
- Большая удельная емкость ;
- Максимально высокая удельная энергия;
- Максимально высокая удельная мощность;
- Максимально низкий саморазряд (потеря емкости ХИТ при разомкнутой цепи за счет протекания побочных реакций);
- Хорошая сохраняемость (для гальванических элементов) и длительный ресурс (для топливных элементов и аккумуляторов).

Гальванические элементы - первичные элементы.

Реагенты (окислитель и восстановитель) входят непосредственно в состав гальванического элемента и расходуются в процессе его работы. Может работать непрерывно или с перерывами. После расхода реагентов элемент не может больше работать. Таким образом, это источник тока одноразового действия.

Пример:

«Сухой» марганцево-цинковый элемент

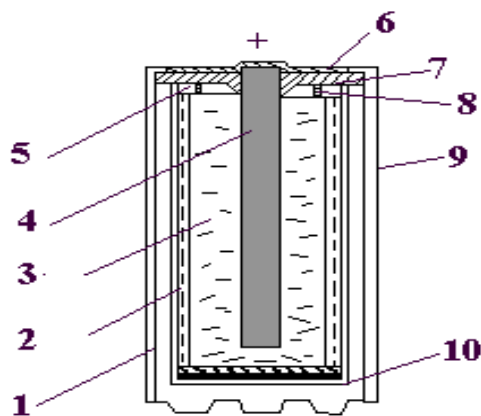
- широко применяется для питания радиоаппаратуры, аппаратуры связи, магнитофонов, карманных фонарей и др.

Анод - цинковый электрод (1),

катод - электрод из смеси диоксида марганца с графитом ($\text{MnO}_2 + \text{C}$) (3),

токоотвод - графит (4);

электролит - паста из раствора хлорида аммония NH_4Cl с загустителем или бумага, пропитанная раствором NH_4Cl (2).



Устройство первичного элемента $\text{MnO}_2 - \text{Zn}$ с солевым электролитом:

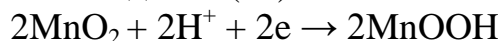
1 - цинковый анод; 2 - электролит; 3 - катод ($\text{MnO}_2 + \text{C}$); 4 - графитовый токоотвод катода; 5 - пространство для сбора газов; 6 - крышка; 7 - уплотнение; 8 - стойка; 9 - футляр; 10 - дно

Схема элемента:

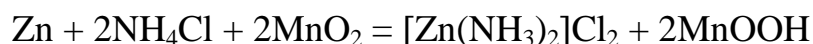


На аноде - окисление цинка: $\text{Zn} + 2\text{NH}_4^+ - 2e \rightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+} + 2\text{H}^+$,

на катоде - Mn(IV) восстанавливается до Mn(III) :



Суммарное уравнение токообразующей реакции:



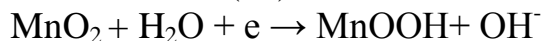
Щелочной марганцево-цинковый элемент -

- такой же элемент, но с щелочным электролитом. Его характеристики лучше.



На аноде - окисление цинка: $\text{Zn} + 2\text{OH}^- - 2e \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 = \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$,

на катоде - Mn(IV) восстанавливается до Mn(III) :



Элементы с литиевыми анодами

– разработаны в последние десятилетия. Большой прогресс, так как имеют существенно более высокие характеристики, особенно при низких температурах.

Электролиты – обязательно **неводные** (пропиленкарбонат ПК, тионилхлорид и др.), так как в присутствии воды или кислорода литий быстро окисляется. Необходима полная герметичность при изготовлении и использовании.

Катодные материалы – на основе MnO_2 , FeS_2 , CF_x , $SOCl_2$

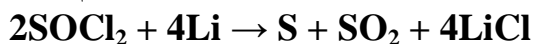
Преимущества: стабильное напряжение, высокая удельная энергия, длительная сохраняемость, способность работать при **отрицательных T** (до $-50^\circ C$).

Применение: электронная аппаратура, часы, портативные ЭВМ, кинокамеры, медицинские приборы, военная техника.

