

## ВВЕДЕНИЕ

Методические указания по дисциплине «Химия» к самостоятельной работе студентов по разделу «Химические источники тока» для студентов-иностранцев первого курса технических специальностей дневной и заочной формы обучения. Структурно методические указания составлены в соответствии с содержанием рабочей программы по дисциплине «Химия». Учебный материал подан в доступной и сокращенной форме, что обеспечивает помощь во время индивидуальной и самостоятельной работы студентов.

В методических указаниях рассмотрена проблема накопления энергии, которая является одной из важнейших научно-технической проблемой современности. Цель методических указаний – помощь студентам в усвоении основных классов химических источников тока на примере конкурентных электрохимических элементов. Овладев предложенным в методических указаниях материалом, студенты получают знания необходимые для дальнейшей профессиональной деятельности. Рассмотрение теоретического материала раздела базируется на полученных ранее студентами знаний о физико-химических свойствах металлов, гальванических элементах, окислительно-восстановительных реакциях, растворов электролитов. В рамках данных методических указаний формируется понимание необходимости развивать альтернативные источники энергии, которые способны решить проблему энергосбережения и рационального использования энергоресурсов. При преподавании принципов работы химических источников тока и топливных элементов особое внимание уделяется процессам, которые возникают в результате их работы; рассматриваются материалы, которые используются в их разработке; дается детальное описание их электрических и эксплуатационных характеристик.

Для более глубокого усвоения знания и формирование умений у студентов в представленных методических указаниях представлены вопросы и задачи для само контроля, а также примеры тестовых заданий.

## Общие положения

Жизнь современного общества невозможно представить без использования химических источников тока. Химические источники тока известны более 100 лет и позволяют вырабатывать, сохранять и преобразовывать энергию. Поэтому они широко используются как автономные источники электроэнергии для питания электронной аппаратуры, компьютеров, радиотелефонов, часов и т.д. Они незаменимы в транспорте, автомобилях, промышленности, космических аппаратах, военной технике и во многих других областях.

*Химические источники тока (ХИТ)* – электрохимические системы, в которых энергия электродных реакций превращается в электрическую. Образование электрической энергии реализуется за счет энергии токообразующих электродных процессов на электродах.

Основой ХИТ являются два электрода: анод, содержащий окислитель, и катод содержащий восстановитель, опущенные в раствор электролита. Между электродами устанавливается разница потенциалов – *электродвижущая сила (ЭДС)*, которая соответствует свободной энергии окислительно-восстановительной реакции. Действие химических источников тока основано на протекании в замкнутой внешней цепи пространственно-разделенных процессов. На катоде восстановитель окисляется, при этом образующиеся свободные электроны переходят по внешней цепи к аноду, образуя разрядный ток. На аноде электроны принимают участие в реакции восстановления окислителя.

ХИТ делятся на три основные группы:

- первичные ХИТ (батарейки);
- вторичные ХИТ (аккумуляторы);
- топливные элементы (электрохимические генераторы энергии).

К *первичным элементам* (табл. Д1) относятся такие химические источники тока в которых предусмотрено однократное использование электродных материалов (активных масс). Этот процесс называют разрядом элементов. Как только эти активные

массы будут израсходованы, первичный гальванический элемент становится непригодным для дальнейшего использования.

*Вторичные ХИТ* (электрические аккумуляторы) – гальванические элементы, которые можно перезарядить с помощью внешнего источника тока (зарядного устройства).

*Топливные элементы* (электрохимические генераторы) (табл. Д2) отличаются от первичных и вторичных тем, что вещество для электрохимических реакций подается из вне, а продукты реакции удаляются. Это позволяет такому устройству функционировать непрерывно.

*Требования предъявляемые к современным ХИТ:*

– *как можно большее значение ЭДС.* ЭДС гальванического элемента – это разница потенциалов между электродами гальванического элемента разомкнутой цепи. Для получения больших значений ЭДС батарею составляют из нескольких последовательно соединенных элементов;

– *высокая удельная емкость ХИТ* ( $q_{уд}$ ) – соотношение количества электричества. Которую может выработать источник питания к единице его массы ( $g$ ) или объема ( $V$ )

$$q_{пит} = \frac{Q}{g(V)} = \frac{I \cdot \tau}{g(V)}, \text{ Вт-ч, кВт-ч,} \quad (1.1)$$

где:  $I$  – сила тока, А;

$\tau$  – время, ч;

– *максимально высокая удельная мощность* ( $N_{уд}$ ) – количество энергии, которая отдается за единицу времени единицей массы или объема источника тока

$$N_{пит} = \frac{I \cdot U}{g(V)}, \text{ Вт/кг,} \quad (1.2)$$

где:  $U$  – разрядное напряжение химического источника тока, В.

Одной из важнейших характеристик, которая входит в состав  $N_{уд}$  является площадь поверхности контакта электродов с поверхностью электролита. Поэтому в химических источниках тока часто используют пористые электроды с развитой поверхностью;

– *максимально низкий саморазряд* – потеря емкости в нерабочем состоянии (при длительном хранении и разомкнутой

цепи). Причинами саморазряду является короткое замыкание или образование на электродах локальных элементов вследствие наличия электрохимически активных добавок в электролите или в материалах электродов, неоднородность электродов, что служит причиной протеканию фарадеевских процессов. Работа таких локальных элементов приводит к бесполезной потере электрохимически активных веществ химического источника тока и уменьшению накопленной им энергии;

- *минимальное внутреннее сопротивление*. Внутреннее сопротивление – сопротивление электродов и раствора электролита, Ом;

- *экономичность* – низкие финансовые затраты на производстве и при обслуживании ХИТ;

- *экологичность* – отсутствие в составе ядовитых и химически агрессивных веществ, высокая степень безопасности.

## **1.2 Элементы с цинковым электродом и водным раствором электролита**

*Марганцево-цинковые источники тока с соевым электролитом* до недавнего времени были наиболее распространенными несмотря на то, что они появились одними из первых (первый марганцево-цинковый элемент был собран Ж. Лэкланше в 1865 г.) и сохранились практически в первоначальном виде благодаря своим характеристикам:

- дешевизна и доступность сырья;
- простота технологии производства;
- низкая себестоимость;
- удобность использования;
- удовлетворительные для использования электрические параметры.

Схему типичного марганцево-цинкового источника тока с соевым электролитом приведены на рис. 1.1.

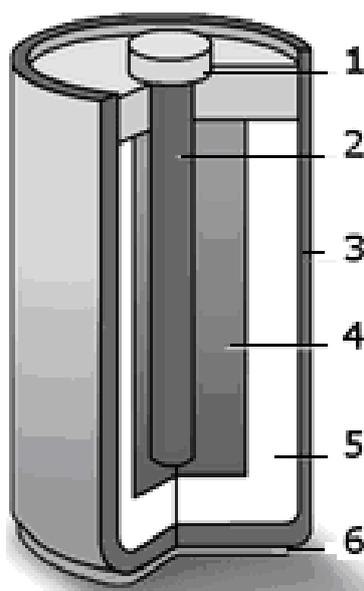
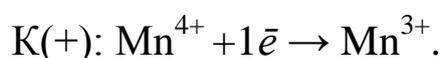
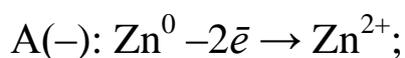


Рис. 1.1 Строение марганцево-цинкового источника тока: 1 – металлический колпачок; 2 – угольный стержень (положительный электрод); 3 – цинковый стакан; 4 – оксид марганца (IV); 5 – загущенный электролит; 6 – металлический контакт

Анод – цинк, является корпусом источника тока. Активная масса катода состоит из смеси оксида марганца (IV)  $MnO_2$  с графитом. Графит увеличивает электропроводность активной смеси. В качестве электролита используют хлорид аммония, хлорид цинка или хлорид аммония с хлоридом цинка. Электролит находится в загущенном состоянии, либо в порах микропористого сепаратора. Для снижения скорости или предотвращения коррозии цинка в электролит добавляют ингибиторы коррозии.

В батарее протекают следующие электродные процессы



При использовании аммония электродные процессы описываются уравнением следующих токообразующих реакций



При использовании хлорида цинка уравнение имеет вид



Общая схема марганцево-цинкового гальванического элемента с соевым электролитом имеет следующий вид



Энергетические показатели элементов с хлорида цинковым электролитом значительно выше: при средних и повышенных токах нагрузки они обеспечивают в 1,5-2 раза большую длительность работы. Их работоспособность при пониженных температурах тоже выше.

Напряжение разомкнутой цепи неразряженного свежизготовленного марганцево-цинкового элемента колеблется от 1,55 до 1,85 В, в зависимости от типа оксида марганца (IV) и состава активной массы.

Однако, последнее время много производителей неуклонно сокращают производство марганцево-цинковых источников тока с соевым электролитом. Это объясняется повышением требований производителей современного электронного оборудования к электрическим параметрам источников тока. К недостаткам соевым батареек относятся:

- резкое падение напряжения при разряде батареи;
- значительное снижение емкости при увеличении разрядных токов до значений, необходимых для современных приборов;
- резкое ухудшение характеристик при низких температурах;
- маленький срок хранения (около двух лет).

*Марганцево-цинковые источники тока с щелочным электролитом* начали изготавливать в середине 20 столетия. Одной из первых промышленный выпуск освоила компания «Duracell». В сравнении с марганцево-цинковым источником тока с соевым электролитом батарейки с щелочным электролитом имеют высокую емкость и удельную энергию, особенно при повышенных нагрузках и при низких температурах, но стоят они дороже.

Активным материалом анода является порошкообразный цинк высокой степени чистоты. Для уменьшения скорости коррозии цинк может быть легирован небольшими примесями свинца, индия, висмута и алюминия. Для уменьшения саморазряда элементов в

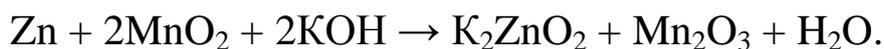
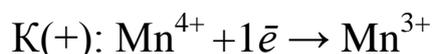
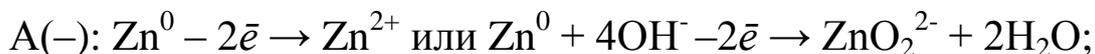
настоящее время используют не ртуть и кадмий, а другие менее токсичные ингибиторы коррозии.

Активная масса анода кроме цинка содержит загуститель (гель-компонент), раствор электролита, оксид цинка и ингибитор коррозии. В качестве гель-компонента используют производные целлюлозы, полиакрилати, поливиниловый спирт и другие полимеры. Типичный состав анодной массы щелочной батарейки (масс. %): порошок цинка – 55-75, раствор гидроксида калия КОН (32-55 %) – 25-45, оксид цинка – до 2, загуститель – 0,4-2, ингибитор коррозии – до 0,05.

Активная масса катода содержит кроме оксида марганца (IV), графит или ацителеновую сажу, раствор гидроксида калия. Содержание компонентов в активной массе может колебаться в широком диапазоне. Типичный состав катодной массы щелочной батарейки (масс. %): оксид марганца (IV) – 79-85, углерод – 7-10, раствор КОН (35-55 %) – 7-10.

В качестве электролита используют концентрированный раствор КОН (иногда NaOH) с добавками ZnO. Электролит загущен природными или синтетическими полимерными соединениями.

В батарейки протекают следующие электродные процессы



Общая схема марганцево-цинкового гальванического элемента с щелочным электролитом имеет следующий вид



Из-за более плотной активной массы и использования стального корпуса щелочные батарейки обычно тяжелее солевых на 25-50%. Во всем мире в производстве наблюдается тенденция по увеличению части более энергоемких щелочных марганцево-цинковых элементов.

*Ртутно-цинковые источники тока* характеризуются стабильной ЭДС, высокой удельной энергией, низким саморазрядом

и длительным сохранением энергии, высокой степенью герметичности. Анодом является порошкообразный цинк, катодом – оксид ртути, электролитом – раствор КОН. Обычно ртутно-цинковые элементы просты в конструкции и изготавливаются в виде диска (рис 1.2.).

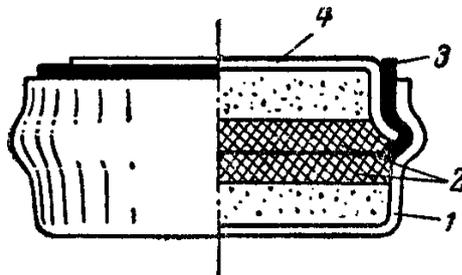
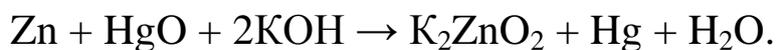
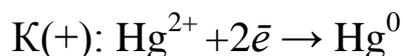
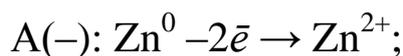


Рис. 1.2 Строение ртутно-цинкового источника тока: 1 – корпус; 2 – пористые прокладки с электролитом; 3 – резиновая уплотняющая прокладка; 4 – крышка корпуса

Появление тока в элементе обусловлено окислением цинка



Общая схема ртутно-цинкового гальванического элемента с щелочным электролитом имеет следующий вид

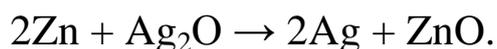
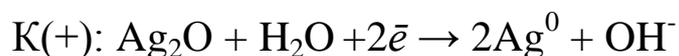
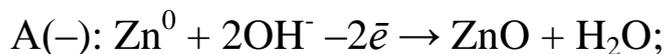


К недостаткам относятся плохие характеристики при пониженных температурах, высокая стоимость и самое главное высокая токсичность ртути. Еще недавно эти элементы использовали в медицинских приборах, фотоэкспонетрах, военных приборах ночного виденья и других приборах.

