

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ АВТОМОБІЛЬНО-ДОРОЖНИЙ  
УНІВЕРСИТЕТ

**МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ**

до самостійної роботи студентів з дисципліни «Хімія» до  
змістового модуля «Електрохімічні процеси»

розділ «Хімічні джерела струму.

**Первинні гальванічні елементи. Паливні елементи»**

для студентів технічних спеціальностей  
денної та заочної форм навчання

Затверджено  
редакційно-видавничою радою  
університету,  
протокол №\_\_ від\_\_\_\_ 2014 р.

Харків  
ХНАДУ  
2015

**Укладачі:**

Т. О. Ненастіна

В. В. Даценко

Е. Б. Хоботова

Кафедра хімії

## ВСТУП

Методичні вказівки з дисципліни «Хімія» до самостійної роботи студентів за розділом «Хімічні джерела струму. Первинні гальванічні елементи. Паливні елементи» для студентів першого курсу технічних спеціальностей денної та заочної форм навчання. Структурно вказівки складено відповідно до змісту робочої програми з дисципліни «Хімія». Учбовий матеріал, поданий у доступній і досить стислій формі, забезпечує допомогу під час індивідуальної та самостійної роботи студентів.

В методичних вказівках розглянуто проблему накопичення енергії, яка є однією з найважливіших науково-технічних проблем сучасності. Мета методичних вказівок є допомога студентам в освоєнні основних класів хімічних джерел струму на прикладі конкретних електрохімічних елементів. Опанувавши викладений у вказівках матеріал студенти отримають знання необхідні для своєї подальшої професійної діяльності. Розглядання теоретичного матеріалу розділу базується на раніше отриманих студентами знаннях про фізико-хімічні властивості металів, гальванічні елементи, окисно-відновні реакції, розчини електролітів. У рамках даних методичних вказівок формується розуміння необхідності розвивати альтернативні джерела енергії, які здатні вирішити проблему енергозбереження та раціонального використання енергоресурсів. Особлива увага приділяється первинним хімічним джерелам струму, а також паливним елементам. При викладі принципів роботи первинних джерел струму та паливних елементів особлива увага приділяється процесам, що виникають в результаті їх роботи; розглядаються матеріали, які використовуються в їх розробці; дається детальний опис їх електричних та експлуатаційних характеристик. Для більш глибокого засвоєння знань та формування вмінь у студентів в представлених методичних вказівках наведені питання і задачі для самоконтролю, а також приклади тестових завдань.

## Загальні положення.

*Хімічні джерела струму (ХДС)* – електрохімічні системи, в яких хімічна енергія електродних реакцій перетворюється в електричну. Утворення електричної енергії реалізується за рахунок енергії Гіббса струмоутворюючих електродних процесів на електродах.

ХДС складаються з одного чи декількох неперезарядних первинних елементів або перезарядних вторинних елементів, у тому числі інтегрованих, у виробі промислового чи побутового призначення. Основу хімічних джерел струму складають два електроди: анод, що містить окисник, та катод – відновник, що контактує з електролітом. Між електродами встановлюється різниця потенціалів – *електрорушійна сила (ЕРС)*, яка відповідає вільній енергії окисно-відновної реакції. Дія хімічних джерел струму полягає в протіканні при замкнутому зовнішньому ланцюзі просторово-розділених процесів. На катоді відновник окислюється, при цьому вільні електрони, що утворюються, переходять, створюючи розрядний струм, по зовнішньому ланцюзі до аноду. На аноді електрони беруть участь у реакції відновлення окисника.

ХДС розподіляються на три основні групи:

- первинні ХДС або гальванічні елементи;
- вторинні ХДС або акумулятори;
- паливні елементи або електрохімічні генератори енергії.

До *первинних гальванічних елементів* відносяться такі хімічні джерела електричної енергії, в яких передбачено одноразове використання електродних матеріалів (активних мас). Цей процес називають розрядом елементів. Як тільки ці активні маси будуть витрачені, первинний гальванічний елемент стає непридатним для подальшого використання.

До *вторинних ХДС (електричні акумулятори)* – гальванічні елементи, які за допомогою зовнішнього джерела струму (зарядного пристрою) можна перезарядити

*Електрохімічні генератори (паливні елементи)* подібні до гальванічних елементів, але відрізняються від них тим, що речовини для протікання електрохімічних реакцій подаються до них ззовні, а продукти реакцій видаляються, що дозволяє такому пристрою функціонувати безперервно.

## 1.2 Елементи з цинковим електродом та водним розчином електроліту

*Мангано-цинкові джерела струму з сольовим електролітом* донедавна були найбільш поширеними незважаючи на те, що з'явилися вони одними з перших (перший мангано-цинковий елемент був зібраний Ж. Лекланше в 1865 р.) та збереглися практично в незміненому вигляді завдяки своїм характеристикам:

- дешевизна і доступність сировини;
- простота технології виробництва;
- низька собівартість;
- зручність використання;
- задовільні для застосування електричні параметри.

Схему типового мангано-цинкового джерела струму з сольовим електролітом наведено на рис. 1.1.

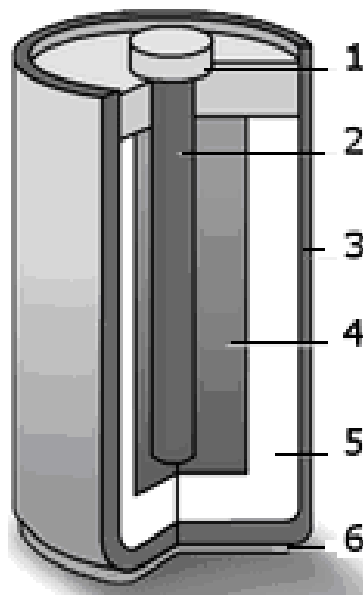
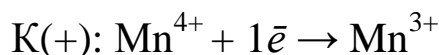
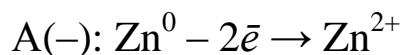


Рис. 1.1 Будова мангано-цинкового джерела струму: 1 – металевий ковпачок; 2 – вугільний стрижень (позитивний електрод); 3 – цинковий стакан; 4 – оксид мангану; 5 – загущений електроліт; 6 – металевий контакт

Анодом служить цинк, що є корпусом джерела струму. Активна маса катода складається з суміші діоксиду мангану  $MnO_2$  з графітом. Графіт збільшує електричну провідність активної суміші. В якості електроліту використовується хлорид амонію, хлорид цинку або хлорид амонію з хлоридом цинку. Електроліт знаходиться або в загущених стані, або в порах мікропористого сепаратора. Для

зниження швидкості або запобігання корозії цинку в електроліт додають інгібітори корозії.

