

ELECTROCHEMICAL
POWER SOURCES

A. L. L'VOV

The brief description of basic principles of electrochemical power sources (EPS) is given. Their common types and application areas are considered. A strong advance of EPSs in the last decade as well as a leading part of them in the development of several branches of industry is noticed.

Дано краткое описание научных основ химических источников тока (ХИТ), рассмотрены их разновидности и области применения. Отмечено бурное развитие ХИТ в последнее десятилетие и показана их роль в прогрессе некоторых областей техники.

© Львов А.Л., 1998

ХИМИЧЕСКИЕ
ИСТОЧНИКИ ТОКА

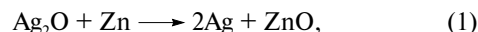
А. Л. ЛЬВОВ

Саратовский государственный университет
им. Н.Г. Чернышевского

Невозможно представить себе жизнь современного общества, не пользующегося химическими источниками тока (ХИТ). Действительно, ХИТ нашли широчайшее применение как автономные источники электрической энергии для питания радиоэлектронной аппаратуры, на транспорте, в космических объектах, в быту и т.д. Поэтому представляется интересным подробнее познакомиться с этими спутниками человека.

ПРИНЦИПЫ РАБОТЫ
ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

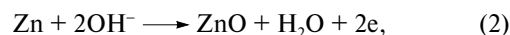
ХИТ — это устройство, в котором химическая энергия непосредственно превращается в электрическую. Основой работы ХИТ является химическая реакция взаимодействия окислителя и восстановителя. В процессе взаимодействия окислитель восстанавливаясь присоединяет электроны, а восстановитель окисляясь отдает электроны. Примером окислительно-восстановительной реакции является взаимодействие окиси серебра и цинка [1]:



в ходе которой электроны переходят от цинка к ионам серебра, находящимся в кристаллической решетке окиси серебра.

Однако если смешать тонкие порошки окиси серебра и цинка, то никакой электрической энергии не образуется, поскольку электроны не перейдут во внешнюю цепь. Вся энергия данной реакции выделится в виде тепла. Для получения электрической энергии с помощью окислительно-восстановительной реакции необходимо провести ее более организованно. При этом главное внимание надо обратить на пространственное разделение процессов окисления и восстановления. Для этого создаются два электрода различной природы, погруженные в электролит, который необходим для осуществления электрического контакта и предотвращения непосредственного электронного перехода (рис. 1). Electroдами называют электронные проводники, имеющие вывод в гальваническом элементе и контактирующие с электролитом.

В рассматриваемом примере это может быть водный раствор щелочи. На границе раздела между электродом E и электролитом при погружении протекает электрохимическая реакция. На отрицательном электроде окисляется цинк:



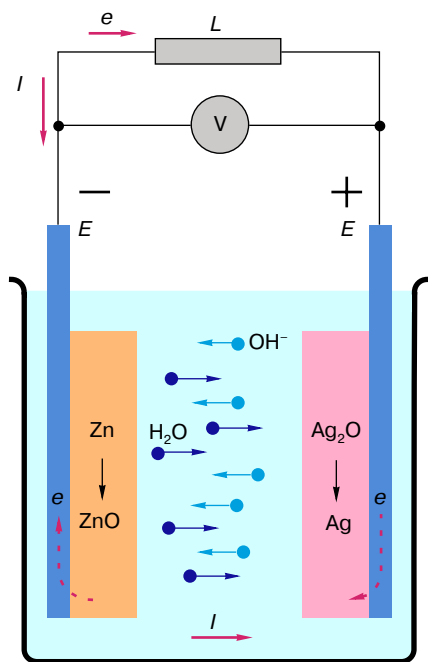
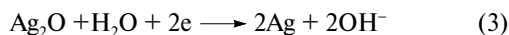


Рис. 1. Схема гальванического элемента: E – электрод, L – внешняя нагрузка

а на положительном восстанавливается окись серебра:



Нетрудно заметить, что суммарной реакцией (2) и (3) является реакция (1).