В XXI столетии производство и эксплуатация ртутных элементов в большинстве стран запрещено, а в других странах существенно сокращено. Ртутно-цинковые элементы практически полностью вытеснены более безопасными, так как возникает сложная проблема их отдельного сбора и безопасной утилизации.

В серебряно-цинковых первичных источниках тока в качестве анода используют порошкообразный цинк, катод – оксид серебра, электролит – раствор КОН или NaOH (загущенный или матричный).

Появление тока в элементе обусловлено окислением цинку



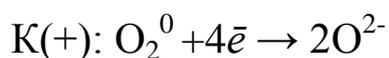
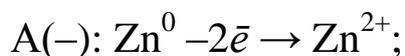
Общая схема серебряно-цинкового гальванического элемента с щелочным электролитом



Они имеют гладкую разрядную кривую, высокую удельную энергию, низкий саморазряд, может работать при больших токах, однако достаточно дорогие. Изготавливают в форме диска емкостью до 200 мА·ч. Используются в часах, фотоаппаратах, слуховых аппаратах и других приборах.

В «дышащих» источниках тока (воздушно-цинковые первичные источники тока) активным веществом катода является кислород воздуха. Катод является нерасходным, он содержит катализатор восстановления кислорода (активированный уголь или оксид марганца). В качестве электролита используется раствор КОН. В качестве активного вещества используют порошкообразный цинк.

Появление тока в элементе обусловлено окислением цинка



Общая схема воздушно-цинкового гальванического элемента с щелочным электролитом имеет следующий вид



К преимуществам сухим «дышащих» источников тока относятся высокая удельная энергия и относительно невысокая цена, к недостаткам – влияние окружающей среды (влажности воздуха и оксида углерода) на характеристики источника тока. Изготавливают две разновидности: призматические с высокой емкостью (до 1000 А·ч) и дисковые с малой емкостью. Используют для питания устройств связи, в слуховых аппаратах, медицинских и других приборах.

### **1.3 Основные электрохимические системы литиевых элементов**

Сегодня во многих случаях с традиционными элементами с водным электролитом конкурируют литиевые системы с органическим электролитом. Они имеют более высокую и стабильную рабочую напряженность и используются в широком диапазоне нагрузок, имеют более высокие удельные характеристики, работоспособны в расширенном диапазоне температур и не теряют своих свойств в течении более длительного времени.

К герметизации литиевых батареек предъявляют повышенные требования, поскольку должно быть исключена вероятность не только вытекания электролита, но и попаданию в середину воздуха и водяного пара, из-за чего возникает угроза пожара и взрыва элемента. Высокая реакционная способность лития, влияние влажности воздуха на состояние электродов и электролита определяют главные сложности при производстве элементов и необходимости проведение технологических действий в герметических блоках в атмосфере аргона и «сухих» помещениях.

*Источники тока на базе системы литий/оксид марганца (IV) ( $Li/MnO_2$ ) с твердым катодом из оксида марганца ( $MnO_2$ ) появились на рынка первичных литиевых источников тока одними из первых (рис 1.3).*

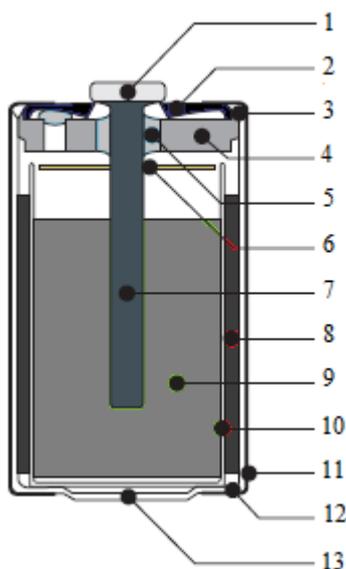
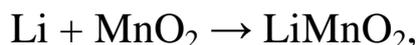
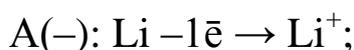


Рис. 1.3 Строение источника тока на базе системы Li/MnO<sub>2</sub>:  
 1 – положительный вывод; 2 – пластиковая крышка; 3 – сварной шов;  
 4 – крышка элемента; 5 – металло-стеклянный изолятор; 6 – изолятор;  
 7 – токовый коллектор; 8 – литиевый анод; 9 – катод; 10 – сепаратор;  
 11 – пластиковое покрытие; 12 – корпус элемента; 13 – отрицательный вывод

Электродные реакции для данной системы имеют следующий вид



то есть MnO<sub>2</sub> восстанавливается с четырехвалентного до трехвалентного состояния с помощью лития, который встраивается в кристаллическую решетку конечного оксида. Электролит – перхлорат лития в смешанном органическом растворителе.

Общая схема первичного источника тока литий/оксид марганца (IV) имеет следующий вид

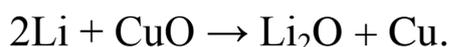


Напряжение разомкнутой цепи (НРЦ) элемента Li/MnO<sub>2</sub> – 3,5В, номинальное напряжение – 3В. Конечное напряжение – 2В. Рабочий диапазон температур, как правило, составляет от –20 до

+55<sup>0</sup>С. Срок хранения до 10 лет при саморазряде около 1% в год (и не более 2-2,5%).

*Источники тока на основе системы литий/оксид меди (Li/CuO)* имеет рабочее напряжение, подобно с напряжением щелочных марганцево-цинковых элементов. Но в них удалось достичь в 3 раза большую удельную энергию.

При разряде протекает следующая реакция



При этом разрядный процесс протекает в несколько этапов



Общая схема первичного источника тока системы литий/оксид меди имеет следующий вид

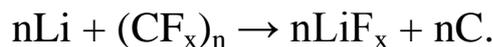


НРЦ элементов – 2,5 В, в зависимости от тока разряда рабочее напряжение – 1,2-1,5 В. Начального провала напряжение не наблюдается.

Элемент Li/CuO работоспособный в интервале температур от – 10 до +70<sup>0</sup>С. Срок хранения элементов при 20<sup>0</sup>С до 10 лет. Однако эти элементы широкого распространения не получили.

*В источниках тока на основе системы литий/полифторуглерод* удельная энергия составляет 250 Втч/кг и 600 Втч/л. Эти элементы дороже, чем элементы Li/MnO<sub>2</sub>, однако они сохраняют работоспособность при более высокой температуре и поэтому находят применение в первую очередь в приборах, которые нагреваются от работы.

Токообразующая реакция, протекающая в данном элементе, имеет следующий вид



В процессе разряда протекающие превращения приводят к возрастанию электропроводности положительного электрода, и условия разряда улучшаются.

Общая схема первичного источника тока системы литий/полифторуглерод имеет вид



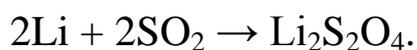
НРЦ элемента составляет 3,2-3,3 В, рабочее напряжение постоянное на протяжении почти всего разряда в широком интервале температур (от  $-40$  до  $+85$  °С). Конечное напряжение – 2В. Элементы теряют не более 20 % емкости, при хранении более 10 лет.

Эти элементы коммерциализированы более 30 лет назад и в данный момент используются главным образом как источники питания портативной электронной аппаратуры, особенно той, которая разогревается в ходе работы. Но при температуре ниже  $0$  °С при средних и больших токах разряда эти элементы поступают более дешевыми элементами системы Li/MnO<sub>2</sub>.

Элементы Li/CF<sub>x</sub> обеспечивают намного большую мощность, чем элементы Li/I<sub>2</sub>, и потому успешно используются для их замены в кардиостимуляторах нового поколения.

Источники тока на основе системы литий/ оксид серы (IV) (Li/SO<sub>2</sub>) с жидкофазным катодным материалом хорошо распространены и исследованы. В качестве катода в элементах используется смесь сажи с графитом, которую наносят на металлическую основу. Электролит элемента состоит с оксида серы SO<sub>2</sub> (70-75% по объёму) с добавками обеспечивающими необходимую электропроводность.

Электрохимическая реакция, протекающая в элементе при подключении нагрузки



Общая схема источника тока системы литий/оксид серы имеет вид



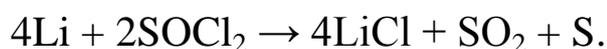
НРЦ элементов Li/SO<sub>2</sub> – 3В. Эти элементы обладают большой удельной мощностью и работоспособностью в диапазоне температур от  $-60$  до  $+70$  °С. Разрядная напряжение 2,6-2,9 В, в зависимости от плотности тока. К недостаткам Li/SO<sub>2</sub> элементов относятся большое внутреннее давление и опасность сильного перегрева при коротких замыканиях. Для предотвращения нежелательных эффектов в корпусе устанавливается специальный

предохранитель, который срабатывает при 100 °С и обеспечивает сброс лишнего давления газа.

Из-за повышенного давления элементы чаще всего изготавливают в виде цилиндрических конструкций, бобин рулонов. В первом случае литиевый анод запрессовывается по периферии, а прессованный угольный катод располагается в центре. Срок хранения батареек Li/SO<sub>2</sub> – до 10 лет. Саморазряд происходит за счет реакции лития с электролитом, скорость его не превышает 1-2% на год при 20 °С.

*Источники тока на основе системы литий/тионилхлорид (Li/SOCl<sub>2</sub>) с жидкофазным катодом имеют наилучшие удельные характеристики среди литиевых первичных источников тока.*

Суммарная реакция имеет вид



Поскольку большая часть SO<sub>2</sub> растворяется в электролите, давление в элементе не появляется.

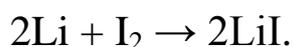
Общая схема системы литий/тионилхлорид имеет вид



НРЦ элементов – 3,67 В, рабочая напряжение в зависимости от тока разряда – 3,3-3,5 В. Работоспособность в интервале температур от –60 до +85 °С, некоторые +130 °С. Конструкция элементов Li/SOCl<sub>2</sub> соответствует конструкции элементов Li/SO<sub>2</sub>, но тионилхлорид значительно агрессивнее, чем другие электролиты. Вследствие этого обеспечения их по пожаро- и взрывобезопасности требует больших усилий как от разработчиков так и от технологов. Срок хранения этих элементов до 10 лет при саморазряде 1,5-2% в год при 20 °С. При низкой температуре (около –50 °С) элементы отдадут емкость в несколько раз меньше номинальной. Если после этого переместить в теплое помещение, разряд продолжается и может произойти значительный разогрев за счет разложения промежуточных продуктов реакции вплоть до взрыва. Для обеспечения безопасной эксплуатации, литиевые элементы могут быть обеспечены аварийными клапанами для сброса газа, предохранителями, тепловыми выключателями.

*В йодно-литиевых источниках тока с твердым электролитом (Li/I<sub>2</sub>) окислителем является йод, растворенный в твердом поливинилпиридине (ПВП), электролитом служит твердая соль LiI, толщина которой непрерывно растет в результате токообразующей реакции. Эти источники тока хранятся длительное время, они имеют высокую удельную энергию, широкий диапазон рабочих температурно очень низкую скорость разряда и удельную мощность. Их используют в кардиостимуляторах, для этой цели изготавливают в специальной D-образной форме.*

Работа источника тока Li/I<sub>2</sub> основана на реакции



Вследствие прямого контакта катода и лития образуется твердый LiI, который является электролитом и в тоже время сепаратором, который разделяет два активных материала.

Общая схема йодно-литиевого источника тока с твердым электролитом имеет вид



ЭДС элемента составляет 2,8 В. Саморазряд определяется реакцией лития и йода, который диффундирует сквозь слой LiI и составляет 10 % в течение 10-15 лет. При работе Li/I<sub>2</sub> элементов газы не образуются. Специфический механизм работы Li/I<sub>2</sub> элемента и его характеристики позволяют использовать их в приборах для медицинского оборудования. Они работоспособны в интервале температур от -10 до +60 °С.

## **1.4 Резервные элементы**

Химические источники электропитания, которые производятся и сохраняются в не активированном состоянии и перед началом разряда активизируются тем или другим способом называются резервными источниками тока. Основные особенности этих резервных батарей:

– возможность длительного хранения батарей в не активированном состоянии;

– короткий срок разряда, который проводится однократно и непрерывно;

– использование энергоёмких или высокоактивных компонентов;

– высокие значения удельной мощности.

Зависимо от способа активации все резервные химические источники тока делятся на четыре типа:

– источники тока, активирующиеся водой (или наливные);

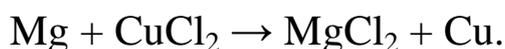
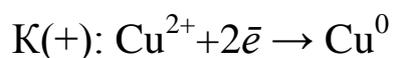
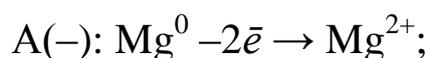
– химические источники тока, активирующиеся раствором электролита (или ампульные батареи);

– газоактивные источники тока;

– тепловые батареи.