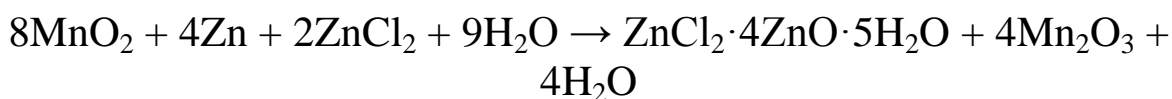
У батарейці протікають наступні електродні процеси:



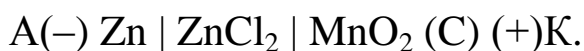
При використанні амонію електродні процеси описуються таким рівнянням струмоутворюючої реакції:



При використанні хлориду цинку рівняння має вигляд:



Загальна схеми мангано-цинкового гальванічного елементу з сольовим електролітом має вигляд



Енергетичні показники елементів з хлоридно-цинковим електролітом істотно вищі: при середніх і підвищених струмах навантаження вони забезпечують в 1,5-2 рази більшу тривалість роботи. Їх працездатність при знижених температурах теж вища.

Напруга розімкненого ланцюга нерозряджених свіжовиготовлених мангано-цинкових елементів коливається від 1,55 до 1,85 В, в залежності від типу оксиду мангану (IV), що використовується та складу активної маси.

Однак, останнім часом багато виробників неухильно скорочують виробництво мангано-цинкових джерел струму з сольовим електролітом. Це пояснюється підвищенням вимог виробників сучасного електронного обладнання до електричних параметрів джерел живлення. До числа недоліків сольових батарей відносяться:

- різке падіння напруги в перебігу розряду;
- значне зниження ємності при збільшенні розрядних струмів до значень, необхідних для сучасних пристроїв;
- різке погіршення характеристик за низьких температур;

- маленький термін зберігання (близько двох років).

*Мангано-цинкові джерела струму з лужним електролітом* почали виробляти в середині 20 століття. Однією з перших промисловий випуск освоїла компанія Duracell. У порівнянні з мангано-цинковим джерелом струму з сольовим електролітом батарейки з лужним електролітом мають вищу ємність і питому енергію, особливо при підвищених навантаженнях та за низьких температур, але коштують вони дорожчі.

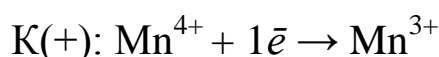
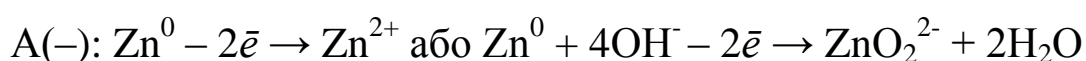
Активним матеріалом анода є порошкоподібний цинк високого ступеня чистоти. Для зменшення швидкості корозії цинк може бути легован невеликими домішками свинцю, індію, вісмуту та алюмінію. Для зменшення саморозряду елементів в даний час використовуються не ртуть і кадмій, а інші інгібітори корозії цинку які менш токсичні.

Активна маса анода крім цинку містить згущувач (гель-компонент), розчин електроліту, оксид цинку та інгібітор корозії. В якості гель-компонента використовують похідні целюлози, поліакрилати, полівініловий спирт та інші полімери. Типовий склад анодного маси лужної батарейки (мас. %): порошок цинку 55-75, розчин КОН (32-55 %) 25-45, оксид цинку до 2, загущувач 0,4-2, інгібітор корозії до 0,05.

Активна маса катода містить крім діоксиду мангану, графіт або ацетиленову сажу, розчин КОН. Вміст компонентів в активній масі катода різних компаній може коливатися в широкому діапазоні. Типовий склад катодного маси лужної батарейки (мас. %): діоксид марганцю 79-85, вуглець 7-10, розчин КОН (35-55 %) 7-10.

В якості електроліту застосовуються концентрований розчини КОН (іноді NaOH) з добавками ZnO. Електроліт загущен природними або синтетичними полімерними сполуками.

У батарейці протікають наступні електродні процеси:



Загальна схема мангано-цинкового гальванічного елементу з лужним електролітом має вигляд



Через більш щільну активну масу та застосування сталевого корпусу лужні батарейки зазвичай важче сольових на 25-50%.

У всьому світі у виробництві спостерігається стабільна тенденція щодо зростання частки більш енергоємних лужних мангано-цинкових елементів.

*Ртутно-цинкові джерела струму* характеризуються стабільною електрорушійною силою (ЕРС), високою питомою енергією, низьким саморозрядом та тривалим збереженням, високий ступеням герметичності.

Анодом є порошкоподібний цинк, катодом – оксид ртуті, електролітом – розчин КОН. Зазвичай ртутно-цинковий елемент простий в конструкції та має форму диска (рис 1.2.).

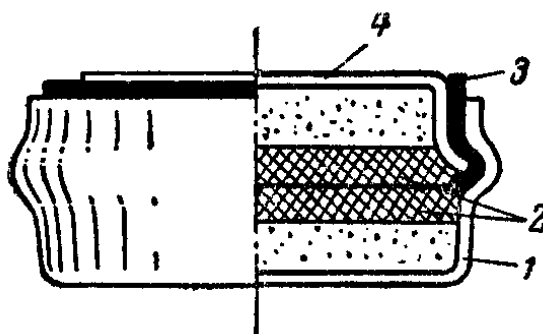
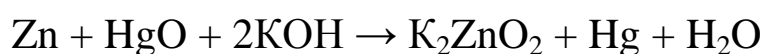
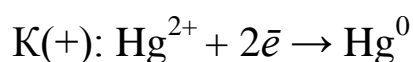
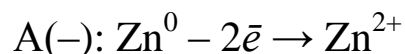


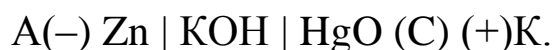
Рис. 1.2 Будова ртутно-цинкового джерела струму: 1 – корпус; 2 – пористі прокладки з електролітом; 3 – гумова ущільнююча прокладка; 4 – кришка корпусу

Поява струму в елементі обумовлена окисненням цинку оксидом ртуті



Загальна схема ртутно-цинкового гальванічного елементу з лужним електролітом має вигляд



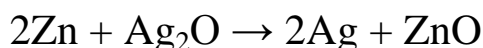
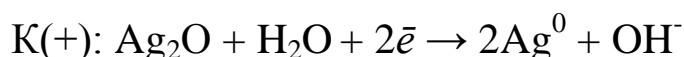
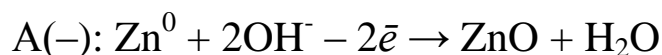


До недоліків відносяться погані характеристики при знижених температурах, висока вартість і, найголовніше, висока токсичність ртуті. До недавно ці елементи застосовувалися в медичних пристроях, точних приладах, фотоекспонетрах, військових приладах нічного бачення та інших пристроях.