По мере накопления электронов на цинковом электроде возникающий отрицательный заряд будет тормозить скорость реакции (2) в прямом направлении и увеличивать ее скорость в обратном направлении до тех пор, пока они не выравняются. Так как результирующим фактом реакции является поток электронов, то равенство скоростей в прямом и обратном направлениях можно отобразить силой тока, отнесенной к единице поверхности раздела (плотностью тока). Ее называют током обмена, и она характеризует кинетические возможности гальванического элемента. Аналогичная картина наблюдается и на окисно-серебряном электроде, но на нем возникает положительный заряд. Разность потенциалов положительного и отрицательного электродов элемента называют электродвижущей силой (ЭДС).

Если возникновение потенциалов на электродах осложнено течением побочных, более медленных электрохимических реакций, то возникающая разность потенциалов на гальваническом элементе будет меньше значения ЭДС и она в общем случае будет носить название напряжения разомкнутой цепи (НРЦ). Если теперь замкнуть элемент на внешнюю нагрузку L , то электроны будут перетекать с одного электрода на другой, значение их потенциалов из-

менится и станет возможным течение реакций (2) и (3) в прямом направлении.

Обе электродные реакции являются сопряженными – их скорости всегда равны, то есть количество электронов, высвобождаемых на цинковом электроде, равно количеству электронов, поглощаемых окисно-серебряным электродом. Ток во внешней цепи будет протекать до тех пор, пока не израсходуется активный материал одного из электродов. Напряжение гальванического элемента в данном случае будет определяться НРЦ, силой тока, сопротивлением нагрузки и так называемым внутренним сопротивлением элемента. В последнее входят следующие слагаемые: омические сопротивления электролита и активных масс электродов, а также поляризационные сопротивления. Падение напряжения на поляризационном сопротивлении обусловлено тем, что для обеспечения заданной скорости электродной реакции на поверхности раздела между электродом и электролитом необходимо создавать дополнительный скачок потенциала, способствующий увеличению скорости реакции в прямом направлении. В отличие от омических сопротивлений величина поляризационного сопротивления зависит от плотности тока.

Очевидно, что для повышения эффективности гальванического элемента необходимо максимально снизить величину внутреннего сопротивления. Для снижения омического сопротивления электролита подбирают такие состав и концентрацию, чтобы обеспечить его максимальную электропроводность. Расстояние между электродами стремятся сделать минимальными. На практике во избежание короткого замыкания электродов возникает необходимость использования сепараторов. В качестве материалов для них применяют пористые изоляционные материалы, химически инертные по отношению к электролиту и активным массам электродов. Подбор и изготовление сепаратора для длительно работающих ХИТ являются иногда очень сложной задачей. Настолько сложной, что успешное ее решение зачастую определяет успех создания ХИТ с требуемыми характеристиками. Если электрохимически активные вещества имеют низкую электропроводность, то в их состав вводят электропроводные добавки или наносят их на металлические сетки или пористые электропроводные каркасы. Для снижения поляризационного сопротивления используют такие материалы электродов или добавки в электролит, которые катализируют течение электродной реакции, то есть повышают величину плотности тока обмена. Если не удастся подобрать такие вещества, используют пористые электроды с развитой поверхностью активных масс. Из сказанного ясно, что научные основы разработки и эксплуатации ХИТ находятся на стыке различных научных дисциплин: электрохимии, электротехники, физики твердого тела, материаловедения.

При выполнении технических задач ХИТ обычно оцениваются по следующим параметрам:

1) напряжение разомкнутой цепи. Если величина напряжения недостаточна, то проводится оценка количества последовательно включенных элементов в батарею, необходимого для получения требуемого напряжения;

2) удельная емкость, то есть количество электрической энергии (обычно в ампер-часах) на единицу веса или объема ХИТ;

3) удельная мощность, то есть произведение силы тока на напряжение, отнесенное к единице веса или объема ХИТ;

4) срок годности;

5) величина саморазряда, обусловленного наличием побочных электрохимических процессов на электродах, приводящих к расходованию активных масс (коррозия) и потере удельной емкости ХИТ;

6) стоимость.

Чем выше четыре первые характеристики и ниже пятая и шестая, тем более универсальное применение у данного ХИТ.