*В резервных источниках питания, активирующихся водой, в качестве анодных материалов обычно используют магниевые сплавы, реже цинк. Катодными реагентами являются малорастворимые хлориды серебра, меди и свинца. В качестве электролита используется хлорид натрия, который при активации растворяется в воде, тем самым обеспечивая электропроводность. Активация также может проводиться заливанием резервной батарей морской воды или погружением батарей в морскую воду. Первые источники тока (системы Mg-AgCl) появились в 1943 г., а в 1949 году началось производство батарей резервного питания систем Mg-CuCl.*

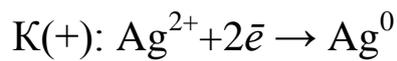
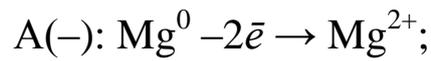
Для Mg-CuCl системы появление тока в элементе обусловлено окислительно-восстановительными реакциями



Общая схема медно-магниевого резервного элемента имеет следующий вид



Для Mg-AgCl системы появление тока в элементе обусловлено окислительно-восстановительными реакциями



Общая схема серебряно-магниевый резервного элемента имеет следующий вид



К преимуществам наливных батарей резервного питания относятся простота устройства и активации, способность работать при низких температурах после активации, высокие (для Mg-AgCl) и средние (для других систем) удельные энергия и мощность.

К недостаткам батарей резервного питания можно отнести высокий саморазряд после активации, утечки тока в резервных батареях и высокую стоимость источников тока системы Mg-AgCl.

Наливные батареи используются в морских сигнальных устройствах, спасательных приборах, геофизической аппаратуре, метеорологических зондах, торпедах и акустических буйках.

*Ампульные батареи (батареи резервного питания, активирующиеся раствором электролита)* получили распространения в начале 50-х годов XX столетия. В ампульных источниках тока раствор электролита сохраняется в отдельной емкости (ампуле) и заливается при активации. В настоящее время ампульные батареи резервного питания, можно разделить на источники тока с водными и неводными электролитами. В первых анодами являются цинк, свинец или магний, катодными материалами – оксид серебра, оксид свинца (IV) или оксид марганца (IV), электролитами – растворы кислот, щелочей или соли.

Второй тип источников тока в качестве анодов используют литий, катодов – оксид серы (IV), пентаоксид ванадия или сульфид железа, электролитами – неводные растворы солей лития. Активация батареи резервного питания происходит за очень короткое время (до нескольких секунд).

К преимуществам ампульных источников тока относится: длительная сохранность в не активированном состоянии (10 и более лет), высокая удельная мощность и энергия, широкий диапазон

рабочих температур. К недостаткам можно отнести короткое время работы и малый срок хранения в активированном состоянии. Ампульные резервные батареи используются в авиакосмической и военной технике.

Промышленный выпуск тепловых резервных батарей начался в конце 40-х годов XX столетия. В качестве анодов сначала использовали кальций и магний, а в последние годы – сплавы лития. Катоды ранее изготавливались из хромата кальция, в настоящее время в литиевых батареях используют дисульфид железа и пентаоксид ванадия. В качестве электролита используется смесь лития и хлорида калия.

При нагревании с помощью пиротехнических устройств до 450 °С и выше, электролит расплавляется и элемент активируется. Время активации составляет 0,1-3 с.

К преимуществам тепловых батарей резервного питания относятся высокая удельная мощность, способность работать в широком диапазоне температур окружающей среды и длительное хранение в неактивированном состоянии. Недостатками батарей следует считать короткий срок разряда из-за охлаждения электролита и невысокая степень использования активных масс. Тепловые резервные батареи используются в военной технике: в артиллерийских снарядах, ракетах и др.

## **2 ВТОРИЧНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА**

Вторичные ХИТ – это электрические аккумуляторы. Аккумулятор – химический источник тока многократного действия. Основная специфика аккумулятора лежит в обратимости внутренних химических процессов, которые обеспечивают его многократное циклическое использование (с помощью заряд-разряд) для накопления энергии и автономного электропитания различных электротехнических приборов и оборудования. Аккумуляторы по строению и электрохимическим характеристикам разделяются на кислотные, щелочные и перспективные. В настоящее время наиболее распространенными аккумуляторами являются: свинцово-кислотный, никель-кадмиевый, никель-металлогидридный, серебряно-цинковый, серно-натриевый, литий-

ионный, литий-полимерный. Основные электрохимические характеристики этих аккумуляторов и сферы их использования приведены в таблице 2.1 и в приложении таблица Д.1.

Таблица 2.1 – **Отрасль использования аккумуляторов**

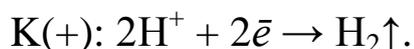
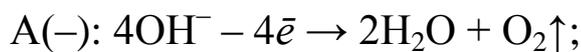
Тип	Отрасль использования
свинцово-кислотные	Троллейбусы, трамваи, воздушные судна, автомобили, мотоциклы, электропогрузчики, штабелеры, электротягачи, аварийное энергоснабжение, источники бесперебойного питания
никель-кадмиевые (Ni-Cd)	Замена стандартного гальванического элемента, строительный электроинструмент, троллейбусы, воздушные судна
никель-железные (Ni-Fe)	Электротранспорт, системы автономного энергоснабжения, авиация, техника связи, электрокары
никель-металло-гидридные (Ni-MH)	Электромобили, дефибрилляторы, ракетно-космической технике, системы автономного энергоснабжения, радиоаппаратура, осветительная техника, замена стандартного гальванического элемента
серебряно-цинковые (Ag-Zn)	Портативные приборы и аппараты, военная, медицинская и аэрокосмическая техника
литий-ионные (Li-ion)	Мобильные устройства, строительные электроинструменты, электромобили, ноутбуки, цифровые фотоаппараты и видеокамеры
литий-полимерные (Li-pol)	Мобильные устройства, электромобили, портативные электронные устройства

В аккумуляторах в силу расходования химической энергии напряжение и ток падает, т.е. аккумулятор перестает работать. Зарядить аккумулятор можно от любого источника постоянного тока с большим напряжением при ограничении тока. Много типов аккумуляторов имеют разные ограничения, которые необходимо учитывать при заряде и дальнейшей эксплуатации. Например Ni-MH-аккумуляторы чувствительны к перезаряду, литиевые – к переразряду, напряжению и температуры. Ni-Cd- и Ni-MH-аккумуляторы имеют так называемый «эффект памяти», что лежит в снижении емкости, если зарядка совершается при не полностью разряженном аккумуляторе. Также эти типы аккумуляторов

владеют заметным саморазрядом, т.е они постепенно теряют заряд, даже не являясь подключенным к нагрузке.

До настоящего времени не удалось изготовить аккумуляторы, которые полностью отвечали всем перечисленным выше требованиям ХИТ. Любые обратимые окислительно-восстановительные процессы можно использовать для изготовления аккумуляторов. Однако, по техническим и экономическим условиям для массового выпуска аккумуляторов, промышленность использует только такие обратимые элементы, в которых выходные и конечные продукты электродных процессов есть практически нерастворимыми твердыми веществами и содержат только один электролит.

На практике для изготовления электролита для гальванических элементов чаще всего используют водные растворы. На электродах, которые находятся в контакте с водными растворами, при некоторых критических значениях разности потенциалов, начинает преобладать процесс электролиза воды. При этом на катоде выделяется водород, на аноде кислород



Приведенные электродные реакции происходят в водных растворах, если разность потенциалов на электродах достигают значения 1,23 В. Таким образом, параллельно с основными окислительно-восстановительными реакциями, которые протекают на электродах и приводят к образованию электрического тока, в водных растворах протекают побочные реакции выделения водорода и кислорода. Для предотвращения образования побочных реакций в качестве электродов используют металлы, на которых большое перенапряжение выделения  $H_2$  и  $O_2$ . *Перенапряжение* – это замедленная стадия диффузии, адсорбции или разряда ионов  $H^+$  и  $OH^-$  на металлах. Таким образом, можно увеличить ЭДС гальванических элементов до 2,0-2,2 В – максимально возможного значения ЭДС аккумулятор, которые работают с водными растворами в качестве электролитов.

*Основные показатели аккумуляторов*, по которым определяют эффективность его работы, является емкость, коэффициент

использования активной массы, отдача по току, отдача по энергии, удельные характеристики: емкость, энергия и напряжение.

Емкость  $C$  – это количество электричества, которое отдает аккумулятор в процессе разряда до определенного значения напряжения. Существует несколько способов определения емкости аккумуляторной батареи. Достаточно просто определить снижение плотности электролита в процессе разряда. При этом выходит следующее: уменьшение плотности электролита на  $0,01 \text{ г/см}^3$  соответствует изменению степени разреженности на  $6,25 \%$  от номинальной емкости. Таким образом, необходимо знать плотность раствора в его полностью заряженном состоянии.

Более точная оценка емкости аккумуляторов проводится в режиме разряда при силе тока 20- или 10-часового разряда по уравнению

$$C = I \cdot \tau, \text{ А} \cdot \text{ч}, \quad (2.1)$$

где:  $I$  – сила разрядного тока, А;

$\tau$  – длительность процесса, ч.

Однако, этот способ, несмотря на высокую точность требует продолжительных измерений.

Возможность длительного использования аккумуляторных батарей зависит от качества их изготовления и соблюдения правил эксплуатации. Нарушение технологии производства аккумуляторов, несоблюдение инструкции по их эксплуатации снижают емкость аккумуляторов, что приводит к преждевременному выходу из эксплуатации. Наиболее часто встречаются следующие неисправности и дефекты: осыпание активной массы электродов, оплывание активных масс электродов, замыкание разнополюсных электродов.

Часто при определении электрохимических характеристик используется понятие электрохимического эквивалента. Электрохимическим эквивалентом  $k$ , называют теоретическую массу вещества, которая должна принимать участие в электрохимическом процессе при прохождении через электролизер единицу количества электричества.

$$k_e = \frac{M}{nF}, \text{ г/А} \cdot \text{год}, \quad (2.2)$$

где:  $M$  – молярная масса вещества, г/моль;

$n$  – количество электронов, принимающих участие в электродном процессе;

$F$  – постоянная Фарадея, которая равняется 96500 Кл/моль (или 26,8 А·ч/моль).

Теоретически использованное количество электричества  $C_{\text{теор}}$  можно рассчитать как отношение активной массы электрода  $m$  к значению его электрохимического эквивалента  $k_e$ ,

$$C_{\text{теор}} = \frac{m}{k_e}, \text{ А} \cdot \text{год}. \quad (2.3)$$

*Коэффициент использования активного вещества*  $K_{\text{исп}}$ , как степень отклонения фактически прореагировавшей  $m_{\text{факт}}$  массы вещества от теоретически рассчитанной по закону Фарадея  $m_{\text{теор}}$

$$K_{\text{вик}} = \frac{m_{\text{факт}}}{m_{\text{теор}}}, \%. \quad (2.4)$$

Иногда, коэффициент использования удобно рассчитать благодаря отношению фактически потраченного количества электричества  $C_{\text{факт}}$  к теоретическому  $C_{\text{теор}}$

$$K_{\text{вик}} = \frac{C_{\text{факт}}}{C_{\text{теор}}}, \%. \quad (2.5)$$

Емкость химического источника тока может значительно уменьшаться вследствие его саморазряда, который возникает благодаря потере номинальной емкости в период бездействия. Величина саморазряда  $C_c$  рассчитывается по формуле

$$C_c = \frac{C_{\text{ном}} - C_{\tau}}{C_{\text{ном}} \cdot \tau}, \%. \quad (2.6)$$

где:  $C_{\text{ном}}$  – номинальная емкость, А·ч;

$C_\tau$  – емкость ХИТ после хранения в бездейственном состоянии через определенное время  $\tau$ , А·год.

Удельная емкость  $C_m$  равняется отношению фактической емкости к массе  $m$  (объёму  $V$ ) ХИТ

$$C_{m(V)} = \frac{C_{\text{факт}}}{m(V)}, \text{ А}\cdot\text{ч/кг (А}\cdot\text{ч/л)}. \quad (2.7)$$

Удельная энергия  $W_m$  рассчитывается как отношение энергии разряда к массе  $m$  (объёму  $V$ ) ХИТ

$$W_{m(V)} = \frac{W_{\text{факт}}}{m(V)}, \text{ Вт}\cdot\text{ч/кг (Вт}\cdot\text{ч/л)}. \quad (2.8)$$

Удельная емкость и энергия связаны соотношением

$$W_m = C_m \cdot U_{\text{ср}}, \quad (2.9)$$

где:  $U_{\text{ср}}$  – среднее разрядное напряжение ХИТ, В.

В некоторых случаях при эксплуатации аккумуляторов важную роль играет *удельное напряжение*  $N$

$$N_m = \frac{I \cdot U_{\text{ср}}}{m(V)}, \text{ Вт/кг (Вт/л)}. \quad (2.10)$$

где:  $U_{\text{ср}}$  – среднее разрядное напряжение ХИТ, В;

$I$  – сила тока, А;

$m$  – масса ХИТ, кг;

$V$  – объем, л.

*Отдачей по току*  $\gamma_{\text{ст}}$  называют отношение разрядной емкости аккумулятора  $Q_p$  в количестве электричества при заряде  $Q_3$

$$\gamma_{\text{ст}} = \frac{Q_p}{Q_3}, \%. \quad (2.11)$$

*Отдача по энергии*  $\gamma_e$  равняется разрядной энергии аккумулятора к энергии, потраченной при его заряде:

$$\gamma_e = \frac{W_p}{W_z} \cdot 100\% = \frac{I_p \cdot U_p \cdot \tau_p}{I_z \cdot U_z \cdot \tau_z}, \% \quad (2.12)$$

где:  $U_p, U_z$  – среднее разрядное (зарядное) напряжение, В;

$I_p, I_z$  – сила тока разряда (заряда), А;

$\tau_p, \tau_z$  – время разряда (заряда), ч.