У XXI столітті виробництво та експлуатація ртутних елементів в більшості країн світу заборонено, а в інших країнах істотно скорочено. Ртутно-цинкові елементи практично повністю витіснені більш безпечними, так як виникає складна проблема їх роздільного збору і безпечної утилізації.

В *срібно-цинкових первинних джерелах струму* як анод застосовують порошкоподібний цинк, катод – оксиди срібла, електроліт – розчин KOH або NaOH (загущений або матричний).

Поява струму в елементі обумовлена окисленням цинку



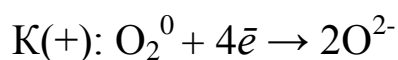
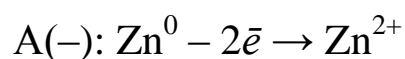
Загальна схема срібно-цинкового гальванічного елементу з лужним електролітом має вигляд



Вони мають гладку розрядну криву, високу питому енергію, низький саморозряд, можуть працювати при великих токах, проте вельми дороги. Виробляються в дискової формі ємністю до 200 мА·год Застосовуються в годинниках, фотоапаратах, слухових апаратах та інших пристроях.

*Повітряно-цинкові первинні джерела струму.* Активною речовиною катода є кисень повітря, тому катод є невитратним, він містить каталізатор відновлення кисню (активоване вугілля або оксид марганцю). Як електроліт застосовується розчин KOH. В якості активної речовини катода використовується порошкоподібний цинк.

Поява струму в елементі обумовлена окисленням цинку



Загальна схема повітряно-цинкового гальванічного елементу з лужним електролітом має вигляд



До переваг джерела струму відносяться дуже висока питома енергія і відносно невисока ціна, до недоліків – вплив навколишнього середовища (вологості повітря і діоксиду вуглецю) на характеристики джерела струму. Виробляють два різновиди: призматичні з високою місткістю (до 1000 А·год) і дискові з малою ємністю. Використовуються для живлення засобів зв'язку, в слухових апаратах, медичних та інших пристроях.

### 1.3 Основні електрохімічні системи літєвих елементів

Сьогодні в багатьох випадках з традиційними елементами з водним електролітом успішно конкурують літєві системи з органічним електролітом. Вони мають більш високу та стабільну робочу напругу та використовуються в широкому діапазоні навантажень, мають значно високі питомі характеристики, працездатні в розширеному діапазоні температур і не втрачають своїх властивостей протягом значно тривалішого часу.

До герметизації літєвих батарейок пред'являються підвищені вимоги, оскільки повинна бути виключена ймовірність не тільки витікання електроліту, але і попадання всередину повітря і водяного пару, через що виникає загроза пожежі або вибуху елемента. Висока реакційність літію, вплив вологості повітря на стан електродів і електроліту визначають підвищені складності при виробництві елементів та необхідність проведення технологічних дій в герметичних блоках з атмосферою аргону і "сухих" приміщеннях.

*Джерела струму на базі системи літій/діоксид мангану (Li/MnO<sub>2</sub>) з твердим катодом з діоксиду мангану з'явилися на ринку первинних літєвих джерел струму одними з перших (рис 1.3).*

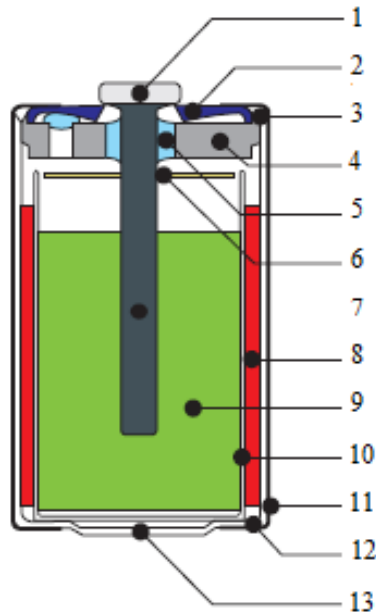
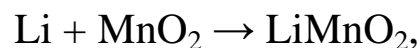
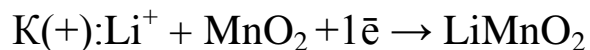
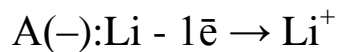


Рис. 1.3 Будова ртутно-цинкового джерела струму: 1 – позитивний вивід; 2 – пластикова кришка; 3 – зварний шов; 4 – кришка елемента; 5 – металоскляний ізолятор; 6 – ізолятор; 7 – струмовий колектор; 8 – літєвий анод; 9 – катод; 10 – сепаратор; 11 – пластикове покриття; 12 – корпус елемента; 13 – негативний вивід;

Електродні реакції для цієї системи записується у вигляді:



тобто діоксид мангану відновлюється з чотирьохвалентного до трьохвалентного стану за допомогою літію, який вбудовується в кристалічну решітку кінцевого оксиду. Електроліт – перхлорат літію в змішаному органічному розчиннику.

Загальна схема первинного джерела струму літій/діоксид марганцю має вигляд



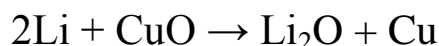
Напруга розімкнутого ланцюга (НРЛ) елемента Li/MnO<sub>2</sub> – 3,5 В, номінальна напруга – 3В. Кінцева напруга – 2В. Робочий діапазон температур як правило від -20 до +55 °С. Термін

зберігання до 10 років при саморозряд порядку 1 % на рік (і не більше 2-2,5 %).

*Джерела струму на основі системи літій/оксид міді (Li/CuO).*

Елементи Li/CuO мають робочу напругу, подібну з напругою лужних мангано-цинкових елементів. Але в них вдалось досягти в 3 рази більшу питому енергію.