По принципам работы ХИТ разделяют на три группы: первичные, вторичные и топливные элементы. Первичные ХИТ (гальванические элементы) содержат активные вещества на электродах, а после их полного расходования источники прекращают свою работу и требуют замены новыми. Вторичные ХИТ (аккумуляторы) после расходования активных масс (разряда) могут быть приведены в рабочее состояние пропуском электрического тока через элемент в обратном направлении. Возможность этого можно показать на разобранном выше примере элемента из цинка и окиси серебра. Если от внешнего источника подать на выход элемента напряжение, превышающее значение ЭДС, то электродные реакции (2) и (3) пойдут в обратном направлении, так как при новых значениях потенциалов величины их скоростей в обратном направлении будут больше, чем в прямом: под действием внешнего тока на электродах произойдет накопление активных веществ. Если конструктивно и технологически построить элемент таким образом, что электроды будут работать обратимо, то он может работать непрерывно в течение многих циклов. Преимущество аккумуляторов перед первичными элементами заключается в том, что их активные вещества (нередко дорогостоящие) могут работать сотни и тысячи раз.

Топливные элементы тоже относятся к первичным элементам, но конструктивно выполняются так, что активные вещества подаются, а продукты реакции отводятся по мере работы элемента. Для своей работы топливные элементы нуждаются в различных вспомогательных системах, обеспечивающих подготовку и подвод реагентов, отвод продуктов реакции, поддержание теплового режима,

хранилище активных веществ. Поэтому их относят в отдельный тип ХИТ и рассматривают как электрохимические генераторы.

ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ХИТ

Весьма интересна история развития ХИТ [1]. До конца XVIII века единственным источником электрической энергии на практике были электрофорные машины, в основе которых лежало электростатическое индуцирование зарядов. Однако реализуемые искровые разряды обеспечивали ничтожные заряды порядка 10^{-6} – 10^{-4} кулон.

В 1786 году итальянский физиолог Л. Гальвани в своих известных опытах обнаружил, как он полагал, наличие “животного электричества”. Если прикладывать к оголенному нерву лягушки два различных металла, то возникает мускульное сокращение, аналогичное тому, которое вызывается разрядом электрофорной машины. Правильное объяснение этого явления дал в 1794 году итальянский физик А. Вольта, указав, что причиной такого эффекта является контакт двух разнородных металлов с мускульной тканью. Основываясь на этом, Вольта в марте 1801 года сообщил о создании аппарата, производящего неистощимый заряд. Этот аппарат, названный вольтовым столбом, был первым химическим источником тока или гальванической батареей. В дальнейшем появились более совершенные образцы ХИТ.

Появление первых ХИТ открыло новую эру в учении об электричестве, так как дало возможность изучать законы непрерывного потока электрических зарядов, вследствие чего появилось понятие электрического тока. Уже в мае 1801 года У. Николсон и А. Карлейль обнаружили химическое действие тока, осуществив разложение воды. В 1807 году Х. Дэви впервые получил щелочные металлы электролизом расплавленных солей. В 1819 году Х. Эрстед наблюдал магнитное действие электрического тока. В дальнейшем были сформулированы основные законы электродинамики и электромагнетизма: взаимодействия электрических токов (А. Ампер, 1820), пропорциональности тока и напряжения (Г. Ом, 1827), электромагнитной индукции (М. Фарадей, 1831), теплового действия электрического тока (Д. Джоуль, 1843). Открытие этих законов стало возможным благодаря появлению ХИТ.

Бурное развитие теоретической и прикладной электротехники основывалось на использовании ХИТ и проходило параллельно с совершенствованием последних. Это привело к созданию в 1860 году принципиально нового источника электрической энергии – электромагнитного генератора. Вскоре выяснилось, что генераторы превосходят своих предшественников как по электрическим, так и по экономическим показателям. Именно генераторы сделали возможными развитие стационарных электрических сетей и широкое использование электро-

энергии для промышленных и бытовых нужд. По этой причине к концу XIX века ХИТ потеряли свое значение единственного источника электроэнергии, но продолжали совершенствоваться и использоваться как автономные источники тока для средств связи и переносных приборов. Интересно отметить, что в то время существовали аккумуляторные электромобили, которые успешно конкурировали с еще несовершенными тогда автомобилями, использующими двигатели внутреннего сгорания.

