

О. А. КОЗАДЕРОВ, А. В. ВВЕДЕНСКИЙ

СОВРЕМЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Издание третье, исправленное

ДОПУЩЕНО

*Федеральным учебно-методическим объединением
в системе высшего образования по укрупненной группе
специальностей и направлений подготовки
«Химия» в качестве учебного пособия
для обучающихся по основным образовательным программам
высшего образования уровня магистратура и специалитет*



• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ •
• МОСКВА • КРАСНОДАР •
• 2021 •

Козадеров О. А., Введенский А. В.
К 59 Современные химические источники тока: Учебное пособие. — 3-е изд., испр. — СПб.: Издательство «Лань», 2021. — 132 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-2121-3

Представлены основы теории электрохимической энергоконверсии, а также описаны принципы работы, базовые конструкции и физико-химические особенности функционирования современных химических источников тока: солевых и щелочных гальванических элементов с цинковым или литиевым анодом; свинцово-кислотных, никельметаллогидридных, литий-ионных вторичных элементов и аккумуляторов для крупномасштабного хранения энергии; а также низко- и высокотемпературных топливных элементов.

Книга адресована студентам, обучающимся по направлениям «Химия», «Химия, физика и механика материалов», «Фундаментальная и прикладная химия», «Химическая технология».

ББК 31.251я73

Рецензенты:

В. Е. ГУТЕРМАН — доктор химических наук, профессор, декан химического факультета Южного федерального университета;
И. А. КАЗАРИНОВ — доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой физической химии Саратовского государственного университета.

Обложка
Е. А. ВЛАСОВА

*Охраняется законом РФ об авторском праве.
Воспроизведение всей книги или любой ее части
запрещается без письменного разрешения издателя.
Любые попытки нарушения закона
будут преследоваться в судебном порядке.*

© Издательство «Лань», 2021
© О. А. Козадеров, А. В. Введенский, 2021
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	4
Глава 1. Краткая теория электрохимической энергоконверсии	5
1.1. Основные типы химических источников тока	5
1.2. Электрохимический элемент	7
1.3. Равновесное напряжение электрохимического элемента. Электродный потенциал	15
1.4. Парциальные токи на электродах разомкнутой электрохимической цепи	21
1.5. Замкнутая электрохимическая цепь	24
1.6. Причины возникновения поляризации	27
1.7. Мощность, емкость и энергия электрохимического элемента	33
Глава 2. Гальванические элементы	38
2.1. Солевой марганцево-цинковый элемент	38
2.2. Щелочной марганцево-цинковый элемент	42
2.3. Щелочные элементы со стабильным напряжением	47
2.4. Литиевые гальванические элементы	49
2.5. Металл-воздушные гальванические элементы	57
Глава 3. Аккумуляторы	60
3.1. Свинцово-кислотные аккумуляторы	60
3.2. Аккумуляторы с оксидно-никелевым электродом	66
3.3. Литий-ионные аккумуляторы	75
3.4. Аккумуляторы для крупномасштабного хранения энергии	84
Глава 4. Топливные элементы	93
4.1. Твердополимерный водородно-кислородный элемент	93
4.2. Топливные элементы прямого окисления жидкого топлива	99
4.3. Твердооксидные топливные элементы	108
4.4. Расплавные карбонатные топливные элементы	117
4.5. Классические и нестандартные топливные элементы	121
Список литературы	130

ПРЕДИСЛОВИЕ

В предлагаемом учебном пособии рассматриваются теоретические основы работы, принципы создания и практические особенности функционирования современных химических источников тока. Они являются устройствами, в которых реализуется электрохимическая энергоконверсия – технология, использующая методы прямого преобразования химической энергии в электрический ток. Вопросы работы химических источников различного типа достаточно широко освещены в монографиях и справочниках. В то же время отечественные учебные пособия по данному разделу прикладной электрохимии более 20 лет не издавались.

Необходимость в таком учебнике объясняется и тем, что разработка электрохимических накопителей и преобразователей энергии для энергоэффективного и экологичного транспорта, робототехники, распределённой и возобновляемой энергетики входит в перечень приоритетных научных задач российской науки.

В пособии приводятся основные характеристики химических источников тока различного типа. Подробно рассматриваются физико-химические особенности протекания парциальных электродных реакций, а также токообразующих процессов в аккумуляторах, гальванических и топливных элементах. Особое внимание уделено описанию кинетических причин возникновения поляризации электродов химического источника тока, вызывающей необратимые энергопотери при его работе. Проиллюстрированы особенности конструирования и описаны области применения электрохимических энергоконверсионных устройств.

Пособие предназначено для студентов старших курсов бакалавриата, магистратуры и специалитета, обучающихся по направлениям "Химия", "Химия, физика и механика материалов", "Химические технологии" и специальности "Фундаментальная и прикладная химия".

Учебное пособие издано при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного задания вузам в сфере научной деятельности на 2014–2016 гг. (проект № 675).

Авторы заранее благодарны читателям за конструктивные отзывы, полезные советы и критические замечания.

Глава 1

КРАТКАЯ ТЕОРИЯ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЭНЕРГОКОНВЕРСИИ

1.1. Основные типы химических источников тока

Химический источник тока – устройство, которое напрямую преобразует химическую энергию веществ (окислителя и восстановителя) в электрическую энергию. В иных энергоконверсионных установках, например, на тепловых электростанциях сгорающее топливо преобразуется в тепловую энергию, которая затем превращается в механическую энергию в паровой турбине, связанной с генератором, вырабатывающим электрический ток. В химических источниках тока этот многоэтапный процесс заменяется единственным этапом электрохимической энергоконверсии (рис. 1.1).

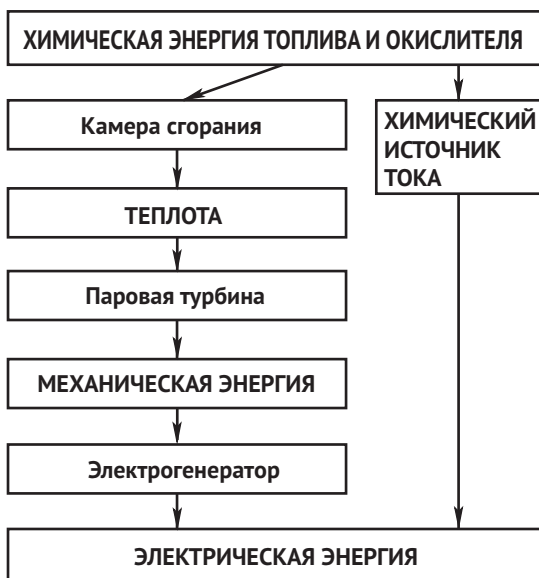


Рис. 1.1. Этапы преобразования химической энергии в электрическую традиционным и электрохимическим способами

Как следствие, такие системы обладают более высокой энергетической эффективностью.

Простейший химический источник тока состоит из одной электрохимической ячейки, или электрохимического элемента. В зависимости от принципа работы, все элементы классифицируются следующим образом.

Первичные электрохимические элементы, иначе – *гальванические элементы*, – химические источники тока однократного действия. Они содержат фиксированное количество окислителя и восстановителя, которые необратимо расходуются в ходе электрохимической реакции (*разряда* элемента), поэтому первичный элемент не может быть использован повторно.

Вторичные электрохимические элементы (аккумуляторы) – химические источники тока многократного действия. Такую возможность обеспечивают обратимые электрохимические реакции, протекающие в элементе. Под действием электрического тока от внешнего источника можно осуществить *заряд* элемента, т.е. заставить электрохимические процессы идти в обратном направлении. Как следствие, реагенты восстанавливаются в их первоначальном виде, а запасенная в них химическая энергия может быть использована потребителем вновь. Процессы заряда/разряда, т.е. *циклирование* вторичного элемента можно повторять сотни или даже тысячи раз. Это преимущество аккумулятора особенно важно, потому что стоимость вторичного элемента, как правило, значительно выше, чем первичного. Кроме того, возможность обратного химического превращения повышает экологичность химического источника тока.

Топливные электрохимические элементы, обычно называемые просто *топливными элементами*, – химические источники тока непрерывного действия. В отличие от первичного и вторичного элементов, они могут работать до тех пор, пока реагенты подаются в устройство извне.

Типичные области применения химических источников тока разного типа – портативная электроника (сотовые телефоны, ноутбуки), аккумуляторные инструменты, стартерные и тяговые батареи для автомобилей и электромобилей. Растет число стационарных приложений, таких как системы резервного и аварийного электропитания, а также хранения энергии возобновляемых источников.

1.2. Электрохимический элемент

Характерной особенностью электрохимического элемента является то, что электрический ток, который появляется во внешней цепи и представляет поток электронов, генерируется за счет электрохимических процессов на электродах. *Электрод* – это двухфазная система, состоящая из электронного и ионного проводников, например, из металла и контактирующего с ним раствора электролита. В отличие от электрического тока во внешней цепи, транспортировка заряда в растворе электролита между электродами осуществляется ионами. Далее, для краткости, электролитом будем называть любую ионпроводящую фазу электрода – раствор, расплав или твердый электролит.

Как же генерируется электрический ток в химическом источнике тока? Для ответа на этот вопрос рассмотрим работу простейшего электрохимического элемента, который состоит из металлов M_1 и M_2 , каждый из которых контактирует с примыкающим раствором электролита L_1 и L_2 :

$$M_1 | L_1 \parallel L_2 | M_2, M_1. \quad (1.1)$$

Сплошная вертикальная черта обозначает границу раздела фаз с разным типом электрической проводимости, т.е. границу между электронным и ионным проводниками. Пунктирная линия отвечает границе раздела двух растворов, стабилизированной с помощью шлифа, мембраны или иным способом, предотвращающим перемешивание жидкостей.

Электрохимическая цепь (1.1) изображена правильно разомкнутой, поскольку она начинается и заканчивается одним и тем же металлом, в данном случае это M_1 .

Наряду с (1.1), используется и иная форма изображения электрохимической цепи, представленная на рис. 1.2. Она более удобна для подсчета суммарной электрической работы в ходе мысленного кругового переноса некоего единичного положительного заряда q_0 :

$$A_{эл} = q_0 [U(0) + (g^{M_2} - g^{M_1}) + (g^{L_2} - g^{M_2}) + (g^{L_1} - g^{L_2}) + (g^{M_1} - g^{L_1})] = 0. \quad (1.2)$$

Здесь g – внутренний электрический потенциал соответствующей фазы, а $U(0)$ – напряжение на концах разомкнутой цепи. Поскольку слагаемые $(g^{M_1} - g^{\text{Вак}})$ и $(g^{\text{Вак}} - g^{M_1})$ взаимно уничтожаются, в записи (1.2) они не представлены.

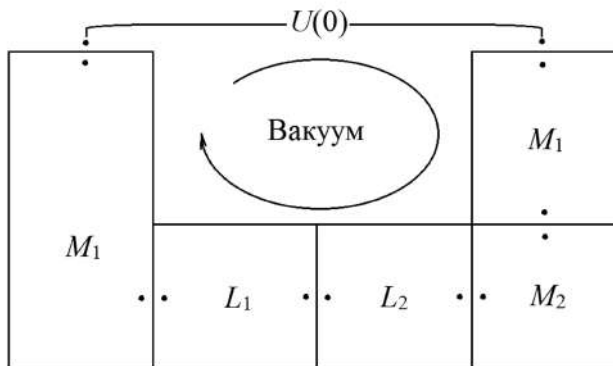


Рис. 1.2. Правильно разомкнутая электрохимическая цепь (схема)

Введем в рассмотрение внутреннюю контактную разность потенциалов между точками, расположенными внутри контактирующих произвольных фаз α и β , зачастую называемую гальвани-потенциалом или гальвани-скачком:

$$\Delta g_{\alpha\beta} = g^{\beta} - g^{\alpha}. \quad (1.3)$$

При этом (1.2) принимает вид:

$$U(0) = \Delta g_{M_1|L_1} + \Delta g_{L_1|L_2} + \Delta g_{L_2|M_2} + \Delta g_{M_2|M_1}, \quad (1.4)$$

т.е. напряжение разомкнутой электрохимической цепи, легко измеряемое на опыте, просто суммируется из гальвани-скачков на всех внутренних границах, каждый из которых отличен от нуля. Последнее уже следует из рассмотрения выражения (1.3), ибо внутренние потенциалы различных по физической природе контактирующих фаз всегда различны.

Заметим, что если в цепи (1.1) отсутствуют ионные проводники, т.е. она состоит лишь из разнородных проводников I рода, то $U(0) = 0$ из-за взаимного уничтожения одинаковых гальвани-скачков с разным знаком, что представляет известный из физики закон Вольта. Однако введение в электрическую цепь проводников II рода, превращая ее в электрохимическую, приводит к нарушению закона Вольта, ибо теперь $U(0) \neq 0$.

Решение данной проблемы дано А.Н. Фрумкиным, указавшим на принципиальную роль различий в физической природе носителей тока: в металле это электроны, а в растворе электролита – ионы. Из-за невозможности существования в сколь-либо заметных количествах электронов в водных растворах, а свободных ионов – в металле, на межфазной границе $M | L$ происходит пространственное разделение зарядов разных знаков и возникает так называемый двойной электрический слой (ДЭС), между обкладками которого собственно и реализуется скачок потенциала Δg_{ML} .

Иной механизм появления ДЭС на межфазных границах $M_1|M_2$ и $L_1|L_2$. В первом случае причиной служит разница электронных концентраций, т.е. фактически уровней Ферми, а во втором – различие в подвижности ионов, а также их концентраций. На этом, кстати, основан метод практически полного устранения гальвани-скачка $\Delta g_{L_1|L_2}$, когда между контактирующими растворами L_1 и L_2 вводится некий достаточно концентрированный раствор электролита, так называемый "солевой мост". Солевой мост обычно представляет собой водный раствор соли, электрические подвижности катиона и аниона которой очень близки (KCl , KNO_3 , NH_4NO_3). В таком растворе практически не происходит пространственного разделения противоположно заряженных ионов, диффундирующих через границу раздела двух разных по составу растворов электрохимического элемента. Поэтому соответствующая такому разделению зарядов неравновесная разность потенциалов, иначе называемая "диффузионный потенциал", не возникает. Запись электрохимической цепи теперь упрощается:

$$M_1 | L_1 || L_2 | M_2. \quad (1.5)$$

Две вертикальных линии в схеме элемента отвечают жидкостной межфазной границе с устраненным диффузионным потенциалом, а

наличие контакта $M_1 | M_2$ подразумевается по умолчанию; цепи типа (1.5) и будут основным объектом дальнейшего рассмотрения.

Упомянем, что создание физически устойчивой границы между двумя растворами, предотвращающей их перемешивание, но обеспечивающей электрический контакт, является весьма непростой экспериментальной задачей, тем не менее, успешно решаемой разными способами – шлиф, полупроницаемая ионообменная мембрана и т.д.

Вернемся к рассмотрению выражения (1.4). Основная проблема нахождения $U(0)$ по данному уравнению связана с тем, что гальванический потенциал $\Delta g_{\alpha\beta}$ на любой межфазной границе не только физически неизмерим, но пока не может быть и рассчитан со сколь-либо приемлемой точностью. Действительно, он определяется разностью химических потенциалов потенциал-определяющих частиц i -го сорта в фазах α и β :

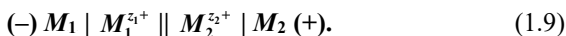
$$\Delta g_{\alpha\beta} = \frac{\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta}{z_i F} = \frac{\mu_i^{0(\alpha)} - \mu_i^{0(\beta)}}{z_i F} + \frac{RT}{z_i F} \cdot \ln \frac{a_i^\alpha}{a_i^\beta}, \quad (1.6)$$

а нахождение величины стандартного химического потенциала μ_i^0 , в отличие от активности a_i , невозможно.

Примем, что металлы M_1 и M_2 при контакте с электролитом частично растворяются в активном состоянии с образованием соответствующих катионов:



т.е. представляют собой электроды I рода. Пусть, для определенности, электрохимическая активность металла M_1 в процессе окисления выше, а потому выше и концентрация избыточных электронов. Данная ситуация схематически отражена на рис. 1.3, при этом равновесная электрохимическая цепь (1.5) теперь записывается следующим образом:



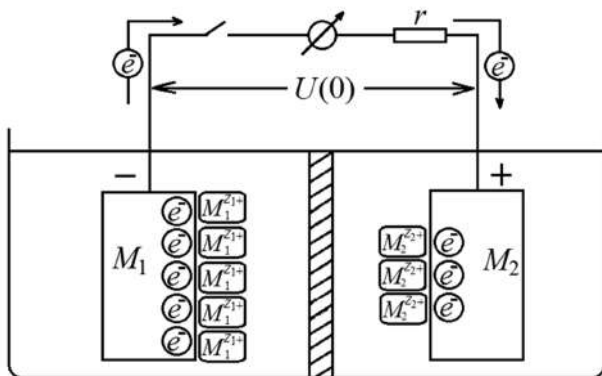


Рис. 1.3. Электрохимический элемент из электродов I рода

Заметим, что в каждом из металлов избыточные электроны изображены локализованными на межфазной границе со стороны металла, т.е. на металлической обкладке ДЭС. Последнее не случайно, ибо появление электронов в объеме металла неизбежно приведет к нарушению фундаментального условия электронейтральности фазы. Вопрос о пространственном распределении катионов несколько сложнее и детально рассматривается в теориях строения жидкостной обкладки ДЭС.

Примером электрохимической цепи типа (1.9) может служить элемент Даниэля-Якоби:



изображенный на рис. 1.4. Разделение растворов в данном случае происходит за счет использования сепаратора, обеспечивающего ионный перенос между двумя электродными секциями.

Замкнем внешнюю цепь электрохимического элемента (1.9) металлическим проводником через некое омическое сопротивление r . При этом практически мгновенно происходит уход электронов с металла M_1 во внешнюю цепь, что вызывает его дополнительное растворение для сохранения электрического баланса зарядов; равновесие (1.7) в итоге смещается вправо, но тем не менее сохраняется.

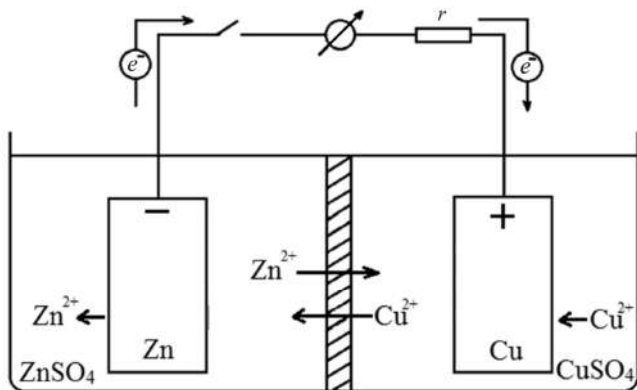
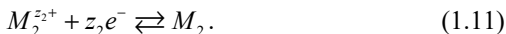
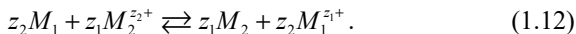


Рис. 1.4. Электрохимический элемент Даниэля-Якоби

Напротив, равновесие (1.8) уже смещается влево, ибо ассимиляция поступающих на M_2 из внешней цепи электронов в полной мере обеспечивается процессом восстановления катионов $M_2^{z_2+}$. Поэтому правильнее процесс (1.8) записать иначе:

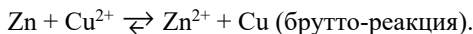


Соответственно брутто-реакция в электрохимической цепи (1.9), являющаяся результатом формального суммирования реакций (1.7) и (1.11), такова:



Принципиально, что хотя (1.12) имеет вид обычной химической Ох,Red-реакции, фактически это результат сложного процесса, состоящего из двух гетерогенных, причем пространственно-разделенных электрохимических полуреакций, одновременно протекающих на каждом из электродов, но в разных направлениях.

К примеру, процессы, протекающие в элементе Даниэля-Якоби, имеют вид:

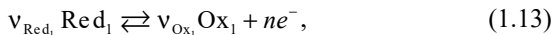


В электрохимической практике электрод, на котором протекает полуреакция окисления и генерируются избыточные электроны, обычно называется *анодом*, что отмечается символом (–). Напротив, если на электроде реализуется полуреакция восстановления, сопровождаемая ассимиляцией электронов, то он называется *катодом* и обозначается символом (+). Данная система маркировки электродов собственно уже была использована при записи цепей (1.9) и (1.10), а также отражена на рис. 1.3 и 1.4.

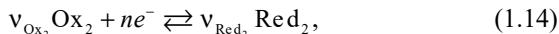
Изложенное выше относится к работе первичного и топливного электрохимических элементов. Полярность электродов вторичного элемента, т.е. аккумулятора, в процессе его заряда меняется на противоположную. Последнее связано с тем, что электродам аккумулятора "навязывается" полярность внешнего источника питания, используемого для зарядки, а потому процессы типа (1.7) и (1.11) теперь преимущественно протекают в обратном направлении. Однако после прекращения процесса заряда аккумулятора он начинает работать как гальванический элемент с обычной полярностью электродов: отрицательной на аноде и положительной на катоде.

Следует иметь в виду, что в электрохимических полуреакциях генерации избыточных электронов (на аноде) и их потребления (на катоде) принимают участие совершенно разные частицы, ибо металлический проводник внешней цепи является резервуаром электронов бесконечно большой мощности. Более того, в записи брутто-реакции (1.12) электроны, как возможные "реагенты", в явном виде вообще не фигурируют, ибо слагаемые вида $z_1 z_2 e^-$ присутствуют как в правой, так и левой части данного уравнения. Этим, собственно, и объясняется тот факт, что в ходе работы электрохимической цепи через любой ее участок за произвольный момент времени переносится один и тот же электрический заряд, а значит и генерируемый элементом ток на всех участках одинаков.

В общем случае на аноде электрохимического элемента протекает полуреакция окисления:



а на катоде – восстановления:



в итоге брутто-процесс имеет вид достаточно сложной, в общем случае, химической Ox,Red-реакции:



Электрохимические реакции (1.13) и (1.14), в которых для упрощения записи принимает участие одно и то же число электронов, являются *потенциалопределяющими*, тогда как процесс (1.15) носит название *токообразующего*. Совокупность активных веществ анода, катода и электролита называется *электрохимической системой элемента*.

В самом общем виде электрохимическая система и схема генерации электронного тока в гальваническом элементе могут быть записаны так:



Электрохимическая система аккумулятора зависит от режима его работы. В случае разряда она совпадает с аналогичной схемой первичного элемента, а при заряде активными веществами электродов становятся уже продукты разряда:

режим разряда



режим заряда



При этом независимо от режима работы потенциал правого электрода во вторичном элементе положителен, а левого – отрицателен. В то же время природа электродного процесса (окисление или восстановление) определяется тем, разряжается или заряжается устройство. Поэтому вместо обозначений "анод" и "катод" при описании аккумуляторов зачастую используются термины соответственно "отрицательный электрод" и "положительный электрод".

В топливном элементе электроэнергия образуется за счёт химической реакции между окислителем и восстановителем, непрерывно поступающими к нерасходуемым электродам извне; продукты токообразующей реакции также непрерывно выводятся из топливного элемента:



1.3. Равновесное напряжение электрохимического элемента. Электродный потенциал

Одной из основных характеристик любого химического источника тока является его бестоковое напряжение $U(0)$, которое можно выразить двояким образом:

- через сумму физически неизмеряемых гальвани-потенциалов на границах раздела фаз правильно разомкнутой электрохимической цепи согласно (1.4);
- через разность так называемых электродных потенциалов правого электрода цепи (катада) и левого электрода – анода:

$$U(0) = E_{\kappa}(0) - E_{\text{a}}(0). \quad (1.16)$$

Электродный потенциал – это также напряжение электрохимического элемента, но составленного из исследуемого электрода $M | L$ и стандартного водородного электрода, устройство которого изображено на рис. 1.5.

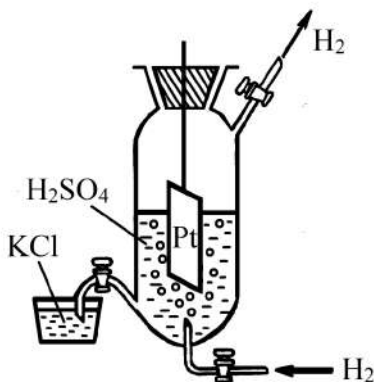
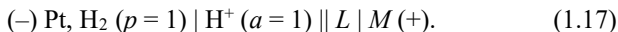


Рис. 1.5. Схема водородного электрода

Достаточно устойчивый и воспроизводимый потенциал водородного электрода обычно реализуется на платине, обладающей большой реакционной поверхностью, что достигается за счет платинирования, т.е. осаждения мелкодисперсной платины.

В цепи, предназначенной для измерения электродного потенциала, стандартный водородный электрод всегда помещается слева:



Отметим, что хотя в системе СИ давлению 1 атм соответствует 101.3 кПа, более компактная форма записи цепи (1.17) все еще достаточно распространена. Равновесное напряжение такой цепи, следуя (1.16), находится по формуле:

$$U(0) = E_{M|L}(0) - E_{\text{H}^+, \text{H}_2 | \text{Pt}}^0(0), \quad (1.18)$$

где $E_{\text{H}^+, \text{H}_2 | \text{Pt}}^0$ – стандартный потенциал водородного электрода.

Международными соглашениями в области теоретической электрохимии принято, что $E_{\text{H}^+,\text{H}_2|\text{Pt}}^0 = 0$, причем при любой температуре. Поэтому напряжение произвольного электрохимического элемента, составленного из изучаемого электрода и стандартного водородного, просто равно потенциалу исследуемого электрода, т.е. $U(0) = E_{\text{м.л.}}(0)$.

К примеру, для измерения равновесного потенциала произвольного Ох,Red-электрода, реализуемого на платине, следует составить электрохимическую цепь:



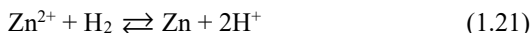
при этом $U(0) = E_{\text{Ох}|\text{Red}}(0)$. Если, к тому же, активности участников электрохимической полуреакции на катоде равны единице, то найденное значение $U(0)$ представляет стандартный потенциал Ох,Red-электрода, обозначаемый $E_{\text{Ох}|\text{Red}}^0$.

Данные о стандартных потенциалах различных электродных систем приведены в справочной литературе. Их использование позволяет выявить характер суммарной химической реакции, протекающей в электрохимической цепи.

Так, для электрода I рода $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$, реализованного в водном растворе при 298 К, значение $E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 = -0.76$ В. Согласно (1.18) это означает, что напряжение $U(0)$ соответствующей равновесной цепи



отрицательно, а значит, как будет показано далее, для протекающей в данной цепи брутто-реакции

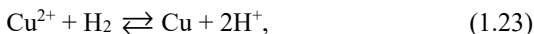


изменение стандартной свободной энергии Гиббса $\Delta G_{p,T}^0 > 0$. Этот результат показывает, что в цепи самопроизвольно протекает процесс, обратный (1.21), т.е. состоящий из ионизации цинка (на аноде) и восстановления H^+ (на катоде).

Напротив, для электрода I рода $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$ значение $E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 = 0.34$ В, т.е. положительно. Поэтому в стандартных условиях для элемента



значение $U(0) = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 > 0$, а значит токообразующая реакция



протекает самопроизвольно, ибо теперь $\Delta G_{P,T}^0 < 0$.

Использование таблиц стандартных электродных потенциалов позволяет легко найти стандартное равновесное напряжение произвольного электрохимического элемента, используя соотношение:

$$U^0 = E_{\kappa}^0 - E_{\alpha}^0. \quad (1.24)$$

В частности, для элемента Даниэля-Якоби (1.10)

$$U^0 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = 1.10 \text{ В}.$$

Для практического использования электрохимического элемента в качестве источника электрической энергии электроды важно выбрать так, чтобы их стандартные потенциалы различались как можно сильнее. В таком случае напряжение устройства будет достаточно высоким.

Равновесное напряжение электрохимического элемента как в стандартных условиях, так и при отличных от единицы активностях реагентов можно не только измерить, но и рассчитать по термодинамическим данным участников токообразующей реакции. Действительно, согласно второму закону термодинамики, максимальная электрическая работа $A_{\text{эл}}$, которую способна совершить система при $P, T = \text{const}$, связана с убылью свободной энергии Гиббса протекающего химического процесса соотношением:

$$A_{\text{эл}} = -\Delta G_{P,T}. \quad (1.25)$$

С другой стороны, электрическая работа по переносу заряда nF во внешней цепи под влиянием равновесной разности потенциалов $U(0)$ равна

$$A_{\text{эл}} = nFU(0). \quad (1.26)$$

Здесь $F = 96485$ Кл/моль – постоянная Фарадея. Объединяя формулы (1.25) и (1.26), приходим к основному уравнению электрохимической термодинамики в его наиболее компактной форме:

$$U(0) = -\frac{\Delta G_{p,T}}{nF}. \quad (1.27)$$

При самопроизвольном течении процесса разряда элемента, в котором для химической брутто-реакции $\Delta G_{p,T} < 0$, значение $U(0)$ положительно. Напротив, несамопроизвольному процессу заряда электрохимического элемента отвечает $U(0) < 0$, ибо в данном случае $\Delta G_{p,T} > 0$. Осуществить такой процесс можно только за счет внешнего источника энергии.