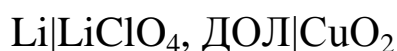
При розряді протикає наступна реакція:



при цьому розрядний процес протікає в декілька етапів:



Загальна схема первинного джерела струму системи літій/оксид міді має вигляд



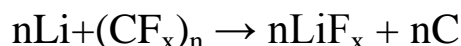
Напруга розімкнутого ланцюга (НРЛ) елементів – 2,5 В , робоча напруга 1,2-1,5 В в залежності від струму розряду. Початкового провалу напруги не спостерігається.

Елемент Li/CuO працездатний в інтервалі температур від -10 до +70 °С. Термін зберігання елементів при 20 °С - до 10 років. Однак ці елементи широкого поширення не отримали.

*Джерела струму на основі системи літій/поліфторуглерод.*

Питома енергія елемента сягає 250 Втч/кг і 600 Втч/л. Ці елементи дорожче, ніж елементи Li/MnO<sub>2</sub>, проте вони зберігають працездатність при більш високій температурі і тому знаходять застосування в першу чергу в пристроях, що нагріваються від роботи.

Струмоутворююча реакція має вигляд:



У процесі розряду перетворення, що відбуваються, приводять до зростання електропровідності позитивного електрода, і умови розряду поліпшуються.

Загальна схема первинного джерела струму системи літій/поліфторуглерод має вигляд



НРЛ елемента становить 3,2-3,3 В, робоча напруга постійна протягом майже всього розряду в широкому інтервалі температур (від -40 до +85 °С). Кінцева напруга – 2В.

Елементи втрачають не більше 20 % ємності, при зберіганні більше 10 років.

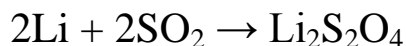
Ці елементи були комерціалізовані більше 30 років тому і в даний час застосовуються головним чином як джерела живлення портативної електронної апаратури, особливо такий, які розігріваються в ході роботи. Але при температурі нижче 0 °С при середніх і великих струмах розряду ці елементи поступаються більш дешевим елементам системи Li/MnO<sub>2</sub>.

Елементи Li/CF<sub>x</sub> забезпечують набагато більш високу потужність, ніж елементи системи Li/I<sub>2</sub>, і тому успішно використовуються для їх заміни в кардіостимуляторах нового покоління.

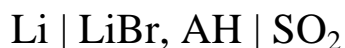
*Джерела струму на основі системи літій/діоксид сірки (Li/SO<sub>2</sub>).*

Літійові елементи системи літій/діоксид сірки з рідкофазним катодним матеріалом добре досліджені і широко поширені. В якості катода в елементах застосовується суміш сажі з графітом, які наноситься на металеву основу. Електроліт елемента складається з діоксиду сірки SO<sub>2</sub> (70-75% за об'ємом) з добавками що забезпечують необхідну електропровідність.

Електрохімічна реакція, яка протікає в елементі при підключенні нагрузки, має наступний вид:



Загальна схема джерела струму системи літій/діоксид сірки має вигляд



НРЛ елементів Li/SO<sub>2</sub> – 3В. Ці елементи володіють великою питомою потужністю і працездатністю в діапазоні температур від -60 до +70 °С. Розрядна напруга 2,6-2,9 В, в залежності від густини струму.

До недоліків Li/SO<sub>2</sub> елементів відносяться великий внутрішній тиск та небезпека сильного перегріву при коротких замиканнях.

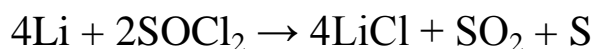
Для запобігання небажаних ефектів в корпусі встановлюють спеціальний запобіжник, який спрацьовує при 100 °С і забезпечує скидання зайвого тиску газу.

Через підвищений тиск елементи виробляють найчастіше в вигляді циліндричної конструкції, бобін і рулонів. У першому випадку літєвий анод запресовується по периферії, а пресований вугільний катод розташовується в центрі. Термін зберігання батарейок Li/SO<sub>2</sub> – до 10 років. Саморозряд відбувається за рахунок реакції літію з електролітом, швидкість його не перевищує 1-2% на рік при 20 °С.

#### *Джерела струму на основі системи літій/тіонілхлорид (Li/SOCl<sub>2</sub>)*

Елементи системи Li/SOCl<sub>2</sub> з рідкофазним катодом мають найкращі питомі характеристики серед літєвих первинних джерел струму.

Сумарна реакція має вигляд:



Оскільки велика частина SO<sub>2</sub> розчиняється в електроліті, тиск в елементі не з'являється.

Загальна схема системи літій/тіонілхлорид має вигляд



НРЛ елементів – 3,67 В, робоча напруга 3,3–3,5 В в залежності від струму розряду. Вони працездатні в інтервалі температур від -60 до +85 °С, деякі до +130 °С. Конструкція елементів Li/SOCl<sub>2</sub> подібна до конструкції елементів Li/SO<sub>2</sub>, але тіонілхлорид значно агресивніше ніж інші електроліти. Внаслідок цього забезпечення їх пожежо- і вибухобезпеки потребує великих зусиль як від розробників, так і від технологів.

Термін зберігання цих елементів до 10 років при саморозряд 1,5-2 % на рік при 20 °С.

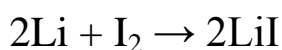
При низькій температурі (близько – 50 °С) елементи віддають ємність в кілька разів менше номінальної. Якщо після цього їх перенести в тепле приміщення, розряд триває і може мати місце

істотний їх розігрів за рахунок розкладу проміжних продуктів реакції аж до вибуху.

Для збільшення безпеки експлуатації, літієві елементи можуть бути забезпечені аварійними клапанами для скидання газу, плавкими запобіжниками, тепловими вимикачами.

*Йодно-літієві джерела струму з твердим електролітом.* Окислювачем є йод, розчинений у твердому полівінілпірідіне (ПВП), електролітом – тверда сіль LiI, товщина якої безперервно зростає в результаті струмоутворюючої реакції. Ці джерела струму можуть зберігатися дуже тривалий час, мають високу питому енергію, широкий діапазон робочих температур, але дуже низьку швидкість розряду і питому потужність. Використовуються в основному в кардіостимуляторах і виробляються для цієї мети в спеціальній D-образній формі.

