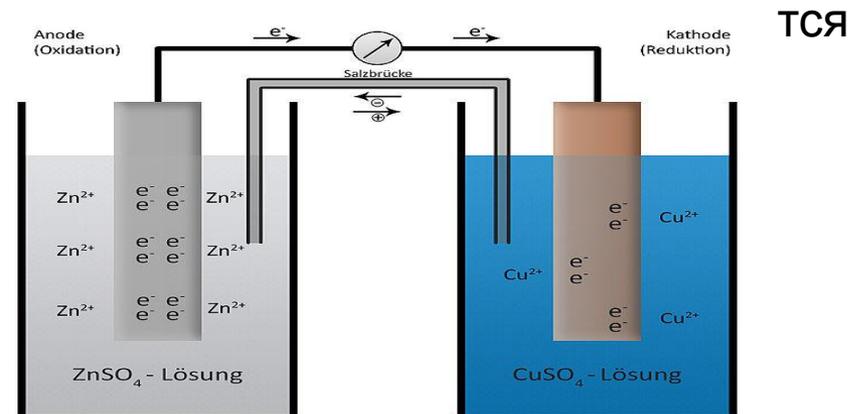
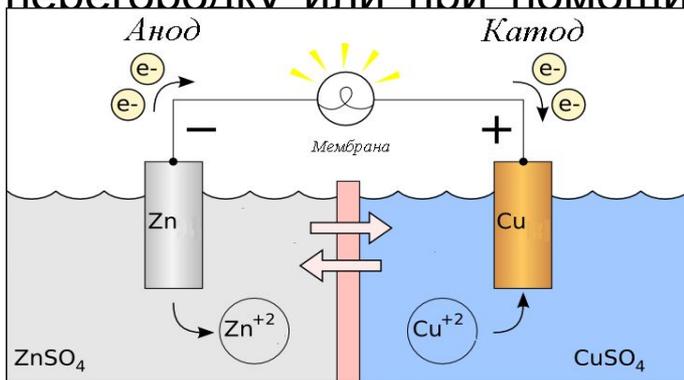


ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА. ЭЛЕКТРОЛИЗ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ЛЕКЦИЯ 2-4.

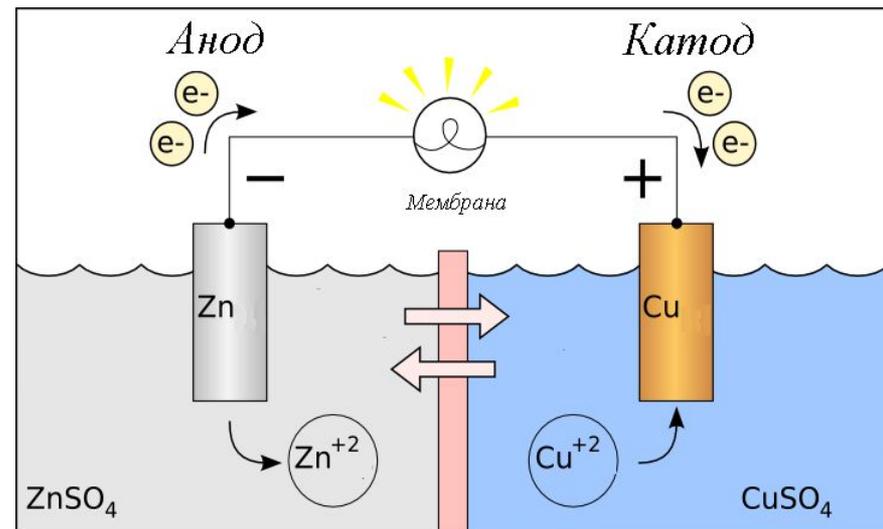
Электрохимические цепи

- ❑ **Электрохимическая система (электрохимическая цепь, элемент)** – это система, состоящая из проводников первого рода (металлы, полупроводники), находящихся в контакте с проводником (или проводниками) второго рода.
- ❑ **Электрод** – проводник первого рода, находящийся в контакте с проводником второго рода (электролитом). Такая система называется также **полуэлементом**.
- ❑ Простейшая электрохимическая система состоит из двух электродов и одного общего электролита или из двух электродов, погруженных в два различных электролита. Электролиты могут контактировать через пористую перегородку или при помощи солев