Отдачу по энергии можно определить через отдачу по току

$$\gamma_e = \gamma_{ct} \cdot \frac{U_p}{U_z} \quad (2.13)$$

## 2.1 Кислотные аккумуляторы

Последнее время кислотные аккумуляторы находят наибольшее применение в транспорте как источники электрической энергии. Особенно в тех случаях, когда от аккумулятора нужен большой разрядный ток.

*Свинцовый кислотный аккумулятор* – наиболее распространенный на сегодня тип аккумуляторов, которые используются практически во всех отраслях техники. Схема типового свинцового аккумулятора приведена на рис.2.1.

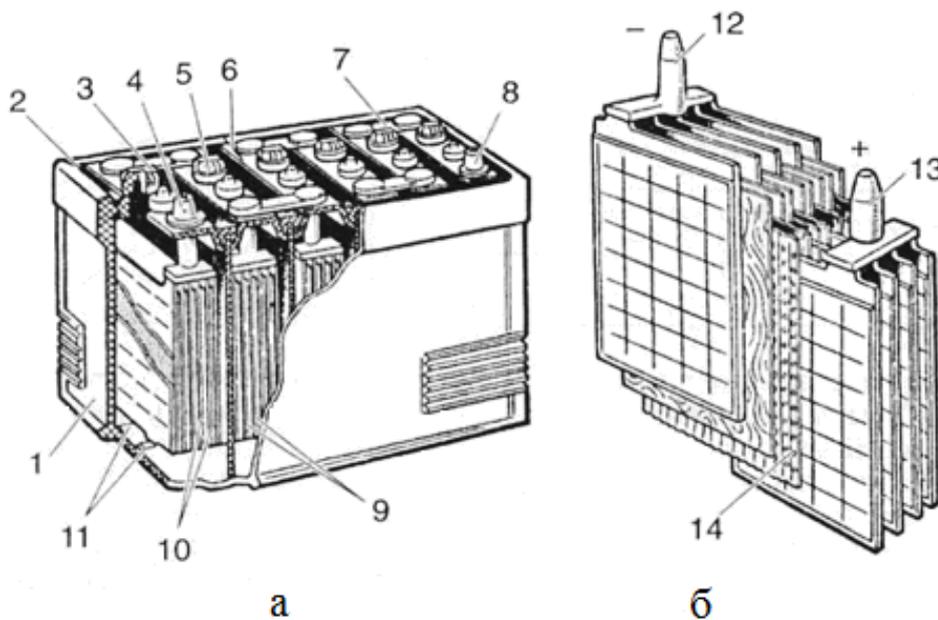
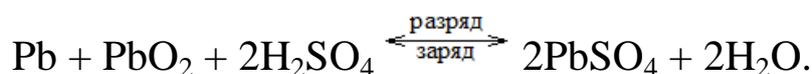


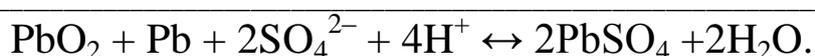
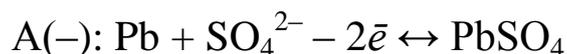
Рис. 2.1 Строение свинцово-кислотного аккумулятора: а – общий вид, б – блок пластин: 1 – бак; 2 – мастика; 3 – заливное отверстие; 4, 8, 12, 13 – полюсные штыри; 5 – пробка заливного отверстия; 6 – крышка; 7 – перемычка; 9, 10 – соответственно отрицательные и положительные пластины; 11 – ребра; 14 – сепараторы

Элемент свинцового кислотного аккумулятора состоит из положительных и отрицательных электродов и разделительных изоляторов (сепараторов), которые опущены в электролит – 25-30% водный раствор сульфатной кислоты ( $\rho = 1,275 \text{ г/см}^3$ ). На практике, чаще в районах с холодным климатом используют и более высокие концентрации сульфатной кислоты, до  $\rho=1,29-1,31 \text{ г/см}^3$ . В батареях для бытовых источников бесперебойного питания жидкий электролит загущают до пастообразного состояния водным щелочным раствором силиката натрия  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_4$ . Электроды – свинцовые решетки. В положительных электродах активным веществом является оксид свинца  $\text{PbO}_2$ , в отрицательных – губчатый свинец. Электроды изготовлено не из чистого свинца, а из сплава с добавлением сурьмы в количестве 1-2% для повышения мощности и других примесях. Иногда в качестве летучего компонента электродов используют соли кальция. Использование солей кальция создает не только положительные, но и много отрицательных моментов в эксплуатации свинцового аккумулятора. Например, у такого аккумулятора при глубоких разрядах значительно и бесповоротно снижается емкость.

Принцип действия кислотного аккумулятора лежит в протекании окислительно-восстановительные реакции



Во время разряда происходит восстановление оксида свинца (IV) на катоде и окисление свинца на аноде. То есть ток при работе элемента возникает за счет протекания электрохимических реакций.



При заряде протекают обратные реакции, к которым в конце разряда добавляется электролиз воды, которые сопровождаются образованием кислорода на положительном электроде и водорода – на отрицательном.

Общая схема свинцово кислотного аккумулятора имеет вид



*Электрические и эксплуатационные характеристики кислотного свинцового аккумулятора* зависят от материала электродов, состава электролитов и составляют: высокая удельная мощность (до 8 Вт/кг); способность разряжаться большими токами (до 1000 А); теоретическая энергоемкость ~ 133 Вт·ч/кг; удельная энергия 30-60 Вт·ч/кг; теоретическая удельная энергоплотность 1250 Вт·ч/дм<sup>3</sup>; ЭДС заряженного аккумулятора 2,11-2,17 В; удельная мощность 150 Вт/кг; рабочая напряжение 2 В (3 или 6 секции в результате дают стандартные 6 В или 12 В); напряжение полностью разряженного аккумулятора 1,75-1,8 В (из расчета на 1 секцию); КПД ~ 90 %; длительно сохраняют запас энергии; имеют относительно небольшую стоимость; рабочая температура от –40 до +40 °С. Критерием работоспособности свинцового аккумулятора является способность заряженной батареи отдавать зимой более 50% своей емкости, а в летнее > 75 %.

В процессе работы аккумулятора его ЭДС падает. Причин может быть несколько. Считают, что минимальное значение ЭДС аккумулятора составляет 1,8 В. Необходимо знать, что при дальнейшей эксплуатации аккумулятора происходит полное расходование Pb и PbO<sub>2</sub>, что приводит к потерям механической мощности электродов и их разрушению.

Во время разряда образуется вода, концентрация сульфатной кислоты уменьшается, что приводит к уменьшению ЭДС. Обычно на практике измеряют не концентрацию, а плотность кислоты с помощью ареометра. Минимально допустимое значение плотности H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> составляет 1,08 г/см<sup>3</sup>. Иногда совершают недопустимую ошибку: первичную концентрацию кислоты увеличивают более чем на 30%, для того чтобы аккумулятор, как бы дольше работал. В этом случае концентрированная кислота растворяет металлический свинец, и аккумулятор выходит из строя.

По результату каждой протекающей реакции при разряде аккумулятора, образуется нерастворимое вещество – сульфат свинца (II). *Сульфатация* – процесс образования  $PbSO_4$  на электроде. Кристаллы  $PbSO_4$  осаждаются на платинах и образуют диэлектрический слой между токоотводом и активной массой. Со временем эти кристаллы разрастаются и разрушают губчатые стенки электродов. Это одно из условий, которое влияет на срок службы свинцово-кислотной аккумуляторной батареи.

При использовании электролита, приготовленного из технической сульфатной кислоты и воды, ускоряется саморазряд, сульфатация, разрушение пластин и уменьшение мощности аккумуляторной батареи.

Аккумулятор следует заряжать более слабым током. Это выгодно с точки зрения увеличения КПД и срока службы электродов.

По мере снижения окружающей температуры, параметры аккумулятора ухудшаются, однако в отличие от других типов аккумуляторов, параметры кислотного аккумулятора снижаются относительно медленно, что не в последнюю очередь обусловило их широкое использование на транспорте. Можно считать, что емкость снижается в два раза при снижении окружающей температуры на каждые  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$  начиная с  $+10\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Т.е. при температуре  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$  свинцовый аккумулятор способен отдать только 30-50 % первичной емкости. Снижение емкости и токоотвода при низких температурах обусловлено, в первую очередь, увеличением плотности электролита, который не может в полном объеме поступать к электродам, и вступает в реакцию только в непосредственной близости от них, быстро истощаясь. Не полностью заряженный аккумулятор в мороз может раздуться из-за причин замерзания электролита низкой плотности (около  $1,10\text{ г/см}^3$ ). Свинцовый кислотный аккумулятор необходимо сохранять только в заряженном состоянии.

К недостаткам кислотного свинцового аккумулятора следует отнести большой вес за счет  $Pb$ , сравнительно небольшую энергоемкость 20-30 В/кг; срок хранения без электролита 1-2 года; при сохранении с электролитом происходит саморазряд (1% емкости в сутки), полностью разряжается через 3 месяца; число циклов работы 200-500.

Истощение кислотного аккумулятора происходит через 3-5 лет. *Основными признаками износа кислотных аккумуляторов:*

– сульфатация пластин, которая лежит в образовании больших кристаллов сульфата свинца, который препятствует протеканию обратимых токообразующих процессов;

– коррозия электродов, т.е. электрохимические процессы окисления и растворения в электролите, которые вызывают осыпание материала электродов;

– слабая механическая мощность или плохое сцепление активной массы с токоотводами, что приводит к осыпанию активной массы;

– оползание и осыпание активной массы положительных электродов, связано с разрыхлением и нарушением однородности. Батарею, которая вышла из строя вследствие физического разрушения пластин, самостоятельно исправить невозможно.

## **2.2 Щелочные аккумуляторы**

В отличие от кислотных аккумуляторов, щелочные аккумуляторы хорошо переносят перегрузки, перегревы, нечувствительны к чрезмерному заряду и сильному разряду, нечувствительны к механическим действиям, не требуют ремонта. Щелочные аккумуляторы могут длительное время пребывать в заряженном состоянии, имеют длительный срок службы (до 15 лет).

*Никель-кадмиевый аккумулятор (Ni-Cd)* был разработан еще в 1900 г. Вальдмаром Юнгнером. Однако материалы для производства таких аккумуляторов стоили дороже, чем материалы для производства аккумуляторов других типов, поэтому в свое время широкого использования они не нашли. Только в 1932 г. была разработана технология нанесения активного материала пластин путем осаждения на губчатый покрытый никелем электрод. А в 1947 г. стали известны работы над созданием герметических никель-кадмиевых аккумуляторов, в которых была осуществлена возможность рекомбинации газов, которые выделяются в процессе заряду, без их отведения. Конечным результатом этих разработок стало появление герметических никель-кадмиевых аккумуляторов

(рис. 2.2). В настоящее время в промышленности выпускаются герметические никель-кадмиевые аккумуляторы дисковой, цилиндрической и прямоугольной конструкции.

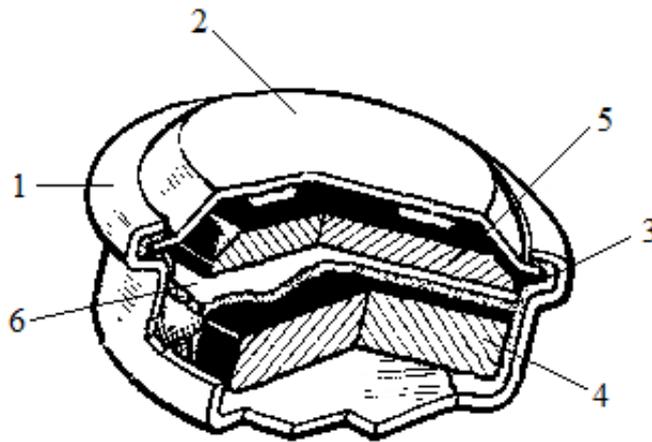


Рис. 2.2 Схема герметического никель-кадмиевого аккумулятора дисковой конструкции: 1 – корпус; 2 – стальная никелированная крышка; 3 – изоляционная прокладка; 4 – положительный электрод; 5 – отрицательный электрод; 6 – сепаратор

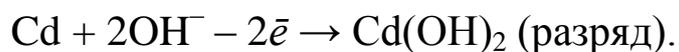
Ni-Cd аккумуляторы имеют быстрый заряд, медленный разряд до состояния полного разряда и зарядку импульсами тока, тогда как батареи других типов отдадут предпочтение частичному разряду и умеренному току нагрузки. Этот тип аккумуляторов имеет возможность работать в сложных условиях.

Никель-кадмиевые аккумуляторы состоят из губчатого кадмиевого анода с большой площадью поверхности и никелевого катода, который обернут в  $Ni_2O_3$ . Электролитом является раствор КОН или NaOH ( $\rho = 1,19-1,21 \text{ г/см}^3$ ) с добавкой 20 г гидроксида лития на 1 л электролита, который препятствует изменению структуры активных масс положительных пластин в условиях высоких температур.