Робота джерела струму Li/I<sub>2</sub> заснована на реакції:



В наслідок прямого контакту катоду та літію утворюється твердий LiI, який є електролітом та в той же час сепаратором, що розділяє два активні матеріали.

Загальна схема йодно-літієві джерела струму з твердим електролітом має вигляд



ЕРС елемента складає – 2,8В. Саморозряд визначається реакцією літія та йоду, що дифундує через шар LiI і складає ≈ 10 % протягом 10-15 років. При роботі Li/I<sub>2</sub> елементів газу не утворюються. Вони переносять значні порушення умов експлуатації.

Специфічний механізм роботи Li/I<sub>2</sub> елемента та його характеристики дозволяють використовувати їх в пристроях для медичного обладнання. Вони працездатні в інтервалі температур - 10 до +60 °С.

#### **1.4 Резервні елементи**

Хімічні джерела електроживлення, які виробляються і зберігаються в неактивованому стані і перед початком розряду

активуються тим чи іншим способом, відносяться до резервних джерел живлення. До основних особливостей цих резервних батарей відносяться:

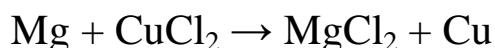
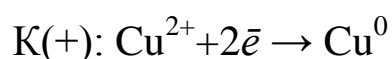
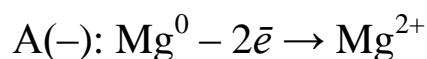
- можливість тривалого зберігання батареї в неактивованому стані;
- короткий термін розряду, який проводиться одноразово і безперервно;
- використання енергоємних або високоактивних реагентів;
- високі значення питомої потужності.

Залежно від способу активації всі резервні хімічні джерела живлення поділяються на чотири типи:

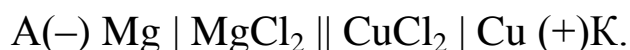
- джерела струму, що активуються водою (або наливні);
- хімічні джерела струму, що активуються розчином електроліту (або ампульні батареї);
- газоактивовані джерела живлення;
- теплові батареї.

*Резервні джерела живлення, що активуються водою.* В якості анодних матеріалів зазвичай використовуються магнієві сплави, рідше цинк. Катодними реагентами служать малорозчинні хлориди срібла, міді або свинцю. Електролітом є хлорид натрію, який при активації розчиняється у воді і забезпечує іонну провідність. Активація може також проводитися zalиванням резервної батареї морською водою або зануренням батареї в морську воду. Перші джерела струму (системи Mg-AgCl) з'явилися в 1943 р, в 1949 р. почалося виробництво батарей резервного живлення системи Mg-CuCl.

Для Mg-CuCl системи поява струму в елементі обумовлена наступними окисно-відновними реакціями:

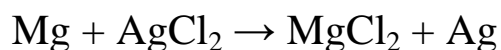
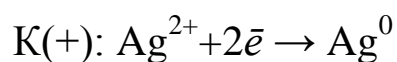
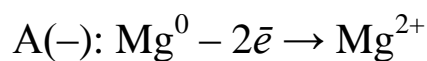


Загальна схема мідно-магнієвого резервного елемента з має вигляд

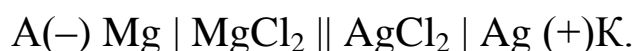




Для Mg-AgCl системи поява струму в елементі обумовлена наступними окисно-відновними реакціями:



Загальна схема срібно-магнієвого резервного елементу з має вигляд



До переваг наливних батарей резервного живлення відносяться простота пристрою і активації, здатність працювати при низьких температурах після активації, високі (для системи Mg-AgCl) і середні (для інших систем) питомі енергія та потужність.

До недоліків батарей резервного живлення можна віднести високий саморозряд після активації, струми витоку в резервних батареях і високу вартість джерел струму системи Mg-AgCl.

Наливні батареї застосовуються в морських сигнальних пристроях, рятувальних засобах, геофізичної апаратурі, метеорологічних зондах, торпедах і акустичних буюх .

*Батареї резервного живлення, що активуються розчином електроліту.* Ампульні батареї набули поширення на початку 50-х років ХХ сторіччя. В ампульних джерелах живлення розчин електроліту зберігається в окремій ємності (ампулі) і заливається при активації. В даний час ампульні батареї резервного живлення, що використовуються, можна розділити на джерела струму з водним і неводним електролітами. У перших анодами служать цинк, свинець або магній, катодними матеріалами – оксид срібла, діоксид свинцю або мангану, електролітами – розчини кислот, лугу або солі.

У другому типі джерела струму анодом є літій, катодними матеріалами – діоксид сірки, пентаоксид ванадію або сульфід заліза, електролітами – неводні розчини солей літію. Активація батареї резервного живлення відбувається за дуже короткий час (до декількох секунд).

До переваг ампульних джерел струму відносяться тривала збереженість в неактивованому стані (10 і більше років), висока питома потужність і енергія, широкий діапазон робочих температур. До недоліків можна віднести короткий час роботи і малий допустимий термін зберігання в активованому стані. Ампульні резервні батареї застосовуються в авіакосмічній та військовій техніці.

*Теплові батареї резервного живлення.* Промисловий випуск теплових резервних батарей розпочався наприкінці 40-х років ХХ в. Анодами спочатку служили кальцій і магній. В останні роки для цієї мети в основному застосовуються сплави літію. Катодами в кальцієвих резервних джерелах струму раніше служив хромат кальцію, в літієвих батареях використовується дисульфід заліза і пентаоксид ванадію. Як електроліт використовується суміш хлоридів літію і калію.

При нагріванні до 450 °С і вище, що здійснюється за допомогою піротехнічних приладів, електроліт розплавляється і елемент активується. Час активації становить 0,1-3 с.

До переваг теплових батарей резервного живлення відносяться висока питома потужність, здатність працювати в широкому діапазоні температур навколишнього середовища і тривале зберігання в неактивованому стані. Недоліками батарей є короткий термін розряду через охолодження електроліту і невисока ступінь використання активних мас. Теплові резервні батареї застосовуються у військовій техніці: в артилерійських снарядах, ракетах і т.і.

## **1.5. Електрохімічні генератори (Паливні елементи)**

**Електрохімічний генератор (ЕХГ)**, хімічне джерело струму, в якому реагенти (зазвичай газоподібні або рідкі речовини) в ході електрохімічної реакції безперервно поступають із спеціальних резервуарів до електродів. ЕХГ складається з батареї паливних елементів, систем зберігання і подачі реагентів відведення продуктів реакції, контролю і автоматичного управління. На відміну від гальванічних елементів, ЕХГ можуть працювати до тих пір, поки здійснюється підведення реагентів (палива і окислювача) і відведення продуктів реакції.