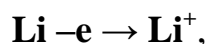
ПРИМЕР:



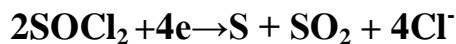
Токообразующая реакция:



На аноде - окисление лития:



на катоде - восстановление тионилхлорида $SOCl_2$:



Параметры первичных элементов

Электрохимическая система	Растворитель	Срднее, В напряжение	Удельная Вт.ч/кг	энергия Вт.ч/м ³	Сохраняемость, годы
Zn NH ₄ Cl MnO ₂	Вода	1,3-1,1	45 – 60	100 -130	0,5-2,0
Zn KOH MnO ₂	Вода	1,3-1,1	65-90	150-210	1.5-3.0
Zn KOH O ₂ ,C	Вода	1,25-1,1	100-200	300-500	2-3
Zn KOH AgO	Вода	1,6-1,5	110-130	200-300	2-3
Li LiClO ₄ MnO ₂	Пропилен-Карбонат	3,0-2,8	150-300	300-600	5-10
Li LiAlCl ₄ SOCl ₂	SOCl ₂	3,5-3,0	300-600	500-1100	5-10

Аккумуляторы – вторичные ХИТ

В аккумуляторах под воздействием **внешнего источника** тока накапливается (**аккумулируется**) химическая энергия (**заряд аккумулятора**),

которая затем самопроизвольно переходит в электрическую (разряд аккумулятора).

При заряде аккумулятор работает как электролизер, при разряде - как гальванический элемент.

Процессы заряда-разряда аккумуляторов осуществляются **многократно**.

Свинцовые кислотные аккумуляторы.

Наиболее распространены в настоящее время: стартерные, стационарные. Электролит - раствор H_2SO_4 (поэтому «кислотный»).

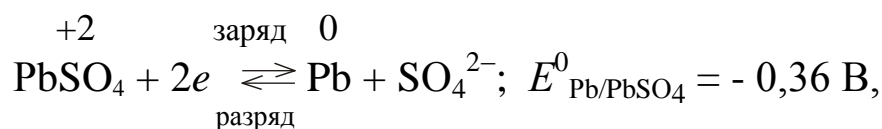
Электроды - свинцовые решетки с активной массой из $PbSO_4$, разделены раствором H_2SO_4 и пористыми сепараторами.

(Решетки вначале заполняются оксидом свинца, который при взаимодействии с H_2SO_4 превращается в $PbSO_4$).

Аккумуляторы соединяют в **батарею**, которую помещают в баки из эбонита или полипропилена.

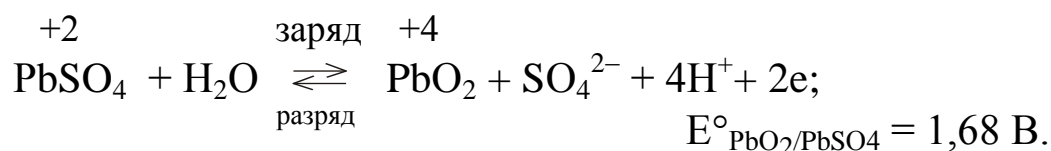
Процессы на электродах.

При работе аккумулятора на отрицательном электроде протекают реакции, при которых степень окисления свинца меняется от +2 до 0 и обратно:



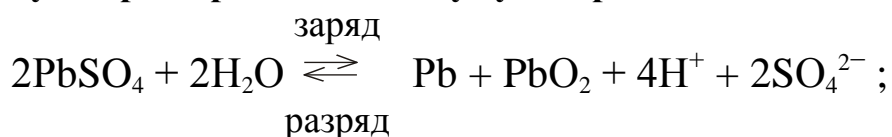
Отрицательный электрод: **при заряде –катод; при разряде – анод.**

На положительном электроде степень окисления свинца меняется от +2 до +4 и обратно:



Положительный электрод: **при заряде – анод; при разряде – катод.**

Суммарная реакция в аккумуляторе:



ЭДС аккумулятора

= разности потенциалов электродов, может быть рассчитана по уравнению

$$E_{\text{Э}} = E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4} - E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} = E_{\text{Э}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^4 a_{\text{SO}_4}^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

где $E_{\text{Э}}^0 = E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^0 - E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^0 = 1,68 \text{ В} - (-0,36) \text{ В} = 2,04 \text{ В}$.