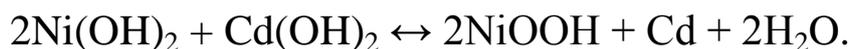
Основной процесс, который происходит на положительном окисно-никелевом электроде в цикле заряда-разряда Ni-Cd аккумулятора



На отрицательном кадмиевом электроде аккумулятора протекает реакция



Общая реакция, которая протекает в Ni-Cd аккумуляторе имеет вид



Никель-кадмиевый аккумулятор обозначают общей схемой

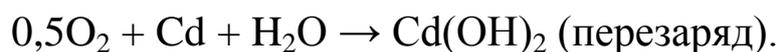


*Электрические и эксплуатационные характеристики никель-кадмиевого аккумулятора:* возможность быстрого и простого заряда, даже после длительного хранения аккумулятора; большое количество циклов заряд/разряд: при правильной эксплуатации – более 1000 циклов; хорошая способность к нагрузкам и возможность эксплуатации при низких температурах; длительный срок хранения при любой степени заряда; хранение стандартной емкости при низких температурах; наибольшая приспособленность для использования в тяжелых условиях эксплуатации; низкая стоимость. Номинальное напряжение герметических никель-кадмиевых аккумуляторов – 1,2 В; удельная энергия 50 Вт·ч/кг; удельная мощность 200 Вт/кг; срок службы 12 лет; число циклов перезаряда 1000.

Для никель-кадмиевых аккумуляторов необходим полный периодический разряд. Если его не делать, на пластинах элементов формируются крупные кристаллы, что значительно снижает их емкость (так называемый "эффект памяти").

Недостатки Ni-Cd аккумулятора: относительно низкая в сравнении с другими типами аккумуляторных батарей энергетическая плотность; свойственный этим аккумуляторам эффект памяти и необходимость проведения периодических работ по его устранению; токсичность применяемых материалов, которые отрицательно влияют на окружающую природную среду, и некоторые страны ограничивают использование аккумуляторов

этого типа; относительно высокий саморазряд (после хранения необходим цикл заряда). Также к недостаткам Ni-Cd аккумулятора следует отнести протекания побочных реакций при его действии. То есть, при чрезмерной зарядки никель-кадмиевых аккумуляторов на положительном электроде протекает побочный процесс удаления кислорода. Кислород сквозь пористый сепаратор достигает отрицательного электрода и восстанавливается



Последняя реакция воплощает в жизнь замкнутый кислородный цикл и обеспечивает стабилизацию давления в герметическом никель-кадмиевом аккумуляторе при его чрезмерном заряде. Необходимо отметить, что давление в аккумуляторе определяется не только скоростями протекания указанных реакций, но, главным образом, скоростью доставки кислорода от положительного электрода к отрицательному. Также, при чрезмерном заряде отрицательного кадмиевого электрода может иметь место реакция выделения водорода, который окисляется на оксидно-никелевом электроде соответственно реакции



Реакция образования водорода небезопасно для герметического аккумулятора, поскольку она может привести к накоплению водорода из-за низкой скорости реакции его поглощения. Для того, чтобы в стандартной ситуации условий для протекания реакции выделения водорода не возникало, в герметичном аккумуляторе емкость отрицательного электрода объемно заметно превышает емкость положительного. Поэтому емкость герметического никель-кадмиевого аккумулятора определяется емкостью его положительного оксидно-никелевого электрода.

Из-за больших габаритов и проблем с утилизацией Ni-Cd аккумулятор постепенно покидает рынок сотовый телефонов.

*Железо-никелевый аккумулятор (Ni-Fe)* является еще одним представителем щелочных аккумуляторов. Электродами служат железо (-) и никель (+) (рис. 2.3). Такой аккумулятор не содержит

кадмия и свинца, что делает его более безопасным для окружающей среды, чем никель-кадмиевые и свинцово-кислотные аккумуляторы.

В современных железо-никелевых аккумуляторах КПД равняется 55-65 %. С точки зрения стоимости и удельной энергоёмкости, они близки до литий-ионным аккумуляторам, а с точки зрения саморазряду, эффективности и напряжения – к никель-металлогидридным. Это достаточно выносливые аккумуляторы, стойкие к грубому обращению (перезаряд, глубокий разряд, короткое замыкание, термические удары, вибрация та сотрясения), и с долгим сроком службы.

Активная масса положительных пластин в Ni-Fe аккумуляторах состоит из гидроксида никеля(III) с примесью определенного количества графита для увеличения электропроводности. Активная масса отрицательных пластин в железо-никелевых аккумуляторах состоит из губчатого железа. Электролитом является 20 % раствор КОН с примесью гидроксида лития (20-30 г/л), который увеличивает срок службы аккумулятора и расширяет диапазон рабочих температур (от  $-20$  до  $+40$  °C).

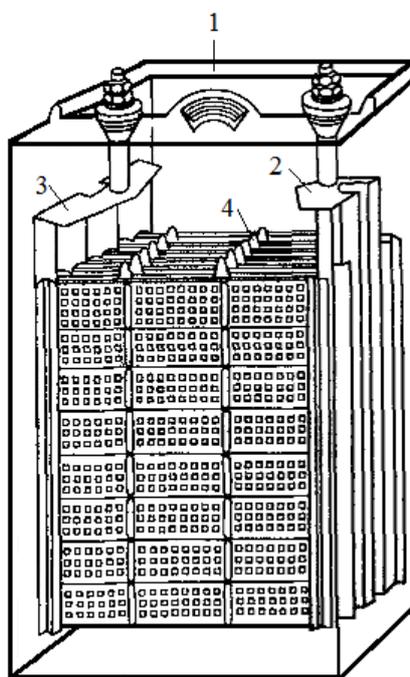
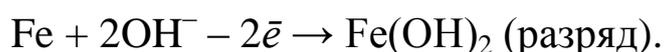


Рис. 2.3 Схема железно-никелевого аккумулятора: 1 – стальной никелированный корпус, 2 – положительные электроды, 3 – отрицательные электроды, 4 – изоляционный материал – эбонитовые палочки

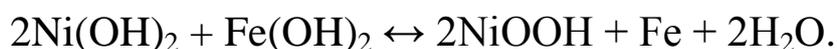
Основной процесс, который протекает на положительном оксидно-никелевом электроде в цикле заряд-разряд аккумуляторов



На отрицательном железном электроде аккумулятора протекает реакция



Общая реакция, которая протекает в никель-железном аккумуляторе



Никель-железный аккумулятор обозначают общей схемой



*Электрические и эксплуатационные характеристики железо-никелевого аккумулятора:* теоретическая энергоёмкость 350 Вт·ч/кг; ЭДС – 1,4 В; удельная энергия 50 Вт·ч/кг; удельная мощность 100 Вт/кг; срок службы до 40 лет; число циклов перезаряда 1000.

К основным недостаткам щелочных аккумуляторов относятся: невозможность разряжаться большими токами, невозможность длительный срок сохранять запас энергии. Щелочные аккумуляторы дороже свинцовых, при этом удельные показатели в них ниже.

*Никель-металлогидридные аккумуляторы* представляют из себя собою усовершенствованную металл-водородную систему, в которой водород на отрицательном электроде в процессе заряда поглощается активным каталитическим материалом и превращается в гидрид (рис. 2.4). Использование водорода в виде гидридов металлов позволило снизить вес и объем аккумуляторных батарей, а также значительно уменьшить и опасность взрыва батареи при перегревании.

Никель-металлогидридные батареи в последние десятилетия существенно потеснили никель-кадмиевые аккумуляторы во многих

отраслях техники. Особенно широко они используются в автономных источниках питания портативной аппаратуры. Увеличение их удельных характеристик в 1,5-2 раз в сравнении с никель-кадмиевыми привело к улучшению потребительских свойств аппаратуры. Однако Ni-Cd и Ni-MH источники тока имеют много общего, поскольку именно положительный оксидно-никелевый электрод определяет как разрядную емкость аккумулятора, так и его свойства. Преимущества Ni-MH батарей: большая емкость (на 40 % больше, чем у обычной Ni-Cd батареи); отсутствие "эффекта памяти"; простая транспортировка; экологично безопасны, возможна повторная переработка.

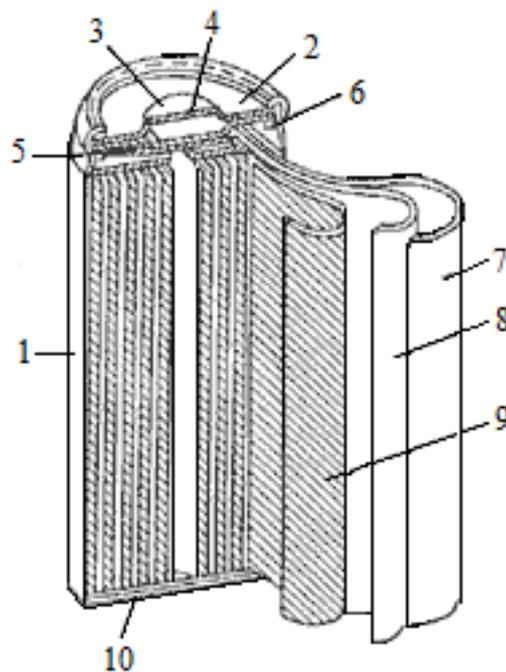


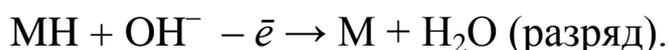
Рис. 2.4 Схема никель-металлогидридного (Ni-MH) аккумулятора:  
 1 – корпус, 2 – крышка, 3 – колпачок клапана, 4 – клапан, 5 – коллектор положительного электрода, 6 – изоляционное кольцо, 7 – отрицательный электрод, 8 – сепаратор, 9 – положительный электрод, 10 – изолятор

Наибольшее распространение нашли цилиндрические никель-металлогидридные аккумуляторы, где положительный и отрицательный электроды разделены сепаратором, который скручен в виде рулона и установлен в корпус. Корпус закрыт герметизирующей крышкой, которая имеет предохранительный

клапан, который срабатывает при давлении 2-4 МПа при условии неправильной эксплуатации аккумулятора.

В призматических никель-металлогидридных аккумуляторах положительные и отрицательные электроды расположены по очереди, а между ними – сепаратор. Блок электродов установлен в металлический или пластмассовый корпус, который закрыт герметичной крышкой. На крышке может быть установлен клапан или датчик давления.

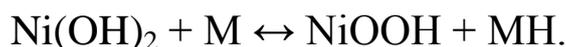
У Ni-MH аккумуляторах в качестве положительного электрода используется оксидно-никелевый электрод, как и в никель-кадмиевом аккумуляторе. На отрицательном электроде металл с абсорбированным водородом превращается в металлогидрид



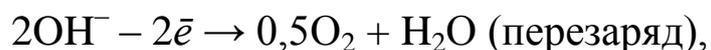
На положительном оксидно-никелевом электроде Ni-MH аккумулятора протекает реакция



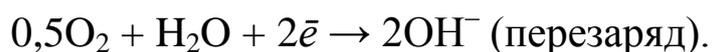
Общая реакция в Ni-MH аккумуляторе записывается в следующем виде



Электролит не принимает участие в общей токообразующей реакции. После потери 70-80 % емкости и при чрезмерном заряде на оксидно-никелевом электроде начинается выделяться водород



который восстанавливается на негативному электроде



Две последние реакции обеспечивают замкнутый кислородный цикл. При восстановлении кислорода обеспечивается еще и дополнительное повышение емкости металлогидридного электрода за счет образования группы  $OH^-$ .

Общая схема Ni-MH аккумулятора имеет вид



Главным материалом, который определяет характеристики Ni-MH аккумулятора, является абсорбирующий для водорода сплав, который может поглощаться объём водорода, который в 1000 раз превышает свой собственный объём. В последние годы наибольшего распространение приобрели полиметаллические гидридные композиции  $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ ,  $\text{ZnMn}_2$ , которые используются в качестве отрицательного электрода.

*Электрические и эксплуатационные характеристики никель-металлогидридного аккумулятора:* теоретическая энергоемкость 300 Вт·ч/кг; ЭДС – 1,25 В; удельная энергия 80 Вт·ч/кг; удельная мощность 240 Вт/кг; срок службы 12 лет; число циклов перезаряда 1000.

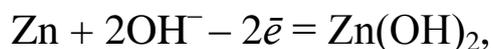
В то же время никель-металлогидридные аккумуляторы имеют ряд характерных недостатков: высокий саморазряд батарей; ограниченную емкость – при превышающих допустимых нагрузках уменьшается время жизни батарей; необходимость специального зарядного устройства с стадийным алгоритмом заряда, поскольку при заряде выделяется большое количество тепла и никель-металлогидридные батареи плохо переносят перезаряд; плохую работоспособность при высоких температурах (свыше  $+25 \div +30$  °С).

*Серебряно-цинковый аккумулятор (Ag-Zn)* обладает существенно более высокими удельными характеристиками в сравнении с никель-кадмиевым та никель-железным, так как имеет возможность более длительное время пребывать в разряженном состоянии, не теряя при этом работоспособность.