Согласно уравнению изотермы химической реакции

$$\Delta G_{p,T} = \Delta G_{p,T}^0 + RT \cdot \ln \frac{\prod_i (a_i^{v_i})_{\text{прод}}}{\prod_i (a_i^{v_i})_{\text{исх}}}, \quad (1.28)$$

где a_i – термодинамическая активность i -го реагента в системе, v_i – его стехиометрический коэффициент в равновесном брутто-процессе, R – универсальная газовая постоянная, а Π – символ произведения. Применительно к реакции типа (1.15) значение $U(0)$ с учетом (1.27) и (1.28) рассчитывается по формуле:

$$U(0) = U^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}_1}^{v_{\text{Red}_1}} \cdot a_{\text{Ox}_2}^{v_{\text{Ox}_2}}}{a_{\text{Ox}_1}^{v_{\text{Ox}_1}} \cdot a_{\text{Red}_2}^{v_{\text{Red}_2}}}. \quad (1.29)$$

Термодинамическая активность a_i для i -го компонента жидкого или твердого раствора связана с соответствующей молярной концентрацией c_i соотношением:

$$a_i = c_i \cdot \gamma_{a,i}, \quad (1.30)$$

где $\gamma_{a,i}$ – молярный коэффициент активности. Для газообразных участников реакции с парциальным давлением p_i вместо активности в формулу (1.29) следует подставить летучесть

$$f_i = p_i \cdot \gamma_{f,i}, \quad (1.31)$$

где $\gamma_{f,i}$ – коэффициент летучести. К примеру, для цинк-водородного элемента (1.20) с токообразующей реакцией, обратной (1.21), уравнение (1.29) принимает вид:

$$U(0) = U^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{Zn}}}{a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot f_{\text{H}_2}}. \quad (1.32)$$

Следует иметь в виду, что если металлический цинк находится в состоянии чистого твердого вещества, которое принято считать стандартным, то $a_{\text{Zn}} = 1$. В общем случае, однако, ситуация может быть более сложной. Так, если в качестве анода элемента (1.20) используется амальгама цинка, то $a_{\text{Zn}} < 1$. Измерение $U(0)$ такой цепи позволяет, в частности, найти активность цинка в амальгаме, а зная c_{Zn} , и рассчитать $\gamma_{a,\text{Zn}}$ – молярный коэффициент активности цинка в амальгаме.

Значение U^0 может быть найдено по соотношению, аналогичному (1.27), с привлечением уравнения Гиббса-Гельмгольца:

$$U^0 = -\frac{\Delta G_{p,T}^0}{nF} = -\frac{(\Delta H^0 - T\Delta S^0)}{nF}. \quad (1.33)$$

При этом следует использовать имеющиеся табличные данные о значениях стандартной энтальпии образования ($\Delta_f H^0$) и энтропии (S^0) соответствующего i -го участника токообразующей реакции, а также учитывая ее стехиометрию:

$$\Delta H^0 = \sum_i (v_i \cdot \Delta_f H_i^0)^{\text{прод}} - \sum_i (v_i \cdot \Delta_f H_i^0)^{\text{исх}}, \quad (1.34)$$

$$\Delta S^0 = \sum_i (v_i \cdot S_i^0)^{\text{прод}} - \sum_i (v_i \cdot S_i^0)^{\text{исх}}. \quad (1.35)$$

Для некоторых соединений, однако, в таблицах уже приведены величины стандартной энергии Гиббса образования $\Delta_f G^0$. Тогда

$$\Delta G^0 = \sum_i (v_i \cdot \Delta_f G_i^0)^{\text{прод}} - \sum_i (v_i \cdot \Delta_f G_i^0)^{\text{исх}}. \quad (1.36)$$

1.4. Парциальные токи на электродах разомкнутой электрохимической цепи

В условиях электрохимического равновесия электрический ток как во внешней, так и во внутренней цепи элемента отсутствует. С макроскопической точки зрения никакой процесс в элементе при этом не протекает. Однако на микроскопическом уровне на границе каждой из металлических фаз с раствором происходит постоянный обмен зарядами. Рис. 1.6 демонстрирует этот факт на примере анода в элементе Даниэля-Якоби.

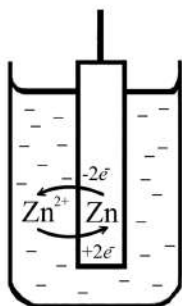


Рис. 1.6. Межфазная граница металл (цинк) / электролит в состоянии равновесия

Обмену носителями заряда на границе раздела электрод / электролит соответствует некий парциальный анодный ток ионизации \bar{I} и парциальный катодный ток разряда \bar{I} . Результирующий ток во внешней цепи для каждого отдельно взятого электрода

$$I = \bar{I} - \bar{I}, \quad (1.37)$$

что соответствует принципу независимого протекания парциальных реакций и согласуется с правилами Международного союза по чистой и прикладной химии (IUPAC). Если $|\bar{I}| > |\bar{I}|$, то $I = I_a > 0$; такой ток называется анодным. Однако в случае, когда $|\bar{I}| < |\bar{I}|$, то $I = I_k < 0$; этот ток называется катодным.

Естественно, что чем больше истинная площадь $S_{\text{ист}}$ межфазной границы, тем большее количество электрохимически активного вещества вовлекается в реакцию на электроде, а соответственно тем больше ток I .

Поэтому его следует нормировать на единицу электродной поверхности, переходя к истинной плотности тока

$$i_{\text{ист}} = \frac{I}{S_{\text{ист}}}. \quad (1.38)$$

Именно $i_{\text{ист}}$ является мерой скорости v результирующей анодной или катодной реакции, поскольку

$$v = \frac{i_{\text{ист}}}{nF}. \quad (1.39)$$

Однако данное соотношение справедливо лишь в случае, когда побочные электродные реакции не протекают, либо их вкладом в $i_{\text{ист}}$ можно пренебречь.

Следует иметь в виду, что само определение $S_{\text{ист}}$ – достаточно сложная экспериментальная задача, причем даже при условии, что в процессе прохождения тока площадь поверхности электрода не изменяется, а это зачастую не так. В то же время нахождение видимой поверхности электрода S обычно не составляет труда, соответственно чаще всего определяется кажущаяся плотность тока:

$$i = \frac{I}{S}. \quad (1.40)$$

В итоге $i_{\text{ист}} = i f_r$, где $f_r = S_{\text{ист}}/S$ – фактор шероховатости поверхности электрода. Лишь у атомарно гладких поверхностей типа жидкой ртути значение $f_r = 1$; для любых твердых электродов $f_r > 1$. Из-за проблем, связанных с нахождением фактора шероховатости, на практике обычно используется соотношение (1.40). Более того, для ряда электродных материалов даже значение S невозможно точно измерить (микро- и напористые структуры, дендриты, волокна и т.д.). В этом случае приходится оперировать с исходной величиной I ; такие ситуации особенно сложны, а потому далее не рассматриваются.

После почленного деления выражения (1.37) на S получим:

$$i = \bar{i} - \vec{i}, \quad (1.41)$$

потому что \bar{I} и \bar{I} нормируются, естественно, на одну и ту же электродную поверхность.

В условиях электрохимического равновесия на межфазной границе электрод/раствор, которое реализуется при потенциале $E(0)$, значение $i = 0$, а потому

$$\bar{i}|_{E(0)} = \bar{i}|_{E(0)} \equiv i^0. \quad (1.42)$$

Здесь i^0 – так называемая плотность тока обмена; данная характеристика является важнейшим параметром отдельной равновесной электродной системы, но отнюдь не электрохимического элемента в целом.

Заметим, что i^0 служит мерой скорости как анодной, так и катодной парциальной электрохимической реакции в отсутствие внешнего тока через электрод, поскольку соотношение (1.39) применимо и к парциальным токам. В частности, для анода и катода электрохимического элемента

$$\bar{i}_a|_{E_a(0)} = \bar{i}_a|_{E_a(0)} \equiv i_a^0 = nFv_a^0, \quad (1.43)$$

$$\bar{i}_k|_{E_k(0)} = \bar{i}_k|_{E_k(0)} \equiv i_k^0 = nFv_k^0. \quad (1.44)$$

В общем случае $i_a^0 \neq i_k^0$, ибо электрохимические реакции, протекающие на аноде и катоде элемента при соответствующем бестоковом потенциале $E_a(0)$ и $E_k(0)$, как правило, разные.

Если Ox,Red-процессы на каждом из электродов электрохимической цепи равновесны, а потому могут быть описаны уравнениями типа (1.13) и (1.14), то

$$E_k(0) = E_k^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}_2}^{v_{\text{Ox}_2}}}{a_{\text{Red}_2}^{v_{\text{Red}_2}}}, \quad (1.45)$$

$$E_a(0) = E_a^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}_1}^{v_{\text{Ox}_1}}}{a_{\text{Red}_1}^{v_{\text{Red}_1}}}. \quad (1.46)$$

В этом случае, подставляя (1.45) и (1.46) в (1.16) и привлекая формулу (1.24), вновь приходим к соотношению (1.29), что и следовало ожидать.

1.5. Замкнутая электрохимическая цепь

Рассмотрим процессы, протекающие при замыкании внешней цепи первичного электрохимического (гальванического) элемента, схематично изображенного на рис. 1.3 или 1.4. Согласно закону Ома для полной цепи, протекающий на любом ее участке ток

$$I = \frac{U(0)}{r + r_L + p_a + p_k}. \quad (1.47)$$

Здесь r_L – омическое сопротивление электролита между анодом и катодом; сопротивлением подводящих проводников пренебрегаем. Фигурирующие в (1.47) величины p_a и p_k – так называемые поляризационные сопротивления, появление которых, прежде всего, обусловлено кинетическими затруднениями протекания анодной и катодной реакции соответственно. Заметим, что $p_a = p_a(I)$ и $p_k = p_k(I)$, причем характер этой зависимости для анода и катода может быть совершенно разный, что связано с различием протекающих на электродах потенциалопределяющих процессов; в отсутствие тока $p_a(0) = p_k(0) = 0$.

Введем в рассмотрение $U(I) = I \cdot r$ – разность потенциалов между катодом и анодом замкнутой цепи:

$$U(I) = E_k(I) - E_a(I), \quad (1.48)$$

измеряемую вольтметром в виде падения напряжения на сопротивлении r , а также $\Delta E_a(I) = I p_a(I)$ и $\Delta E_k(I) = I p_k(I)$ – поляризации анода и катода. В этих терминах уравнение (1.47) может быть записано иным образом:

$$U(I) = U(0) - \Delta E_a(I) - \Delta E_k(I) - \Delta E_{\text{ом}}(I), \quad (1.49)$$

где $\Delta E_{\text{ом}}(I) = I \cdot r_L$ – омическое падение напряжения, главным образом, в электролите; данную характеристику еще называют *омической поляризацией*.

Введем поляризацию анода и катода соотношениями:

$$\Delta E_a(I) = E_a(I) - E_a(0), \quad (1.50)$$

$$\Delta E_k(I) = E_k(0) - E_k(I). \quad (1.51)$$

При таком подходе поляризация каждого из электродов формально является положительной величиной. Действительно, $E_a(I) > E_a(0)$, поскольку изначально отрицательный анод становится более положительным, тогда как $E_k(I) < E_k(0)$, ибо изначально положительный катод становится более отрицательным.

Таким образом, из-за необратимых энергетических потерь, обусловленных омическим падением напряжением и поляризацией электродов электрохимического элемента, его рабочее напряжение в режиме разряда меньше, чем равновесное напряжение $U(0)$. Ясно, что поляризация элемента в целом, будучи положительной величиной, суммируется из поляризаций электродов и омической:

$$\Delta U(I) = U(0) - U(I) = \Delta E_a(I) + \Delta E_k(I) + \Delta E_{\text{ом}}(I). \quad (1.52)$$

С ростом тока, генерируемого электрохимическим элементом, каждое из слагаемых в (1.52) лишь увеличивается, соответственно величина $\Delta U(I)$ растет.

Применительно к процессу заряда вторичного электрохимического элемента, т.е. аккумулятора, ситуация заметно меняется. Наличие внешнего источника напряжения $U_{\text{внеш}}$, включенного "навстречу" элементу и навязывающего свою поляриность электродам, приводит к тому, что

$$I = \frac{U_{\text{внеш}} - U(0)}{r + r_L + p_a + p_k}. \quad (1.53)$$

В этом случае

$$U(I) = U_{\text{внеш}} - I \cdot r = U(0) + \Delta E_a(I) + \Delta E_k(I) + \Delta E_{\text{ом}}(I), \quad (1.54)$$

при этом напряжение на клеммах элемента по-прежнему связано с потенциалами анода и катода соотношением (1.48), а поляризация каждого из электродов положительна.

Поскольку при заряде вторичного элемента $U(I) > U(0)$, то его суммарная поляризация вводится соотношением, обратным (1.52),

т.е. $\Delta U(I) = U(I) - U(0)$. В любом случае, однако, $U(I) \rightarrow U(0)$ по мере снижения силы тока, протекающего во внешней цепи.

Тот факт, что разность потенциалов между электродами электрохимического элемента при его заряде выше, чем в обесточенном состоянии, свидетельствует, что для преодоления поляризационных затруднений на электродах и компенсации омических потерь в электролите затрачивается дополнительная энергия, отбираемая у внешнего источника питания. При работе в режиме разряда соответствующие энергопотери также имеют место, но они уже восполняются самим элементом, из-за чего $U(I) < U(0)$.

Весьма показательным в плане уточнения роли поляризационных процессов, протекающих в электрохимическом элементе, является анализ величины коэффициента полезного действия Θ , характеризующего полноту превращения химической энергии токообразующей реакции в электрическую. В процессе разряда элемента

$$\Theta(I) = 1 - \frac{\Delta E_a(I) + \Delta E_k(I) + \Delta E_{\text{ом}}(I)}{U(0)}, \quad (1.55)$$

тогда как при его заряде

$$\Theta(I) = \frac{1}{1 + \frac{\Delta E_a(I) + \Delta E_k(I) + \Delta E_{\text{ом}}(I)}{U(0)}}. \quad (1.56)$$

Хорошо видно, что эффективность работы замкнутой электрохимической цепи, причем вне зависимости от режима ее эксплуатации, главным образом, определяется поляризацией электродов, а также сопротивлением электролита в межэлектродном пространстве. По мере увеличения силы тока, генерируемого элементом, значение $\Theta(I)$ всегда понижается, зачастую весьма сложным образом. Уменьшение непроизводительных энергозатрат и повышение коэффициента полезного действия любой электрохимической цепи может быть достигнуто лишь за счет снижения роли поляризационных процессов; их полное устранение в условиях замкнутой цепи невозможно в принципе.

В технической электрохимии, в отличие от теоретической, используется несколько иная номенклатура обозначений. В частности,

наряду с равновесным бестоковым напряжением $U(0)$ в рассмотрение вводится так называемое *напряжение разомкнутой цепи*, обозначаемое $U_{p.ц}$. Если какие-либо побочные процессы, помимо потенциалопределяющих, на электродах электрохимической цепи не протекают, то $U_{p.ц}$ просто совпадает с $U(0)$. Однако в случае, когда такие процессы на обесточенных электродах имеют место, то уже $U_{p.ц} < U(0)$; термодинамический расчет $U_{p.ц}$ по уравнению типа (1.29) теперь невозможен.

Разность потенциалов между электродами работающего элемента называют его *рабочим напряжением*, причем различают напряжение заряда U_z и разряда U_p . Соответственно, с учетом (1.49) и (1.54)

$$U_p = U_{p.ц} - \Delta E_a(I) - \Delta E_k(I) - \Delta E_{ом}(I), \quad (1.57)$$

$$U_z = U_{p.ц} + \Delta E_a(I) + \Delta E_k(I) + \Delta E_{ом}(I). \quad (1.58)$$

Различие между U_z и U_p нарастает по мере роста тока в цепи; при $I \rightarrow 0$ оба параметра стремятся к $U_{p.ц}$.

1.6. Причины возникновения поляризации

Появление $\Delta E_{ом}$ обусловлено конечной скоростью миграционного переноса ионов в электролите. Зная его электрическое сопротивление r_L или удельную электропроводность κ , величину $\Delta E_{ом}$ можно рассчитать по закону Ома для участка цепи:

$$\Delta E_{ом} = I \cdot r_L. \quad (1.59)$$

Если оба электрода плоские, характеризуются одной и той же площадью поверхности S и расположены параллельно друг другу в электрохимической ячейке на расстоянии l , то

$$r_L = l/(\kappa \cdot S), \quad (1.60)$$

при этом

$$\Delta E_{ом} = i \cdot l / \kappa. \quad (1.61)$$

Нарушение данных условий приводит к появлению в (1.60), а значит и (1.61) некоего корректирующего множителя γ , называемого фактором формы. Расчет γ весьма сложен, поэтому он обычно определяется опытным путем, являясь параметром данной конкретной электрохимической ячейки.

Снижению $\Delta E_{\text{ом}}$ способствует подбор оптимального состава и концентрации электролита, режима работы элемента, отвечающих максимуму α , а также модификация его конструкции, влияющая на величину l . При этом принимаются во внимание концентрационная и температурная зависимости электропроводности ионного проводника (рис. 1.7), пользуясь которыми, подбирают состав электролита и условия эксплуатации элемента, отвечающие максимально возможной электрической проводимости.

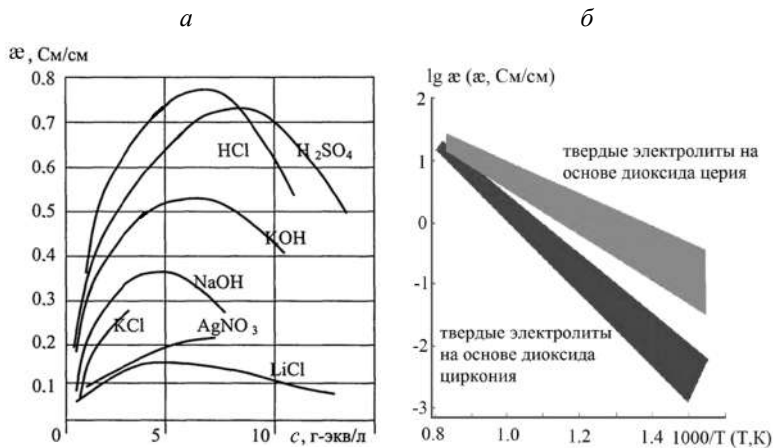


Рис. 1.7. Зависимость удельной электропроводности:

(а) — водных растворов кислот, оснований и солей от концентрации; (б) — некоторых твердых электролитов от температуры (широкие линии означают разброс значений электропроводности для твердых электролитов различного состава).

Поляризация каждого из электродов электрохимического элемента обусловлена замедленным протеканием электрохимического процесса, который всегда состоит из нескольких последовательных стадий. Среди них обычно выделяют стадии диффузионного подво-

да/отвода реагента к электродной поверхности, его окислительно-восстановительного превращения (перенос заряда), гетерогенные химические реакции, протекающие в приэлектродном слое или непосредственно на поверхности электрода, т.е. в адсорбированном состоянии. Иногда как причину поляризации рассматривают и замедленное формирование новых фаз на электроде. Если какая-либо из этих стадий является кинетически необратимой и протекает гораздо медленнее остальных, то именно она, будучи лимитирующей, определяет скорость всего процесса, а значит служит основной причиной появления поляризации электрода; остальные стадии при этом можно рассматривать как квазиравновесные.

1. Доставка реагентов и удаление продуктов (массоперенос).

Для выработки электроэнергии к поверхности электродов постоянно должны подаваться восстановитель и окислитель. Скорость расходования этих реагентов может быть весьма велика, особенно когда устройство работает на большом токе I . Если исходные реагенты не поступают к межфазной границе достаточно быстро, то их приповерхностная концентрация может сильно снизиться. Напротив, затруднения в диффузионном отводе реагентов приводят к росту их приповерхностной концентрации.

Пусть, для определенности, речь идет о заторможенности диффузионного подвода Ох-формы к твердому катоду электрохимического элемента. В этом случае, пользуясь (1.51) и (1.45), а также полагая $v_{\text{Ох}} = 1$, несложно получить выражение для величины *концентрационной поляризации* катода:

$$\Delta E_{\text{к}}^{\text{конц}}(i) = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ох}}^S(i)}{a_{\text{Ох}}^V} = -\frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{\text{пред}}} \right), \quad (1.62)$$

которая, как следует из (1.62), положительна и непосредственно обусловлена различием $c_{\text{Ох}}^S(i)$ и $c_{\text{Ох}}^V$. Параметр $i_{\text{пред}}$ – предельное значение плотности тока, достигаемое на электроде при снижении поверхностной концентрации электроактивного вещества, в данном случае Ох, до нуля. Согласно формуле

$$i_{\text{пред}} = nF \cdot \frac{D \cdot c_{\text{Ох}}^V}{\delta}, \quad (1.63)$$

предельная плотность тока увеличивается пропорционально коэффициенту диффузии D и объемной концентрации реагента, а снижается с ростом толщины диффузионной зоны δ . Из (1.62) и (1.63) следует, что уменьшить концентрационную поляризацию можно, увеличивая параметры D и $c_{\text{ок}}^V$, либо снижая δ . Коэффициент диффузии обычно растет при увеличении температуры, тогда как толщина диффузионной зоны уменьшается при перемешивании раствора или вращении электрода.

Концентрационная поляризация элемента с жидким электролитом после отключения тока падает практически до нуля за время от долей секунды до нескольких секунд, так как происходит диффузионное выравнивание концентраций в приэлектродном слое. В элементах с твердыми электролитами $\Delta E^{\text{конц}}$ спадает в течение нескольких минут или даже часов, так как коэффициенты твердофазной диффузии на несколько порядков уступают коэффициентам диффузии в жидких растворах.

2. Электрохимическая реакция (перенос заряда).

После того, как реагент доставлен к электроду, он должен вступить в электрохимическую реакцию. Если она протекает с невысокой скоростью и определяет кинетику всего электродного процесса, то возникает так называемая *активационная поляризация*:

$$\Delta E^{\text{акт}}(i) = \begin{cases} \frac{RT}{nF} \cdot \frac{i}{i^0} & \left(\Delta E^{\text{акт}} \ll \frac{RT}{F} \right); \\ a + b \cdot \lg i & \left(\Delta E^{\text{акт}} \gg \frac{RT}{F} \right). \end{cases} \quad (1.64)$$

Здесь a и b – коэффициенты, определяемые природой реакции и электрода, а также температурой.

Традиционный подход к снижению активационной поляризации заключается в уменьшении плотности тока в цепи за счет развития электродной поверхности. Морфологическая модификация массивных электродов позволяет получить пористые, дисперсные и композитные, например, металл-полимерные электроды. Такой подход фактически является экстенсивным, так как основан на увеличении количества вещества, вступающего в гетерогенную электрохимическую реакцию в единицу времени.

Особое внимание уделяется уменьшению энергии активации и интенсификации самого электрохимического процесса на поверхности электрода за счет структурно-энергетических изменений его поверхности, например, при переходе к электроосажденным наноструктурированным материалам; в данном случае используются электрокаталитические возможности электрода.

Требования к каталитической активности электродных материалов постоянно возрастают, в том числе в связи с дефицитом и дороговизной ряда классических катализаторов, прежде всего, металлов платиновой группы и их сплавов. Следует признать, что немодифицированные компактные металлические электроды к настоящему времени практически исчерпали свои электрокаталитические возможности.

Перспективным нанотехнологичным способом увеличения каталитической активности электродного материала является анодное селективное растворение гомогенных сплавов. К таким системам относятся, например, твердые растворы бинарных систем Ag-Au, Cu-Au, Ag-Pd, Cu-Pd, а также интерметаллиды системы Zn-Ni. Данный метод эффективно сочетает в себе экстенсивный и интенсивный подходы. Продуктом селективного растворения при небольших анодных потенциалах является метастабильный высокодефектный поверхностный слой, обогащенный электроположительным компонентом. При увеличении анодного потенциала поверхность сплава подвергается не только химическим, но и фазовым, а также связанным с ними морфологическим изменениям. Итогом такой трансформации является образование устойчивой высокоразвитой пространственной микро- и нанопористой электродной структуры. Именно химические, структурно-энергетические, фазовые и морфологические изменения в состоянии поверхностного слоя оказывают сильное влияние на течение элементарных стадий любой электрокаталитической реакции. Поэтому предварительная электрохимическая модификация поверхностного слоя сплавного электродного материала является эффективным способом управления его электрокаталитической активностью.

Зачастую различные элементарные стадии электродного процесса протекают с сопоставимыми скоростями, а значит реализуется ситуация, типичная для смешанной кинетики многоэтапного процесса. Суммарная электродная поляризация $\Delta E(i)$ в этом случае весьма

сложным образом связана с значениями $\Delta E^{\text{конц}}(i)$, $\Delta E^{\text{акт}}(i)$, $\Delta E^{\text{крист}}(i)$ и $\Delta E^{\text{хим}}(i)$, и лишь при очень малых плотностях тока эта связь аддитивна. Поэтому экспериментальное получение и анализ функциональной зависимости ΔE от i , называемой *поляризационной кривой* (вольтамперной характеристикой) электрода, стараются проводить в условиях, когда доминирует какой-либо один тип электродной поляризации, т.е. электродный процесс протекает в режиме сугубо диффузионной, активационной, кристаллизационной или химической кинетики.

Зависимость рабочего напряжения от силы или плотности тока для электрохимического элемента в целом также называется поляризационной или *вольтамперной кривой*; типичная U, I -зависимость для разрядного напряжения представлена на рис. 1.8.

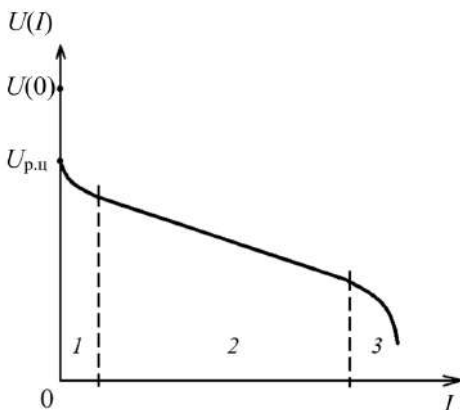


Рис. 1.8. Типичная вольтамперная характеристика электрохимического элемента для случая, когда $U_{\text{р.ц}} < U(0)$. Цифрами обозначены области преимущественного вклада активационной (1), омической (2) и концентрационной (3) поляризации в общее падение напряжения элемента

При относительно малых токах электрохимический процесс зачастую лимитируется стадией переноса заряда, поэтому основной вклад в суммарную поляризацию элемента вносит активационная компонента $\Delta E^{\text{акт}}(I) = \Delta E_{\text{а}}^{\text{акт}}(I) + \Delta E_{\text{к}}^{\text{акт}}(I)$. В области высоких значений I , ко-

гда скорость потребления реагентов на электродах весьма велика, определяющей становится роль концентрационной поляризации $\Delta E_{\text{конц}}(I) = \Delta E_{\text{а}}^{\text{конц}}(I) + \Delta E_{\text{к}}^{\text{конц}}(I)$. В промежуточной области преобладает омическая составляющая $\Delta E_{\text{ом}}(I)$, поэтому рабочее напряжение разряда линейно уменьшается в соответствии с законом Ома.

В некоторых случаях общая поляризация электрода настолько велика, что сила тока снижается до очень малых значений. Такое явление называется *пассивацией* электрода. Если с помощью внешнего устройства, называемого гальваностатом, все-таки поддерживать ток постоянным, то потенциал катода и (или) анода может сместиться до такого значения, при котором начинается другая электродная реакция, например, выделение – водорода на катоде или кислорода на аноде. Пассивация электродов электрохимической цепи крайне нежелательна, в то время как пассивация иных конструкционных материалов, напротив, обеспечивает их коррозионную стойкость и приводит к увеличению срока службы химического источника тока.

1.7. Мощность, емкость и энергия электрохимического элемента

Анализ U, I -зависимости для элемента позволяет оценить его электрическую *мощность*

$$P(I) = I \cdot U(I), \quad (1.65)$$

которая зависит от силы разрядного тока.

Плотность мощности P_S элемента рассчитывается как отношение его мощности к площади поверхности электродов, которая принимается одинаковой, поэтому может быть найдена по формуле:

$$P_S(i) = i \cdot U(i). \quad (1.66)$$

Рассчитав параметры P или P_S для разных значений I или i , можно получить еще одну важную графическую характеристику химического источника тока – кривую мощности, пример которой приведен вместе с поляризационной кривой на рис. 1.9.

Из рисунка видно, что мощность элемента возрастает с увеличением плотности тока, достигает максимума, а затем падает при еще более высоких плотностях тока. Элемент предназначен для работы на

токах, соответствующих уровню (или ниже) максимальной мощности $P_{\text{макс}}$. При плотностях тока, отвечающих условию $P < P_{\text{макс}}$, напряжение увеличивается, однако падает мощность. При плотностях тока, отвечающих условию $P > P_{\text{макс}}$, падают уже оба параметра – и напряжение, и мощность.