Класифікують паливні елементи відповідно до діапазон робочих температур, та виділяють:

- низькотемпературні паливні елементи (20-100 °С):
  - ✓ твердополімерний паливний елемент (ТППЕ),
  - ✓ лужний паливний елемент (ЛПЕ);
- середньотемпературні паливні елементи (100-200 °С):
  - ✓ фосфорнокислий паливний елемент (ФКПЕ);
- високотемпературні паливні елементи (600-1000 °С):
  - ✓ розплавний карбонатний паливний елемент (РКПЕ),
  - ✓ твердооксидний паливний елементи (ТОПЕ).

В *твердополімерних паливних елементах* (ТППЕ) як електроліт використовується тверда полімерна мембрана, яка проводить іони водню анода до катода. Вони забезпечують високу густину струму, що дозволяє зменшувати їх вагу, вартість, об'єм і покращувати якість роботи. Нерухомих твердий електроліт спрощує герметизацію в процесі виготовлення, зменшує корозію і забезпечує довгий термін служби паливного елемента. Ці елементи працюють за низьких температур (нижче 100 °С), що прискорює запуск реакції на зміни потреби в електриці. Вони ідеально підходять для транспорту і стаціонарних установок невеликого розміру.

Електроліт *лужного паливного елемента* (ЛПЕ) складається з рідкого КОН, який циркулює в просторі між електродами. ЛПЕ використовувались з середини 1960-х років в космічних програмах, забезпечуючи живленням електричні системи космічних кораблів "Буран" і "Шаттл". Комерційне застосування їх обмежене, так як вони повинні працювати з чистим воднем і киснем.

В *фосфорнокислому паливному елементі* (ФКПЕ) електролітом є паперова матриця, насичена фосфорної кислотою. Це найбільш розроблений паливний елемент. Він застосовуються в стаціонарних електрогенераторний пристроях в будівлі, готелях, лікарнях, аеропортах та електростанціях. Паливні елементи на фосфорній кислоті виробляють електрику з ККД більше 40 %. Якщо пар, який виробляє цей ФКПЕ використовується для сумісного виробництва тепла та електрики то ККД ~ 85%

*Розплавний карбонатний паливний елемент* (РКПЕ) використовує розплавлену суміш літію/калію для проведення іонів карбонату від катода до анода. Робоча температура ( $\sim 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) дозволяє використовувати паливо безпосередньо, без будь-якої додаткової підготовки, і нікель в якості каталізатора. Їх конструкція складніша, ніж конструкція паливних елементів на фосфорній кислоті, через більш високу робочу температуру і використання розплаву електроліту. Їм потрібна більша кількість часу для того, щоб вони досягли робочої температури і змогли реагувати на зміну потреб в електриці, тому краще всього вони підходять для умов, де необхідна постійна подача великою кількістю електроенергії.

В якості електроліту *твердооксидного паливного елемента* (ТОПЕ) використовується твердий керамічний матеріал (стабілізований ітрієм оксид цирконію), який проводить атоми кисню від катода до анода при високій температурі – близько  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Це дозволяє їм використовувати відносно забруднені види палива, наприклад, одержувані при газифікації вугілля.

Розглянемо роботу паливного елемента на прикладі твердооксидного паливного елемента (рис.1.4). Комірка ТОПЕ складається з двох електродів (катода і анода) і твердого електроліту. Електроди є пористими, а електроліт повинен бути газонепроникним і мати іонну провідність.

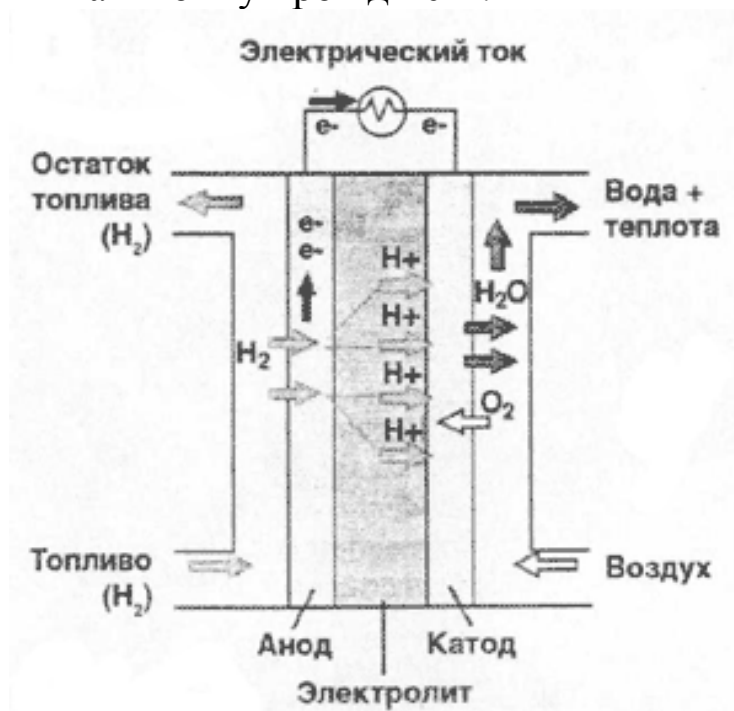
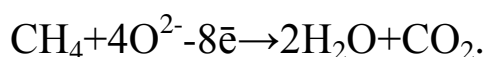
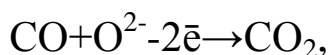
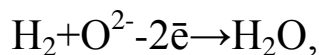
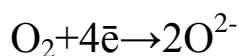


Рис. 1.4 Принцип дії твердооксидного паливного елемента

У робочому стані комірка топі нагріта до 700 ... 1000 0С. Паливо (водень, синтез-газ, метан) проводиться у комірку з боку анода. Молекули палива проникають до кордону анод-електроліт, каталітично розкладаються з утворенням атомів, які, в свою чергу, взаємодіють з іонами кисню, що входять в кристалічну решітку електроліту в наступних реакціях:



Зменшення концентрації кисню в електроліті поблизу кордону анод-електроліт приводить до виникнення градієнта концентрації кисню в електроліті, тому через електроліт виникає дифузійний потік іонів кисню від катода до анода. Окислювач (кисень або повітря) підводять з боку катода. Молекули кисню по порах катода проникають до кордону катод-електроліт, де каталітично розкладається на атоми і вбудовується в грати електроліту в реакції:



Як видно, в результаті реакції відбувається звільнення електронів, а для протікання реакції 2 необхідна наявність вільних електронів. Тому між катодом і анодом виникає різниця потенціалів, при наявності зовнішньої електричної ланцюга між ними буде протікати струм. Напруги холостого ходу між катодом і анодом становить приблизно 1,1 В.