Новый подъем интереса к ХИТ начался примерно с 1920 года в связи с широким развитием радиотехники. В течение почти двух десятилетий гальванические элементы и аккумуляторы были единственными источниками питания для радиоприемников. Увеличению интереса к ХИТ способствовало и развитие автомобильного транспорта, так как было необходимо наладить крупносерийное производство стартерных аккумуляторов. В те же годы начались серьезные исследовательские работы в области ХИТ. После второй мировой войны развитие современных электронных приборов, а также авиационной, ракетной и космической техники потребовало не только увеличения объема производства, но и резкого улучшения характеристик ХИТ. Поэтому последние два десятилетия продолжают появляться новые разновидности источников тока.

В настоящее время ХИТ используют во всех областях техники и народного хозяйства. Количество элементов и аккумуляторов, изготавливаемых ежегодно во всем мире, исчисляется миллиардами. При одновременном их включении можно было бы получить электрическую мощность, сравнимую с мощностью всех электростанций мира (около 10^9 кВт). Необходимо, правда, иметь в виду, что в отличие от непрерывно работающих электростанций ХИТ работают кратковременно, с перерывами. Вырабатываемая ими электроэнергия мала по сравнению с энергией, выдаваемой электростанциями.

КЛАССИФИКАЦИЯ ХИТ

Обратимся к более подробному рассмотрению двух типов ХИТ: гальваническим элементам и аккумуляторам. Для этого воспользуемся классификационной схемой (рис. 2). Назначение резервных элементов состоит в том, чтобы в определенный момент включаться для выполнения поставленной задачи. Обычно период ожидания имеет длительный срок, поэтому необходимо избежать контакта электродов с электролитом, чтобы не допустить течения коррозионных процессов. Для этого электролит хранят в отдельной ампуле, которую разбивают в момент включения ХИТ в электрическую цепь. Если в качестве электролита используют расплавленную соль, то в твердом состоянии она не дает возможности развиваться коррозионным процессам в контакте с электродами. Введение в действие элемента производится быстрым его разогреванием, когда соль

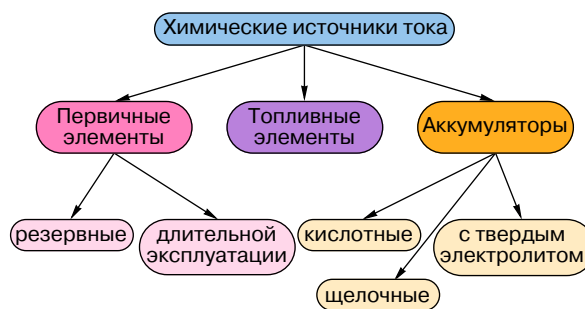
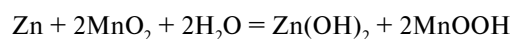


Рис. 2. Схема классификации ХИТ

плавится и начинает выполнять функции электролита. Такие ХИТ называют разогревными (тепловыми).

В гальванических элементах длительной эксплуатации главное внимание уделяется снижению внутреннего сопротивления и предотвращению паразитных электрохимических процессов активных масс, приводящих к саморазряду элемента. Наибольшее распространение получил элемент Лекланше, активными массами которого являются цинк и двуокись марганца, а электролитом — водный раствор хлористого аммония. Токообразующая реакция его в упрощенном виде может быть записана:



Позднее было показано, что при замене хлористого аммония на щелочь удается значительно снизить саморазряд элемента и повысить срок его годности. В последнее время разрабатываются высоконадежные литий-иодные элементы с твердым электролитом из иодистого лития, образующегося при контакте литиевого электрода с иодсодержащими веществами. Такие элементы используют в кардиостимуляторах, вживляемых в грудную клетку пациента. В качестве примера кислотного аккумулятора можно привести свинцовый аккумулятор, активными веществами которого являются свинец и двуокись свинца, а электролитом — раствор серной кислоты. Токообразующей его реакцией является



В прямом направлении она протекает при разряде аккумулятора, в обратном — при его заряде. Свинцовый аккумулятор — наиболее распространенный в настоящее время вторичный ХИТ. Мировое производство только одних стартерных батарей для транспортных средств превышает 100 млн шт. в год и требует для этих целей 2 млн т свинца, то есть более половины общего мирового его производства. На основе свинцовых аккумуляторов выпускаются стартерные (для запуска двигателей внутреннего сгорания), тяговые (для питания электромоторов передвижных средств) и стационарные батареи (для радиоэлектронных устройств и средств связи, а так-