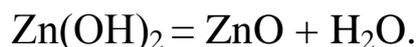
Анодом Ag-Zn аккумулятора является пористая цинковая пластинка, катодом оксиды серебра  $\text{Ag}_2\text{O}$  і  $\text{AgO}$ , полученные электролитическим окислением металлического серебра. Электролит – концентрированный раствор KOH, насыщенный цинкатом калия  $\text{K}_2\text{ZnO}_2$ . В таких аккумуляторах в отличие от свинцовых и щелочных электролит в реакциях заряда і разряда не принимает участие, именно поэтому его можно брать в малых количествах. Это позволило сконструировать аккумуляторы,

которые имеют очень эффективную конструкцию: электроды находятся один возле другого и разделены тонким слоем целлофану. Весь электролит находится в порах электродов. Выпускаются в призматической и дисковой формах.

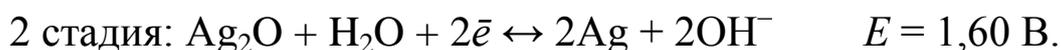
На отрицательном электроде протекает реакция



с последующим распадом гидроксида цинка

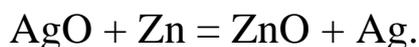


На положительном электроде процесс восстановления проходит в две стадии



При малых плотностях тока напряжение падает на 0,3 В при переходе от первой стадии к другой. Практически используется только вторая стадия.

Суммарная токаобразующая реакция в серебряно-цинковом щелочном аккумуляторе имеет вид



Заряженный аккумулятор имеет вид



*Электрические и эксплуатационные характеристики серебряно-цинкового аккумулятора:* теоретическая удельная электроемкость до 425 Вт·ч/кг; практическая удельная электроемкость до 150 Вт·ч/кг; удельная энергоплотность до 650 Вт·ч/дм<sup>3</sup>; ЭДС 1,85 В (рабочее напряжение 1,55 В); рабочая температура –40 ÷ +50 °С.

Серебряно-цинковые аккумуляторы имеют высокую механическую мощность; возможность кратковременных разрядных режимов токами большой величины; малый ток саморазряда, который обеспечивает возможность длительного хранения аккумуляторов в заряженном состоянии (5-15 % в месяц); высокую удельную энергию, которая приблизительно в 3-4

раза превышает удельную энергию свинцовых аккумуляторов; самые экологично чистые среди аккумуляторов промышленной группы; имеют небольшой вес и габариты; высокая стабильность разрядных характеристик; работают в широком диапазоне температур ( $-30\text{ }^{\circ}\text{C} \div +70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ); не «боятся» недозаряда, перемен в заряде и глубоких разрядов. Однако, аккумуляторы имеют высокую стоимость; меньше, чем в других системах количество циклов заряд/разряд (малый срок службы); длительное время заряда; повышенное газовыделение; не допускают перезарядки.

### 2.3 Перспективные аккумуляторы

В последнее время стараются создать аккумуляторы с большими значениями ЭДС. Это предполагает использование электродных реакций с максимально разными значениями электродных потенциалов. Максимальную разницу электродных потенциалов имеют щелочные и галогенные электроды. Использование щелочных металлов делает невозможным использование водных электролитов, поскольку натрий и литий бурно реагируют с водой. Таким образом в этих типах аккумуляторов используются неводные растворы электролитов. В настоящее время предложены натрий-серный, литиевый и другие аккумуляторы.

*Серно-натриевый аккумулятор* – химический источник тока, в котором анодом является натрий, электролит – алюминат натрия, катод – элементарная сера в смеси с графитом (рис. 2.5).

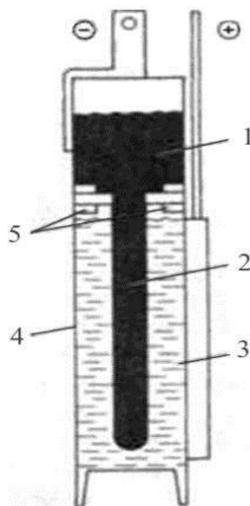


Рис. 2.5 – Схемный разрез серно-натриевого аккумулятора: 1 – расплав натрия; 2 – β-глинозем; 3 – расплав серы; 4 – корпус; 5 – уплотнение

Поскольку аккумулятор работает при высоких температурах, то активные вещества находятся в жидком состоянии. Электродные процессы определяются уравнениями

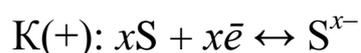
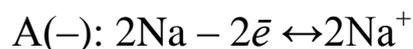


Схема серно-натриевого аккумулятора имеет вид



*Электрические и эксплуатационные характеристики серно-натриевого аккумулятора:* теоретическая энергоёмкость 795 Вт·ч/кг; удельная энергоёмкость ~ 300-350 Вт·ч/кг; ЕРС 2,1 В; рабочая температура +300 °С.

К преимуществам серно-натриевого аккумулятора можно отнести высокие удельные характеристики, небольшую стоимость, не дефицитность применяемых материалов, простота заряда.

Широкого использования этих аккумуляторов на практике не имеют, не позволяет коррозия герметизирующих оболочек. Также широкое производство серно-натриевых аккумуляторов сдерживают проблемы материаловедения, которые включают выбор конструкционных материалов, способных выдерживать химическую активность электродных масс и продуктов электродных реакций при высоких температурах. Кроме того, высокая рабочая температура и связана с ней опасность возгорания натрия и серы, требует соблюдения мер безопасности при эксплуатации.

*Литий-ионный аккумулятор* является наиболее перспективным видом аккумуляторов. Попытки разработать перезаряжающиеся литиевые источники тока, делались еще в 80 годах, но были неудачными из-за невозможности обеспечения удовлетворяющего уровня безопасности при обращении с ним. Производители батарей постарались использовать литий в виде ионов. Исследование в попытках создать безопасные источники

тока на основе лития привели к замене нестойкого металлического лития в аккумуляторе на соединения, которые содержат вместе с основными компонентами (углем или оксидами переходных металлов) ионы лития (рис.2.6). Таким образом, удалось получить все полезные электрохимические свойства, не связываясь с металлической формой.

В литий-ионных элементах ионы лития связаны молекулами других материалов. Наиболее популярными материалами для создания литий-ионных аккумуляторов сейчас является графит и литийкобальтоксид ( $\text{LiCoO}_2$ ). В таком источнике тока в ходе заряда-разряда ионы лития переходят с одного электрода в другой и наоборот.

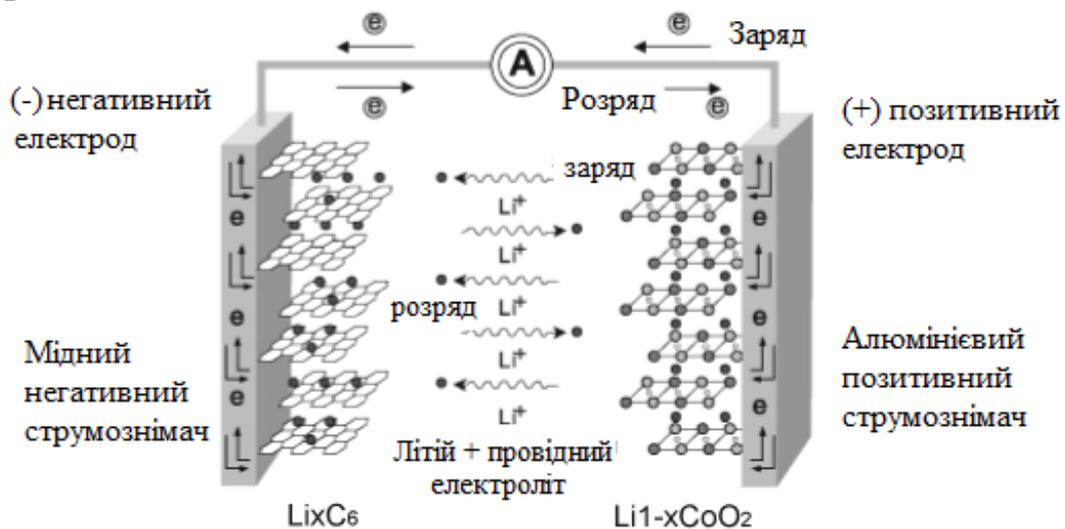


Рис. 2.6 – Общая схема литий-ионного аккумулятора

Сначала в качестве отрицательных пластин использовали металлический литий, потом — каменноугольный кокс. Далее стал использоваться графит. Положительные электроды литий-ионных аккумуляторов изготавливают исключительно из литированных оксидов кобальта или никеля и из литий-марганцевых шпинелей. Сейчас в качестве катодных материалов все чаще используются материалы на основе смешанных оксидов или фосфатов. Показано, что аккумуляторы с катодами из смешанных оксидов имеет наилучшие характеристики. Осваиваются и технологии покрытия поверхности катодов тонкодисперсными оксидами.

В настоящее время литий-ионный аккумулятор состоит из электродов: катодного материала на алюминиевой фольге и

анодного материала на медной фольге, разделенный пропитанными электролитом губчатыми сепараторами. Для обеспечения безопасности и долговечности, каждый пакет электродов помещен герметический корпус, катоды и аноды присоединены к клеммам-токосъемников. Корпус имеет предохранительный клапан, который скидывает внутреннее давление при аварийных ситуациях и нарушении условий эксплуатации. При соблюдении этих мероприятий, возможность образования металлического лития на поверхности электродов в ходе эксплуатации, практически устранена.

При заряде литий-ионного аккумулятора происходят электрохимические реакции

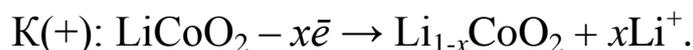
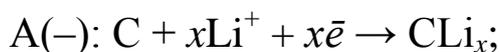


Схема литий-ионного аккумулятора имеет вид



В зависимости от электрохимической схемы литий-ионные аккумуляторы показывают следующие *электрические и эксплуатационные характеристики*: энергетическая плотность 110-230 Вт·ч/кг; внутреннее сопротивление 5-15 мОм/А·ч; число циклов заряд/разряд до потери 20 % емкости 1000-5000; время быстрого заряда 15-60 мин; саморазряд при комнатной температуре 3 % в месяц; ток нагрузки относительно емкости (С): постоянный – до 65 С, импульсный – до 500 С; ЕДС – 3,7 В; диапазон рабочих температур  $-20 \div +65$  °С.

Литий-ионные аккумуляторы имеют значительные преимущества среди других аккумуляторов: высокую энергетическую плотность; низкий саморазряд; отсутствие эффекта памяти; не требуют обслуживания. Однако, главным их преимуществом являются значительные значения энергетической емкости на единицу массы, что позволяет уменьшить вес и размеры источника тока.

Производители непрерывно совершенствуют технологию литий-ионных аккумуляторов. Идет постоянный поиск электролитов и совершенствование материалов электродов и

состава электролитов. Параллельно делаются попытки для повышения безопасности литий-ионных аккумуляторов как на уровне отдельных источников тока, так и на уровне электрических схем.

*Литий-полимерный аккумулятор* – это последняя новинка в литиевых технологиях. Анод отделенный от катода полимерной перегородкой, композитным материалом, таким как полиакрилонитрит, который содержит литиевую соль. В результате становится возможным упрощение конструкции элемента, поскольку любая утечка гелеобразного электролита невозможно.

Таким образом, при одинаковой удельной плотности, литий-полимерные батареи оптимальной формы могут сохранять больше энергии, чем аналогичные литий-ионные. Это достигается за счет заполнения "мертвых" объемов в углах отсека, которые остались неиспользованными в случае использования цилиндрической батареи.

Преимущества литий-полимерных элементов: экологически безопасны; низкая цена; большая плотность энергии этого типа элемента; низкий саморазряд; толщина элементов до 1 мм; возможность получать очень гибкие формы; маленький вес.

Однако, рядом со значительными преимуществами литий-полимерный аккумулятор имеет и недостатки: не может отдавать большие токи разряда; не предназначен для работы в диапазоне низких температур.

Несмотря на достижения в производстве современных химических источников тока, за последнее десятилетие темпы их совершенствования значительно отстают от прогресса в развитии объектов их использования. Такая ситуация у производстве аккумуляторных батарей требует активизации исследований в повышении удельных электрических характеристик существующих накопителей энергии и разработки новых аккумуляторов, способных удовлетворять современные требования.

## **1.5. Топливные элементы (электрохимические генераторы)**

*Электрохимический генератор (ЭХГ)* – химический источник тока, в котором реагенты (обычно газообразные или жидкие вещества) в процессе электрохимической реакции непрерывно поступают из специальных резервуаров к электродам. ЭХГ состоит из батареи топливных элементов, систем хранения и подачи реагентов, отведения продуктов реакции, контроля и автоматического управления. В отличие от гальванических элементов, ЭХГ работают до тех пор, пока совершается подвод реагентов (топлива и окислителя) и отвод продуктов реакции.

Топливные элементы классифицируются соответственно к диапазону рабочих температур

- низкотемпературные топливные элементы (20-100 °С);
- твердополимерные топливные элементы (ТПТЭ);
- щелочные топливные элементы (ЛТЭ);
- среднетемпературные топливные элементы (100-200 °С);
- фосфорнокислые топливные элементы (ФКТЭ);
- высокотемпературные топливные элементы (600-1000 °С);
- расплавнокарбонатные топливные элементы (РКТЭ);
- твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ).