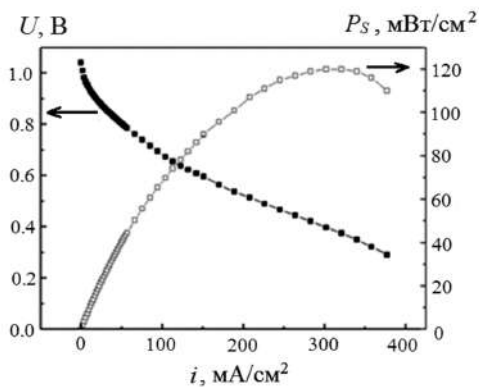


Рис. 1.9. Типичная вольт-амперная кривая и кривая мощности топливного элемента

Поляризационная кривая и кривая мощности обычно используются для анализа эффективности работы топливных элементов, в которые непрерывно подаются реагенты. Для характеристики производительности первичных и вторичных элементов с ограниченным запасом окислителя и восстановителя используется *кривая разряда* – зависимость разрядного напряжения U_p элемента от времени τ , полученная при постоянном токе (рис. 1.10).



Рис. 1.10. Разрядная кривая и характеристики разряда первичного и вторичного электрохимического элемента при $I = \text{const}$

Концу срока основного использования устройства, когда первичный элемент приходит в негодность, а для вторичного элемента становится необходимой подзарядка, отвечает некоторое *напряжение "отсечки"* $U_{\text{отс}}$. Количество электричества Q_p , которое заряженный элемент может предоставить внешней нагрузке до момента отсечки τ_p , т.е. истощения элемента, называется *энергоемкостью*, или просто *емкостью* элемента:

$$Q_p = \int_0^{\tau_p} I \cdot d\tau, \quad (1.67)$$

а соответствующее этому количеству время разряда τ_p – сроком эксплуатации элемента. *Теоретическая емкость* элемента Q определяется по закону Фарадея.

В отличие от Q , параметры Q_p и τ_p сильно зависят от величины внешней нагрузки, а значит, от рабочего тока I , особенностей работы элемента, выбора напряжения отсечки и температуры. Для промышленных химических источников тока емкость определяется специальным протоколом использования, заданным производителем. Она может быть выражена в кулонах, но обычно используется ампер-час, $1 \text{ А} \cdot \text{ч} = 3600 \text{ Кл}$.

Спонтанную потерю емкости химического источника тока при разомкнутой цепи называют его *саморазрядом*. Саморазряд вызван, в

основном, взаимодействием активных веществ анода и катода с компонентами электролита или с веществами окружающей среды.

Общая электрическая энергия W_p химического источника тока, измеряемая в джоулях или ватт-часах, определяется произведением его напряжения и энергоемкости только при условии $U = \text{const}$, а в наиболее общем случае

$$W_p = \int_0^{\tau_p} I \cdot U_p(I) \cdot d\tau. \quad (1.68)$$

Энергопотери, вызванные поляризацией элемента, можно оценить по формуле:

$$\Delta W = \int_0^{\tau_p} \Delta U(I) \cdot I \cdot d\tau. \quad (1.69)$$

В частности, из-за наличия суммарного омического сопротивления $r_{\text{ом}}$ (электролита, проводов и т.д.) при разряде элемента выделяется джоулево тепло в количестве

$$\Delta W_{\text{тепл}} = \int_0^{\tau_p} I^2 \cdot r_{\text{ом}} \cdot d\tau. \quad (1.70)$$

Для ряда конкретных приложений важным параметром химического источника тока является энергия, приходящаяся на единицу его массы m или объема V . Соответствующие критерии называются *удельной энергией* W_m (Вт·ч/кг) или *плотностью энергии* W_V (Вт·ч/дм³).

В некоторых важных случаях, например, при запуске двигателя, важно не общее количество предоставляемой энергии, а мощность химического источника тока, т.е. то количество энергии, которое может доставить электрохимический элемент определенной массы или объема в течение короткого периода времени. Соответствующий параметр называется *удельной мощностью* и обозначается P_m (Вт/кг) или P_V (Вт/дм³).

Для получения более высоких напряжения и (или) энергии электрохимический элемент может быть соединен последовательно с другими элементами, а для большей мощности необходимо соединить их

параллельно. В обоих случаях полученное устройство называется *батареей*.

Теоретические значения энергоемкости и удельной энергии химического источника тока довольно легко вычислить в рамках некоторых упрощающих предположений. Например, в полностью заряженном свинцово-кислотном аккумуляторе на 1 моль (0.239 кг) оксида PbO_2 на положительном электроде и 1 моль (0.207 кг) Pb на отрицательном электроде теоретически требуется 0.499 кг концентрированного водного раствора серной кислоты для полного протекания токообразующей реакции:



Такому процессу отвечает количество электричества $Q = nF = (2 \text{ моль}) \cdot (96485 \text{ Кл/моль}) = 1.93 \cdot 10^5 \text{ Кл} = 53.6 \text{ А} \cdot \text{ч}$. Таким образом, идеальный свинцово-кислотный аккумулятор общей массой 0.945 кг имеет энергоемкость 53.6 А·ч. Известно, что напряжение свинцово-кислотного элемента примерно равно 2 В, поэтому его теоретическая удельная энергия равна $W_m = (53.6 \text{ А} \cdot \text{ч}) \cdot (2 \text{ В}) / 0.945 \text{ кг} = 113 \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг}$, а для автомобильной батареи из 6 элементов этот параметр составит 678 Вт·ч/кг.

На практике удельная энергия свинцово-кислотных аккумуляторных батарей не превышает 10-30% от найденного теоретического значения. Упрощенные расчеты не учитывают такие факторы, как неполное использование электроактивных материалов, потери напряжения, возникающие из-за поляризации электрохимического элемента, а также наличие токоотводов, контактов, сепаратора и корпуса батареи.

Глава 2

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

2.1. Солевой марганцево-цинковый элемент

Французский инженер Ж.-Л. Лекланше в 1868 г. запатентовал первичный элемент, который содержал диоксид марганца (IV) в качестве окислителя и металлический цинк – в качестве восстановителя. Несколько тысяч таких ячеек использовались для электропитания первых линий телеграфа. Первоначально катод в элементе Лекланше содержал угольный стержень, служащий в качестве положительного коллектора тока, окруженный измельченным диоксидом марганца и помещенный в стакан из пористой керамики. Для увеличения электропроводности в состав катодной массы вводили сажу или графитовый порошок. Катод погружался в сосуд с водным раствором хлорида аммония NH_4Cl , в который также погружали цинковый стержень – анод (рис. 2.1).

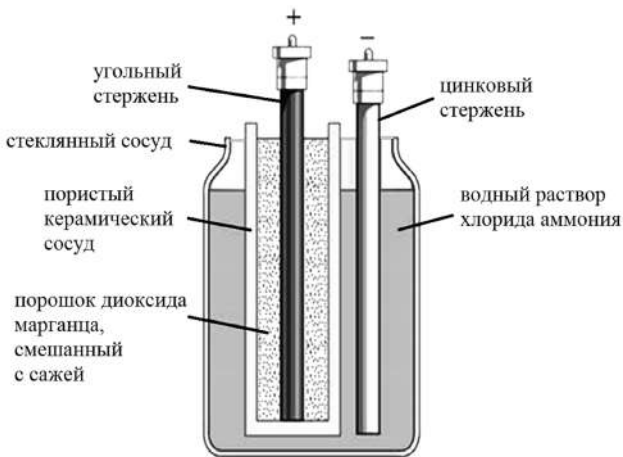


Рис. 2.1. Элемент Лекланше с жидким солевым электролитом

Неудобство использования жидкого электролита было преодолено в 1888 г. с изобретением "сухого" элемента, в котором раствор хлорида аммония иммобилизован в пасту на основе крахмала, а анодом служит наружный корпус из цинка (рис. 2.2).

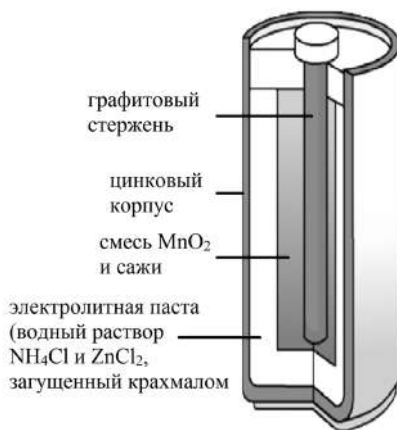
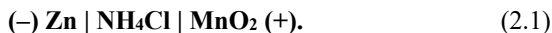


Рис. 2.2. Марганцево-цинковый элемент с "сухим" солевым электролитом

Электрохимическая система элемента Лекланше может быть записана следующим образом:



Реакция на аноде представляет собой электрохимическое растворение цинка

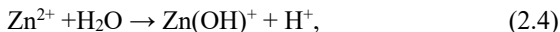


в то время как на катоде диоксид марганца MnO_2 восстанавливается до оксида-гидроксида марганца (манганита) MnOOH :



Ионы Zn^{2+} , образующиеся при анодном окислении цинка, в ходе вторичных химических реакций формируют малорастворимые ком-

плексные соединения. Так, по мере увеличения концентрации ионов цинка усиливается их гидролиз:



вследствие чего pH вблизи анода снижается. Ионы цинка, диффундируя в зоны с большим pH, участвуют в формировании осадков оксихлоридов $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ или гидроксида $\text{Zn}(\text{OH})_2$. В свою очередь вблизи катода в результате подщелачивания электролита ионы аммония частично разлагаются с образованием свободного аммиака. Это способствует росту кристаллических осадков состава $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$. Формирование малорастворимых соединений приводит к частичному экранированию активной массы обоих электродов. Как следствие, увеличиваются внутреннее сопротивление и омическая поляризация элемента.

Катодное восстановление MnO_2 протекает по механизму твердофазной диффузии электронов и протонов с поверхности в глубь зерна MnO_2 . Это приводит к частичному восстановлению ионов Mn^{4+} кристаллической решетки до ионов Mn^{3+} . По мере такого внедрения водорода кристаллическая решетка MnO_2 несколько растягивается, но не меняет своей структуры. В результате образуется гомогенная фаза переменного состава $y\text{MnOOH} \cdot (1-y)\text{MnO}_2$. В ходе разряда значение y непрерывно увеличивается, соответственно снижаются потенциал катода и напряжение разомкнутой цепи. Из-за замедленности переноса протонов состав поверхностного слоя зерна MnO_2 отличается от состава глубинных слоев – вблизи поверхности степень разряженности, т. е. значение y , больше.

Особенностями анодной и катодной реакций объясняются характерные разрядные свойства марганцево-цинковых элементов с солевым электролитом. Напряжение элемента в ходе разряда существенно падает (рис. 2.3) не только из-за роста внутреннего сопротивления, но и за счет непрерывного изменения потенциала положительного электрода. Оба эффекта особенно заметны при больших токах разряда, одновременно падает $U_{\text{р.ц.}}$. При размыкании внешней цепи и отключении нагрузки U подскакивает до промежуточного значения, так как исчезает омическое падение напряжения. Затем напряжение разомкнутой цепи лишь медленно увеличивается до значения, соответствующего данной степени заряженности. Во время такого "отдыха"

происходит выравнивание концентрации (фактически – значения y) внутри твердой фазы переменного состава $y\text{MnOOH} \cdot (1-y)\text{MnO}_2$. По этой причине солевые элементы при перерывах в работе способны к самовосстановлению характеристик. Дополнительной причиной падения напряжения при разряде является возникновение градиента pH внутри элемента: подщелачивание раствора вблизи катода сдвигает его потенциал в отрицательную сторону.

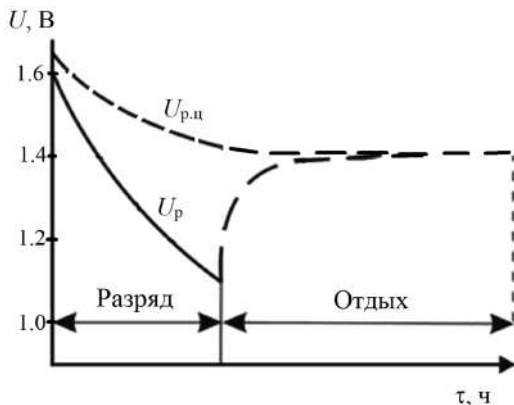


Рис. 2.3. Кривые напряжения разомкнутой цепи, разряда и "отдыха" марганцево-цинкового элемента с солевым электролитом

Таким образом, электродные процессы в марганцево-цинковых элементах достаточно сложны. Основная токообразующая реакция в достаточно грубом приближении может быть выражена уравнением:



Надежные данные об электродных потенциалах полуреакций с участием MnOOH , существующего в разных кристаллических модификациях, отсутствуют, поэтому корректно оценить термодинамическое значение напряжения марганцево-цинковых элементов не представляется возможным. Напряжение разомкнутой цепи свежеобранного солевого элемента варьируется в диапазоне 1.5-1.85 В. Во время

разряда оно постепенно снижается, а при достижении напряжения отсечки 0.7-1.0 В элемент уже считается полностью разряженным.

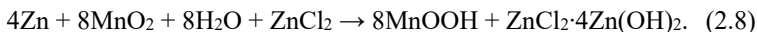
Оба электрода марганцево-цинковых элементов термодинамически неустойчивы, что вызывает саморазряд элемента и снижает его срок годности. В частности, MnO_2 может взаимодействовать с водными растворами с выделением кислорода:



Коррозии цинкового корпуса элемента по уравнению



способствует гидролиз хлорида аммония, который приводит к снижению pH. Генерируемые кислород и водород увеличивают внутреннее давление в элементе, что иногда приводит к разрыву корпуса и утечке электролита. Коррозионную активность электролита уменьшают путем замены большей части хлористого аммония на менее кислый хлорид цинка. При этом токообразующая реакция в элементе описывается уравнением:



Кроме того, в электролит вводят органические добавки-ингибиторы, снижающие скорость коррозии. Для увеличения активационной поляризации в реакции выделения водорода на аноде к цинку раньше добавляли ртуть, однако сейчас это запрещено по экологическим соображениям.

Солевые марганцево-цинковые элементы и батареи могут использоваться для электропитания устройств с относительно небольшим стабильным потреблением энергии (часы, датчики охранной сигнализации) и аппаратуры периодического действия (радиоприемники, пульты дистанционного управления, калькуляторы, электроигрушки и т.д.).

2.2. Щелочной марганцево-цинковый элемент

Активными веществами анода и катода, как и в солевом элементе, являются цинк Zn и диоксид марганца MnO_2 соответственно. Принципиальным отличием является использование щелочного электроли-

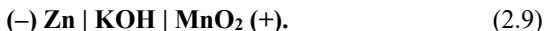
та, которым служит концентрированный водный раствор гидроксида калия. Несмотря на то, что NaOH дешевле, использование KOH предпочтительнее из-за более высокой электропроводности водного раствора (рис. 1.7). Концентрация электролита составляет 6-10 моль/дм³, что отвечает максимуму α и эвтектическому минимуму температуры замерзания раствора.

Устройство щелочного марганцево-цинкового элемента показано на рис. 2.4. Видно, что его дизайн заметно отличается от аналогичного солевого элемента, который здесь как бы "вывернут наизнанку". Цинковый анод теперь находится внутри элемента в специальной цилиндрической камере и представляет собой гелеобразную пасту на основе порошкообразного цинка. Медная пластина или стержень, помещенные в цинковую пасту, служит отрицательным токоотводом. Активным материалом катода – диоксидом марганца в смеси с угольным порошком – заполнено оставшееся пространство между сепаратором и корпусом из никелированной стали, который служит в качестве положительного коллектора тока. Сепаратор, а также анодная и катодная активные массы пропитаны электролитом для снижения внутреннего сопротивления элемента.



Рис. 2.4. Схема щелочного марганцево-цинкового элемента

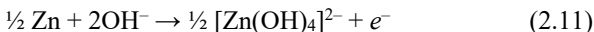
Электрохимическая система элемента может быть записана так:



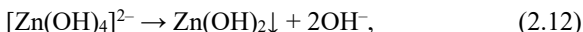
Диоксид марганца восстанавливается на катоде с образованием фазы переменного состава $y\text{MnOOH} \cdot (1-y)\text{MnO}_2$ (как и в солевом электролите). В щелочных растворах реакция протекает с участием молекул воды, выступающих в качестве доноров протонов:



Анодное растворение цинкового электрода в щелочных растворах имеет свои особенности. Первичный процесс

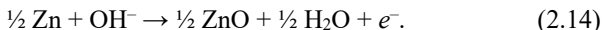
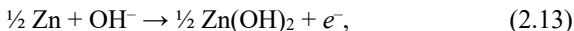


связан с расходом относительно большого количества щелочи – двух ионов OH^- на каждый прошедший электрон. Кроме того, в реакции образуется цинкат $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, растворимость которого в щелочных растворах не превышает 1–2 моль/л. После насыщения раствора цинкатом на поверхности цинка начинается осаждение гидроксида цинка:



и первичный процесс прекращается. Таким образом, емкость цинкового электрода здесь лимитируется не количеством цинка, а количеством щелочи.

Если плотность тока невелика, цинковый электрод продолжает работать и в насыщенном цинкатном растворе. При этом протекает вторичный процесс с образованием нерастворимых гидроксида или оксида цинка:



Расход ионов OH^- во вторичном процессе сокращается вдвое по сравнению с первичным. Если учесть, что при разряде элемента с цинковым анодом на положительном электроде согласно уравнению

(2.10) выделяется один ион OH^- на один электрон, то можно сделать вывод, что в элементе в целом при вторичном процессе щелочь вообще не расходуется. Следовательно, для работы элемента достаточно небольшого объема раствора электролита, необходимого главным образом для заполнения межэлектродного пространства и пор электродов.

Таким образом, возможны два способа использования цинковых анодов в щелочных растворах. В первом способе используется только первичный процесс. Сравнительно толстый монокристаллический цинковый электрод погружается вместе с катодом в банку с большим объемом электролита. Электрод имеет относительно гладкую поверхность и может работать при высоких плотностях тока длительное время, вплоть до насыщения раствора цинкатом. Второй способ связан с использованием вторичного процесса анодного окисления цинка. Именно он реализуется в современных щелочных марганцево-цинковых элементах. В этом случае применяют порошковые пастообразные цинковые электроды. За счет большой площади их истинной поверхности резко снижается плотность тока, что является предпосылкой для протекания вторичного процесса. Кроме того, раствор электролита заранее насыщают цинкатом за счет растворения в нем оксида цинка.

Суммарные токообразующие реакции в щелочном марганцево-цинковом элементе могут быть представлены следующими уравнениями:



Напряжение разомкнутой цепи свежизготовленного щелочного марганцево-цинкового элемента находится в диапазоне 1.5–1.7 В. Как и у всех химических источников тока, емкость элементов с щелочным электролитом уменьшается при увеличении тока разряда. Однако этот спад выражен менее резко, чем у элементов с соевым электролитом (рис. 2.5). Последнее связано с тем, что удельная электрическая проводимость щелочного электролита заметно больше, чем солевого электролита в элементах Лекланше. Кроме того, в щелочных элементах отсутствует типичная для солевых элементов возможность

выпадения осадка $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$. Как следствие, существенно снижается вклад омической составляющей в общее падение напряжения элемента.

Порошковый цинковый электрод обеспечивает существенное увеличение коэффициента использования активного материала в сравнении с солевыми элементами. При непрерывном разряде средними и повышенными токами щелочные элементы обеспечивают емкость до 7-10 раз большую, чем солевые элементы тех же габаритов. Щелочные элементы лучше функционируют в области низких температур: при $-20\text{ }^\circ\text{C}$ они обладают такой же емкостью, что и солевые в режиме непрерывного разряда при комнатной температуре.

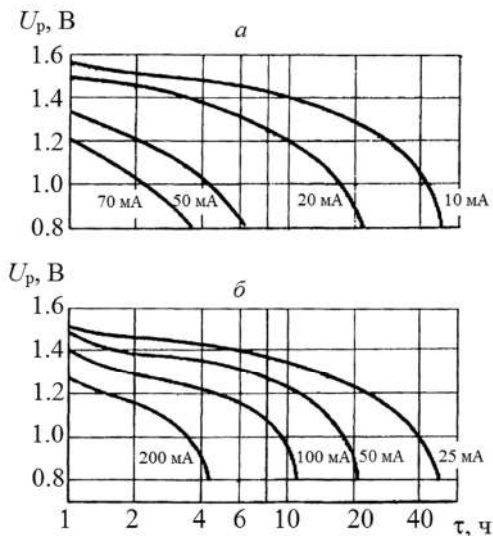
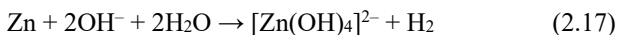


Рис. 2.5. Кривые разряда солевого (а) и щелочного (б) марганцево-цинковых элементов при разных значениях разрядного тока

Скорость побочного коррозионного окисления цинка в растворе щелочного электролита невелика. Выделение водорода на цинке по уравнению

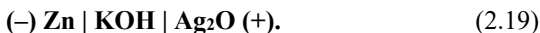
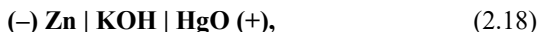


протекает медленно, так как электролит насыщен продуктом коррозии – цинкатом. Для дополнительного снижения скорости коррозии цинк может быть легирован свинцом, индием, висмутом и алюминием. В итоге скорость саморазряда щелочных марганцево-цинковых элементов очень мала: после 1 года хранения при 20 °С потери емкости не превышают 10 % от начального значения. Гарантийный срок хранения щелочных элементов достигает 10 лет.

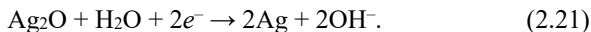
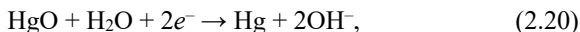
Щелочные марганцево-цинковые элементы применяются для электропитания устройств с высоким токопотреблением – вспышка, мощный электрический источник света, или требующих длительного непрерывного разряда – цифровые фотоаппараты, плееры, диктофоны.

2.3. Щелочные элементы со стабильным напряжением

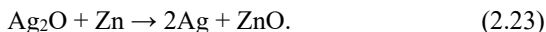
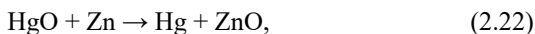
Водные растворы гидроксидов калия или натрия используются в качестве электролита не только в марганцево-цинковых элементах, но и в иных первичных химических источниках тока с пастообразным цинковым анодом. Диоксид марганца, используемый в качестве окислителя, может быть заменен на оксид ртути (II) или оксид серебра (I). Соответствующие электрохимические элементы называются ртутно- или серебряно-цинковыми и могут быть записаны следующим образом:



Анодная полуреакция в этих элементах описывается уравнением (2.14), в то время как реакции на катоде зависят от природы активного вещества положительного электрода:



Каждая из этих катодных полуреакций в паре с полуреакцией на аноде обеспечивает протекание соответствующей токообразующей брутто-реакции в элементах:



Такие первичные элементы обычно имеют дисковую конфигурацию (рис. 2.6) и используются для электропитания маломощных устройств, например, калькуляторов и наручных часов.



Рис. 2.6. Дисковый щелочной элемент с цинковым анодом и схема его устройства

В отличие от марганцево-цинковых элементов, напряжение разомкнутой цепи элементов (2.18) и (2.19) практически не отличается от термодинамического значения и может быть оценено по уравнению (1.29):

$$U_{\text{HgO/Zn}}(0) = U_{\text{HgO/Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{a_{\text{HgO}} \cdot a_{\text{Zn}}}{a_{\text{Hg}} \cdot a_{\text{ZnO}}}, \quad (2.24)$$

$$U_{\text{Ag}_2\text{O/Zn}}(0) = U_{\text{Ag}_2\text{O/Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ag}_2\text{O}} \cdot a_{\text{Zn}}}{a_{\text{Ag}}^2 \cdot a_{\text{ZnO}}}. \quad (2.25)$$

Стандартные равновесные напряжения элементов можно найти по формуле (1.24), используя справочные данные об электродных потенциалах полуреакций (2.14), (2.20) и (2.21):

$$U_{\text{HgO/Zn}}^0 = E_{\text{HgO/Hg}}^0 - E_{\text{ZnO/Zn}}^0 = 0.1 \text{ В} - (-1.26 \text{ В}) = 1.36 \text{ В}, \quad (2.26)$$

$$U_{\text{Ag}_2\text{O/Zn}}^0 = E_{\text{Ag}_2\text{O/Ag}}^0 - E_{\text{ZnO/Zn}}^0 = 0.34 \text{ В} - (-1.26 \text{ В}) = 1.6 \text{ В}. \quad (2.27)$$

Термодинамическая активность всех участников равна единице, так как они являются чистыми твердыми веществами, т.е. находятся в

стандартном состоянии. Поэтому $U_{\text{р.ц}} \approx U^0$, и разрядное напряжение ртутно- и серебряно-цинковых первичных элементов стабильно даже несмотря на наличие некоторой поляризации (рис. 2.7).



Рис. 2.7. Кривые разряда ртутно-цинкового (1) и серебряно-цинкового (2) первичных элементов

Ртутно-цинковый и серебряно-цинковый элементы обратимы, то есть способны работать как аккумулятор. Однако стоимость серебряно-цинковых аккумуляторов очень высока, а при циклировании (заряд-разряд) ртутно-цинкового элемента наблюдаются его деградация и уменьшение емкости. Это связано в основном со стеканием и слипанием ртути в крупные капли при разряде и с ростом дендритов цинка при заряде.

Экологические проблемы, связанные с токсичностью ртути, привели к значительному снижению производства ртутно-цинковых элементов. В большинстве стран мира их изготовление и эксплуатация запрещены.

2.4. Литиевые гальванические элементы

В подавляющем большинстве первичных химических источников тока активным веществом анода является цинк. Однако начиная с 1960 года, в качестве материала анода используется и еще более активный металл – литий. Литиевый элемент имеет более высокое напряжение, так как Li характеризуется самым отрицательным электродным потенциалом среди металлов, причем как в водных, так и неводных средах. Кроме того, для генерации одного ампер-часа электр-

троэнергии требуется всего лишь 0.259 г лития по сравнению с 1.22 г цинка.

Традиционное применение водных растворов электролитов, а также недорогих металлов в качестве материала катода привело в 1960-х гг. к разработке литиевого элемента с водным электролитом (рис. 2.8), схему которого можно представить следующим образом:

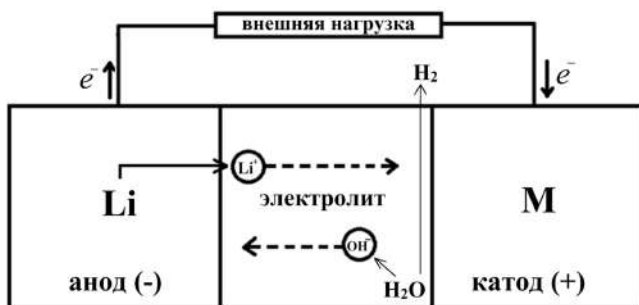
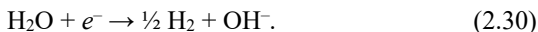


Рис. 2.8. Схема литиевого гальванического элемента с водным электролитом

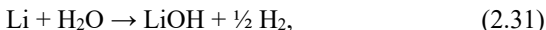
На аноде протекает окисление металлического лития по уравнению



а на катоде, изготовленном из малоактивного металла М, протекает реакция восстановления водорода из воды:



Суммируя анодную и катодную полуреакции, получим уравнение токообразующей реакции



которое внешне описывает обычное взаимодействие металла с водой. Однако за счет пространственного разделения процессов восстановления водорода и окисления лития энергетический эффект такого взаимодействия сводится не к тепловыделению, как при непосредственном контакте Li и H₂O, а к генерации электроэнергии.

В то же время вклад химической реакции взаимодействия лития с водой не равен нулю, несмотря на то, что этот процесс с ростом концентрации LiOH замедляется. В связи с этим такие источники тока можно изготавливать лишь в резервном исполнении, т.е. без электролита. Он образуется самопроизвольно после заполнения устройства, например, морской водой при запуске сигнальных устройств, спасательных средств, погружных аппаратов и торпед. Источник тока (2.28) обладает большой удельной энергией и обеспечивает очень высокие токи, однако вследствие этого он может работать лишь несколько часов из-за быстрого расходования лития. Длительно работающие литиевые источники тока удалось создать только с применением неводных растворителей.

Общие требования к таким растворителям в источниках тока с металлическим литиевым анодом – устойчивость Li и способность образовывать концентрированные и высокоэлектропроводные растворы литиевых солей. Термодинамическая оценка показывает, что литий может вступать во взаимодействие со всеми веществами – потенциальными растворителями. Однако факт промышленного выпуска литиевых элементов, способных храниться годами, указывает на то, что сохранность литиевого электрода не является проблемой. В настоящее время установлено, что устойчивость лития в контакте со многими газами и неводными (органическими и неорганическими) растворителями обусловлена образованием на поверхности металла пассивной пленки нанометровой толщины. В состав пленки входят нерастворимые продукты взаимодействия лития с растворителем – оксид Li₂O, карбонат Li₂CO₃, галогениды LiCl, LiF и другие соединения. Эти вещества представляют собой твердые электролиты, так как обладают ионной электропроводностью. Как следствие, образование пассивной пленки не препятствует разряду литиевого источника тока. Электропроводность пассивного слоя невелика, так что требуется создание тонких электродов большой площади. Поэтому аноды боль-

шинства коммерческих литиевых первичных элементов состоят из литиевой фольги, спирально намотанной в рулон (рис. 2.9).