же для работы в аварийных ситуациях). Ограничение запасов свинцовых руд и возрастающая потребность транспортных средств в аккумуляторах поставили задачу сокращения расходов свинца в производстве кислотных аккумуляторов. В последнее время широко ведутся исследования по замене одного из электродов на органические окислительно-восстановительные системы. Эти работы одновременно преследуют цель снижения веса аккумулятора, что позволит приблизить решение задачи создания электромобиля. Однако успехи в этой области еще достаточно скромные.

К щелочным аккумуляторам, выпускаемым промышленностью в настоящее время, относятся железо-никелевые, кадмий-никелевые и цинк-серебряные, в качестве электролита для которых используется водный раствор калиевой щелочи. Эти аккумуляторы просты в эксплуатации и имеют более высокие удельные электрические характеристики по сравнению со свинцовыми аналогами. Однако стоимость их более высокая. Это особенно относится к цинк-серебряным аккумуляторам, которые в качестве окислителя используют окись серебра. Реакция (1) является токообразующей для этого аккумулятора. Его удельные электрические характеристики в два раза более высокие, чем у других щелочных аккумуляторов, что обеспечивает их применение в авиационной и космической технике. Окислительным электродом железо-никелевого и кадмий-никелевого аккумуляторов является оксид (гидроксид) никеля. В настоящее время технология его изготовления хорошо отработана, что обеспечивает надежную работу в течение тысяч циклов. Это обстоятельство послужило основой для создания некоторых типов комбинированных аккумуляторов, где в качестве отрицательного электрода используют металлический цинк или водород. В последнем случае для проведения электрохимической реакции с водородом применяют активированный платиной пористый никелевый электрод. Для накопления значительных количеств водорода в аккумуляторе создается высокое давление, которое должен выдерживать корпус аккумулятора. С недавнего времени для снижения давления стали использовать интерметаллические соединения никеля с редкоземельными элементами (типа GaNi_5). Они способны поглощать большие количества водорода при сравнительно небольших давлениях (~5 атм), а при разряде аккумулятора легко выделять водород.

Твердые электролиты, используемые для создания ХИТ, представляют собой кристаллические решетки, у которых катионная подрешетка подвижна, что позволяет ей осуществлять с высокой скоростью ионный транспорт. Примером аккумулятора с твердым электролитом служит серно-натриевая система. В качестве твердого электролита в нем используется высокопрочная керамика из полиалюминатов натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$. Когда значение n лежит в пределах 9–11, электропроводность этого материала при повышенной температуре очень высока. Повышенная рабочая температура (250–300 °С) аккумулятора в данном случае необходима, так как активные массы металлического натрия и серы должны находиться в расплавленном состоянии, чтобы осуществлять электродные реакции с большой скоростью. Высокая ЭДС данной пары и низкая их молекулярная масса обеспечивают высокие электрические характеристики рассматриваемого аккумулятора, а низкая стоимость активных масс делает перспективным использование его для электромобиля. В настоящее время стоит задача существенного увеличения ресурса их циклической работы. Только тогда они смогут в какой-то степени конкурировать с двигателями внутреннего сгорания.

В данной статье невозможно рассмотреть все вопросы, касающиеся ХИТ. Подробнее с ХИТ можно ознакомиться в монографиях [1–3]. Тем не менее из сказанного выше можно сделать вывод, что химические источники тока играют важнейшую роль в жизни человека, они будут развиваться и в дальнейшем, равно как и расширяться области их практического применения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. М.: Энергоиздат, 1981. 360 с.
2. Коровин Н.В. Новые химические источники тока. М.: Энергия, 1979. 194 с.
3. Electrochemical Power Sources / Ed. M. Barak. Inst. Elec. Eng., 1980. 498 p.

* * *

Арлен Леонидович Львов, доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, зав. кафедрой физической химии Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского. Область научных интересов – изучение электродных процессов в химических источниках тока. Автор более 170 статей.