В *твердополимерных топливных элементах (ТПТЭ)* в качестве электролита используется твердая полимерная мембрана, которая перемещают ионы водорода от анода к катоду. Они обеспечивают высокую плотность тока, которая позволяет уменьшать их вес, стоимость, объём и улучшают качество работы. Не движущийся твердый электролит упрощает герметизацию в процессе изготовления, уменьшает коррозию и обеспечивает длительный срок службы топливного элемента. Эти элементы работают при низких температурах (ниже 100 °С). Они идеально подходят для транспорта и стационарных установок небольшого размера.

Электролит щелочного топливного элемента (ЩПЭ) состоит из жидкого КОН, который циркулирует в пространстве между электродами. ЩПЭ использовались с середины 1960-х годов в космических программах, обеспечивая питанием электрохимические системы космических кораблей «Буран» и «Шаттл». Коммерческое использование из ограничено, так как они должны работать с чистым водородом и кислородом.

В *фосфорнокислом топливном элементе* (ФКТЭ) электролитом является бумажная матрица, насыщенная фосфорной кислотой. Это наиболее разработанный топливный элемент. Его используют в стационарных электрогенераторных приборах в зданиях, гостиницах, больницах, аэропортах и электростанциях. Топливные элементы на основе фосфорной кислоты вырабатывают электричества с коэффициентом полезного действия (КПД) более чем 40%. Если пар, который вырабатывает этот ФКТЭ используется для совместного производства тепла и электрики, то КПД ~ 85%.

*Расплавный карбонатный топливный элемент* (РКТЭ) имеет расплавленную смесь лития/калия для перемещения ионов карбоната от катода к аноду. Рабочая температура (~ 650 °С) позволяет использовать топливо непосредственно, без какой-либо дополнительной подготовки, и никель в качестве катализатора. Их конструкция сложнее, чем конструкция топливных элементов на фосфорной кислоте, из-за более высокой рабочей температуры и использование расплава электролита. Им необходимо большее количество времени для того, чтобы они достигли рабочей температуры и смогли реагировать на смену потребностей в электричестве, поэтому лучше всего они подходят для условий, где необходима постоянная подача большого количества электроэнергии.

В качестве электролита твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ) используется твердый керамический материал (стабилизированный иттрием оксид циркония), который перемещает атомы кислорода от катода к аноду при высоких температурах – близко 1000 °С. Это позволяет им использовать относительно загрязненные виды топлива. Например, те, которые получены при газификации угля.

Рассмотрим работу топливного элемента на примере твердооксидного топливного элемента (рис.1.4). Ячейка ТОТЭ состоит из двух электродов (катода и анода) и твердого электролита. Электроды – пористые, а электролит должен быть газонепроницаемым и иметь ионную проводимость.

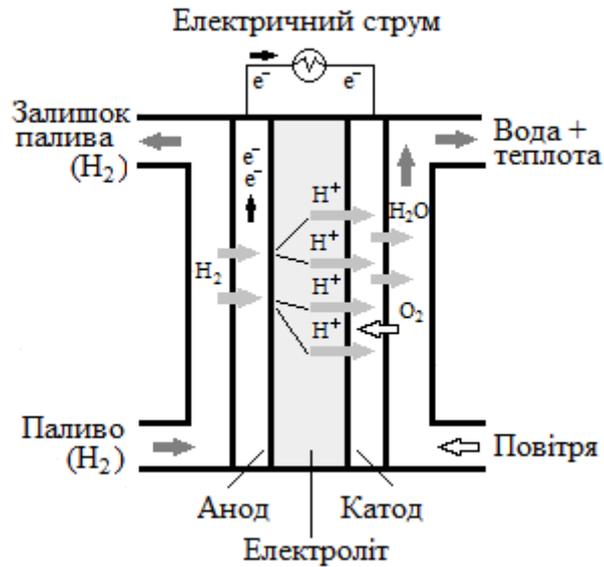
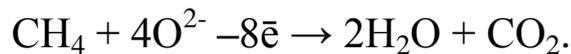
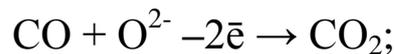
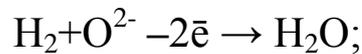
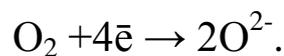


Рис. 1.4 Принцип действия твердооксидного топливного элемента

В рабочем состоянии ячейка ТОТЭ нагрета до 700-1000 °С. Топливо (водород, синтез-газ, метан) поступает в ячейку со стороны анода. Молекулы топлива проникают к границам анод-электролита, каталитически распадаются с образованием атомов, которые, в свою очередь, взаимодействуют с ионами кислорода, которые входят в кристаллическую решетку электролита в следующих реакциях



Уменьшение концентраций кислорода в электролите вблизи границы анод-электролит приводит к появлению градиента концентраций кислорода в электролите, поэтому через электролит возникает диффузионный поток ионов кислорода от катода к аноду. Окислитель (кислород или воздух) подводится со стороны катода. Молекулы кислорода по порам катода проникают к границам катод-электролит, где каталитически распадаются на атомы, и встраиваются в решетку электролита по реакции



Между катодом и анодом возникает разница потенциалов, при наличии внешней электрической цепи между ними будет протекать ток. Напряжение холостого хода между катодом и анодом составляет приблизительно 1,1 В.

Энергетический КПД – приблизительно 60 %. Их простая конструкция в сочетании с количеством времени, необходимого для того, чтобы они достигли рабочей температуры и смогли реагировать на изменения в электричестве, делают их пригодными для больших и очень больших стационарных электрогенераторных установок и электростанций

## ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

1. Электрод щелочного аккумулятора, в который запрессовано 6,5 г положительной активной массы, которая состоит из смеси никель(II) гидроксида, графиту, обладает разрядной емкостью 0,92 А/ч. Рассчитайте коэффициент использования  $\text{Ni(OH)}_2$ , если активная масса электрода содержит 73,7 % общего никеля. Запишите общую электродную реакцию.

Дано:

$$m_a = 6,5 \text{ г}$$

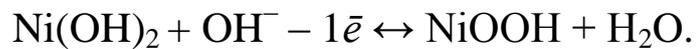
$$C_{\text{факт}} = 0,92 \text{ А/год}$$

$$\omega_{\text{Ni}} = 73,7 \%$$

Найти:  $K_{\text{вик}}$

Решение:

На электроде протекает реакция



Электрохимический эквивалент  $k_e$  этой реакции рассчитывается по формуле (2.2)

$$k_e = \frac{M_{\text{Ni(OH)}_2}}{nF} = \frac{97,2}{1 \cdot 26,8} = 3,63 \text{ г/А} \cdot \text{год}.$$

Активная масса никель(II) гидроксид, рассчитывается как произведение массы электрода на количество активного металла

$$m = 6,5 \cdot 0,737 = 4,79 \text{ г}.$$

Теоретическую емкость и коэффициент использования  $\text{Ni(OH)}_2$  рассчитывается по формуле (2.3, 2.4)

$$C_{\text{теор}} = \frac{m}{k_e} = \frac{4,79}{3,63} = 1,32 \text{ А} \cdot \text{год},$$

$$K_{\text{вик}} = \frac{C_{\text{факт}}}{C_{\text{теор}}} \cdot 100 \% = \frac{0,92}{1,32} \cdot 100 \% = 69,7 \%$$

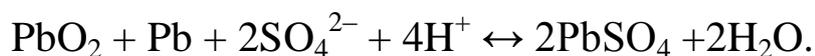
Ответ:  $K_{\text{вик}} = 69,7 \%$ .

2. Щелочной аккумулятор, имеет габариты 194×257×230 мм и массу 19,2 кг. При разряде током 7,0 А батарея работает не менее 10 часов. Средняя разрядная напряжение аккумулятора 6,0 В. Рассчитайте удельные емкость и энергию элемента.

Дано:  
 $m = 19,2$  кг  
 $I = 7,0$  А/ч  
 $\tau = 10$  часов  
 $U_{\text{ср}} = 6$  В

Решение:

Суммарная реакция при разряде свинцового аккумулятора имеет вид



Найти:  $C_m, C_V, W_m, W_V$ , рассчитать разрядную емкость батареи по формуле (2.1)

$$C_{\text{факт}} = I \cdot \tau = 7,0 \cdot 10 = 70 \text{ А} \cdot \text{год}.$$

Определяют объем аккумуляторной батареи с учетом ее габаритов

$$V = 1,94 \cdot 2,57 \cdot 2,3 = 11,5 \text{ л}.$$

Исходя из объема батареи, удельную емкость рассчитывается по формуле (2.6)

$$C_m = C_{\text{факт}} / m = 70,0 / 19,2 = 3,6 \text{ А} \cdot \text{год/кг},$$

$$C_V = C_{\text{факт}} / V = 70,0 / 11,5 = 6,1 \text{ А} \cdot \text{год/л}.$$

Удельная энергия рассчитывается по формуле (2.7)

$$W_m = W_{\text{факт}} \cdot U_{\text{ср}} = 3,6 \cdot 6,0 = 21,6 \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг},$$

$$W_V = W_{\text{факт}} \cdot U_{\text{ср}} = 6,1 \cdot 6,0 = 36,6 \text{ Вт} \cdot \text{ч/л}.$$

Ответ:  $C_m = 3,6 \text{ А} \cdot \text{год/кг}$ ,  $C_V = 6,1 \text{ А} \cdot \text{год/л}$ ,  
 $W_m = 21,6 \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг}$ ,  $W_V = 36,6 \text{ Вт} \cdot \text{ч/л}$ .

## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Какие источники имеют название «Химические источники тока»?
2. В чем различие вторичных ХИТ от первичных?
3. Какие основные отрасли использования современных ХИТ?

4. Назовите элементы с цинковым электродом и водным раствором электролита.

5. Приведите схему типичного марганцево-цинкового источника тока с солевым электролитом. Запишите основные электродные реакции, протекающие при его работе.

6. Какие основные преимущества и недостатки марганцево-цинкового источника тока с солевым электролитом?

7. Приведите схему типичного марганцево-цинкового источника тока с щелочным электролитом. Запишите основные электродные реакции, протекающие при его работе.

8. Какие окислительно-восстановительные процессы протекают при работе ртутно-цинкового источника тока? Запишите его схему.

9. Чем обусловлено появление тока в серебряно-цинковом первичном источнике тока? Приведите его схему и назовите основные электрические и эксплуатационные характеристики.

10. Запишите схему воздушно-цинкового источника тока. Какие окислительно-восстановительные процессы имеют место при его работе.

11. Приведите примеры литиевых систем с органическим электролитом. Назовите их преимущества.

12. Назовите основные отличия источников тока на основе системы литий/полифторуглерод и элементы Li/MnO<sub>2</sub>.

13. Назовите основные типы резервных химических источников питания.

14. Какие основные преимущества и недостатки резервных химических источников питания? Сделайте их сравнительный анализ.

15. Какие окислительно-восстановительные процессы протекают при работе свинцового аккумулятора? Запишите его схему.

16. Чем обусловлен процесс сульфатации электродов в свинцовом аккумуляторе?

17. Какие основные условия износа свинцового аккумулятора?

18. Перечислите основные щелочные аккумуляторы.

19. Какие отличия имеют кислотные и щелочные аккумуляторы?

20. Какой принцип действия никель-кадмиевого аккумулятора? Какое строение он имеет?

21. Перечислите преимущества серебряно-цинкового аккумулятора в сравнении с никель-кадмиевым и никель-железным.

22. Какие окислительно-восстановительные процессы протекают при работе серно-натриевого аккумулятора? Составьте его общую схему.

23. Назовите недостатки серно-натриевого аккумулятора. Почему он не имеет широкого применения?

24. Какое строение имеют литий-ионные аккумуляторы? Какие значительные преимущества сравнительно с другими аккумуляторами имеют литий-ионные аккумуляторы?

25. Запишите электрохимические реакции, которые происходят при заряде литий-ионных аккумуляторов.

26. Какие химические источники тока называются электрохимическими генераторами?

27. В чем отличие ЭХГ от гальванических элементов?

28. Как классифицируют топливные элементы в соответствии к диапазону рабочих температур?

29. Приведите примеры типичных топливных элементов. Сделайте сравнительный анализ их свойств.

30. Дайте характеристику твердооксидного топливного элемента. Объясните принцип его действия.

## ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

При решении задач этого раздела смотри таблицы Д.2 и Д.3 приложения.

1. Хлор-серебряно-магниевая батарея разряжается током 1,3 А на 10 см<sup>3</sup> объема батареи, при среднем напряжении 1,3 В. Определите удельную объемную мощность разряда батареи (*Ответ:* 169 Вт/л).

2. Щелочной аккумулятор, имеет габариты 194×257×230 мм и массу 19,2 кг. При разряде током 7,0 А батарея работает не менее 10 часов. Среднее разрядное напряжение аккумулятора 6,0 В. Рассчитайте удельную емкость и удельную энергию элемента. (*Ответ:* 3,6 А·год/кг, 6,1 А·год/л, 21,6 Вт·год/кг, 6,6 Вт·год/л).

3. Отрицательный электрод щелочного аккумулятора содержит 20,8 г активной массы. В ее состав входит 67,3 % железа (коэффициент использования при разряде 23 %). Определите разрядную емкость электрода. (*Ответ:* 3,08 А·ч).