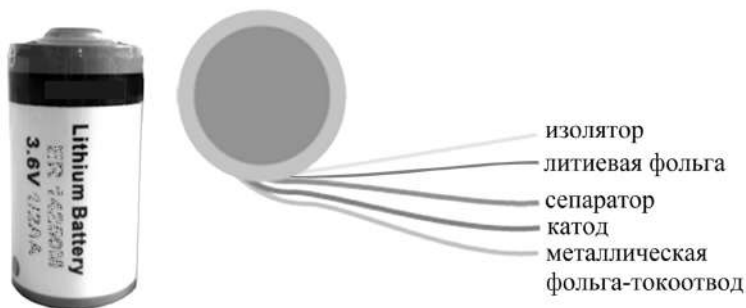


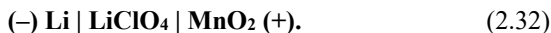
Рис. 2.9. Литиевый гальванический элемент рулонной конфигурации

Устойчивость лития, кроме того, обеспечивается соблюдением требований к чистоте растворителя и солей при изготовлении электролита. Допустимое содержание примесей, в том числе воды, составляет тысячные доли процента. Если источник тока полностью герметизирован, чтобы не допустить поглощения влаги и других примесей из окружающей среды, то в контакте с такими чистыми электролитами литий может храниться десятилетиями. Для многих типов выпускаемых литиевых источников тока гарантированный срок хранения достигает 10-15 лет.

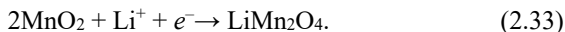
Выполнение требований, касающихся способности образовывать неводные растворы литиевых солей высокой концентрации и электропроводности, оказалось проблематичным. Выяснилось, что основание LiOH и простые литиевые соли (например, нитрат LiNO_3) вообще не растворяются в большинстве органических растворителей. В связи с этим приходится применять комплексные соли, например, боргидрид LiBH_4 или тетрафторфосфат LiPF_6 , растворимость которых оказалась достаточно приемлемой. Дополнительная проблема связана с тем, что электропроводность таких растворов обеспечивается диссоциацией солей на ионы, которая эффективно протекает лишь в рас-

творителях с высокой диэлектрической проницаемостью. Однако такие растворители, к которым относятся, например, этиленкарбонат, пропиленкарбонат и сульфолан, одновременно очень вязкие, поэтому электропроводность растворов все равно получается весьма низкой. У растворителей же с малой вязкостью (например, у диметоксиэтана) одновременно низкая диэлектрическая проницаемость, так что соли в них практически не диссоциируют на ионы. Наиболее простое решение данной проблемы найдено в применении смешанных растворителей.

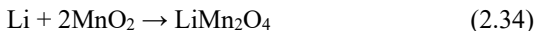
Наибольшее распространение получил литиевый гальванический элемент с металлическим литием – в качестве анода и диоксидом марганца – в качестве катода. Электролитом здесь является соль лития, в частности, перхлорат лития LiClO_4 , растворенный в смешанном органическом растворителе, например, пропиленкарбонат-диметоксиэтана. Электрохимическая система элемента:



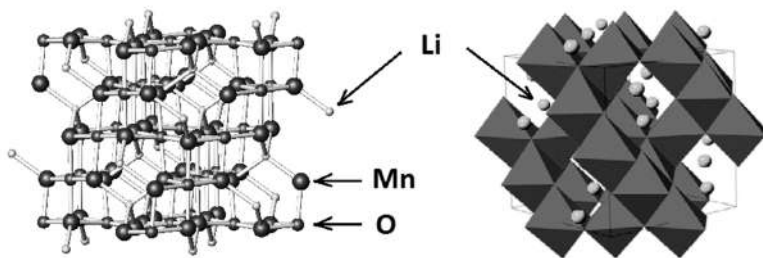
Анодная полуреакция в марганцево-литиевом элементе описывается уравнением (2.29), а полуреакция на катоде:



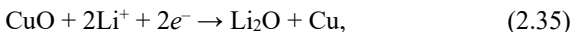
В ходе суммарной токообразующей реакции



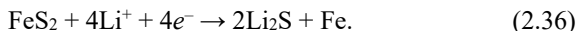
электроны, поступающие из внешней цепи, поглощаются электронной подсистемой кристаллической решетки диоксида марганца, понижая степень окисления этого металла. Катионы Li^+ , поступающие из раствора электролита, десольватируются, внедряются в кристаллическую решетку из раствора и компенсируют заряд электронов. Соединение LiMn_2O_4 представляет собой *интеркалят* – продукт процесса внедрения сравнительно небольших ионов лития в кристаллическую решетку MnO_2 . Структура интеркалята LiMn_2O_4 включает атомы марганца, октаэдрически скоординированные с шестью атомами кислорода, и атомы лития, тетраэдрически скоординированные с четырьмя атомами кислорода (рис. 2.10).

Рис. 2.10. Структура интеркалята LiMn_2O_4

Наряду с диоксидом марганца, в качестве материала катода могут использоваться иные оксидные или халькогенидные соединения, например, V_2O_5 , MoO_3 , CuO , FeS_2 . В зависимости от природы катодного материала, токообразующая реакция может протекать как необратимо, так и обратимо. Если объем элементарной ячейки кристаллической решетки катода мал, то внедрение иона лития совершается необратимо с ее разрушением и построением нового вещества. Такой вариант пригоден только для однократного использования в литиевых источниках тока первичного типа и реализуется, например, на электродах из оксида меди (II):



или дисульфида железа:



Напротив, если объем элементарной ячейки кристалла катодного материала достаточно велик, то соединение внедрения сохраняет исходную кристаллическую решетку и оказывается стабильным продуктом разряда. Литиевые источники тока, построенные на формировании таких интеркалятов, могут работать обратимо, так как катион Li^+ может быть выведен обратно в раствор при изменении направления электрического тока. Подобные интеркаляты пригодны для использования в перезаряжаемых литиевых источниках тока вторичного типа, т.е. аккумуляторах.

Большинство литиевых элементов имеют очень стабильное разрядное напряжение, близкое к 3 В (рис. 2.11), что примерно в два раза больше, чем у элементов на основе цинка.

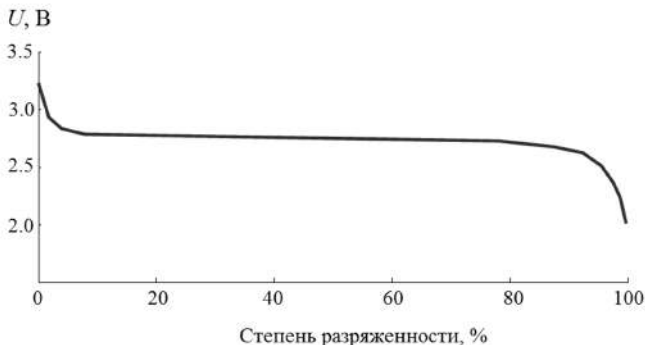


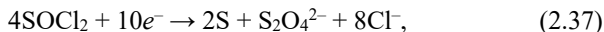
Рис. 2.11. Типичная разрядная кривая первичного марганцево-литиевого элемента

Тем не менее, использование в качестве анодного материала металлического Li, химически крайне активного и пожароопасного вещества, требует особенно осторожного обращения с литиевыми элементами. Запрещаются их нагревание и разборка, нарушение полярности, короткие замыкания; недопустимы попытки заряжать первичные элементы. Несоблюдение этих элементарных требований может привести к взрыву и пожару.

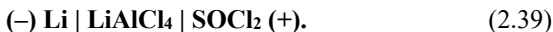
Сфера применения литиевых первичных элементов и батарей довольно обширна. Это фотоаппараты, электронные часы, калькуляторы, материнские платы компьютеров и цепи резервного питания, где требуется высокая сохранность и постоянство рабочего напряжения в течение многих лет эксплуатации.

Наряду с неводными органическими, в литиевых гальванических элементах используются и неорганические растворители. Литий-тионилхлоридный элемент уникален тем, что тионилхлорид SOCl_2 служит как в качестве окислителя, так и растворителя для электролита – тетрахлоралюмината лития LiAlCl_4 . Анодная полуреакция в эле-

менте протекает по (2.29), а катодная и токообразующая описываются уравнениями:



Электрохимическая система элемента:

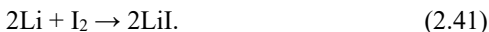


При номинальном стабильном напряжении 3.4 В и превосходных эксплуатационных параметрах – мощности, сроке годности и низкотемпературных характеристиках, такой элемент обеспечивает основные потребности в электропитании многих военных и космических аппаратов. Однако его применение в бытовой технике сильно ограничено из-за чрезвычайной токсичности тионилхлорида, а также высокой пожаро- и взрывоопасности элемента.

Оригинальный твердотельный литий-йодный элемент используется для питания имплантируемых электрокардиостимуляторов. Обеспечивая малый ток, он является компактным, безопасным и надежным. Электрохимическая система элемента:



Токообразующая реакция в элементе является твердофазной:



При этом материал катода – йод – находится в форме токопроводящего аддукта с поли-2-винилпиридином $m\text{I}_2 \cdot [\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]_n$. Это смолистый материал, который образуется при реакции полимера поли-2-винилпиридина с избытком йода и обладает заметной электронной проводимостью. Литий-йодный элемент содержит слой этого аддукта на литиевой фольге.

Твердый электролит – йодид лития – формируется в ходе разряда элемента на стыке между электродами и постепенно увеличивается в толщину в ходе разряда. Образующийся слой имеет достаточную проводимость, чтобы обеспечить гарантированную работу устройства в течение не менее 8 лет.

2.5. Металл-воздушные гальванические элементы

Металл-воздушный элемент представляет собой электрохимическое устройство, которое состоит из металлического анода и воздушно-диффузионного катода, разделенных подходящим электролитом (рис. 2.12). Катодным реагентом является газообразный O_2 из атмосферного воздуха.

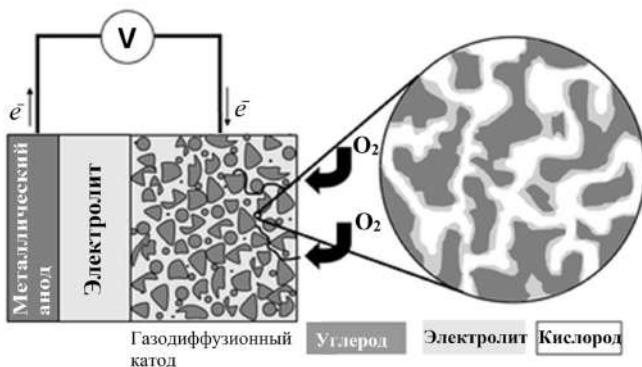


Рис. 2.12. Схема металл-воздушного элемента и газодиффузионного электрода

В качестве материала анода в элементе используются цинк, магний, алюминий или литий. Металл выступает в качестве "топлива", погруженного в электролит, которое окисляется и в сочетании с газодиффузионным положительным электродом, на котором восстанавливается кислород, генерирует постоянный ток. Катод состоит из токосъемника, химически активного углеродного слоя с катализатором или без него, а также микропористой гидрофобной пленки, проницаемой для кислорода. Газодиффузионный электрод служит фазой, на активной поверхности которой создаются условия для восстановления молекулярного кислорода, растворенного в электролите. Для эффективной работы необходима достаточно протяженная трехфазная граница системы газ-жидкость-твердое тело. Скорость катодного процесса пропорциональна площади такой границы. Катализатор позволяет дополнительно интенсифицировать катодный процесс.

Наиболее распространенной является цинк-воздушная технология. Цинковый порошок смешан с водным раствором щелочи (обыч-

но используется КОН) и соединен с газодиффузионным электродом (рис. 2.13).

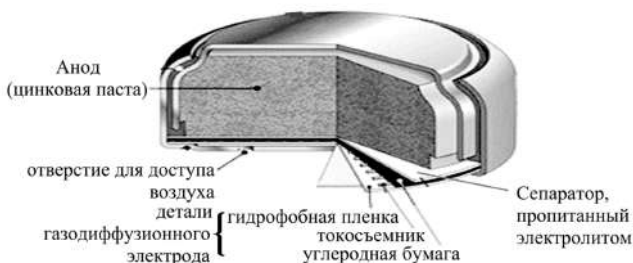
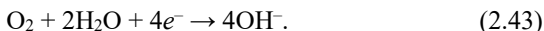


Рис. 2.13. Цинк-воздушный элемент

Электрохимическая система элемента может быть записана в виде



Суммарную реакцию восстановления газообразного кислорода на катоде можно представить уравнением:



Для ускорения восстановления кислорода воздуха применяют катоды с высокоразвитой поверхностью – пористые электроды, содержащие катализаторы реакции (диоксид марганца, активированный уголь, органические макроциклы, серебро).

Реакция на цинковом аноде аналогична процессу (2.14), протекающему в марганцево-цинковом элементе с щелочным электролитом. Токообразующая реакция принимает вид



Термодинамическое напряжение цинк-воздушного элемента определяется уравнением (1.29):

$$U_{\text{O}_2/\text{Zn}}(0) = U_{\text{O}_2/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{4F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Zn}}^2 \cdot f_{\text{O}_2}}{a_{\text{ZnO}}^2} \approx U_{\text{O}_2/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{4F} \cdot \ln f_{\text{O}_2}, \quad (2.45)$$

в котором стандартное напряжение равно

$$U_{\text{O}_2/\text{Zn}}^0 = E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0 - E_{\text{ZnO}/\text{Zn}}^0 = 0.4 \text{ В} - (-1.26 \text{ В}) = 1.66 \text{ В}. \quad (2.46)$$

Из-за побочных процессов, в том числе коррозии цинка, напряжение разомкнутой цепи заметно меньше теоретического значения $U_{\text{O}_2/\text{Zn}}$ и в среднем составляет 1.4 В. Активность твердых участников процесса (Zn и ZnO), а также парциальная фугитивность кислорода воздуха постоянны, поэтому разрядное напряжение цинк-воздушного элемента будет достаточно стабильным (рис. 2.14). В то же время из-за малой скорости восстановления кислорода при прохождении тока наблюдается сильная поляризация.

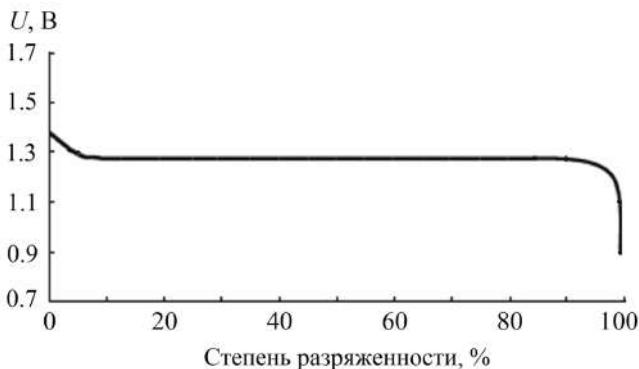


Рис. 2.14. Типичная разрядная кривая цинк-воздушного элемента

При наличии в воздухе CO_2 в достаточной концентрации в растворе электролита образуется карбонат цинка, который закупоривает поры катода, увеличивая сопротивление элемента и снижая срок службы воздушного электрода. Для борьбы с эффектом карбонизации электролита возможно использование абсорбентов CO_2 .

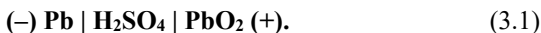
Коммерческие приложения включают элементы для слуховых аппаратов, а также зарядные устройства для сотовых телефонов и аккумуляторов.

Глава 3

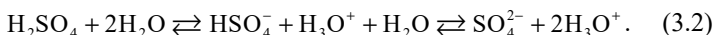
АККУМУЛЯТОРЫ

3.1. Свинцово-кислотные аккумуляторы

Свинцово-кислотные аккумуляторы составляют примерно 70% рынка всех вторичных источников тока в мире. Устройство изобрел французский физик Г. Планте в 1859 г. В заряженном состоянии оно состоит из диоксида свинца PbO_2 – на положительном электроде и металлического свинца – на отрицательном. Электрохимическая система элемента может быть записана следующим образом:

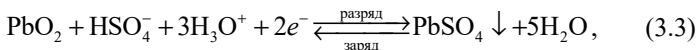


Электролитом служит концентрированный водный раствор серной кислоты H_2SO_4 , в котором устанавливается равновесие двухступенчатой диссоциации:



Диссоциация по первой ступени протекает практически полностью, в то время как по второй – лишь на 1%. Как следствие, в электродных процессах принимают участие преимущественно гидросульфат-ионы:

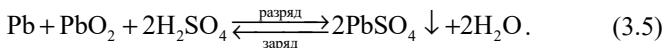
положительный электрод



отрицательный электрод



Объединяя уравнения электродных полуреакций (3.3) и (3.4), получим уравнение токообразующей реакции:



Термодинамическое значение напряжения элемента (3.1) можно рассчитать по уравнению (1.29):

$$U_{\text{PbO}_2/\text{Pb}}(0) = U_{\text{PbO}_2/\text{Pb}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Pb}} \cdot a_{\text{PbO}_2} \cdot a_{\text{H}_2\text{SO}_4}^2}{a_{\text{PbSO}_4}^2 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2}. \quad (3.6)$$

С учетом постоянства активностей твердых участников реакции (Pb, PbO₂ и PbSO₄) оно упрощается:

$$U_{\text{PbO}_2/\text{Pb}}(0) = U_{\text{PbO}_2/\text{Pb}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (3.7)$$

В пределах погрешности измерения экспериментальная величина напряжения разомкнутой цепи свинцово-кислотного аккумулятора в широком интервале концентраций H₂SO₄ совпадает со значением, рассчитанным по формуле (3.7).

Стандартное равновесное напряжение свинцово-кислотного электрохимического элемента составляет

$$U_{\text{PbO}_2/\text{Pb}}^0 = E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^0 - E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^0 = 1.69 \text{ В} - (-0.356 \text{ В}) = 2.046 \text{ В}. \quad (3.8)$$

Найдем $U_{\text{PbO}_2/\text{Pb}}^0$ альтернативным способом, используя формулу (1.33) и термодинамические данные для токообразующего процесса (3.5). Учтем, что изменение энергии Гиббса разрядной реакции в стандартных условиях равно -393.9 кДж/моль, тогда стандартное напряжение между электродами равно

$$U_{\text{PbO}_2/\text{Pb}}^0 = -\frac{\Delta G_{P,T}^0}{nF} = \frac{393.9 \text{ кДж/моль}}{2 \cdot 96485 \text{ Кл/моль}} = 2.041 \text{ В}, \quad (3.9)$$

что хорошо согласуется с результатом расчета (3.8).

При разряде свинцово-кислотного аккумулятора образуется вода, поэтому раствор электролита разбавляется, и соотношение активностей $a_{\text{H}_2\text{SO}_4}/a_{\text{H}_2\text{O}}$ постепенно снижается. Согласно (3.7), это приводит к уменьшению напряжения элемента. При разбавлении снижается и плотность раствора серной кислоты, т.е. появляется возможность контролировать степень разряженности аккумулятора при помощи

ареометра. Полностью заряженному устройству при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ отвечает плотность электролита 1.28 г/см^3 , тогда как в состоянии 50%-го заряда плотность равна 1.20 г/см^3 . Если аккумулятор герметизирован, то о степени его разряженности судят по напряжению разомкнутой цепи, измеряемому при помощи высокоомного вольтметра.

На рис. 3.1 показаны типичные кривые разряда и заряда свинцово-кислотного аккумулятора.

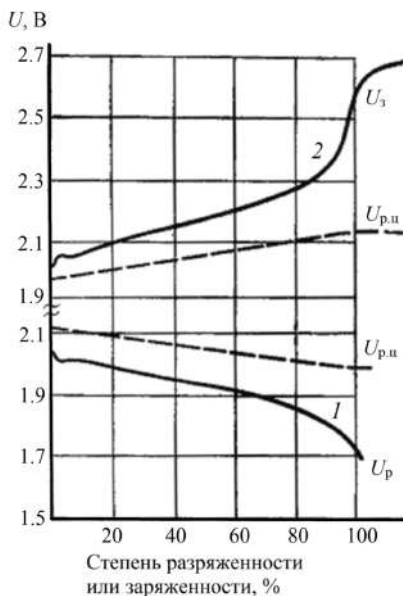
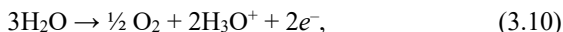


Рис. 3.1. Типичные разрядная (1) и зарядная (2) кривые свинцово-кислотного аккумулятора

Пунктиром показаны соответствующие изменения напряжения разомкнутой цепи, связанные с изменением активностей серной кислоты и воды. Видно, что в начале разряда наблюдается небольшой "провал" напряжения. Он обусловлен фазовой поляризацией обоих электродов из-за замедленности кристаллизации сульфата PbSO_4 на свинце и на диоксиде свинца. После стабилизации скорости этих

процессов в ходе дальнейшего разряда напряжение медленно снижается. Наряду с уменьшением $U_{p,ц}$, причиной такого снижения является усиление концентрационной поляризации и омических потерь по мере распространения реакций в глубь активных масс электродов и уменьшения их пористости.

При заряде напряжение аккумулятора постепенно повышается из-за роста $U_{p,ц}$ и распространения процесса в глубь электродов. После глубокого разряда в самом начале заряда иногда появляется четкий максимум U_3 . Он связан с омическим сопротивлением плотного слоя сульфата свинца, который после начала заряда быстро растрескивается. Кроме основных зарядных реакций (3.3)-(3.5), в свинцовом аккумуляторе может протекать побочный процесс разложения воды, обусловленный выделением кислорода на положительном электроде:



и водорода – на отрицательном:



Вероятность их протекания наиболее велика при завершении заряда аккумулятора. Перезаряд приводит к обильному газообразованию на электродах, и наблюдается так называемое "кипение" электролита. Это приводит к потере воды и требует ее периодического долива. На современных герметичных батареях в таком доливе нет необходимости. Дело в том, что кислород, образующийся на положительном электроде по реакции (3.10), диффундирует к свинцовому электроду, где подвергается восстановлению:



тем самым потери воды восполняются.

Электродные пластины свинцово-кислотного элемента изготавливают, нанося пасту из порошкообразного оксида свинца PbO и серной кислоты на специальную металлическую решетку (рис. 3.2). Она состоит из свинцового сплава, который служит одновременно механической опорой и токосъемником. В процессе отверждения паста превращается в закрепленную на сетке пористую массу, состоящую из основных сульфатов свинца $3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$ и $4PbO \cdot PbSO_4$.

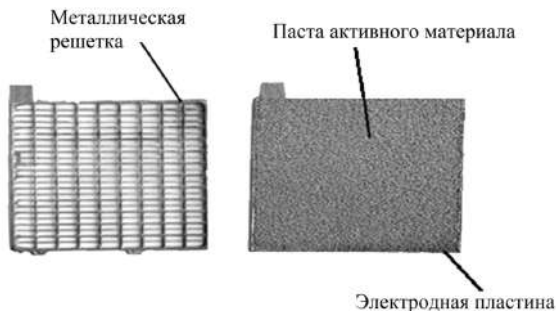


Рис. 3.2. Электродная пластина свинцово-кислотного аккумулятора

Таким образом, оксид свинца (II) является основным исходным компонентом активного материала как для положительного, так и для отрицательного электрода. Дисперсный PbO производится путем окисления металлического свинца в котле Бартона или в шаровой мельнице.

В ходе Бартон-процесса свинец плавится, а затем переносится в специальный котел, в котором расплавленный Pb быстро перемешивается и распыляется с помощью вращающейся лопасти в непосредственной близости от дна котла. Мелкие капли расплавленного свинца окисляются кислородом воздуха, и на поверхности капли образуется оксидное покрытие. Процесс окисления свинца является экзотермическим. Генерируемое тепло необходимо для поддержания непрерывной реакции при вводе в котел новых порций металла. Процесс Бартона, как правило, позволяет произвести продукт, содержащий PbO с 15-30% свободного свинца, который составляет ядро сферических частиц оксида свинца (II).

В шаровой мельнице металлический свинец механически истирается до мелких чешуек, при этом за счет трения генерируется достаточно тепла для окисления их поверхности кислородом. Продукт процесса также содержит 15-30% свободного свинца, окруженного оксидным покрытием.

Электроды формируют путем электрохимического заряда в растворе серной кислоты, когда из PbO на положительном электроде образуется диоксид свинца PbO_2 , а на отрицательном электроде – губчатый металлический свинец.

Свинцово-кислотный аккумулятор необходимо хранить только в заряженном состоянии. Это позволяет избежать эффекта "сульфатации", т.е. перекристаллизации продукта разряда – PbSO_4 в более крупные, а потому электрохимически неактивные кристаллы. Не следует подвергать аккумулятор глубокому разряду, так как перезаряд приводит к чрезмерному уменьшению концентрации и плотности электролита. Особо нежелателен перезаряд негерметичных устройств, так как он приводит к разложению воды, снижению уровня электролита и деактивации части активной массы электродов. Перегрев аккумулятора ускоряет коррозию металлических компонентов устройства и способствует саморазряду. Проблемами безопасности свинцово-кислотных батарей является возможность взрыва смеси водорода и кислорода, выделяющихся во время заряда, а также генерация, хотя и в малых количествах, токсичных газов – арсина AsH_3 и стибина SbH_3 .

Основное применение свинцово-кислотных аккумуляторов – автономные источники электропитания на транспортных средствах с двигателями внутреннего сгорания. Автомобильная свинцово-кислотная батарея обычно состоит из 6 элементов (рис. 3.3) и выполняет две задачи: имеет очень большую мощность, требуемую для запуска двигателя, а также обеспечивает энергией систему низковольтного электрооборудования транспортного средства.

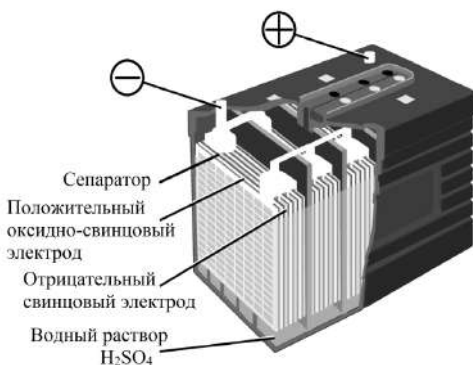


Рис. 3.3. Устройство автомобильной свинцово-кислотной батареи

Конструкция свинцово-кислотных автомобильных батарей, таким образом, представляет собой компромисс между конкурирующими запросами на высокую удельную мощность и высокую удельную энергию.

Если в очень высокой мощности нет необходимости, например, в электромобилях и системах резервного хранения энергии, более подходящими являются энергоемкие аккумуляторы глубокого разряда. Тяговые свинцово-кислотные батареи гораздо более надежны как механически, так и электрически, чем обычные автомобильные, ибо в них используются более толстые электродные пластины и более прочные сепараторы.

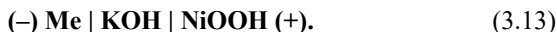
Свинцово-кислотные аккумуляторы представляют собой достаточно тяжелые устройства с низкой удельной энергией, составляющей ~40 Вт·ч/кг. Это свойство является серьезным недостатком, особенно для мобильных приложений, однако на ряде транспортных средств, например, в погрузчиках, может быть и преимуществом, так как обеспечивает удобный противовес. Надежность, долговечность и низкая стоимость производства входят в число достоинств этого типа аккумуляторов. В то же время свинец рассматривается как металл, опасный для окружающей среды. Однако свинцово-кислотные аккумуляторы легко перерабатываются, и большинство современных батарей производится с использованием вторичного сырья, полученного в ходе такой переработки. К недостаткам свинцово-кислотной батареи следует отнести длительный процесс заряда и небольшую производительность при низких температурах окружающей среды. В основном это связано с увеличением вязкости электролита, что снижает подвижность ионов и, следовательно, повышает электрическое сопротивление и омические потери аккумулятора.

3.2. Аккумуляторы с оксидно-никелевым электродом

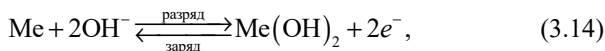
Активным веществом положительного электрода никель-оксидных вторичных элементов является порошкообразный оксид-гидроксид никеля (III) NiOOH . Электролитом служит водный раствор щелочи. В качестве активного материала отрицательного электрода могут использоваться металлический Cd , губчатое Fe , высокодисперсный Zn или специальные сплавы для хранения водорода. Соот-

ветствующие устройства называются никель-металлическими (никель-кадмиевыми, никель-железными, никель-цинковыми) или никель-металлогидридными аккумуляторами.

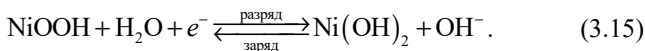
Электрохимическая система *никель-металлического элемента* может быть записана следующим образом:



В ходе разряда на отрицательном электроде окисляется металл Me, в качестве которого выступают Zn, Fe или Cd:

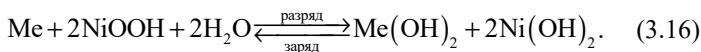


а на положительном электроде восстанавливается оксид-гидроксид никеля (III) NiOOH:



При заряде аккумулятора под действием внешнего источника электрического тока полуреакции (3.14) и (3.15) протекают в обратном направлении, и малорастворимые гидроксиды никеля и металла Me превращаются обратно в NiOOH и Me.