Енергетичний ККД – близько 60%. Їх відносно проста конструкція в поєднанні кількістю часу, необхідною для того, щоб вони досягли робочої температури і змогли реагувати на зміну електриці, робить їх придатними для великих і дуже великих стаціонарних електрогенераторних установок і електростанцій.

## ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Які джерела мають назву «хімічні джерела струму»?
2. В чому полягає відмінність вторинних ХДС від первинних?
3. Які основні галузі використання сучасних ХДС?

4. Перелічіть основні переваги та недоліки свинцевого акумулятора.
5. Які окісно-відновні процеси мають місце при роботі свинцевого акумулятора? Запишіть його схему.
6. Чим обумовлено процес сульфітації електродів у свинцевому акумуляторі?
7. Які основні умови зносу свинцевого акумулятора?
8. Назвіть основні електричні та експлуатаційні характеристики свинцевого акумулятора.
9. Перелічіть основні лужні акумулятори.
10. Які відмінності мають кислотні та лужні акумулятори? Зробіть їх порівняльний аналіз.
11. Класифікація паливних елементів.
12. Надайте характеристику нікель-залізного акумулятору? Поясніть принцип його дії.
13. Який принцип дії і електродні реакції срібно-цинкового акумулятора? Запишіть основні електродні реакції, які протікають при його дії.
14. Перелічіть переваги срібно-цинкового акумулятора у порівнянні з нікель-кадмієвим та нікель-залізним.
15. Які окісно-відновні процеси протікають при роботі сірчано-натрієвого акумулятора? Складіть його загальну схему.
16. Назвіть недоліки сірчано-натрієвого акумулятора. Чому він не має широкого застосування?
17. Яку будову мають літій-іонні акумулятори?
18. Які значні переваги порівняно з іншими акумуляторами мають літій-іонні акумулятори?
19. Запишіть електрохімічні реакції, які відбуваються при заряді літій-іонних акумуляторів.
20. Надайте характеристику перевагам і недолікам літій-полімерних акумуляторів.

## **ТИПОВІ ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ**

### **Визначте літеру вірної відповіді**

**1. ЗБІЛЬШЕННЯ ЕРС ГАЛЬВАНІЧНОГО ЕЛЕМЕНТА ДОСЯГАЄТЬСЯ ПРИ ДОТРИМАННІ УМОВ**

1. близькість значень стандартних потенціалів анода і катода;

2. істотна відмінність значень стандартних потенціалів анода і катода;

3. зменшення температури катода;
4. зменшення температури анода;
5. зменшення концентрації солі аноліта;
6. зменшення концентрації солі католіта.

- А. правильно 1, 3, 6;
- Б. правильно 1, 4, 5;
- В. правильно 2, 3, 5;
- Г. правильно 2, 4, 5;
- Д. правильно 2, 4, 6.

**Встановити відповідність у вигляді комбінації цифр і літер**

## 2. КИСНЕВО-ВОДНЕВИЙ ПАЛИВНИЙ ЕЛЕМЕНТ

<i>Класифікація</i>		
<i>За робочою температурою</i>	<i>За типом електроліту</i>	<i>За агрегатним станом електроліту</i>
1. Низькотемпературні	А. кислотний	В. рідкий
2. Середньотемпературні	Б. лужний	Г. твердий
3. Високотемпературні		Д. електроліт в мембранах

## 3. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ

<i>Процес</i>	<i>Електродні процеси</i>		<i>Перетворення енергії</i>
	<i>анод</i>	<i>катод</i>	
1. Отримання енергії в хімічних джерелах струму	А. окиснення	В. окиснення	І. Електрична енергія → енергія хімічних зв'язків
2. Електроліз	Б. відновлення	Г. відновлення	ІІ. Енергія хімічних зв'язків → електрична енергія

## 4. РЕЗЕРВНІ ГАЛЬВАНІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ

<i>Групи хімічних джерел струму</i>	<i>Назва елемента</i>	<i>Електроліт</i>
1. первинні	А. Лекланше	І. Розчин лугу
2. вторинні	Б. наливний	ІІ. Концентрований луг або кислота
3. паливні	В. «дихаючий»	
	Г. окисно-ртутний	ІІІ. Соль NH <sub>4</sub> Cl

	Д. ампульний	IV. Розплав солі
	Е. тепловий	V. Морська вода

### 5. ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ

<i>Вид хімічного джерела струму</i>	<i>Характеристика електрохімічної реакції</i>	<i>Приклад</i>
1. первинні	А. зворотна	I. Zn   NH <sub>4</sub> Cl   MnO <sub>2</sub> , C
		II. Pb   H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   PbO <sub>2</sub> , Pb
		III. Fe   KOH   Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni
2. вторинні	Б. незворотна	IV. Zn   KOH   HgO, C
		V. Zn   NaOH   O <sub>2</sub> , C
		VI. Zn   KOH   AgO; Ag

### 6. ПОРІВНЯЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА КИСЛОТНИХ І ЛУЖНИХ АКУМУЛЯТОРІВ

<i>Тип електроліту акумулятора</i>	<i>Переваги</i>	<i>Недоліки</i>
1. кислотний	А. високе значення ККД	I. виска вартість
	Б. добре переносять перегрів та перевантаження	II. нездатність тривалий час зберігати запас енергії
		III. велика вага
2. лужний	В. нечутливість до надлишкового заряду та розряду	IV. нездатність розряджатися великими токами
		V. протікання процесу сульфатації
	Г. велике число циклів роботи	VI. невелике число циклів роботи (300-500)
	Д. тривалий строк експлуатації (до 15 років)	VII. малий строк зберігання без електроліту (1-2 роки)

### 7. ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРВИННИХ ТА ВТОРИННИХ ГАЛЬВАНІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