$E_{\text{Э}}$ – зависит от концентрации H_2SO_4 , оптимум -32-39%

При заряде $U_{\text{заряд}} = E_{\text{Э}} + \Delta E + I(R_1 + R_2)$ $U_{\text{заряд}} > E_{\text{Э}}$

При разряде $U_{\text{разряд}} = E_{\text{Э}} - \Delta E - I(R_1 + R_2)$ $U_{\text{разряд}} < E_{\text{Э}}$

Достоинства свинцового аккумулятора:

высокий КПД (около 80 %), высокая ЭДС, относительно малое ее изменение при разряде, простота и невысокая цена.

Недостатки свинцовых аккумуляторов:

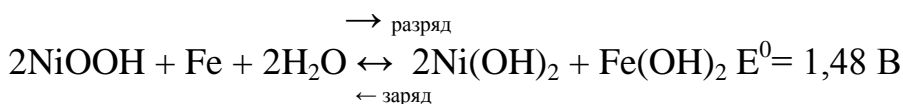
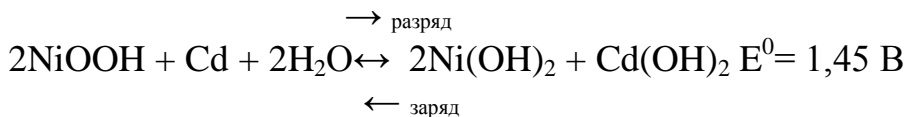
небольшая удельная энергия, саморазряд аккумулятора при хранении и малый срок службы (2 - 5 лет).

Используются *стартерные* и *стационарные* свинцовые аккумуляторы.

Щелочные никель-кадмиевые и никель-железные аккумуляторы.

Положительный электрод содержит гидроксид никеля, отрицательный электрод - соответственно кадмий или железо. Ионный проводник – 20-23% раствор КОН.

Суммарные реакции (в упрощенном виде):



Достоинства: большой срок службы, высокая механ.прочность.

Недостатки: невысокие КПД, невысокое напряжение, токсичность Cd.

Литий-ионные аккумуляторы

– разработаны в последнее время.

Отрицательный электрод – литий.

Положительный электрод – на базе оксидов ванадия, никеля, кобальта, марганца.

Неводный раствор электролита: пропиленкарбонат, этиленкарбонат, диэтилкарбонат

На электродах происходит **интеркаляция** (внедрение в кристаллическую решетку) ионов лития (соответственно в оксиды и графит):



← заряд
разряд
на положит. электроде: $x\text{Li}^+ + \text{MO}_n + xe \leftrightarrow \text{Li}_x\text{MO}_n$

Суммарно: $\text{Li}_x\text{C} + \text{MO}_n \leftrightarrow \text{C} + \text{Li}_x\text{MO}_n$

Достоинства: высокая удельная энергия.

Недостаток: работают пока на малых токах (электронная, слаботочная аппаратура).

Параметры аккумуляторов

Электрохимическая система	Срднее, В напряжение	Удельная Вт.ч/кг	энергия Вт.ч/м ³	КПД, %	Наработка, циклы
Pb H ₂ SO ₄ PbO ₂	2,0-1,8	10-35	20-75	70-80	300-1000
Cd KOH NiOOH	1,24-1,2	10-38	40-80	55-65	500-2500
Fe KOH NiOOH	1,3-1,2	20-35	40-75	50-55	500-2500
Zn KOH NiOOH	1,6-1,5	50-70	100-150	70-75	200-300
MH _x KOH NiOOH	1,26-1,2	40-70	60-120	60-70	до 500
Li _x C LiAsF ₆ ,ЭК+ДЭК Li _x CoO ₂	3,0-2,5	80-120	160-200	60-70	до 500

ЭК –этиленкарбонат; ДЭК – диэтилкарбонат

Топливные элементы

В топливных элементах (ТЭ) окислитель и восстановитель хранятся вне элемента, в процессе работы подаются к электродам.