Общая токообразующая реакция в элементе описывается уравнением:



В токообразующую реакцию вовлекаются только участники с постоянной активностью – твердые вещества и растворитель, а электролит не расходуется. Как следствие, напряжение элементов является достаточно стабильным.

Никель-кадмиевые аккумуляторы получили наибольшее распространение среди никель-металлических вторичных элементов. Одним из важных преимуществ элемента с кадмиевым электродом, по сравнению с Zn- и Fe-содержащими элементами, является устойчивость к самопроизвольному растворению в щелочной среде с выделением водорода. В то же время из-за токсичности кадмия аккумуляторы системы NiOOH-Cd требуют осторожного использования и специаль-

ной утилизации. Несмотря на развитие других электрохимических систем и ужесточение экологических требований, никель-кадмиевые аккумуляторы остаются основным источником тока для ряда мощных устройств. Они широко применяются в авиации в качестве бортовых аккумуляторных батарей самолетов и вертолетов, на электрокарах как тяговые, трамваях и троллейбусах для питания цепей управления. Используются как источники питания для автономного электроинструмента, например, шуруповертов и дрелей.

Недостатком эксплуатации никель-кадмиевого аккумулятора является нежелательный феномен, который получил название "эффект памяти". Он наблюдается при многократном разряде/заряде (циклировании) с малой глубиной разряда аккумулятора, не превышающей 30% от состояния полной заряженности. В результате такой эксплуатации на разрядной кривой аккумулятора возникает вторая площадка более низкого напряжения (рис. 3.4), и емкость устройства дополнительно понижается. Увеличение продолжительности циклирования в этом режиме приводит к уширению площадки пониженного напряжения. Рассмотрим возможные механизмы, приводящие к такому эффекту.



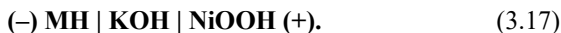
Рис. 3.4. Влияние "эффекта памяти" на кривую разряда никель-кадмиевого аккумулятора: 1 — исходная кривая; 2 — после циклирования с малой глубиной разряда; 3 — после восстановительных циклов

В активной массе отрицательного электрода наряду с кадмием присутствует некоторое количество оксидов никеля, которые входят в рецептуру или попадают в электрод в ходе технологического процесса его производства. Как следствие, при циклировании аккумулятора на кадмиевом электроде может образоваться интерметаллическое соединение состава $\text{Ni}_5\text{Cd}_{21}$. Его разряд совершается при потенциале на 0.15 В положительнее, чем чистого кадмия. Согласно (1.48) это приводит к снижению напряжения элемента, в результате чего на разрядной кривой аккумулятора и появляется вторая площадка.

Уменьшение разрядного напряжения в результате накопления интерметаллида не является необратимым. Разрушение $\text{Ni}_5\text{Cd}_{21}$ и восстановление начального состояния активной массы происходит при проведении нескольких глубоких разрядов до напряжения 1 В (кривая 3 на рис. 3.4). Если аккумулятор используется в режиме глубокого циклирования, эффект памяти вообще не возникает.

Имеет место и другой механизм, который приводит к снижению разрядного напряжения, хоть и меньшему по величине по сравнению с описанным выше. Он связан с регулярными значительными перезарядками никель-кадмиевого аккумулятора. На оксидно-никелевом электроде в этом случае образуется γ -фаза NiOOH , разрядный потенциал которой ниже на 0.05 В, чем у β - NiOOH . В соответствии с (1.48) это также приводит к понижению разрядного напряжения аккумулятора.

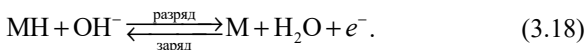
Как и в никель-кадмиевых элементах, положительный электрод в *никель-металлогидридном аккумуляторе* состоит из оксидогидроксида никеля (III) NiOOH . Отличие состоит в том, что вместо кадмия материалом отрицательного электрода является гидрид МН – продукт поглощения водорода специальным сплавом М. Электрохимическая система элемента может быть описана схемой:



На положительном электроде вещества $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и NiOOH могут обратимо трансформироваться друг в друга в соответствии с уравнением (3.15). При разряде NiOOH преобразуется в $\text{Ni}(\text{OH})_2$, отдавая накопленную химическую энергию в форме электроэнергии. В процессе заряда $\text{Ni}(\text{OH})_2$ преобразуется обратно в NiOOH за счет элект-

трической энергии от внешнего источника питания, которая сохраняется в виде химической энергии в элементе.

Активный материал отрицательного электрода представляет собой сплав М, который может обратимо поглощать и десорбировать атомы водорода. Соответствующие реакции во время операций заряда и разряда могут быть описаны следующим образом:



Здесь MH – это гидрид, образующийся при поглощении сплавом атомов водорода, формирующихся при электролизе воды в ходе заряда. При разряде атом водорода высвобождается и, соединяясь с OH^- -ионом, преобразуется обратно в воду.

Объединение уравнений (3.15) и (3.18) дает следующую общую реакцию в элементе:

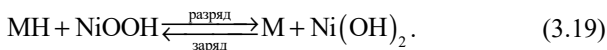


Рис. 3.5 схематически иллюстрирует процессы на электродах никель-металлогидридного аккумулятора.

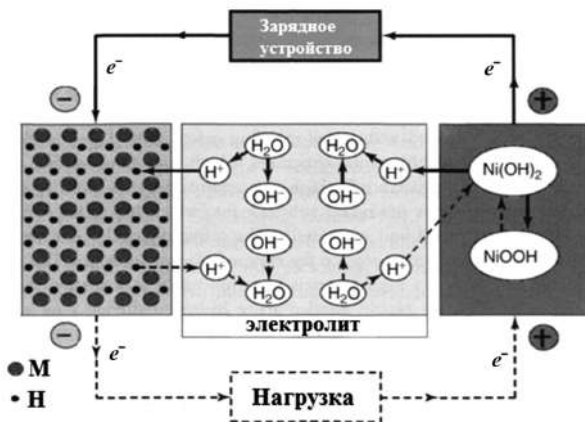


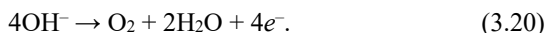
Рис. 3.5. Схема электродных процессов в никель-металлогидридном элементе

Когда элемент заряжается, гидроксид никеля (II) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ на положительном электроде окисляется и присоединяет гидроксид-ион OH^- из электролита. При этом образуется оксид-гидроксид никеля (III) NiOOH , вода H_2O и свободный электрон e^- . На отрицательном электроде металлический сплав M вступает в реакцию с водой H_2O и принимает электрон e^- с образованием гидрида металла MH и гидроксид-ионов OH^- .

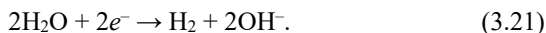
Если никель-металлогидридный аккумулятор разряжается, оба электродных процесса идут в обратном направлении. В целом, процесс представляет собой перенос водорода между $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и M , причем направление такого переноса зависит от того, заряжается элемент или разряжается.

Напряжение элемента зависит от состава сплава M и в среднем составляет 1.2 В. Разрядная кривая никель-металлогидридного аккумулятора аналогична кривой разряда никель-кадмиевого аккумулятора и является полой, т.к. в токообразующей реакции (3.19) участвуют реагенты с постоянной активностью.

Помимо основных процессов заряда и разряда в никель-металлогидридном аккумуляторе при аномальных условиях эксплуатации возможны также реакции перезаряда и глубокого разряда. Когда элемент приближается к состоянию полного заряда, на положительном электроде начинает выделяться газообразный кислород:



Как следствие, в ходе перезаряда аккумулятора повышаются внутреннее давление и рабочая температура элемента. Это может привести к выдавливанию электролита, высыханию элемента и замедлению переноса водорода между электродами. В случае глубокого разряда при полном истощении активного материала положительного электрода на нем генерируется газообразный водород:



Для защиты от перезаряда и переразряда никель-металлогидридные аккумуляторы изготавливаются так, чтобы отрицательный электрод имел емкость (фактически – количество активного материала) больше, чем положительный электрод (рис. 3.6).

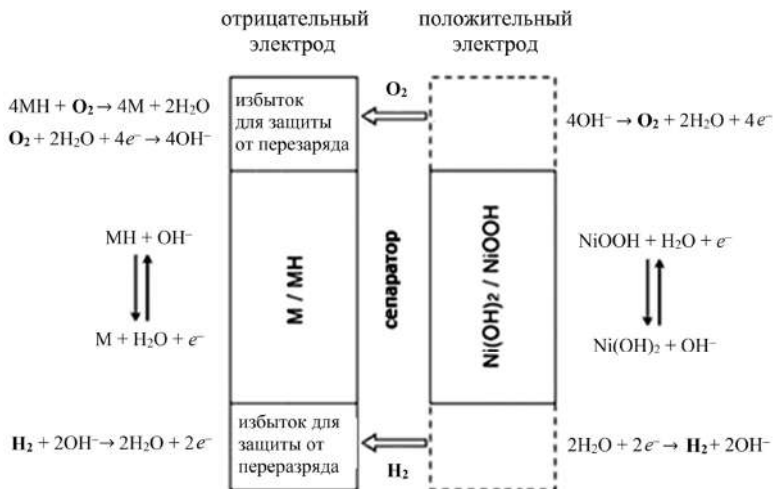
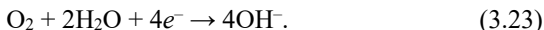
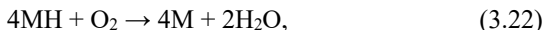


Рис. 3.6. Схема защиты никель-металлогидридного аккумулятора от перезаряда и глубокого разряда

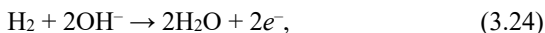
Кислород, формирующийся при перезаряде в процессе (3.20), диффундирует через сепаратор к отрицательному электроду, где расходуется в реакциях рекомбинации:



Первый механизм представляет собой непосредственное взаимодействие газообразного O_2 с избытком MH , что приводит к образованию воды, которая потребляется в ходе обычной реакции заряда. Вторая реакция является обратной процессу (3.20), в котором первоначально создается O_2 на положительном электроде. В результате этих двух реакций газообразный O_2 фактически поглощается отрицательным электродом, тем самым предотвращается повышение внутреннего давления во время заряда аккумулятора.

Кроме того, избыток сплава M на отрицательном электроде способен поглотить часть газообразного водорода, образовавшегося в

реакции переразряда (3.21), который окисляется по уравнению:



в итоге выделения водорода не происходит.

Устойчивость Ni-MH элементов к переразряду очень важна для батарей, состоящих из множества никель-металлогидридных элементов. Если хотя бы в одном из них полностью истощается активный материал МН-электрода, он не может поглотить газообразные кислород и водород, сформированные по (3.20) и (3.21), поэтому начинает расти внутреннее давление. Такой экстремальный переразряд Ni-MH аккумулятора приводит к интенсивному газовыделению на электродах. Емкость отрицательного электрода уменьшается, так как кислород частично занимает место хранения водорода. Избыток водорода высвобождается через предохранительное отверстие, при этом количество водорода внутри элемента снижается. В результате этих процессов аккумулятор выходит из строя. Для защиты от вредного воздействия переразряда необходимо вовремя прекращать разряд и подзаряжать аккумулятор.

Электродные пластины никель-металлогидридного аккумулятора, как правило, спирально наматывают в конфигурации "рулон" и упаковывают в стальной стакан, используя в качестве сепаратора нейлоновую ткань, пропитанную водным раствором гидроксида калия (рис. 3.7). Крышка имеет предохранительный клапан, срабатывающий при давлении 2-4 МПа в случае сбоя при эксплуатации аккумулятора.



Рис. 3.7. Рулонная конструкция никель-металлогидридного аккумулятора

Все сплавы для хранения водорода, используемые в никель-металлогидридных аккумуляторах, должны соответствовать следующим требованиям: высокая емкость по водороду; каталитическая активность в отношении электрохимического превращения водорода; стойкость к коррозии при контакте с электролитом; высокая скорость диффузии водорода; обратимость электродной реакции; высокие электропроводность и теплопроводность; низкая стоимость.

Бинарные сплавы A_xB_y , которые удовлетворяют этим требованиям, получают сплавлением металла А, гидриды которого образуются экзотермически, с металлом В, гидриды которого образуются эндотермически. Состав сплава подбирают так, чтобы в итоге сформировался материал с энергией связи М–Н, позволяющей водороду поглощаться и десорбироваться при комнатной температуре и атмосферном давлении. Как правило, элемент А является базовым и отвечает за объем хранящегося в сплаве водорода, а элемент В, отвечающий за обратимость адсорбции/десорбции водорода, регулирует количество образующегося или поглощенного тепла и давление процесса разложения гидрида. В настоящее время используются интерметаллиды $LaNi_5$, $ZrMn_2$, $TiFe$, $TiCo$, Mg_2Ni , а также твердые растворы на основе ванадия.

Основными причинами снижения работоспособности никель-металлогидридных аккумуляторов является относительно быстрый саморазряд. Он вызван коррозией отрицательного электрода и взаимодействием растворенного в электролите водорода с положительным оксидно-никелевым электродом.

У никель-металлогидридных аккумуляторов отсутствует "эффект памяти", свойственный никель-кадмиевым аккумуляторам из-за образования интерметаллида на отрицательном кадмиевом электроде. Однако сохраняется эффект снижения разрядного напряжения и емкости, связанные с перезарядом оксидно-никелевого электрода и формированием более электроотрицательной γ -фазы $NiOOH$. Уменьшение U_p , наблюдаемое при частых и долгих перезарядах, может быть устранено периодическим осуществлением глубокого разряда.

Никель-металлогидридные аккумуляторы применяются в цифровых фото- и видеокамерах, ноутбуках и сотовых телефонах, в электрических транспортных средствах, промышленных устройствах резервного электропитания.

3.3. Литий-ионные аккумуляторы

Как и в первичных литиевых источниках одноразового действия, в качестве отрицательного электрода литиевых аккумуляторов изначально предполагалось использовать металлический литий, а в качестве положительного – какой-либо оксид или халькогенид металла переменной валентности, способный к обратимому внедрению лития. Однако оказалось, что защитная поверхностная пленка, благодаря которой Li может устойчиво существовать в окружающей среде, в данном случае играет негативную роль. Она полностью обволакивает, инкапсулирует отдельные микрочастицы металлического лития, образующиеся при заряде аккумулятора по реакции $\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}$, препятствуя их равномерному росту. В результате катодный осадок оказывается состоящим из отдельных частиц (рис. 3.8), электрически изолированных друг от друга и зачастую не способных к повторному анодному растворению. Инкапсулирование фактически выводит часть лития из дальнейшей работы.

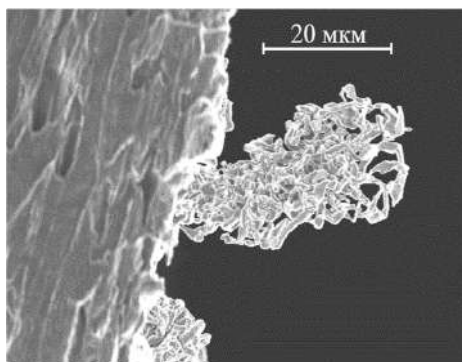


Рис. 3.8. Микрофотография растущего катодного осадка лития, полученная методом сканирующей электронной микроскопии

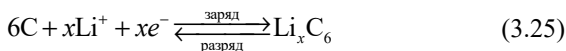
Кроме того, рост металлической фазы является дендритообразным, поэтому может привести к короткому внутреннему замыканию, перегреву и даже взрыву. Все это делает аккумуляторы с металлическим литиевым анодом термически, механически и электрически

весьма неустойчивыми. В настоящее время такие устройства производят в весьма ограниченном объеме.

Решение проблемы циклирования литиевого аккумулятора было найдено в использовании соединений внедрения для изготовления не только положительного, но и отрицательного электрода. Его предложено изготавливать не из металлического лития, а из материала со слоистой структурой, в который ионы лития внедряются при заряде и извлекаются обратно при разряде аккумулятора. На положительном электроде происходят процессы с образованием интеркалятов, аналогично марганцево-литиевому гальваническому элементу (2.32), так что ионы лития совершают челночные перемещения между анодом и катодом. Идея была названа "кресло-качалка", а устройство – *литий-ионным аккумулятором*.

Когда литий-ионный аккумулятор разряжается, материал положительного электрода восстанавливается, а материал отрицательного электрода окисляется (рис. 3.9). При заряде устройства на его электродах идут обратные процессы.

Наиболее распространенным материалом отрицательного электрода является графит. В ходе полуреакции



ионы лития встраиваются в графитовый электрод при заряде, образуя интеркаляционные соединения состава Li_xC_6 . В предельном случае LiC_6 каждый внедренный атом лития занимает определенное место напротив центра карбенового кольца в межслойном пространстве кристаллической решетки. При разряде ионы Li^+ извлекаются из графитового анода.

Материалы обоих электродов должны удовлетворять ряду требований: способность внедрять большое количество лития; возможность обратимо встраивать литий с минимальными изменениями в исходной структуре материала; устойчивость к взаимодействию с электролитом; приемлемая стоимость. Особенностью материалов положительного электрода является то, что для достижения высокого напряжения элемента и высокой удельной энергии реакция интеркаляции/деинтеркаляции лития должна происходить при достаточно высоком потенциале относительно литий-содержащего отрицатель-

ного электрода. Кроме того, материалы должны обладать высокой электронной проводимостью и одновременно обеспечивать перенос ионов лития с большой скоростью. Указанным требованиям удовлетворяют слоистые оксиды, например, литий-кобальт-оксид LiCoO_2 , шпинели, такие как оксид лития-марганца LiMn_2O_4 или полианионные соединения, например, литий-железо-фосфат LiFePO_4 .

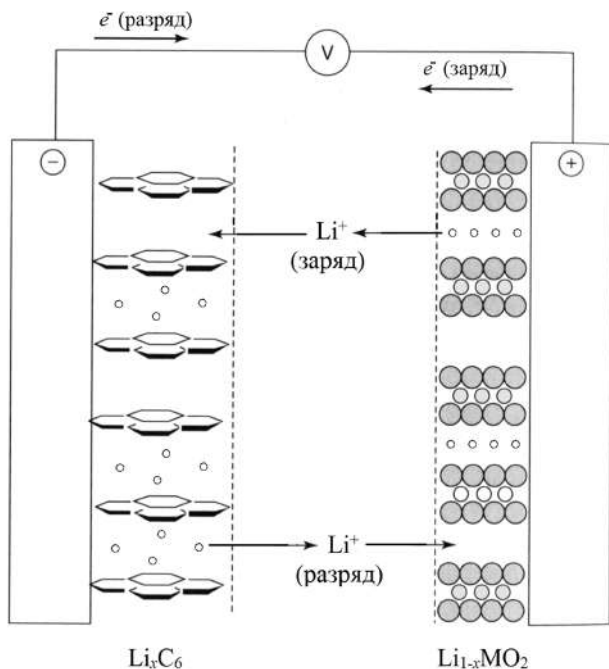


Рис. 3.9. Устройство и схема процессов в литий-ионном аккумуляторе

Наиболее распространенным, но токсичным материалом положительного электрода для литий-ионных аккумуляторов является слоистый структурированный литий-кобальт-оксид, или кобальтат лития LiCoO_2 . Структура LiCoO_2 состоит из слоев лития, которые лежат между октаэдрами, образованными кобальтом и кислородом (рис.

3.10). Полуреакция на таком оксидном электроде описывается уравнением:

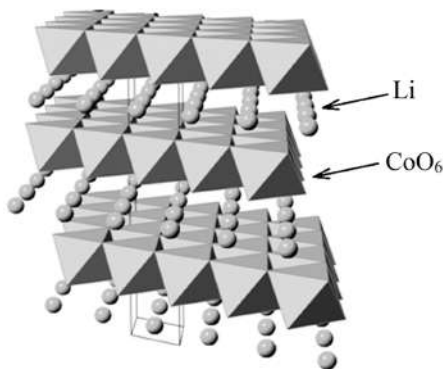
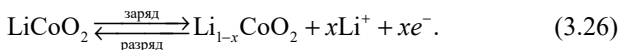
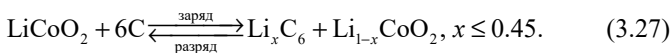


Рис. 3.10. Слоистая структура LiCoO_2

В интеркаляте состава $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ значение $x = 0$ отвечает полному разряду. В ходе деинтеркаляции, которая сопровождает заряд, содержание лития постепенно уменьшается, а параметр x растет. Однако на практике не допускается снижение мольной доли лития менее 0.55, при этом x не превышает 0.45. В противном случае материал положительного электрода подвергается необратимой трансформации, и устройство будет работать однократно как первичный элемент.

Общая реакция в элементе, полученная суммированием (3.25) и (3.26), описывается уравнением:



Электрохимическая система элемента может быть записана следующим образом:



Неводный электролит обычно представляет собой смесь органических карбонатов, таких как этиленкарбонат или диэтилкарбонат, которая содержит комплексную соль лития: гексафторфосфат лития LiPF_6 , гексафторарсенат лития LiAsF_6 , перхлорат лития LiClO_4 , тетрафторборат лития LiBF_4 или трифлат лития LiCF_3SO_3 . В *литий-полимерном аккумуляторе* в качестве электролита используются полимеры, способные переходить в полупроводниковое состояние в результате внедрения в них различных ионов. Электропроводность полимера при этом увеличивается в десятки раз. Благодаря отсутствию жидкого электролита аккумуляторы более компактны и могут быть выполнены в любой конфигурации, что весьма актуально при создании современных миниатюрных средств связи и микрокомпьютеров. Кроме того, увеличивается безопасность работы аккумулятора при замене жидкого, зачастую огнеопасного органического электролита на полимерный.

Аналогом кобальтата лития является никелат LiNiO_2 – еще один представитель смешанных слоистых оксидов лития. Его труднее получить из-за склонности к образованию нестехиометрических фаз, обогащенных никелем, которые влияют на возможность циклирования. Кроме того, LiNiO_2 обладает низкой термической стабильностью из-за того, что никель находится в высшей степени окисления и при нагревании может переходить в состояние Ni(II) . Оба эффекта нарушают слоистую структуру оксидного материала, поэтому чистый LiNiO_2 не получил широкого распространения при производстве аккумуляторов.

Улучшить свойства никелат-содержащего положительного электрода позволяет способность LiCoO_2 и LiNiO_2 формировать непрерывный ряд твердых растворов. При этом образуется целое семейство ромбоэдрических слоистых структурированных соединений состава $\text{LiNi}_{(1-y)}\text{Co}_y\text{O}_2$, где Ni и Co находятся в степени окисления +3. Замена никеля кобальтом повышает термическую устойчивость электродного материала и подавляет образование литий-дефицитной фазы $\text{Li}_{1-y}\text{Ni}_{1+y}\text{O}_2$ с частичным внедрением ионов никеля в литиевый слой, затрудняющим диффузию щелочного металла.

Интерес к шпинели LiMnO_2 обусловлен широким распространением оксида марганца в производстве химических источников тока, низкой стоимостью, экологичностью по сравнению с Co и Ni. Известно,

что LiMnO_2 существует в нескольких фазах. Значительное внимание уделяется трехмерной шпинели LiMn_2O_4 , упоминавшейся ранее при рассмотрении литиевых гальванических элементов (рис. 2.10).

В литий-фосфате железа LiFePO_4 центральный атом железа вместе с окружающими его шестью атомами кислорода образуют октаэдр FeO_6 . Атом фосфора с четырьмя атомами кислорода формирует тетраэдр PO_4 с фосфором в центре. Зигзагоподобный трехмерный каркас образован октаэдрами FeO_6 , имеющими общие О-углы с тетраэдрами фосфата PO_4 . Ионы лития способны внедряться в октаэдрические каналы такой зигзагообразной структуры (рис. 3.11).

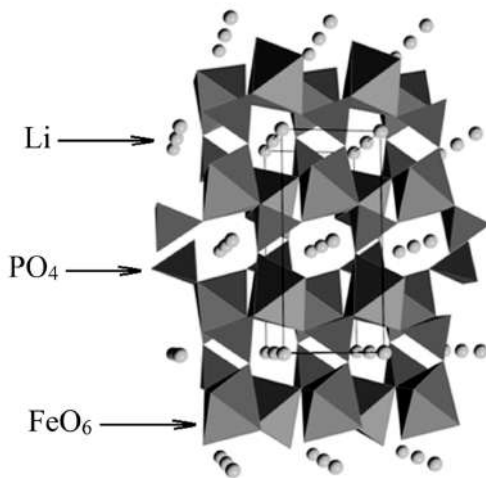
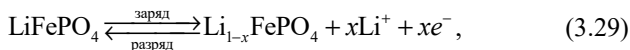
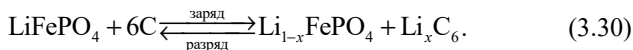


Рис. 3.11. Структура литий-фосфата железа LiFePO_4

В отличие от слоистых материалов LiCoO_2 и LiNiO_2 ионы лития в LiFePO_4 двигаются не в двумерных плоскостях, а в одномерных свободных каналах кристаллической решетки. Во время заряда / разряда ионы лития извлекаются из LiFePO_4 (либо встраиваются в него), в то время как центральные ионы железа окисляются / восстанавливаются. Процесс извлечения / интеркаляции является обратимым и описывается уравнением:



которое вместе с (3.25) дает уравнение общей реакции в элементе:



Несмотря на более низкое разрядное напряжение в сравнении с оксидными материалами (рис. 3.12), литий-фосфат железа получил определенное распространение как материал положительного электрода литий-ионного аккумулятора. Достоинствами LiFePO_4 являются низкая стоимость, нетоксичность, доступность железа, отличная термическая стабильность, безопасность, высокие производительность и удельная мощность. Основное препятствие для широкой коммерциализации – низкая электропроводность данного материала. Проблема, однако, преодолевается путем его легирования специальными добавками, а также уменьшением размера частиц LiFePO_4 и их покрытием проводящими материалами, например, углеродом.

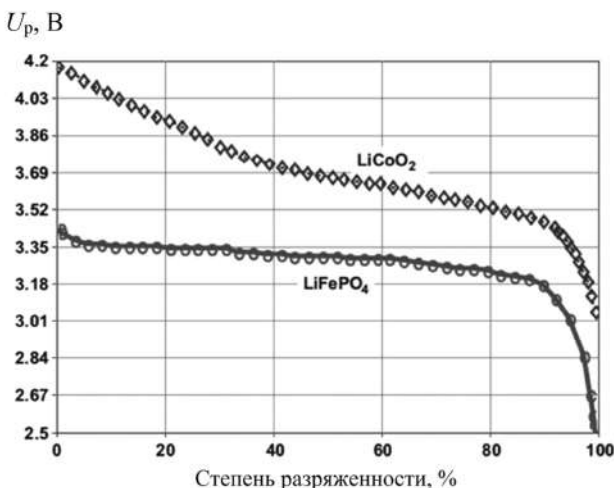


Рис. 3.12. Типичные кривые разряда литий-ионных аккумуляторов с различными активными материалами положительного электрода

Литий-ионные аккумуляторы имеют много преимуществ, в том числе стабильное напряжение в диапазоне 2.5-4.2 В, высокие удельные энергию и мощность (100-200 Вт·ч/кг и 700-1300 Вт/кг соответственно), низкий уровень саморазряда, отсутствие эффекта памяти и возможность эксплуатации в широком диапазоне температур. Устройство распространенной призматической конструкции литий-ионного аккумулятора с рулонной скруткой электродов показано на рис. 3.13.

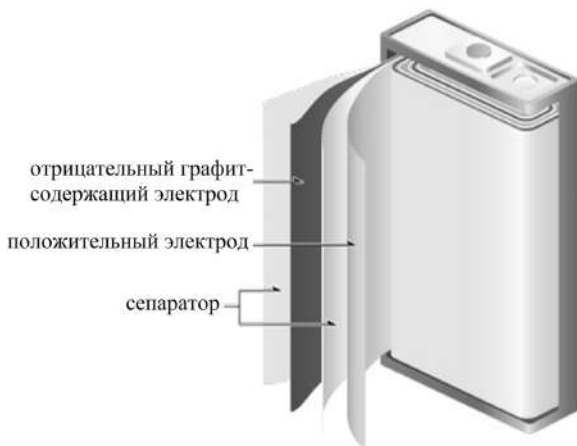


Рис. 3.13. Рулонная конструкция литий-ионного аккумулятора

В то же время литий-ионный аккумулятор имеет два основных недостатка. Первый заключается в том, что для безопасного использования аккумулятора его напряжение никогда не должно быть выше 4.2 В или ниже 2.0 В.

При перезаряде отрицательного электрода достигается предельное содержание лития в межслойном пространстве материала, поэтому ионы Li^+ восстанавливаются с образованием металлического Li. Катодный рост фазы лития является дендритообразным, что может привести к короткому замыканию в аккумуляторе. На положительном электроде при перезаряде будет выделяться газообразный O_2 . Актив-

ное химическое взаимодействие кислорода, металлического лития и электролита приведет к повышению омического сопротивления элемента, температуры и внутреннего давления, а потому может стать причиной его взрыва.