4. Щелочной аккумулятор, имеет габариты 60×379×148 мм и массу 6,07 кг, отдает свою емкость за 8 часов при разряде током 7,5 А. Среднее разрядное напряжение аккумулятора 1,18 В. Рассчитайте удельные характеристики элемента. (*Ответ:* 9,88 А·ч/кг, 17,80 А·ч/л, 8,37 А·ч, 21,01 А·ч).

5. Емкость свежезаряженного щелочного аккумулятора равняется 80,3 А·ч. После месячной бездеятельности в заряженном состоянии емкость аккумулятора составила 63,4 А·ч. Определите саморазряд аккумулятора. (*Ответ:* 0,029 %).

6. Батарея свинцовых аккумуляторов заряжалась током 6 А в течение 14 часов при напряжении 6,8 В. При разряде током 7,5 А батарея отдала свою емкость за 11 часов при среднем напряжении 5,95 В. Определите отдачу батареи по току и по энергии. (*Ответ:* 85,93 %, 98,21 %).

7. Емкость свежезаряженного щелочного аккумулятора равняется 80,5 А·ч. После 10 дней бездействия в заряженном состоянии емкость аккумулятора составила 33,4 А·ч. Определите саморазряд аккумулятора. (*Ответ:* 0,24 %).

8. Емкость свежезаряженного щелочного аккумулятора равняется 70,3 А·ч. После недели бездеятельности в заряженном состоянии емкость аккумулятора составила 63,4 А·ч. Определите саморазряд аккумулятора. (*Ответ:* 0,058 %).

9. Хлор-серебряно-магниева батарея разряжается током 1,1 А на 1 см<sup>3</sup> объема батареи, при среднем напряжении 1,35 В. Определите объемную мощность разряда батареи (*Ответ:* 15·10<sup>3</sup> Вт/л).

10. Батарея свинцовых аккумуляторов заряжалась током 6 А в течение 14 часов напряжением 6,8 В. При разряде током 6,5 А батарея отдала свою емкость за 10 часов 30 минут при среднем напряжении 5,95 В. Определите отдачу батареи по току и по энергии (*Ответ:* 71,1 %, 81,25 %).

11. Разрядная емкость оксидно-никелевого электрода щелочного аккумулятора должно равняться 1,5 А·ч. Положительная

активная масса электрода содержит 45,6 % металлического никеля (его коэффициент использования равняется при разряде 60 %). Какое количество активной массы необходимо заложить в электрод? Напишите основную электродную реакцию (*Ответ: 19,9 г*).

12. Оксидно-никелевый электрод щелочного аккумулятора содержит 16,2 г активной массы. В состав активной массы входит 47,2 % никеля (коэффициент использования составляет 63 %). Какой разрядной емкостью обладает электрод? (*Ответ: 1,33 А·ч*).

13. Отрицательный электрод щелочного аккумулятора изготовлен из кадмиево-железной активной массы, содержит 57,8 % кадмия и 21,3 % железа. При таком составе коэффициент использования кадмия равняется 65 %, а железа 18 %. Рассчитайте долю каждого компонента в токообразовании. Какой емкостью обладает электрод, который содержит 10,2 г активной массы? (*Ответ: 2,2 А·ч*).

14. Отрицательный электрод щелочного аккумулятора содержит 22,8 г активной массы. В ее состав входит 69,3 % железа (коэффициент использования при разряде 23 %). Определите разрядную емкость электрода (*Ответ: 3,48 А·ч*).

15. Отрицательный электрод щелочного аккумулятора содержит 18,2 г активной массы. В ее состав входит 80,1 % кадмия (коэффициент использования при разряде 63 %). Определите разрядную емкость электрода (*Ответ: 4,4 А·ч*).

16. Кадмиевая масса, используемая для изготовления отрицательных электродов щелочных аккумуляторов, 78,5 % кадмию. Коэффициент использования кадмию при разряде равняется 65 %. Какое количество активной массы необходимо заложить в электрод, для того чтобы получить из него разрядную емкость 2,6 А·ч? (*Ответ: 10,65 г*).

17. Отрицательный электрод щелочного аккумулятора содержит 7,2 г кадмиевой активной массы с 79,2 % кадмию, обладает разрядной емкостью 0,7 А·ч. Рассчитайте коэффициент использования кадмия. (*Ответ: 25,6 %*).

18. Электродная ламель, в середине которой запрессованы 7,0 г железной активной массы с содержанием железа 69,8 %,

отдала емкость 1,18 А·ч. Рассчитайте коэффициент использования железа. Запишите электродные реакции (*Ответ: 25,3 %*).

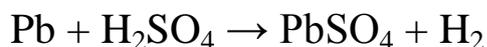
19. Разрядная емкость оксидно-никелевого электрода щелочного аккумулятора должна равняться 1,7 А·ч. Положительная активная масса электрода содержит 54,6 % металлического никеля (коэффициент использования его равняется при разряде 60 %). Какое количество активной массы необходимо заложить в электрод? Напишите основную электродную реакцию (*Ответ: 18,81 г*).

20. Щелочной аккумулятор, имеет габариты 45×349×128 мм и массу 4,07 кг, отдает свою емкость за 8 часов 52 минут при разряде током 7,5 А. Средняя разрядная напряжение аккумулятора 1,18 В. Рассчитайте удельные характеристики элемента. (*Ответ: 16,33А·ч/кг, 33,06 А·ч/л, 13,84 Вт·ч/кг, 28,02 Вт·ч/л*).

## ТИПИЧНЫЕ ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

### Определите букву правильного ответа

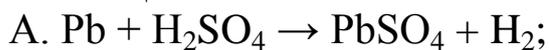
#### 1. В СВИНЦОВОМ АККУМУЛЯТОРЕ РЕАКЦИЯ



А. возможна;

Б. не возможна

#### 2. В СВИНЦОВОМ АККУМУЛЯТОРЕ ПРОТИКАЕТ РЕАКЦИЯ



#### 3. УВЕЛИЧЕНИЕ ЭДС ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА ДОСТИГАЕТСЯ ПРИ СОБЛЮДЕНИИ УСЛОВИЙ

1. близость значений стандартных потенциалов анода и катода;  
2. существенное отличие значений стандартных потенциалов анода и катода;

3. уменьшение температуры катода;

4. уменьшение температуры анода;

5. уменьшение концентрации соли анолита;

6. уменьшение концентрации соли католита.



## 7. ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ

<i>Вид химического источника тока</i>	<i>Характеристика электрохимической реакции</i>	<i>Пример</i>
1. первичные	А. обратимая	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. вторичные	Б. необратимая	IV. Zn   KOH   HgO, C
		V. Zn   NaOH   O <sub>2</sub> , C
		VI. Zn   KOH   AgO; Ag

## 8. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КИСЛОТНЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

<i>Тип электролита аккумулятора</i>	<i>Преимущества</i>	<i>Недостатки</i>
1. кислотный	А. высокие значения КПД	I. высокая стоимость
	Б. хорошо переносят перегрев и перегрузку	II. неспособность длительное время сохранять запас энергии
		III. большой вес
2. щелочной	В. нечувствительность к излишнему заряду та разряду	IV. неспособность разряжаться большими токами
		V. протекания процесса сульфатации
	Г. большое число циклов работы	VI. небольшое число циклов работы (300-500)
	Д. длительный срок эксплуатации	VII. малый срок сохранения без электролита (1-2 года)

## 9. РЕЗЕРВНЫЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

<i>Группы химических источников тока</i>	<i>Название элемента</i>	<i>Электролит</i>
1. первичные	А. лекланше	I. раствор щелочи
2. вторичные	Б. наливной	II. концентрированная щелочь или кислота
3. топливные	В. «дышащий»	
	Г. окисно-ртутный	III. соль NH <sub>4</sub> Cl
	Д. ампульный	IV. расплав соли
	Е. тепловой	V. морская вода

## 10. ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

<i>Группа химических источников тока</i>	<i>Цикличность работы</i>	<i>Электроды</i>
1. первичные	А. подлежат перезарядке	I. инертные
2. вторичные	Б. не подлежат перезарядке	II. расход материала анода и катода в обратимой электрохимической реакции
3. топливные		III. расход вещества анода в необратимой электрохимической реакции

## 11. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

<i>Название химического источника тока</i>	<i>Электрохимическая реакция</i>	<i>Вид источника тока</i>
1. Элемент Лекланше	А. $\text{Mg} + \text{CuCl}_2 \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{Cu}$	I. первичный
2. Наливной резервный элемент	Б. $2\text{Zn} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Zn}^{2+} + 2\text{O}^{2-}$ В. $\text{Fe} + 2\text{Ni}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{Ni}^{2+}$	
3. Никель-кадмиевый аккумулятор	Г. $\text{Pb} + \text{Pb}^{4+} \leftrightarrow 2\text{Pb}^{2+}$	
4. Свинцовый аккумулятор	Д. $\text{Zn} + 2\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{Mn}^{3+}$	II. вторичный
5. Окисно-ртутный элемент	Е. $\text{Zn} + \text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Hg}$	
6. «Дышащий» элемент	Ж. $2\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Cd}(\text{OH})_2 \leftrightarrow 2\text{NiOOH} + \text{Cd} + 2\text{H}_2\text{O}$	

## 12. ХАРАКТЕРИСТИКА ПЕРВИЧНЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

<i>Название элемента</i>	<i>Электрохимическая реакция</i>
1. Марганцево-цинковый с солевым электролитом	А. $\text{Zn} + \text{HgO} + 2\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{ZnO}_2 + \text{Hg} + \text{H}_2\text{O}$
2. Ртутно-цинковый	Б. $\text{Li} + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{LiMnO}_2$
3. Li/MnO <sub>2</sub>	В. $2\text{MnO}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Zn} \rightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2 + \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$
4. Марганцево-цинковый с щелочным электролитом	Г. $2\text{Li} + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{LiI}$
5. Воздушно-цинковый	Д. $2\text{Zn} + \text{O}_2 + 2\text{KOH} \rightarrow 2\text{KHZnO}_2$
6. Li/I <sub>2</sub>	Е. $\text{Zn} + 2\text{MnO}_2 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{ZnO}_2 + \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$

13. КИСЛОРОДНО-ВОДОРОДНЫЙ ТОПЛИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ

<i>Классификация</i>		
<i>По рабочей температуре</i>	<i>По типом электролиту</i>	<i>За агрегатным станом электролиту</i>
1. Низькотемпературні	А. кислотний	В. рідкий
2. Середньотемпературні	Б. лужний	Г. твердий
3. Високотемпературні		Д. електроліт у мембранах

14. КИСЛОРОДНО-ВОДОДОРОДНЫЙ ТОПЛИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ

<i>Рабочая температура</i>	<i>Тип электролита</i>	<i>Характеристики</i>
1. 600-1000 °С	А. щелочь	I. инертные электроды
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

## ЛИТЕРАТУРА

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. Батарейки 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.
11. Аккумуляторы / Д. А. Хрусталеv. – Изумруд, 2003. – 222 с.
12. Аккумуляторные батареи / П. И. Устинов. – Госэнергоиздат, 1982. – 264 с.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица Д.1 – Характеристики первичных химических источников тока

Электрохимическая система	Напряжение, В, среднее/конечное	Удельная энергия, Вт·ч/кг	Удельная мощность, Вт/кг	Рабочая температура, °С	Рекомендованная температура хранения, °С	Саморазряд при 20 °С, % в год
Zn ZnCl <sub>2</sub> , NH <sub>4</sub> Cl MnO <sub>2</sub>	1,25-1,1/0,9	65/100	Низкая	-5...45	0...20	10
Zn ZnCl <sub>2</sub>  MnO <sub>2</sub>	1,25-1,1/0,9	85/165	Средняя	-10...50	0...20	7
Zn KOH MnO <sub>2</sub>	1,25-1,1/0,9	125/330	Средняя	-20...50	-20...25	4
Zn KOH HgO	1,3-1,2/0,9	105/325	Средняя	0...5	-20...25	3
Zn KOH Ag <sub>2</sub> O	1,6-1,5/1,0	120/500	Средняя	0...55	-20...25	6
Zn KOH O <sub>2</sub>	1,3-1,1/0,9	340/750	Низкая	0...50	-20...25	2
Li LiClO <sub>4</sub> ,ДОЛ CuO <sub>2</sub>	1,5-1,4/0,9	285/480	Низкая	-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	Средняя	-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	Средняя	-20...50	-20...40	0,5-1
Li LiBr,АН SO <sub>2</sub>	2,9-2,7/2,0	300/415	Высокая	-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	Высокая	-55...85	-20...0	1-6
Li LiCl I <sub>2</sub> ,ПВП	2,8-2,6/2	300/900	Очень низкая	0...200	0...4	1

Таблица Д.2 – Основные виды топливных элементов

Тип топливного элемента	Рабочая температура, °С	Электролит	Материал		Удельная мощность, Вт/см <sup>2</sup>
			аноду	катоде	
Щелочной топливный элемент (ЩТЭ)	80-95	Раствор КОН в матрице	Ni+Pt	Ni+Pt	0,16-0,2
Твердополимерный топливный элемент (ТПТЭ)	90	Ионно-обменная мембрана	C+Pt	C+Pt	0,2-0,4
Фосфорнокислый топливный элемент (ФКТЭ)	200	98% раствор H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	C+Pt	C+Pt	0,14-0,16
Расплавный карбонатный топливный элемент (РКТЭ)	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
Твердооксидный топливный элемент (ТОПЭ)	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