→ элемент может работать длительное время.

На электродах химическая энергия восстановителя (топлива) и окислителя непосредственно превращается в электрическую энергию.

Восстановители (топливо), жидкие или газообразные, - *водород, метанол, метан*, в последние годы некоторые другие восстановители, например *боргидрид натрия*.

Окислители - обычно *кислород воздуха*.

ТЭ состоит из двух электродов с электродными камерами и ионного проводника (электролита) между ними.

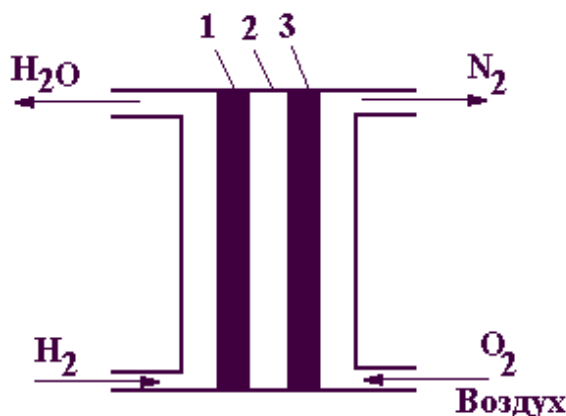


Схема кислородно-водородного топливного элемента:

- 1 - анод; 2 - электролит; 3 - катод

ПРИМЕР Кислородно-водородный щелочной топливный элемент

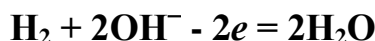
Схема кислородно-водородного ТЭ



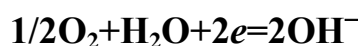
М - проводник 1-го рода - катализатор процесса и токоотвод (Pt, Pd).

Каждый электрод - сложная многокомпонентная система.

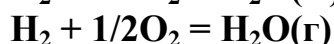
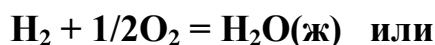
К аноду подводится **топливо – водород** и протекает его **окисление**



к катоду подводится **окислитель - чистый кислород** или **кислород** воздуха, идет его **восстановление**



Токообразующая реакция:



Во внешней цепи - движение электронов от анода к катоду,
в растворе - движение OH^- от катода к аноду.

$$E_s = -\Delta G/nF \quad E_s^0 = -\Delta G^0/nF.$$

Классификация ТЭ по типу ионного проводника (электролита):

с щелочным (95-100 С),

фосфорнокислым (200 С),

протонпроводящим или твердополимерным (95-100 С),

расплавленным карбонатным (высокотемпературный 700 С),

твёрдооксидным (1000 С⁰).

Стандартная ЭДС зависит от температуры в соответствии с уравнением

$$E_s^0 = -\Delta H^0/nF + T\Delta S^0/nF,$$

где ΔH^0 –изменение стандартной энтальпии,

ΔS^0 – изменение стандартной энтропии токообразующей реакции.

Стандартные термодинамические характеристики токообразующих реакций при 298 К

Реакции	E^0 , В	ΔH^0 , кДж/моль	ΔS^0 , Дж/К·моль
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	1,23	-285,84	-163,5
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	1,19	-241,8	-45,4

Электрохимическая энергоустановка:

- состоит из батареи ТЭ, систем хранения, обработки и подвода топлива и окислителя, отвода продуктов реакции, поддержания и регулирования температуры в элементах, а также систем преобразования тока и напряжения.

Достоинства:

Электрохимические энергоустановки имеют более высокий КПД (в 1,5 - 2,0 раза) по сравнению с тепловыми машинами;

существенно меньше загрязняют окружающую среду.

Выводы:

- разработаны и широко используются в технике различные химические источники тока;

- в последние годы созданы новые *более эффективные* первичные хит и аккумуляторы на основе *лития* и *экологически чистые* энергоустановки на основе топливных элементов.