При глубоком разряде аккумулятора на положительных электродах могут быть сформированы неактивные фазы оксидного материала, уменьшится эффективность работы и емкость устройства. Для исключения эффектов перезаряда и переразряда к аккумулятору подключают электронный контроллер, отключающий разряд/заряд при низких/высоких напряжениях, а также обеспечивающий безопасный режим достаточно быстрого заряда. Для предотвращения перегрева дополнительно подключают термодатчик, а сброс избыточного давления осуществляется специальным клапаном. Литий-ионные аккумуляторы обычно продаются в виде конструкционных узлов, включающих собственно элемент и защитную электронно-механическую схему.

Второй недостаток литий-ионного аккумулятора – небольшой срок годности, вызванный явлениями деградации, т.е. ухудшения свойств со временем при хранении и использовании устройства. К быстрой деградации анода ведут отслаивание и растрескивание частиц графита вследствие контакта с растворителем. В некоторых случаях через пассивную пленку, формирующуюся на отрицательном электроде, диффундируют различные агрессивные компоненты электролита, поэтому становятся возможными коррозия литий-графитового интеркалята, разложение электролита и утолщение пассивной пленки. Постепенно пленка проникает в поры электрода, что приводит к уменьшению доступной активной поверхности электрода и увеличению его электрического сопротивления. Большинство механизмов деградации марганец-содержащего положительного электрода сводится к самопроизвольному вытравливанию Mn в ходе диспропорционирования $2\text{Mn}^{3+} = \text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{2+}$ или растворению шпинели в электролите. Электролиты, использующие LiPF_6 , могут взаимодействовать со следами воды с образованием HF, которая разрушает защитную пленку и способствует саморастворению отрицательного электрода.

В настоящее время наряду с традиционным использованием в портативной электронике литий-ионные аккумуляторы завоевывают новую нишу применения – автомобильный транспорт.

3.4. Аккумуляторы для крупномасштабного хранения энергии

Все большую часть структуры энергетики занимают возобновляемые источники энергии. Тем не менее, на них сильно влияют природные факторы – климат, сезон, время и место эксплуатации, поэтому такие источники неустойчивы. Очевидно, что разработка эффективных электрохимических технологий крупномасштабного аккумулирования энергии может послужить решению проблемы создания экологически чистой и непрерывно работающей системы энергопитания на базе возобновляемой энергетики. Кроме того, такие технологии могут использоваться в часы пиковой нагрузки на тепловых и атомных электростанциях, что снижает требования к мощности генерации. Другая важная роль крупномасштабных систем хранения энергии – обеспечение резервного питания для больниц, трансформаторных станций и других жизненно важных объектов. Наконец, аккумуляторы с большой емкостью представляют собой один из перспективных видов зарядной станции для электромобилей. Такие химические источники тока могут быть заряжены от электрической сети вне часов пик, например, ночью, а затем энергия может быть быстро отдана устройством для использования на транспортном средстве. Рассматриваемые в данном параграфе устройства превосходят традиционно используемые в этой области свинцово-кислотные аккумуляторные батареи по мощности, безопасности, стабильности и долговечности и, следовательно, имеют большое будущее в области хранения энергии.

Основными требованиями, предъявляемыми к аккумуляторам для систем крупномасштабного хранения энергии, являются высокие мощность и плотность энергии в сочетании с низкой стоимостью. Для достижения оптимальной производительности и коммерческого успеха должны быть выбраны такие электродные материалы, которые обладают высокой реакционной способностью, а также широко распространены в природе. Натрий, будучи одним из самых легких, наиболее электроотрицательных и доступных металлов, должен быть идеальным анодным материалом для таких систем. Однако из-за своей высокой реакционной способности этот щелочной металл не может быть использован в сочетании с жидкими водными электролитами. В свою очередь аккумуляторы с твердыми электролитами

должны работать при высоких температурах для обеспечения достаточно высокой электрической проводимости.

Наиболее распространенным вариантом высокотемпературных вторичных элементов с натриевым анодом является *натрий-серный аккумулятор*. Активным материалом отрицательного электрода является жидкий натрий, положительного – жидкая сера, а в качестве твердого электролита используется сепаратор из глинозема $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Схема устройства показана на рис. 3.14. Поскольку сера является диэлектриком, отделение, содержащее расплавленную серу, снабжено войлочным углеродным токосъемником.

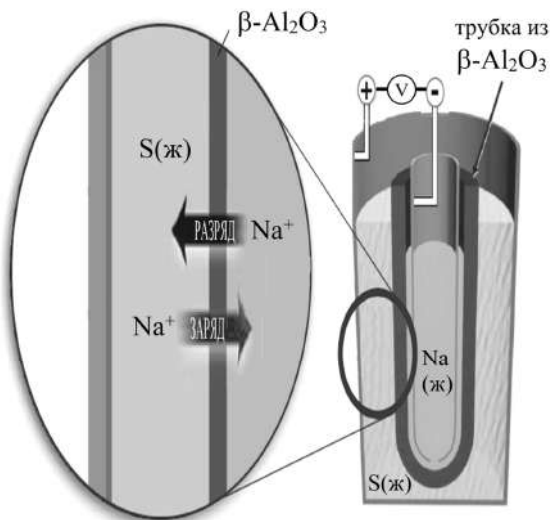
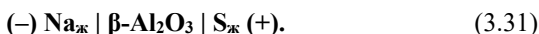


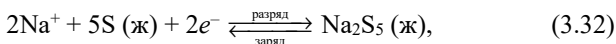
Рис. 3.14. Схема натрий-серного элемента

Электрохимическая система элемента может быть записана в следующем виде:

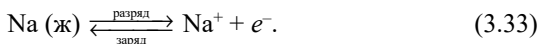


Аккумулятор работает в диапазоне температур 300–400 °С, при которых реагенты и продукты электрохимических процессов находятся в расплавленном состоянии, а ионная проводимость β -фазы оксида алюминия достаточно высока. В процессе разряда атомы натрия ионизируются на поверхности трубки из β - Al_2O_3 и мигрируют через стенку трубки к катоду (рис. 3.14), где участвуют в образовании полисульфидов натрия. Электродные реакции, которые протекают на поверхности сепаратора в элементе, могут быть записаны следующим образом:

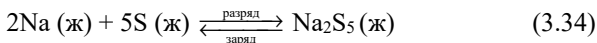
положительный электрод:



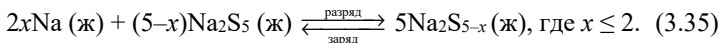
отрицательный электрод:



Первоначальная токообразующая реакция



характеризуется напряжением 2.08 В при 350°С. В ходе разряда доступная элементарная сера полностью расходуется, и начинают протекать реакции превращения пентасульфида натрия в иные полисульфиды, которые являются взаимно растворимыми:



Напряжение элемента при этом постепенно падает от 2.08 до 1.78 В по мере того, как состав католита меняется от Na_2S_5 до Na_2S_3 . После формирования Na_2S_3 разряд аккумулятора следует прекратить, так как если будут сформированы Na_2S_2 и Na_2S , они могут кристаллизоваться, что нарушит нормальную работу устройства.

Натрий-хлоридные аккумуляторы также работают при относительно высоких температурах. В них используются отрицательный электрод из жидкого натрия и керамический электролит. В этом отношении они подобны натрий-серному элементу. Однако натрий-

хлоридные элементы включают электролит из расплавленного тетраалюмината натрия NaAlCl_4 , который размещается в секции положительного электрода вместе с его активными материалами – нерастворимым хлоридом переходного металла (FeCl_2 или NiCl_2) или смесью таких хлоридов. Конструкция элемента схематически показана на рис. 3.15.

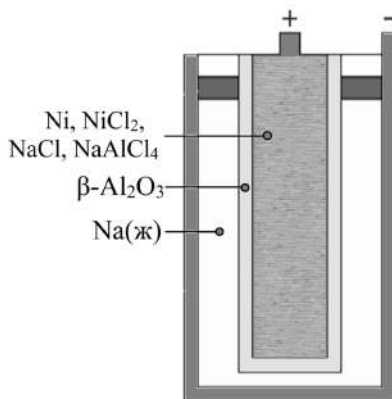
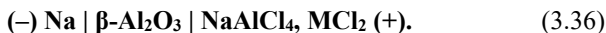


Рис. 3.15. Устройство натрий-хлоридного аккумулятора

Преимущество таких элементов в том, что они имеют более высокое напряжение, широкий диапазон рабочих температур, включают менее агрессивные материалы и более безопасные продукты реакции. Электрохимическая система элемента может быть записана в следующем виде:



Хлорид железа FeCl_2 , который дает напряжение разомкнутой цепи 2.35 В, характеризуется низкой стоимостью, тогда как хлорид никеля NiCl_2 дает более высокое напряжение разомкнутой цепи 2.58 В. Реакции в элементе показаны на рис. 3.16, из которого видно, что токообразующая реакция представляет собой реакцию замещения между металлом и хлоридом, а в процессах переразряда и перезаряда участвует электролит NaAlCl_4 .

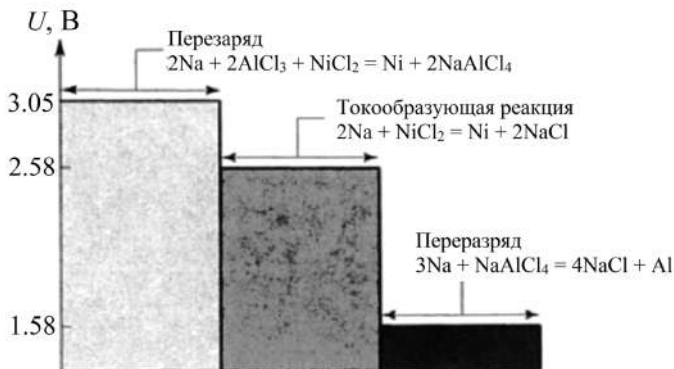
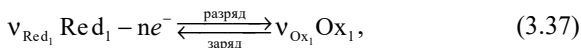


Рис. 3.16. Реакции в натрий-хлоридном элементе

Проточный аккумулятор – это электрохимическое устройство, которое преобразует химическую энергию электрохимически активных веществ непосредственно в электрическую энергию, подобно обычному аккумулятору. Однако электрохимически активные вещества в проточном аккумуляторе хранятся, в основном, вне устройства и вводятся в него с электролитом только во время работы. Система, в которой все электрохимически активные вещества растворены в жидком электролите, называется *проточным редокс-аккумулятором*.

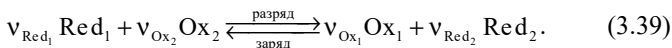
Электролит отрицательного электрода содержит окислитель Ox_1 и восстановитель Red_1 , участвующие в электродной реакции:



а электролит положительного электрода – вещества Ox_2 и Red_2 :



Токообразующая реакция в общем виде описывается уравнением:



Схематическое изображение такой системы показано на рис. 3.17.

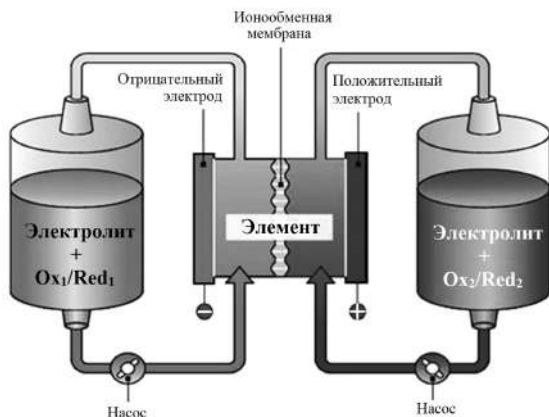
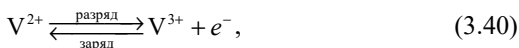
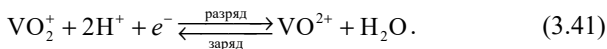


Рис. 3.17. Схема проточного редокс-аккумулятора

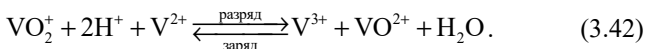
Типичным представителем таких устройств является *ванадиевый редокс-аккумулятор*. Активными участниками электродных реакций являются ионы ванадия в разной степени окисления, находящиеся в водном растворе серной кислоты. Окислительно-восстановительная пара V^{3+}/V^{2+} используется на отрицательном электроде:



а редокс-пара VO_2^{+}/VO^{2+} – на положительном электроде:



Токообразующей реакцией в элементе является суммарный окислительно-восстановительный процесс:



Уравнение (1.29) для ванадиевого редокс-аккумулятора принимает вид:

$$U(0) = U^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{VO}_2^+} \cdot a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{V}^{2+}}}{a_{\text{V}^{3+}} \cdot a_{\text{VO}^{2+}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (3.43)$$

при этом стандартное равновесное напряжение ванадиевого редокс-элемента:

$$U^0 = E_{\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}}^0 - E_{\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}}^0 = 0.991 \text{ В} - (-0.255 \text{ В}) = 1.246 \text{ В}. \quad (3.44)$$

Электролиты реального аккумулятора содержат серную кислоту с концентрацией 2-3 моль/дм³ и сульфаты ванадия в разной степени окисления металла с концентрацией соли 1-2 моль/дм³. Состоянию полного заряда ванадиевого элемента отвечает напряжение 1.6 В, скорость снижения которого зависит от силы разрядного тока (рис. 3.18).

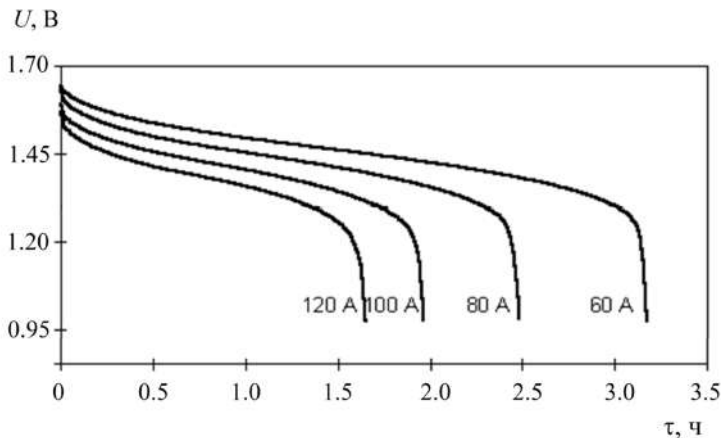


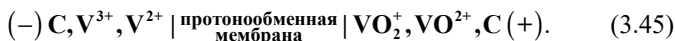
Рис. 3.18. Разрядные кривые ванадиевого элемента

Во время разряда ванадий V(V) присоединяет один электрон и переходит в V(IV), в то время как V(II) отдает один электрон и пре-

вращается в V(III). Электролитом-сепаратором служит твердополимерная ионообменная мембрана, в которой H^+ перемещается от отрицательного к положительному электроду. Во время заряда электрохимические процессы являются обратными разрядным процессам. Электроактивные растворы положительного и отрицательного электродов закачиваются в аккумулятор во время разряда и перемещаются обратно в резервуар при заряде устройства.

Электродные Oх,Red-процессы (3.40) и (3.41) в ванадиевом редокс-аккумуляторе протекают на поверхности нерасходуемого материала, который должен обладать определенными характеристиками: высокая электропроводность, химическая и электрохимическая устойчивость, механически стабильная трехмерная структура с большой удельной площадью активной поверхности. Углеродный войлок, полученный из углеродных волокон, является наиболее подходящим недорогим материалом для изготовления обоих электродов из-за его развитой трехмерной сетчатой структуры, высокой электрической проводимости и некоторой каталитической активности.

Таким образом, электрохимическую систему ванадиевого редокс-аккумулятора можно представить схемой:



Ионообменная мембрана играет роль сепаратора катодного и анодного электролитов, который позволяет избежать прямого контакта между ними, а также является протонпроводящей средой. Она должна обладать следующими характеристиками: низкий коэффициент пропускания ионов ванадия, чтобы уменьшить перекрестное загрязнение (*кроссовер*) электролитов; высокая ионная селективность и электропроводность; достаточная механическая прочность, химическая стойкость и устойчивость к электрохимическому окислению, чтобы обеспечить длительный срок службы аккумулятора; низкая скорость переноса воды в периоды заряда и разряда аккумулятора для поддержания баланса воды между катодным и анодным электролитами.

Таким требованиям в наибольшей степени удовлетворяет перфторированная протонообменная мембрана Nafion®, структура которой показана на рис. 3.19. Она состоит из фторсодержащего полимерного каркаса и боковых цепочек, содержащих функциональные сульфоно-

вые группы. Каркас обеспечивает механическую и химическую стабильность мембраны, в то время как боковые цепи служат для переноса протонов. Вместе они образуют ионные кластеры, обеспечивающие относительно высокую протонную проводимость.

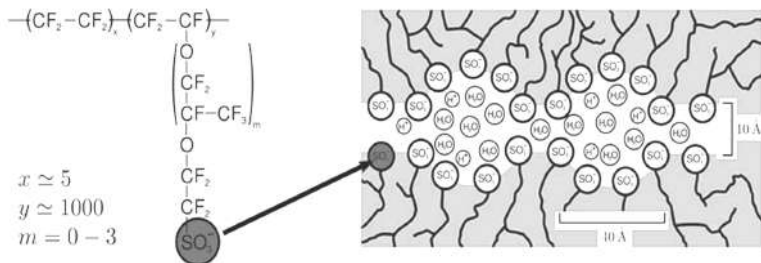


Рис. 3.19. Химическая формула и структура мембраны Nafion®

К сожалению, достаточно высокая стоимость (до \$500-1000 за м²) мембраны Nafion® препятствует ее коммерциализации. Еще одна проблема – низкая селективность по катионам. Во время зарядного и разрядного процессов легко происходит перекрестное загрязнение катодного и анодного электролитов электроактивными ионами различной валентности, в результате происходит саморазряд и снижается эффективность работы аккумулятора.

Ионы двухвалентного ванадия могут легко окисляться кислородом воздуха. Поэтому для хранения растворов электролитов, как правило, используются герметичные емкости с инертным газом. В свою очередь, ионы пятивалентного ванадия в растворе электролита могут осаждаться при повышенных температурах. Осадок соответствующей соли может нарушить циркуляцию электролитов и снизить эффективную площадь поверхности угольного электрода, в результате чего производительность аккумулятора падает. Устойчивость ионов пятивалентного ванадия может быть увеличена путем добавления подходящего стабилизатора.

ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

4.1. Твердополимерный водородно-кислородный элемент

Принципиальное устройство твердополимерного топливного элемента (ТПТЭ) с газообразными восстановителем (топливом) – H_2 и окислителем – O_2 показано на рис. 4.1. Элемент состоит из двух пористых нерасходуемых электродов-катализаторов, покрытых слоем катализатора и разделенных протонообменной мембраной из полимерного электролита.

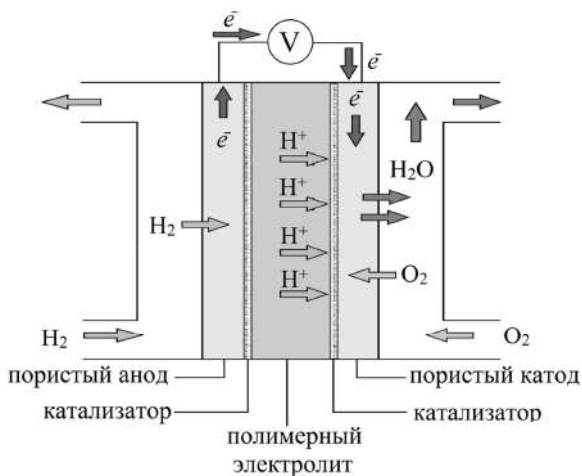


Рис. 4.1. Схема водородно-кислородного твердополимерного топливного элемента

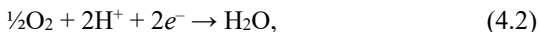
Водород на аноде отдает электроны и переходит в электролит в виде иона H^+ , мигрирующего через мембрану к катоду. На положительном электроде кислород принимает электроны и, взаимодействуя с H^+ , восстанавливается с образованием воды. Электроны движутся от анода к катоду через внешнюю цепь, производя электрический ток.

Уравнения реакций в элементе могут быть записаны следующим образом:

анодная полуреакция:



катодная полуреакция:



токообразующая реакция:



Теоретическое напряжение элемента описывается уравнением (1.29):

$$U_{\text{O}_2/\text{H}_2}(0) = U_{\text{O}_2/\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{f_{\text{H}_2} \cdot f_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (4.4)$$

в котором f_i – летучесть i -го газа, а $a_{\text{H}_2\text{O}}$ – термодинамическая активность воды. В стандартных условиях напряжение составляет

$$U_{\text{O}_2/\text{H}_2}^0 = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 1.23 \text{ В}. \quad (4.5)$$

Электроды ТПТЭ являются газодиффузионными. В качестве электролита-сепаратора наиболее часто используется тонкая, 20-200 мкм, гибкая и прозрачная полимерная мембрана типа Nafion®. На обе ее стороны нанесен тонкий каталитический слой, состоящий из углеродного материала и дисперсной платины. "Сэндвич"-структура газодиффузионный анод / катализатор / мембрана / катализатор / газодиффузионный катод называется мембранно-электродным узлом (рис. 4.2) и обычно имеет толщину менее 1 мм.

Полимерная мембрана должна быть постоянно увлажнена жидкой водой для поддержания приемлемой электропроводности. Поэтому рабочая температура ТПТЭ не превышает 90 °С. Из-за сравнительно низкой рабочей температуры материалы на основе платины являются единственными пригодными катализаторами в топливных элементах

такого типа, причем несмотря на такие недостатки, как высокая стоимость, чувствительность к примесям и загрязняющим веществам, прежде всего CO , H_2S и различным органическим соединениям.

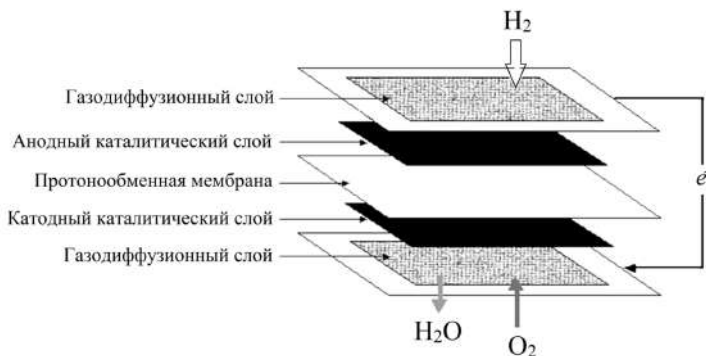


Рис. 4.2. Устройство мембранно-электродного узла

Платина проявляет очень высокую каталитическую активность в отношении реакции восстановления кислорода. Легирование Pt такими переходными металлами, как Fe, Co, Ni, Cr, Co, способствует дополнительному повышению активности платины в связи с подавлением процесса образования ее оксидов, изменением электронной структуры, а также уменьшением межатомного расстояния Pt-Pt, что благоприятствует адсорбции O_2 на поверхности катода.

Скорость реакции окисления водорода на платине заметно выше, чем восстановления кислорода. Для того, чтобы проиллюстрировать разницу, можно отметить, что значения плотности тока обмена для реакции окисления водорода в ТПТЭ на несколько порядков выше, чем для реакции восстановления кислорода. Как следствие, вклад анодной реакции в активационную поляризацию элемента намного меньше, чем аналогичный вклад реакции восстановления кислорода.

Электроды ТПТЭ обычно содержат катализатор в виде мелких высокодисперсных металлических частиц, обычно около 2-6 нм, нанесенных на нерасходуемый несущий материал из частиц углерода со средним диаметром ~15-50 нм. Углеродный носитель должен

иметь высокую электронную проводимость. Кроме того, его пористая структура должна позволять реагентам и продуктам иметь доступ к активным центрам катализатора. Другие важные особенности углеродного носителя – устойчивость к коррозии и гидрофильный характер. Используются различные типы углеродных носителей: сажа, активированный уголь, графит.

Протонная проводимость твердополимерной мембраны Nafion® описывается на основе двух механизмов: гроттгусовского (эстафетного) и диффузионно-миграционного. Гроттгусовский механизм предполагает скачкообразный эстафетный переход протона от одной функциональной $\text{SO}_3\text{-H}_3\text{O}^+$ -группы к другой (рис. 3.19). Протон, образующийся на аноде, взаимодействует с водой с образованием иона гидроксония. После этого другой протон отрывается от иона гидроксония и переходит к соседней молекуле воды, перемещаясь таким образом вдоль электрического поля внутри мембраны от анода к катоду. Диффузионно-миграционный механизм обуславливает перенос ионов гидроксония в водной среде под действием градиентов концентрации и электрического поля внутри мембраны. Этот механизм предполагает наличие заполненных водным раствором пор в полимерном материале мембраны, в которых возможен перенос гидратированных протонов. Преобладание одного механизма над другим зависит от степени гидратации твердого полимера.

Предлагаются различные методы поддержания мембраны в гидратированном состоянии, например, модификация Nafion® путем включения неорганических оксидов. Внедрение гигроскопических неорганических частиц, таких как SiO_2 , TiO_2 и ZrO_2 , в матрицу полимерной мембраны способствует удержанию воды и уменьшает газопроницаемость твердого электролита. Улучшение гидратационных характеристик обусловлено гидрофильной природой неорганических добавок. Дополнительным преимуществом композитных мембран типа Nafion®/ MO_2 (где $\text{M} = \text{Si}, \text{Ti}, \text{Zr}$) является их повышенная термостойкость в сравнении с немодифицированным Nafion®. Тем не менее, производство модифицированных мембран является достаточно дорогостоящим, к тому же они обладают относительно низкой протонной проводимостью по сравнению с немодифицированным полимером.

Альтернативным подходом к улучшению гидратации мембраны и росту протонной проводимости является разработка самоувлажняющихся мембран. Их синтез проводят, диспергируя гетерополикислоты Pt/SiO₂ или ZrP в Nafion® или сульфированные поли(эфир-эфир) кетоновые смолы. Кроме того, получают композитные мембраны Nafion®-полибензимидазол, которые характеризуются низкой газопроницаемостью, хорошей проводимостью и отличной термохимической стабильностью. Nafion® действует как сшивающий агент в полимерном композиционном материале и улучшает его механическую устойчивость.

Таким образом, электрохимическая система ТПТЭ может быть записана в следующем виде:



Типичная поляризационная кривая ТПТЭ показана на рис. 4.3.

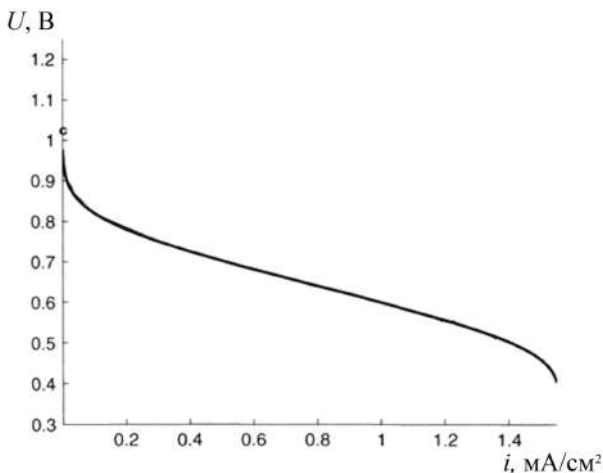


Рис. 4.3. Поляризационная кривая твердополимерного топливного элемента при температуре 70 °С и единичной летучести водорода и кислорода

Вследствие протекания побочных процессов на электродах с участием H_2 , O_2 и примесей напряжение разомкнутой цепи элемента ниже, чем его термодинамическая величина, рассчитываемая по (4.4). При замыкании электрической цепи на внешнюю нагрузку наблюдается дополнительное уменьшение напряжения элемента с ростом тока. Отклонение напряжения элемента от равновесного значения обусловлено необратимостью протекающих в устройстве реакций.

За быстрый начальный спад напряжения отвечает активационная поляризация катодной и анодной реакций. Как обсуждалось выше, электрохимическое перенапряжение восстановления кислорода намного выше, чем окисления водорода. При увеличении плотности тока в середине поляризационной кривой наблюдается линейный участок спада напряжения, который обусловлен омическим сопротивлением мембраны и электронных проводников. При более высоких значениях плотности тока резкое падение напряжения вызвано быстрым снижением приэлектродной концентрации газообразных реагентов из-за транспортных ограничений их доставки к поверхности катализатора.

Первые образцы ТПТЭ с платиновым катализатором и водородом, синтезируемым смешением воды и гидрида лития, использовались для электропитания пилотируемых космических аппаратов. Движущей силой внедрения твердополимерных топливных элементов на транспорте является потребность в экологически чистых и эффективных автомобилях, грузовиках и автобусах. С водородом в качестве топлива на борту такие транспортные средства характеризуются практически нулевым уровнем вредных выбросов. Другие виды топлива могут быть преобразованы в водород в специальных риформинг-реакторах, работающих в совокупности с водородно-кислородным топливным элементом. В такой установке жидкое или газообразное углеводородное топливо сначала подают в риформинг-аппарат, который генерирует H_2 и CO_2 . Затем H_2 передается к аноду обычного твердополимерного топливного элемента для производства электричества и H_2O .