<i>Група хімічних джерел струму</i>	<i>Циклічність роботи</i>	<i>Електроди</i>
1. первинні	А. підлягають перезарядці	I. інертні
2. вторинні	Б. не підлягають перезарядці	II. витрата матеріалу анода і катода в оборотній електрохімічній реакції
3. паливні		III. витрата речовини анода у необоротній електрохімічній реакції



## 8. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ СИСТЕМИ ХІМІЧНИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ

<i>Вид хімічного джерела струму</i>	<i>Характеристика електрохімічної реакції</i>	<i>Приклад</i>
1. первинні	А. зворотна	I. Zn   NH <sub>4</sub> Cl   MnO <sub>2</sub> , C
		II. Pb   H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   PbO <sub>2</sub> , Pb
		III. C;Li <sub>x</sub> C <sub>6</sub>   LiAlF <sub>6</sub>   Li <sub>x</sub> CoO <sub>2</sub>
		IV. Zn   KOH   AgO;Ag
2. вторинні	Б. незворотна	V. Fe   KOH   Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni
		VI. Zn   KOH   HgO, C
		VII. Zn   NaOH   O <sub>2</sub> , C
		VIII. MH   KOH   Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ;Ni

## 9. КИСНЕВО-ВОДНЕВИЙ ПАЛИВНИЙ ЕЛЕМЕНТ

<i>Робоча температура,</i>	<i>Тип електроліту</i>	<i>Характеристики</i>
1. 600 – 1000 °С	А. луг	I. інертні електроди
2. 200 °С	Б. кислота	II. витрачаєма речовина електродів
3. 100 °С		III. обмежена кількість речовини, реагуючої на електродах
		IV. необмежена кількість речовини, реагуючої на електродах
		V. необхідність відводу продуктів реакції

## ЛІТЕРАТУРА

1. Электрохимия / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий. – М.: Высш. школа, 1987. – 295 с.
2. Электрохимия топливных элементов: учебное пособие / В.П. Кривобоков, Н.С. Сочугов, А.А. Соловьев. – Томск:Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 155 с.
3. Эксплуатация аккумуляторных батарей / А. М. Вайлов, Ф. И. Эйгель. – изд. "Талер", 2009. – 170 с.
4. Первичные источники тока/ Кромптон Т. – Москва: Мир, 1986. – 328 с.
5. Технічна електрохімія: підручник / Б. І. Байрачний. – Х.: НТУ «ХП», 2003. – Ч. 2.: Хімічні джерела струму. – 174 с.
6. Батареи и аккумуляторы / В. С. Лаврус. – Серия "Информационное Издание", 1995. – Выпуск 1. – 195 с.
7. Сборник задач по химии для русскоязычных и иностранных студентов / Хоботова Э. Б., Егорова Л. М. – Харьков: ХНАДУ, 2008. – 120 с.
8. Химические источники тока: сборник научных трудов. – НПО Источник: Энергоатомиздат, 1991. – 154 с.
9. Физическая химия материалов и процессов электронной техники: учебное пособие / Кувшинников И.М., Эйбатова Э.М. – Москва: МГОУ, 2011. – 80 с.
10. Электрохимия / Миомандр Ф., Садки С., Одебер П., Меалле-Рено Р. – Москва: Техносфера, 2008. – 360 с.

## ДОДАТКИ

Таблиця Д.1 – Характеристики первинних хімічних джерел струму

Електрохімічна система	Напруга, В, середня/кінцева	Питома енергія, Вт·год/кг	Питома потужність, Вт/кг	Робоча температура, °С	Рекомендована температура зберігання, °С	Саморозряд при 20 °С, % в рік
Zn ZnCl <sub>2</sub> , NH <sub>4</sub> Cl MnO <sub>2</sub>	1,25- 1,1/0,9	65/100	Низька	-5...45	0...20	10
Zn ZnCl <sub>2</sub>  MnO <sub>2</sub>	1,25- 1,1/0,9	85/165	Середня	-10...50	0...20	7
Zn KOH MnO <sub>2</sub>	1,25- 1,1/0,9	125/330	Середня	-20...50	-20...25	4
Zn KOH HgO	1,3- 1,2/0,9	105/325	Середня	0...5	-20...25	3
Zn KOH Ag <sub>2</sub> O	1,6- 1,5/1,0	120/500	Середня	0...55	-20...25	6
Zn KOH O <sub>2</sub>	1,3- 1,1/0,9	340/750	Низька	0...50	-20...25	2
Li LiClO <sub>4</sub> ,ДОЛ CuO <sub>2</sub>	1,5- 1,4/0,9	285/480	Низька	-20...60	-20...40	1-2
Li LiClO <sub>4</sub> ,ПК,ДМЭ MnO <sub>2</sub>	3,0- 2,7/2,0	230/550	Середня	-20...55	-20...40	1-2
Li LiBF <sub>4</sub> ,БЛ+ТГФ (CF) <sub>n</sub>	2,7- 2,6/2,3	220/410	Середня	-20...50	-20...40	0,5-1
Li LiBr,АН SO <sub>2</sub>	2,9- 2,7/2,0	300/415	Висока	-55...70	-20...40	2
Li LiAlCl <sub>4</sub> ,SOCl <sub>2</sub>  SOCl <sub>2</sub>	3,5- 3,2/3,0	320/650	Висока	-55...85	-20...0	1-6
Li LiCl I <sub>2</sub> ,ПВП	2,8- 2,6/2	300/900	Дуже низька	0...200	0...4	1

Таблиця Д.2 – Основні види паливних елементів

Тип паливного елемента	Робоча температура, °С	Електроліт	Матеріал		Питома потужність, Вт/см <sup>2</sup>
			анода	катода	
Лужний паливний елемент (ЛПЕ)	80-95	Розчин КОН в матриці	Ni+Pt	Ni+Pt	0,16-0,2
Твердополімерний паливний елемент (ТППЕ)	90	Іонообмінна мембрана	C+Pt	C+Pt	0,2-0,4
Фосфорнокислий паливний елемент (ФКПЕ)	200	98% розчин H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	C+Pt	C+Pt	0,14-0,16
Розплавний карбонатний паливний елемент (РКПЕ)	650	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Ni+Cr	NiO <sub>2</sub>	0,16-0,2
Твердооксидний паливний елементи (ТОПЕ)	1000	ZrO <sub>2</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni	La <sub>x</sub> Sr <sub>1-x</sub> MnO <sub>2</sub>	0,2-0,25