Большое внимание в последние годы уделяется проблеме использования ТПТЭ в качестве вспомогательных силовых установок (ВСУ) для транспортных средств. ВСУ являются устройствами, которые могут обеспечить электропитанием все системы энергопотребления на

транспортном средстве, кроме двигателя (например, систему освещения, кондиционирования воздуха и т.п.).

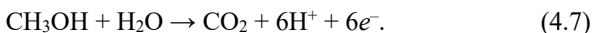
Основная проблема твердополимерных топливных элементов – чрезвычайно высокая стоимость, которая пока не позволяет устройству эффективно конкурировать с традиционными энергоустановками, например, с двигателем внутреннего сгорания на углеводородном топливе. Кроме того, существует ряд принципиально важных, но нерешенных научных проблем:

- поиск анодных электрокатализаторов, толерантных к CO;
- поиск катодных электрокатализаторов, обеспечивающих снижение перенапряжения и значительное повышение плотности тока обмена восстановления кислорода;
- поиск альтернативных дешевых протонпроводящих мембран с приемлемой протонной проводимостью уровня Nafion®.

4.2. Топливные элементы прямого окисления жидкого топлива

Топливные элементы (ТЭ), работающие на жидком топливе, производят электроэнергию непосредственно из растворов таких восстановителей, как низшие спирты (метанол, этанол), муравьиная кислота и боргидриды. Раствор восстановителя подается к аноду, где вещество электрохимически окисляется до H₂O и других продуктов. Процесс является привлекательным из-за удобства использования жидкого топлива, а также исключительно высокой плотности энергии по сравнению с газообразным водородом. Однако даже при использовании относительно простых видов восстановителей электрохимическая активность устройства значительно меньше, чем при применении H₂. Как следствие, топливные элементы прямого окисления жидкого топлива обладают малой удельной мощностью и низкой эффективностью.

Прототипом таких источников тока является топливный элемент прямого окисления CH₃OH. Анодная реакция окисления метанола в элементе с кислотным твердополимерным электролитом – протонообменной мембраной типа Nafion®, описывается следующим уравнением:

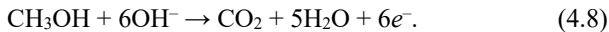


Видно, что топливный элемент, работающий на метаноле, использует воду в качестве дополнительного реагента на аноде и производит CO_2 . Как и в случае водородно-кислородного твердополимерного топливного элемента, наилучшим катализатором для низкотемпературных метанольных топливных элементов является платина. К сожалению, значения плотности тока обмена i^0 для реакции электроокисления метанола даже на Pt являются достаточно низкими, что приводит к большим потерям за счет высокого активационного перенапряжения на обоих электродах. Низкая плотность тока обмена отражает сложность реакции анодного окисления метанола. Такая реакция состоит из нескольких последовательных стадий, причем на некоторых из них могут образовываться нежелательные промежуточные продукты, в том числе каталитический яд CO.

Снижение чувствительности, а значит и увеличение толерантности Pt-электрода к наличию монооксида углерода обеспечивается легированием платинового катализатора такими элементами, как Ru, Sn, W или Re. Наиболее эффективным считается рутений, который формирует на поверхности анода активные центры, способные образовывать адсорбированные частицы OH_{ads} . Эти частицы реагируют с CO с образованием CO_2 , устраняя тем самым монооксид углерода с поверхности анода.

Серьезной проблемой топливных элементов на метаноле является кроссовер, т.е. утечка метанола от анода через мембрану к катоду.

Для того чтобы преодолеть некоторые из этих недостатков, изучаются метанольные и этанольные топливные элементы с щелочным электролитом. В щелочной среде реакция электроокисления метанола может быть записана следующим образом:



В то время как на катоде восстановление кислорода протекает по уравнению:



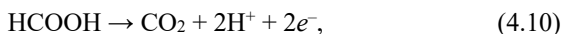
Скорость процессов электроокисления метанола и электровосстановления кислорода в щелочной среде значительно выше по сравнению с кислой, что приводит к увеличению производительности топливного элемента. Кроме того, ряд неплатиновых катализаторов, та-

ких как никель, серебро и халькогениды, являются весьма эффективными в щелочных топливных элементах прямого окисления спиртов. Тем не менее, с переходом от кислотного электролита к щелочному появляется проблема его карбонизации углекислым газом.

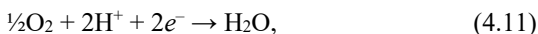
Наряду с топливными элементами прямого окисления метанола и этанола, разработаны устройства, работающие на ином жидком топливе; примером является топливный элемент прямого окисления муравьиной кислоты.

Как и метанол, при комнатной температуре НСООН является жидкостью и может быть непосредственно использована в топливном элементе без предварительного риформинга. Уравнения реакций в топливном элементе на муравьиной кислоте таковы:

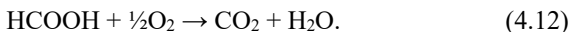
анодная полуреакция:



катодная полуреакция:



токообразующая реакция:



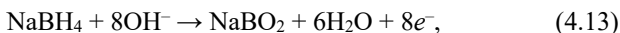
Как и в спиртовых топливных элементах, электролит является твердополимерным. В то же время вместо платины, как правило, используется палладиевый катализатор.

Эффективным способом снижения количества каталитически активного материала при изготовлении электродов топливного элемента на муравьиной кислоте является использование анодно-модифицированных серебряно-палладиевых сплавов с атомной долей Pd не более 10 ат.% в качестве катализатора на отрицательном электроде. Анодная модификация Ag , Pd -сплава заключается в предварительном селективном растворении серебра и приводит к формированию высокоразвитого поверхностного слоя, обогащенного палладием. Экспериментально показано, что скорость анодного окисления НСООН на поверхности модифицированного сплава в несколько раз выше, чем на чистом палладии. Причем данный эффект вызван не только увеличением площади поверхности сплава при его селектив-

ном растворении, но и ростом электрокаталитической активности палладия в поверхностном слое анодно-модифицированной Ag,Pd-системы.

Другой пример ТЭ на жидком топливе – топливный элемент прямого окисления боргидрида. В таком устройстве в качестве топлива используется раствор боргидрида натрия (NaBH_4) или аммония (NH_4BH_4). Применяется щелочной электролит, потому что растворы боргидридов имеют сильноосновную реакцию. Реакции в боргидридном топливном элементе могут быть записаны следующим образом:

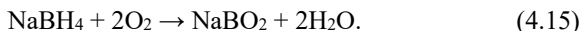
анодная полуреакция:



катодная полуреакция:



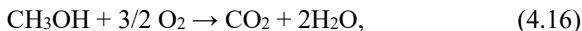
токообразующая реакция:



В сухом виде боргидрид натрия обладает чрезвычайно высокой плотностью энергии. Как правило, его смешивают с водой и KOH , чтобы создать жидкий раствор, который легко доставляется в анодную камеру. При этом плотность энергии топлива понижается, однако упрощается технологическая реализация устройства.

Продукт, образующийся при работе элемента, – метаборат натрия NaBO_2 – поглощает CO_2 , тем самым устраняя эффект карбонизации, присущий большинству щелочных топливных элементов. Метаборат натрия является относительно нетоксичным веществом, используется при производстве моющих средств и мыла. Он хорошо растворяется как в воде, так и в щелочном растворе, и может быть легко удален из элемента с помощью системы циркуляции топлива.

Рассмотрим подробнее устройство и работу наиболее изученного топливного элемента прямого окисления метанола. Суммирование парциальных процессов (4.7) и (4.2), схематически показанных на рис. 4.4, дает общую токообразующую реакцию



которая эквивалентна реакции сгорания метанола в кислороде.

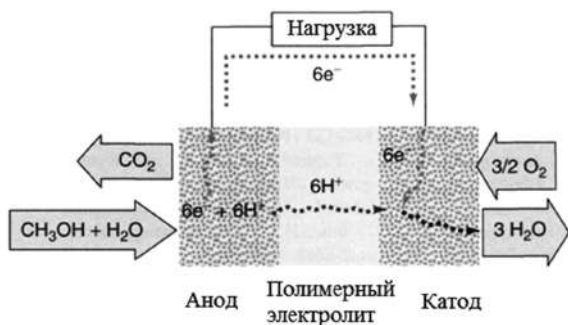


Рис. 4.4. Принципиальная схема процессов в метанольном ТЭ

Как в любом химическом источнике тока, окислитель и восстановитель пространственно разделены электролитом, поэтому электроны вынуждены перемещаться через внешнюю цепь, создавая электрический ток.

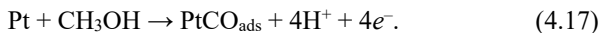
Поскольку метанол подается в анодную камеру в виде водного раствора, на стороне анода присутствует большое количество воды. Как следствие, элемент не требует дополнительного увлажнения мембраны, как в случае водородно-кислородного ТПТЭ.

Выделяют три уникальные электрохимические характеристики метанольного топливного элемента:

- 1) анодное окисление метанола – многоэлектронный и многостадийный электрохимический процесс;
- 2) при электроокислении метанола образуется множество промежуточных продуктов (интермедиатов), которые являются каталитическими ядами (например, CO);
- 3) метанол легко проникает в мембранный электролит и перемещается из анодной в катодную камеру, т.е. наблюдается кроссовер метанола.

Рассмотрим эти особенности более подробно. Метанол последовательно окисляется до формальдегида (CH_2OH), муравьиной кислоты (НСООН) и диоксида углерода (CO_2). Промежуточные вещества блокируют реакционные центры, что снижает общую скорость процесса. При этом на поверхности катализатора могут одновременно сосуществовать несколько интермедиатов. Количество отдельных промежуточных соединений зависит от электродного потенциала и состава электролита.

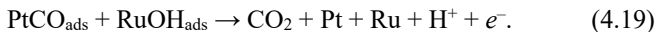
В ходе реакции окисления метанола генерируется, в том числе, оксид углерода (II), который прочно адсорбируется на поверхности платины:



Адсорбционное соединение PtCO_{ads} трудно удалить с поверхности или окислить до CO_2 , поэтому адсорбция СО замедляет дальнейшее окисление метанола. Эффективной заменой платине является сплав Pt-Ru. Рутений используется для ускорения реакции окисления СО. Дело в том, что в присутствии воды на поверхности сплава генерируется стабильный адсорбционный гидроксид RuOH_{ads} :



который может реагировать с соседними PtCO_{ads} по уравнению:



Как результат, СО окисляется до CO_2 , а поверхность платины освобождается для окисления метанола.

При работе топливного элемента метанол перемещается из анодной камеры к поверхности катализатора через поры анода. В свою очередь, через каталитический слой и мембрану мигрируют и диффундируют ионы – продукты анодного процесса. За счет электроосмотического эффекта в микропорах твердого полимерного электролита вместе с ионами перемещаются и молекулы воды; это приводит к обводнению катода. Если метанол не полностью расходуется в ка-

талитическом слое анода, оставшиеся молекулы спирта по механизму электроосмоса тоже пересекают мембрану и достигают катода, т.е. наблюдается явление кроссовера.

Как водородно-кислородный, так и метанольный ТЭ являются низкотемпературными и твердополимерными, поэтому они аналогичны по структуре и материалам. Базовая часть топливного элемента прямого окисления CH_3OH – мембранный электродный узел, содержащий мембрану с каталитическими слоями и пористыми нерасходуемыми электродами.

По типу полимера, используемого для изготовления мембраны, метанольные ТЭ можно разделить на кислотные (катионообменные) и щелочные (анионообменные), в которых на аноде протекают процессы (4.7) и (4.8) соответственно. В большинстве кислотных ТЭ используется протонообменная мембрана Nafion®. Щелочной твердополимерный электролит – это мембрана, включающая тетраалкиламмонийную функциональную группу. Она способна к анионному обмену с внешним раствором. Щелочной электролит менее агрессивен, поэтому в качестве катализатора могут быть использованы благородные металлы, такие как никель или кобальт. Однако из-за карбонизации электролита диоксидом углерода эффективность элемента значительно падает; уменьшается и pH раствора. Кроме того, карбонат-анион может осаждаться на поверхности катализатора и тем самым уменьшать каталитическую активность электрода.

Мембранно-электродный узел метанольного топливного элемента включает анод и катод, разделенные мембраной. Электроды содержат диффузионный слой, микропористый слой и слой катализатора. Диффузионный слой выполнен обычно из углеродной ("копировальной") бумаги или ткани, механическая прочность которой выше. В то же время копировальная бумага имеет высокую проводимость и низкое сопротивление по сравнению с углеродной тканью. Толщина бумаги составляет 300-400 мкм, в то время как толщина ткани достигает 1-2 мм. Средний размер пор диффузионного слоя составляет около 10 мкм.

Микропористый слой толщиной около 50 мкм наносят на углеродную бумагу или ткань. Он состоит из смеси наноразмерного углеродного порошка с тетрафторэтиленом или тефлоном. Средний диаметр частиц угольного порошка составляет около 100 мкм. Тетрафторэтилен используется в качестве связующего вещества и реагента, контролирующего гидрофильность микропористого слоя. Этот слой обеспечивает хороший контакт между диффузионным слоем и слоем катализатора. Электрод, содержащий микропористый слой, имеет более низкое сопротивление. Средний размер пор микропористого слоя составляет 20-50 нм.

Слой катализатора на аноде и катоде содержит соответственно чернь сплава Pt-Ru и платины, зачастую нанесенные на подложке из дисперсного углерода. Испытывались и неблагородные металлы для замены Pt-катализаторов. Однако максимальные долговечность и электрохимическая активность топливных элементов, использующих Pt,Ru-сплав и чистую Pt, по-прежнему позволяют считать их лучшими материалами для анода и катода соответственно. Связующим веществом каталитического слоя на обоих электродах является ионообменная смола Nafion®, которая также выступает в качестве протонного проводника. Типичная толщина слоя катализатора составляет 20-50 мкм, размер пор колеблется от 20 до 50 нм.

Ухудшение характеристик мембранного электродного узла может быть обратимым и необратимым. При обратимой деградации незначительная корректировка условий эксплуатации позволяет восстановить работу элемента. Примеры: обводнение катода или образование газовых пузырьков на аноде. Ячейка восстанавливает мощность после удаления капель воды или пузырьков газа с поверхности электродов путем резкого увеличения скорости потоков воздуха на катоде и метанола на аноде.

При необратимой деградации исходное состояние МЭУ не может быть восстановлено простым изменением условий работы элемента. Примеры: агрегация частиц катализатора; растворение Ru; коррозия материалов; отравление катализатора примесями или побочными продуктами; изменение гидрофобности (гидрофильности) катализатора и диффузионных слоев.

При работе элемента небольшое количество рутения растворяется на аноде, мигрирует через мембрану, а осаждается на катоде. Растворение Ru не только снижает каталитическую активность МЭУ, но и увеличивает внутреннее сопротивление элемента. Рутений может быть удален с поверхности катода окислением.

Коррозия углерода на катоде термодинамически возможна, так как катодный потенциал топливного элемента выше, чем потенциал окисления углерода в CO_2 . К тому же платиновый катализатор ускоряет окисление углеродного носителя до CO и CO_2 . Для снижения такого негативного эффекта предложено заменить аморфный углеродный носитель на графитизированный. Однако при этом уменьшается и производительность элемента.

Изменение стандартной энергии Гиббса реакции (4.16) составляет $\Delta G^0 = -703$ кДж/моль, соответственно теоретическое напряжение метанольного элемента в стандартных условиях $U^0 = -\Delta G^0/nF$ равно 1.2 В, так как в данном случае $n = 6$. Как и в других химических источниках тока, напряжение разомкнутой цепи, поляризационная кривая, внутреннее сопротивление и долговечность являются ключевыми показателями эффективности работы метанольного ТЭ. Побочные процессы, замедленность скорости реакции окисления метанола, кроссовер топлива и обводнение катода способствует существенному снижению $U_{\text{р.ц}}$ и возникновению значительной поляризации (рис. 4.5).

Теоретическая удельная энергия метанольного топливного элемента, равная 6.1 кВт·ч/кг, заметно превышает W_m литий-ионных аккумуляторов (0.1-0.3 кВт·ч/кг) и свинцово-кислотной батареи (0.02-0.05 кВт·ч/кг). Это делает метанольный ТЭ идеальным источником питания для портативной электроники, где миниатюризация автономного источника электроэнергии имеет большое значение. Топливо можно хранить в специальном картридже. Спирт может быть пополнен заправкой или заменой картриджа, что занимает всего несколько секунд.

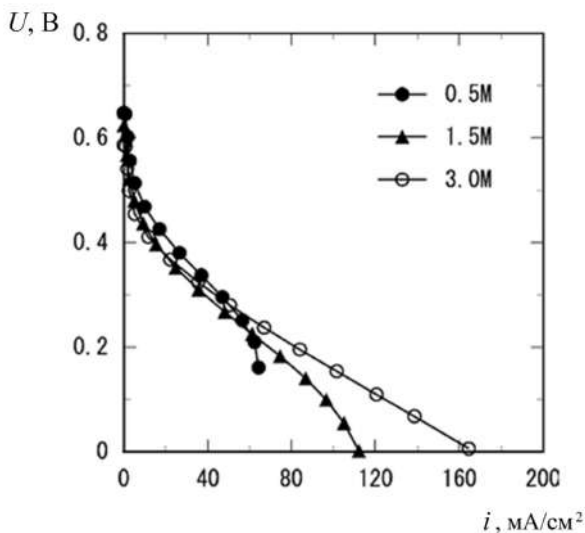


Рис. 4.5. Поляризационные кривые метанольного топливного элемента с разной концентрацией спирта в анолите

Из-за малой мощности метанольный ТЭ используется в качестве зарядного устройства для электроники в сочетании с литиевой батареей. Хотя этанол и другие углеводородные топлива тоже характеризуются достаточно высокими плотностями энергии, как и метанол, они не практичны из-за медленной электрохимической реакции окисления типа (4.7) или (4.8) и, как следствие, чрезвычайно низкой мощности.

4.3. Твердооксидные топливные элементы

Основные преимущества и недостатки твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) по сравнению с другими подобными технологиями обусловлены их высокой рабочей температурой (700-1000 °С).

Повышение температуры способствует увеличению скорости электродных процессов, тем самым снижаются каталитические требования к электродам, и использование таких дорогих материалов, как платина, не является необходимым. Кроме того, появляется возможность использовать более широкий спектр видов топлива, что открывает возможности применения ТОТЭ в таких областях, где обеспечение подачи водорода не является возможным или стоимость его слишком высока.

В ТОТЭ с газообразным O_2 в качестве окислителя используется твердый керамический электролит, проводимость которого обеспечивают ионы кислорода O^{2-} и анионные вакансии. Как показано на рис. 4.6, ионы кислорода, образующиеся при восстановлении газообразного кислорода на катоде, мигрируют через твердый электролит к аноду, где принимают участие в окислении топлива. Электроны, образующиеся на аноде в результате реакции окисления, проходят через внешнюю нагрузку к катоду, на котором участвуют в полуреакции восстановления O_2 . В отличие от низкотемпературного твердополимерного топливного элемента с протонообменной мембраной, в твердооксидном ТЭ вода образуется на аноде, а не на катоде.

На рис. 4.6 показана не только катодная, но и анодные полуреакции для трех различных видов топлива: водорода, монооксида углерода и метана. В принципе, любой газ-восстановитель может быть использован в качестве топлива для ТОТЭ. Оксид углерода (II), который может отравить платиновый катализатор в низкотемпературных мембранных топливных элементах, в ТОТЭ играет положительную роль, так как может окисляться и вносить дополнительный вклад в генерацию электрического тока. На практике анодные реакции более сложные, так как реальное топливо обычно содержит несколько видов восстановителей, и процессы с их участием состоят из нескольких этапов частичного окисления.

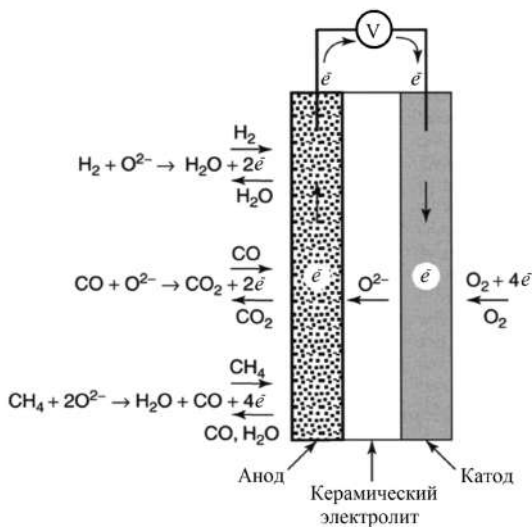


Рис. 4.6. Электродные реакции и ионный перенос в твердооксидном топливном элементе

Основная функция твердого электролита – поддерживать миграционный перенос ионов кислорода и исключать перенос электронов. Как следствие, твердый электролит должен характеризоваться как можно более высокой ионной проводимостью, а отношение "ионная проводимость/полная проводимость" должно быть близким к единице. Проводимость твердых электролитов увеличивается с ростом температуры (рис. 1.7). Один из подходов к снижению рабочей температуры заключается в разработке топливного элемента с более тонким электролитом, другой заключается в увеличении проводимости электролита.

Самым популярным электролитным материалом в ТОТЭ является оксид циркония (IV), стабилизированный оксидом иттрия (III), кратко обозначаемый "YSZ". Типичный YSZ-электролит представляет собой твердый раствор состава $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$. Добавка оксида иттрия (III)

стабилизирует кристаллическую структуру диоксида циркония (IV) в кубической модификации флюорита, которая является наиболее электропроводной.

Введение оксида иттрия (III) существенно увеличивает концентрацию кислородных вакансий в кристаллической структуре оксида циркония (IV). Именно повышение вакансионной дефектности и позволяет YSZ-электролиту проявлять высокую ионную проводимость.

Известно, что удельная электропроводность материала κ определяется произведением концентрации носителей заряда c на их подвижность u :

$$\kappa = |z| \cdot F \cdot c \cdot u. \quad (4.20)$$

Здесь z – зарядовое число носителя заряда. В случае YSZ-электролита концентрация носителей определяется степенью легирования диоксида циркония (IV) оксидом иттрия (III), а значит, концентрацией кислородных вакансий. Очевидно, что увеличение содержания иттрия приводит к росту доли анионных вакансий и, следовательно, улучшению проводимости твердого электролита. Однако существует некоторый верхний предел легирования, выше которого дефекты начинают взаимодействовать друг с другом, что снижает скорость их перемещения u . Следовательно, дальнейшее повышение концентрации становится контрпродуктивным, так как проводимость при этом уменьшается.

На графической зависимости проводимости от концентрации примеси выявляется максимум в точке, отвечающей началу "ассоциации" взаимодействующих дефектов (рис. 4.7). Для YSZ-электролита этот максимум отвечает приблизительно 8% мольной доле оксида иттрия (III).

Другой твердый электролит с высокоэлектропроводной кубической структурой флюорита – это оксид церия (IV), который для повышения ионной проводимости легируется преимущественно гадолинием. В качестве легирующих добавок (допантов) используются также самарий, лантан, иттрий, а в некоторых случаях, для получения еще более высокой проводимости, вводят комбинацию из нескольких легирующих примесей разного типа.

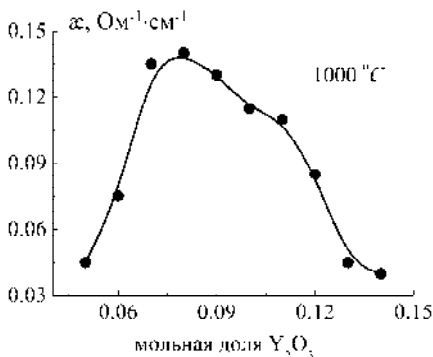


Рис. 4.7. Зависимость удельной электропроводности YSZ-электролита от мольной доли Y_2O_3

Электролиты на основе оксида церия (IV), как правило, имеют более высокую удельную электропроводность, чем YSZ (рис. 1.7), а потому позволяют снизить рабочую температуру топливного элемента. Кроме того, они более химически устойчивы по сравнению с YSZ, поэтому иногда используются в качестве защитного слоя между YSZ и катодом.

Основным недостатком оксида церия является то, что при низких парциальных давлениях кислорода становится существенной электронной проводимость твердого электролита. Это снижает эффективность работы топливного элемента, поскольку электроны, проходящие через электролит, уже не участвуют в формировании электрического тока во внешней цепи.

Еще один материал, используемый в качестве твердого электролита в ТОТЭ — это галлат лантана, легированный стронцием и магнием (LSGM) и имеющий структуру перовскита; химическая формула материала $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-\delta}$. LSGM имеет высокую ионную проводимость и хорошо совместим с оксидными катодными материалами, которые зачастую также обладают структурой перовскита. Основной проблемой синтеза LSGM является получение электролита с однофазной, гомогенной структурой.

Электронная проводимость вредна для электролита, но необходима для электродов, так как функция электрода в ТОТЭ — обеспечи-

вать перенос электронов и ионов кислорода между реакционной границей и электролитом для осуществления электрохимической реакции с газом, как показано на рис. 4.6. Таким образом, материалы электродов должны быть смешанными ион-электронными проводниками. Кроме того, для эффективного контакта с газовой фазой они должны быть пористыми, причем с большой площадью поверхности.

Наиболее распространенным подходом к достижению этих требований в случае анода является использование пористой металлокерамики из никеля и YSZ, в которой электроны транспортируются через металлический Ni, а ионы кислорода – через легированный диоксид циркония (рис. 4.8а).

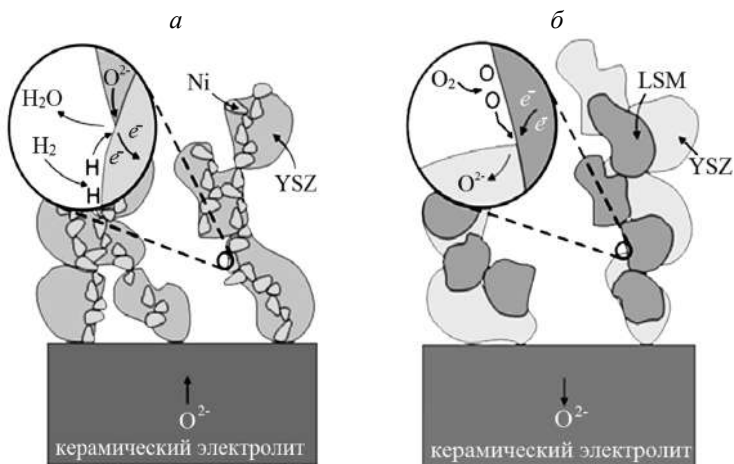


Рис. 4.8. Структура анода (а) и катода (б) твердооксидного топливного элемента

Металлокерамику Ni-YSZ, как правило, получают путем нагрева смеси NiO и YSZ в восстановительной атмосфере. Процесс позволяет сформировать электронпроводящую фазу никеля, которая образуется в результате восстановления NiO водородом, а также увеличить пористость за счет высвобождения кислорода.

Высокое парциальное давление кислорода на катоде, а также высокая рабочая температура исключают возможность использования никеля или других недорогих металлов, поэтому используются электропроводящие оксиды. Наиболее распространенным материалом катода ТОТЭ является манганат лантана-стронция $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM), который имеет структуру перовскита. LSM является электронным проводником с пренебрежимо малой проводимостью по ионам кислорода, поэтому электрохимическая реакция происходит на трехфазной границе между LSM, электролитом и газом (рис. 4.8б). Как и в металл-воздушных гальванических элементах, здесь трехфазная граница – это область гетерогенного катализа, удовлетворяющая условию эффективного транспорта реагентов и продуктов реакции, включая носители заряда обоих знаков, к поверхности катализатора.

Типичная вольтамперная кривая водородно-кислородного ТОТЭ представлена на рис. 4.9. Сравнивая ее с данными рис. 1.8, можно прийти к выводу, что в твердооксидном топливном элементе преобладают омические потери и концентрационная поляризация.

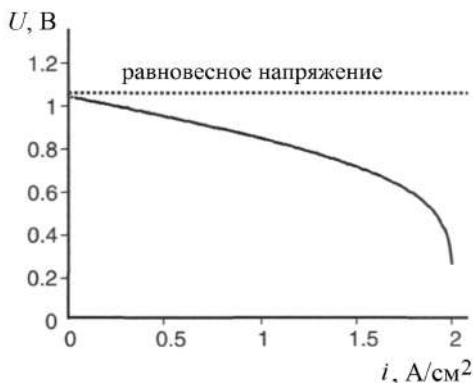


Рис. 4.9. Типичная вольтамперная кривая водородно-кислородного ТОТЭ

Ухудшение характеристик ТОТЭ обычно связано с высокой температурой эксплуатации, приводящей к определенной нестабильности фаз, а также протеканием химических реакций между компонен-

тами или с примесями в топливе. Побочные реакции влияют на электрохимическую активность поверхности электродов и могут создавать препятствия для электрического тока или потока газа. Кроме того, образование новых фаз может привести к появлению механических напряжений, которые способствуют образованию трещин или разделению компонентов. Высокая температура может также способствовать нежелательным микроструктурным изменениям.

Типичным примером таких изменений в металлочерепице Ni-YSZ является окислительно-восстановительное спекание никеля с NiO, образующимся при высоком парциальном давлении кислорода на аноде. Сильное отличие в объемах NiO и металлического Ni может стать причиной постепенного механического разрушения анода при работе топливного элемента и в конечном итоге привести к снижению его производительности. Кроме того, эти изменения могут служить причиной уменьшения эффективной площади трехфазной границы, на которой протекает электрохимическая реакция. Дегерации анода способствует и наличие примесей в топливе. Например, топливо, полученное из угля, может содержать фосфор, мышьяк и серу, которые реагируют с материалом анода и ухудшают его работу.

Дегерация может также происходить на катоде. Типичный механизм ухудшения свойств положительного электрода связан с использованием хрома, входящего в состав сплавов для электрических контактов. При высокой температуре хром испаряется и в кислородной атмосфере катода окисляется до Cr_2O_3 -, а затем до CrO_3 -содержащих паров. Однако CrO_3 может электрохимически осаждаться из пара с образованием Cr_2O_3 , который блокирует активные центры катода и снижает производительность элемента. Кроме того, осаждение Cr_2O_3 способно уменьшить пористость катода и вызвать его деформацию, что также приводит к ухудшению производительности. Испарение хрома может быть сведено к минимуму за счет разработки сплава с наружным слоем, который имеет пониженную активность оксидов хрома.

Твердооксидные топливные элементы, впервые разработанные в конце 1970-х годов, были предназначены для крупномасштабной (более 100 кВт) генерации электроэнергии на стационарных установках и работали при очень высокой рабочей температуре, достигающей 1000 °C. Хотя электрохимическая конверсия является более эффек-

тивной, чем сгорание, "выхлопы" ТОТЭ все же содержат горючие газы. Эти газы и тепло от ТОТЭ могут быть использованы в высокоэффективной гибридной системе "ТОТЭ + газовая турбина". Газовая турбина не только производит дополнительную энергию, но и используется для увеличения давления воздуха на входе в ТОТЭ. Последнее повышает производительность и эффективность работы топливного элемента. Одно из преимуществ применения ТОТЭ в гибридной системе – это их включение в экологически чистую систему высокотемпературной газификации угля. В дополнение к эффективному использованию основного продукта газификации – водорода – для энергоконверсии, можно использовать генерируемое в ТОТЭ тепло для так называемой секвестрации углекислого газа. Секвестрация углекислого газа – это процесс, включающий отделение CO_2 от промышленных и энергетических источников, транспортировку к месту хранения и долгосрочную изоляцию от атмосферы. Главной целью секвестрации является борьба с глобальным потеплением, а также загрязнением окружающей среды.

Перспективным является применение тепла, генерируемого в ТОТЭ, в теплоэлектроцентралях для производства горячей воды. Топливные элементы работают на природном газе, что является прекрасным примером реализации такого преимущества ТОТЭ, как возможность применения не только водородного, но и углеводородного топлива.

В то же время необходимость использования высокой рабочей температуры приводит к увеличению времени запуска ТОТЭ. В связи с этим твердооксидные топливные элементы, как правило, не применяются в качестве базовой энергоустановки в автомобильной промышленности. Тем не менее, разрабатываются ТОТЭ для вспомогательных силовых установок, которые могут работать на реформированном дизельном топливе. В частности, разрабатываются ВСУ для грузовых автомобилей, в которых энергопитание кабины во время простоя обеспечивают топливные элементы и, таким образом, исключается необходимость холостой работы дизельного двигателя.

Описанные выше приложения используют гибкость высокотемпературных ТОТЭ по отношению к топливу. Существуют разные мнения относительно того, что лучше – реформинг топлива до его попадания в топливный элемент или же непосредственно в устройстве. В любом

случае требования по производству, транспортировке и хранению чистого водорода для работы твердооксидных топливных элементов не являются обязательными, так как ТОТЭ может работать не только на H_2 . Например, монооксид углерода, который является каталитическим ядом в низкотемпературных топливных элементах, может быть использован в качестве топлива в ТОТЭ. Используются и другие восстановительные газы, такие как метан и аммиак, а также биотопливо. В принципе, даже твердый углерод может быть использован в качестве топлива для высокотемпературных твердооксидных ТЭ.

Наиболее значительные препятствия на пути широкого внедрения и коммерциализации ТОТЭ связаны с долговечностью и стоимостью устройства. Высокая рабочая температура создает проблемы в разработке устойчивых материалов для длительной эксплуатации. Тем не менее, при продолжении развития, ТОТЭ будет способствовать улучшению эффективности преобразования энергии за счет повышения производительности, сокращения выбросов и расширения использования возобновляемых видов топлива.

4.4. Расплавные карбонатные топливные элементы

Типичное такое устройство состоит из никельсодержащего сплавного анода, никель-оксидного катода и расплавленного литий-калиевого или литий-натриевого карбонатного электролита, находящегося в порах металлокерамической матрицы из γ -алюмината лития. Электрохимические процессы в расплавном карбонатном топливном элементе (РКТЭ) в целом аналогичны тем, которые протекают в ТЭ иных типов: на аноде окисляется топливо, а на катоде восстанавливается O_2 из воздуха. Отличие состоит в том, что как в анодной, так и катодной полуреакциях участвует углекислый газ. Подробная схема процессов показана на рис. 4.10.

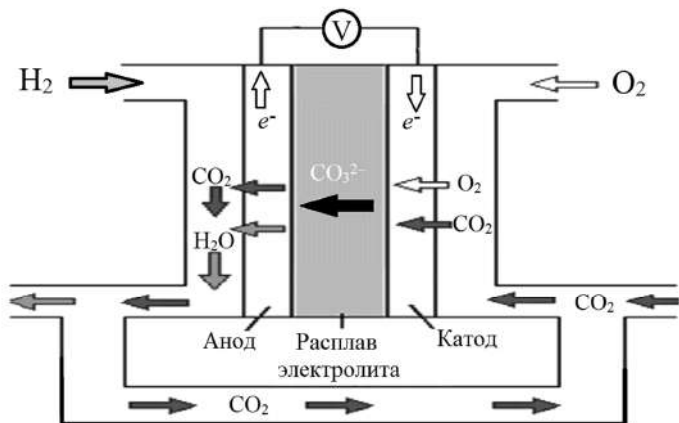
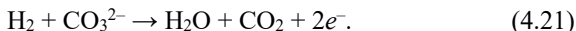
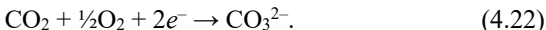


Рис. 4.10. Процессы в расплавленном карбонатном топливном элементе

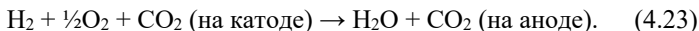
В водородно-воздушном РКТЕ на аноде электрохимически окисляется водород, и генерируется углекислый газ по уравнению:



На катоде электрохимически восстанавливается кислород, а углекислый газ потребляется:



Уравнение токообразующей реакции может быть записано следующим образом:



Для переноса CO_2 из анодной в катодную камеру используется специальная система рециркуляции углекислого газа, так как количество потребляемого на катоде CO_2 в точности равно количеству этого газа, регенерируемого на аноде.

Водород является идеальным топливом для РКТЕ, однако работа устройства при высокой температуре в диапазоне от 650 до 700 °C дает возможность использовать в качестве топлива и углеводороды,

которые подвергают предварительному риформингу непосредственно в месте работы топливного элемента.

Анодный материал должен быть стабильным в условиях эксплуатации РКТЭ, пористым, а также обладать электрокаталитической активностью в отношении реакции окисления топлива. Наиболее распространенным материалом анода является пористый никелевый сплав, поскольку никель является отличным электрохимическим катализатором реакции окисления топлива при высоких температурах. Для анодной пластины РКТЭ с пористостью 55-70% оптимальный диаметр пор лежит в диапазоне 3-5 мкм, а оптимальная толщина приблизительно 0.5-0.8 мм. При таких параметрах анодная пластина частично смачивается расплавом карбонатного электролита и имеет достаточно большую площадь реакционной поверхности, которая представляет собой трехфазную область эффективного гетерогенного катализа.

Ползучесть анода является одной из основных проблем в технологии РКТЭ. Ползучесть, или последствие твердого материала – это медленная, происходящая с течением времени деформация под воздействием постоянной нагрузки или механического напряжения. Эффективным способом повышения механической прочности анода и поддержания его морфологии во время работы РКТЭ является легирование никеля хромом или алюминием.

Производительность устройства с никелевым анодом резко снижается при использовании углеводородного топлива, загрязненного серосодержащими веществами, например, сероводородом. Перспективным альтернативным материалом анода, нечувствительным к присутствию H_2S , является сложный оксид $LiFeO_2$. Материал является термодинамически стабильным в карбонатном расплаве и имеет хорошую электрическую проводимость. Испытания с использованием пористых электродов из $LiFeO_2$ показали, что производительность элемента не зависит от содержания H_2S в топливе.

Катод РКТЭ – это пористая пластина, состоящая из оксидов металлов. Наиболее распространенным материалом является литированный оксид никеля $Li_xNi_{1-x}O$, который обладает хорошей электропроводностью и имеет относительно низкую стоимость. Оптимальный диаметр пор для смачивания электролитом составляет 6-10 мкм, а толщина пластины – около 0.5 мм при уровне пористости 60-80%.

Пространственное разделение анодного и катодного реагентов, а также электронную изоляцию электродов при сохранении ионного транспорта между ними в РКТЭ обеспечивает специальная металло-керамическая матрица с порами, заполненными расплавленными карбонатами щелочных металлов. Исследовались различные материалы для изготовления матрицы, включая оксиды металлов, например, MgO , и титанат стронция SrTiO_3 . Однако наиболее предпочтительным является алюминат лития LiAlO_2 . Электролит прочно закреплен в матрице под действием капиллярных сил, которые определяются, прежде всего, размером пор носителя электролита.

Рис. 4.11 показывает вольтамперную кривую расплавленного карбонатного ТЭ. Видно, что РКТЭ показывает монотонное уменьшение напряжения даже при относительно малых токах. Заметный линейный спад напряжения с ростом тока свидетельствует, что элемент имеет относительно высокое внутреннее сопротивление по сравнению с другими топливными элементами. В то же время электродные реакции имеют очень малое перенапряжение активации, вероятно, из-за высокой рабочей температуры устройства.

Высокотемпературный режим обеспечивает гибкость топлива для РКТЭ. Элемент может работать не только на водороде, но и на низших углеводородах и спиртах. Примесь оксида углерода (II) не является проблемой для РКТЭ, так как CO действует не как каталитический яд, а как топливо.

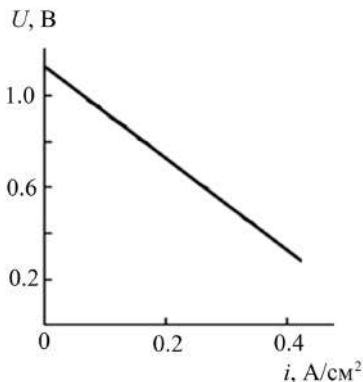


Рис. 4.11. Типичная поляризационная кривая расплавленного карбонатного топливного элемента

Из-за проблем, связанных с периодическим плавлением/кристаллизацией электролита во время циклов запуска/останова, РКТЭ лучше всего подходит для стационарных, непрерывно работающих силовых установок.

4.5. Классические и нестандартные топливные элементы

Технологии мембранных и твердооксидных топливных элементов являются наиболее многообещающими в химической энергетике. Тем не менее, другие классы топливных элементов имеют уникальные свойства и преимущества, а потому их краткий обзор представляется полезным. Наряду с широко изученными фосфорно-кислотными и щелочными ТЭ опишем несколько "нестандартных" видов топливных элементов. К ним относятся биологические топливные элементы, безмембранные топливные элементы, однокамерные и бескамерные твердооксидные ТЭ, а также твердооксидные топливные элементы с жидким оловянным анодом.

В *фосфорно-кислотных топливных элементах* (ФКТЭ) электролитом является жидкая H_3PO_4 , используемая в чистом виде или в форме высококонцентрированного водного раствора. Ортофосфорная кислота содержится в тонкой пористой матрице из карбида кремния SiC , расположенной между двумя пористыми графитовыми электродами, покрытыми платиновым катализатором. Водород используют в качестве топлива, а кислород – в качестве окислителя. Реакции в элементе описываются уравнениями (4.1)-(4.3).

Чистая фосфорная кислота затвердевает при $42\text{ }^\circ\text{C}$, поэтому ФКТЭ должен работать при более высоких температурах; оптимальная производительность достигается при $180\text{--}210\text{ }^\circ\text{C}$. При более высоких температурах ортофосфорная кислота подвергается нежелательному фазовому переходу, что делает ее непригодной в качестве электролита. Во время работы H_3PO_4 должна постоянно пополняться, так как она постепенно испаряется в окружающую среду.

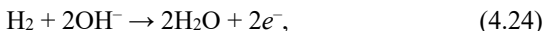
Карбидная матрица обеспечивает механическую прочность электролита, удерживает два разделенных электрода и сводит к минимуму кроссовер газа-реагента.

Поскольку в ФКТЭ используется платиновый катализатор, он чувствителен к отравлению монооксидом углерода и серой на аноде.

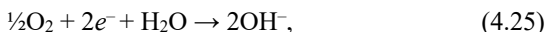
Эта проблема исключена при работе с чистым водородным топливом, но может быть важна при работе с риформинг-топливом или загрязненным сырьем.

В *щелочных топливных элементах* (ЩТЭ) электролитом является водный раствор гидроксида калия, который разделяет пористые углеродные или никелевые электроды, покрытые платиной или иным каталитически активным металлом. В отличие от кислотных топливных элементов, где в растворе электролита ионы H^+ переносятся от анода к катоду, в щелочном ТЭ ионы OH^- перемещаются от катода к аноду. Соответственно электрохимические процессы могут быть описаны следующими уравнениями:

анодная полуреакция:



катодная полуреакция:



токообразующая реакция:



Таким образом, вода потребляется на катоде щелочного топливного элемента и в два раза быстрее образуется на аноде. Если избыток воды не удалять из системы, он будет разбавлять электролит, что приведет к снижению производительности.

Активационная поляризация катода в ЩТЭ значительно меньше, чем в аналогичном фосфорно-кислотном топливном элементе при близких температурах. Поэтому вместо платинового катализатора можно использовать никель даже на положительном электроде.

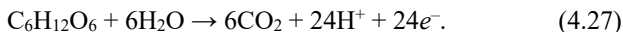
В зависимости от концентрации KOH в электролите, ЩТЭ могут работать при температурах от 60 до 250 °С. Щелочные топливные элементы требуют чистые водород и кислород в качестве топлива и окислителя, потому что они не приспособлены даже к атмосферному уровню углекислого газа. При наличии CO_2 происходит карбонизация щелочного электролита, и со временем концентрация OH^- в электролите уменьшается. Кроме того, из-за низкой растворимости K_2CO_3 может выпадать в осадок. Оба эффекта приводят к снижению элек-

тропроводности электролита. Проблема может быть решена посредством использования скрубберов CO_2 .

Из-за указанных ограничений щелочные топливные элементы не являются экономически оправданными при использовании на наземных электростанциях. Тем не менее, такие устройства демонстрируют высокие эффективность и мощность, а потому традиционно применяются в авиационно-космической промышленности.

Биологические топливные элементы (БТЭ) – это устройства, которые используют живые клетки, биологические катализаторы, микроорганизмы и/или ферменты для преобразования химической энергии (часто содержащейся в форме низших спиртов или простых углеводов) в электрическую энергию.

Как и любой другой топливный элемент, БТЭ имеет два электрода (анод и катод), разделенные электролитом. В большинстве биологических топливных элементов к аноду подается топливо (например, глюкоза) в отсутствие кислорода. В анаэробных условиях микроорганизмы на аноде могут окислять углеводы с образованием углекислого газа, протонов и электронов:



Электроны могут быть переданы электроду либо напрямую (так называемый безмедиаторный подход) или косвенно, с использованием специальных неорганических медиаторов (медиаторный подход).

Безмедиаторный подход использует бактерии, на наружной мембране которых содержатся электрохимически активные окислительно-восстановительные ферменты, например, цитохромы. Примеры таких бактерий включают *Shewanella putrefaciens* и *Aeromonas hydrophila*. Эти бактерии могут доставить электроны, которые они генерируют при окислении топлива, непосредственно в металлический или графитовый электрод.

Медиаторный подход использует молекулы красителя, обладающие окислительно-восстановительной активностью (например, тионина, метилового синего, гуминовых кислот или нейтрального красного). Эти молекулы могут переходить из окисленного в восстановленное состояние, обеспечивая перенос свободных электронов в анодной камере от бактерии на электрод.

Как и в любом другом топливном элементе, электроны, образующиеся в анодном пространстве, переходят через внешнюю цепь к катоду (совершая при этом полезную работу), на котором объединяются с протонами (поставляемыми через электролит, чаще мембранный) и частицами окислителя. Окислителем может быть газообразный кислород, и в этом случае катод биологического топливного элемента схож с положительным электродом твердополимерного ТЭ. Однако, поскольку введение больших объемов циркулирующего газа к катоду часто оказывается затруднительным в экспериментах с БТЭ, многие исследователи предпочитают вместо O_2 вводить в катодное пространство химические вещества – сильные окислители (например, пероксид водорода).

В безмембранном топливном элементе для создания межэлектродной электролитной прослойки используется ламинарный поток жидкости в микроканалах. Рис. 4.12 представляет схематический пример конструкции такого устройства.

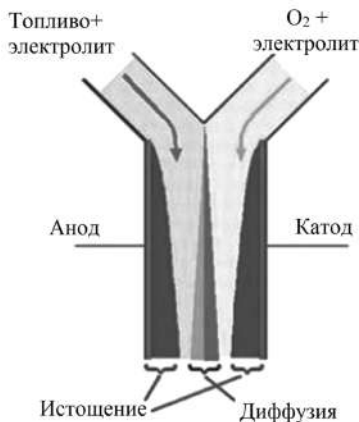


Рис. 4.12. Безмембранная конструкция топливного элемента на основе Y-образной микроканальной конфигурации

Как показано на схеме, Y-образный микроканал используется для объединения двух жидкостных потоков: один содержит раствор элек-

тролита, насыщенный окислителем; другой содержит раствор электролита, насыщенный топливом. Потоки окислителя и топлива в микроканале являются ламинарными и, следовательно, не смешиваются. Как и в любом другом топливном элементе, топливо окисляется на аноде, образуя катионы и отдавая электроны. Электроны направляются во внешнюю цепь и производят полезную работу, в то время как катионы перемещаются в микроканале поперек ламинарного потока электролита к катоду, где они вступают в реакцию с окислителем и электронами, замыкая цепь.

Для обеспечения условий ламинарного потока необходимы каналы микронной ширины. Состояние ламинарного потока предотвращает потоки топлива и окислителя от турбулентного смешивания. Тем не менее, топливо и окислитель постепенно будут исчерпываться вблизи электродов и начнут смешиваться в центральной области путем диффузии. Баланс этих двух процессов устанавливает максимальную эффективную длину топливного элемента, которая составляет обычно от нескольких микрометров до нескольких миллиметров.

Безмембранные топливные элементы чрезвычайно просты и могут быть очень компактными. Это делает их привлекательными для использования в качестве весьма миниатюрных источников питания. Тем не менее, безмембранные топливные элементы обычно имеют низкую мощность и невысокую эффективность. Кроме того, работа элемента требует постоянного поддержания анодного и катодного потоков электролита.

Однокамерный твердооксидный топливный элемент представляет собой оригинальный тип твердооксидного топливного элемента, в котором анодная и катодная камеры объединены. Конструкция такого топливного элемента показана на рис. 4.13.

Успешное функционирование однокамерного ТОТЭ требует использования высокоселективных анода и катода. Анодный материал должен только окислять топливо и игнорировать кислород, в то время как катодный материал должен только восстанавливать кислород и не реагировать с топливом. Очевидно, что если в однокамерном ТОТЭ использовать такой традиционный электродный материал, как платину, электричество производиться не будет, так как Pt катализирует как окисление топлива, так и восстановление кислорода. Платиновые электроды будут просто ускорять сгорание воздушно-топливной сме-

си. Другие известные электродные материалы, такие как Ni-YSZ (классический анодный материал ТОТЭ) и LSM (традиционный катодный материал ТОТЭ), также не могут быть использованы в однокамерных твердооксидных топливных элементах, поскольку они недостаточно селективны. Типичные высокоселективные электродные материалы являются металлокерамическими, например, легированный гадолинием или никелем оксид церия (IV) – для анода и смешанный оксид $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-x}$ для катода.

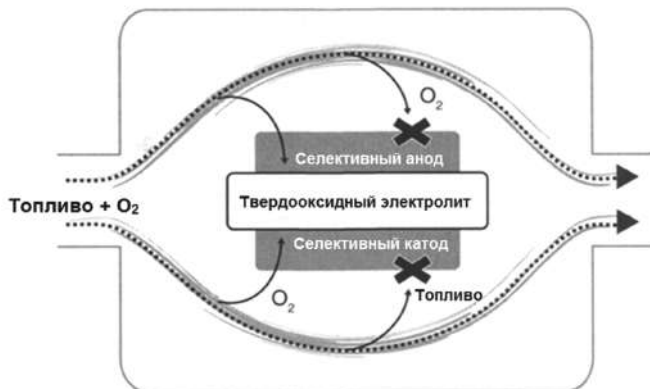


Рис. 4.13. Принцип работы однокамерного ТОТЭ

Однокамерная конструкция ТОТЭ обладает рядом преимуществ. Например, электролит не должен быть газонепроницаемым, как в обычном твердооксидном топливном элементе, а нужен лишь для электрического разделения анода и катода. Кроме того, упрощение герметизации элемента и схемы подачи газов способствуют миниатюризации устройства.

Тем не менее, однокамерные ТОТЭ имеют несколько серьезных ограничений. Так, высок риск взрыва топливовоздушной смеси. В связи с этим большинство подобных устройств эксплуатируются на очень разбавленных, обычно $<4\%$, топливных смесях, что неизбежно приводит к снижению производительности. К тому же электродные материалы никогда не являются селективными на 100% . Как след-

ствие, побочные неэлектрохимические реакции снижают процент использования топлива и эффективность ТЭ в целом. Несмотря на эти ограничения, однокамерные ТОТЭ существенно упрощают конструкцию твердооксидных топливных элементов, а потому остаются многообещающей технологией.

Работа *бескамерного твердооксидного топливного элемента* (рис. 4.14) основана на комбинации пламени с ТОТЭ открытой конструкции. Пламя, богатое несгоревшим топливом, помещают на расстоянии в несколько миллиметров от анода. Оно доставляет частично окисленное топливо (например, монооксид углерода) к аноду, в то же время обеспечивая высокую температуру, необходимую для функционирования ТОТЭ. Катод свободно контактирует с окружающим воздухом, содержащим окислитель – газообразный кислород. Элемент имеет несколько больший размер, чем пламя, а потому герметизации не требуется, и устройство может работать в бескамерной конфигурации.



Рис. 4.14. Схематическое изображение бескамерного твердооксидного топливного элемента

Бескамерный пламенный ТОТЭ имеет ряд преимуществ. Во-первых, устройство может работать практически на любом углеродсодержащем топливе, потому что промежуточные продукты неполного окисления в пламени схожи для всех видов углеводородов. Во-вторых, конструкция ячейки очень проста. Анод контактирует с "выхлопными" газами, образующимися в обогащенном топливом пламени, а катод "дышит" окружающим воздухом. Система является тер-

мически самоподдерживающейся и быстро запускается, обычно в течение нескольких секунд.

К недостаткам можно отнести низкую эффективность, малую мощность и проблему образования твердых продуктов сгорания углеводородного топлива (коксования). Тем не менее, бескамерные топливные элементы могут найти весьма интересные применения, в частности, при чрезвычайных ситуациях, когда производство электроэнергии обычным образом исключено, но может быть обеспечено, например, от костра.

Твердооксидный топливный элемент с жидким оловянным анодом позволяет преобразовать химическую энергию почти любого углеводородсодержащего топлива (например, угля, щепы, биомассы, даже полиэтиленовых пакетов) напрямую в электричество без риформинга или иной предварительной обработки. Такой топливный элемент использует электролиты и катоды, обычные для твердооксидных ТЭ, однако основой анода является жидкое олово. Схема работы твердооксидного топливного элемента с жидким оловянным анодом показана на рис. 4.15.

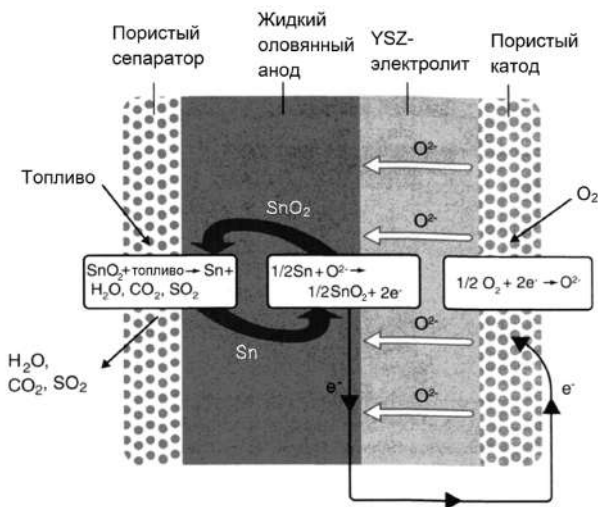


Рис. 4.15. Принцип работы ТОТЭ с жидким оловянным анодом

Элемент работает с использованием окислительно-восстановительной пары Sn/SnO_2 . На межфазной границе анод / электролит жидкое олово окисляется ионами O^{2-} до SnO_2 . Оксид затем транспортируется к границе анод / топливо, на которой в присутствии восстановителя (топлива) SnO_2 превращается обратно в Sn , одновременно окисляя топливо. Здесь жидкое олово функционирует в качестве интермедиата, подвергаясь циклическому окислительно-восстановительному преобразованию в SnO_2 на поверхности жидкое олово / YSZ, и обратно в Sn – на границе жидкое олово / топливо. Этот процесс протекает достаточно быстро и в присутствии самых разных видов топлива: водорода (H_2 окисляется до воды), углеводородов (окисляются до CO_2 и H_2O), C и CO (превращаются в CO_2), серы S (образует SO_2). Таким образом, твердооксидные топливные элементы с жидким оловянным анодом являются источниками тока с весьма гибким выбором типа топлива, что делает их весьма привлекательными для многих технологий. Однако в настоящее время требуемая рабочая температура таких устройств достаточно высока (более 900°C), в то время как мощность остается низкой. Кроме того, проблемы долговечности материалов и установки в целом должны быть исследованы дополнительно.

Список литературы

1. Дамаскин Б.Б. Электрохимия: учебное пособие / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. – СПб.: Лань, 2015. – 671 с.
2. Химические источники тока: справочник / под ред. Н.В. Коровина, А.М. Скундина. – М.: Изд-во МЭИ, 2003. – 739 с.
3. Таганова А.А. Герметичные химические источники тока: Элементы и аккумуляторы. Оборудование для испытаний и эксплуатации: справочник / А.А. Таганова, Ю.И. Бубнов, С.Б. Орлов. – СПб.: Химиздат, 2005. – 264 с.
4. Чуриков А.В. Современные химические источники тока: электронный вариант курса лекций / А.В. Чуриков, И.А. Казаринов. – Саратов: Саратовский государственный университет, 2008. URL: http://www.sgu.ru/sites/default/files/textdocsfiles/2014/01/11/sovr_hit.doc.
5. Electrochemical Power Sources: Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors / V.S. Bagotsky, A.M. Skundin, Yu.M. Volkovich. – New Jersey: Wiley, 2015. – 400 p.
6. Oldham K. Electrochemical Science and Technology: Fundamentals and Applications / K. Oldham, J. Myland, A. Bond. – New York: Wiley, 2011. – 418 p.
7. Electrochemical Technologies for Energy Storage and Conversion / Ed. Ru-Shi Liu, Lei Zhang, Xueliang Sun, Hansan Liu, JiuJun Zhang. – Weinheim (Germany): Wiley-VCH Verlag, 2012. – 838 p.
8. O'Hayre R. Fuel Cell Fundamentals / R. O'Hayre, S.-W. Cha, W. Colella, F.B. Prinz. – New Jersey: Wiley, 2009. – 576 p.
9. Handbook of Battery Materials / Ed. C. Daniel and J.O. Besenhard. – Wiley-VCH Verlag, 2011. – 1023 p.

*Олег Александрович КОЗАДЕРОВ,
Александр Викторович ВВЕДЕНСКИЙ*
**СОВРЕМЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ
ИСТОЧНИКИ ТОКА**

Учебное пособие

Издание третье, исправленное

Зав. редакцией
естественнонаучной литературы *М. В. Рудкевич*
Ответственный редактор *С. В. Макаров*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com;
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, 1, лит. А.
Тел.: (812) 412-92-72, 336-25-09.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 18.01.18.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108^{1/32}.
Печать офсетная. Усл. п. л. 6,93. Тираж 100 экз.
Заказ № 216-18.
Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в АО «Т8 Издательские технологии».
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.



О. А. Козадеров, А. В. Введенский

СОВРЕМЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