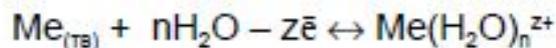
Электрохимические цепи

- Электрод, отдающий электроны во внешнюю цепь, называется **отрицательным электродом** или **отрицательным полюсом** элемента.
- Электрод, принимающий электроны из внешней цепи, называют **положительным электродом** или **положительным полюсом** элемента.
- **Анод** - электрод, принимающий электроны от участников реакции (окисление).
- **Катод** – электрод, отдающий электроны участникам реакции (восстановление)

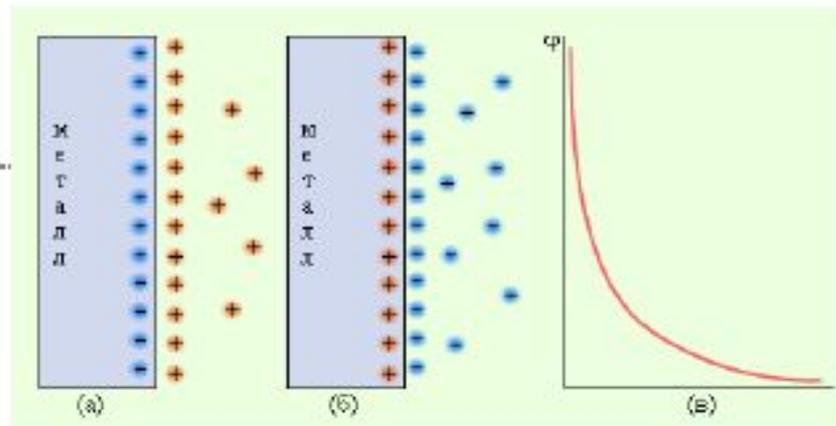
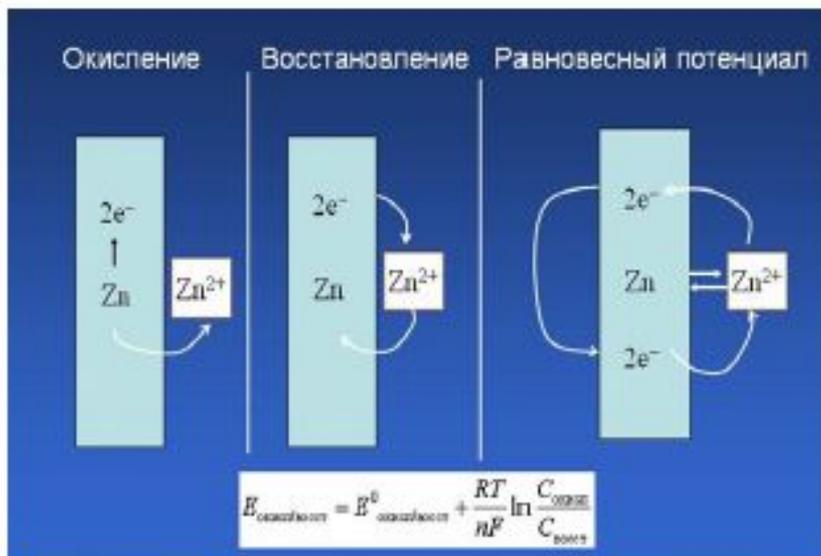


Потенциал электрода

При погружении металлического электрода в раствор электролита, между металлическим электродом и раствором электролита устанавливается состояние динамического равновесия:



Тем, какой из двух рассмотренных процессов преобладает, определяется положение приведенного равновесия, знак и величина заряда электрода.



Потенциал электрода E рассчитывают по формуле Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

a_{Ox} и a_{Red} - активности (концентрации) окисленной и восстановленной форм вещества, участвующего в электродной реакции

n - число электронов, участвующих в реакции

F - постоянная Фарадея

Стандартный электродный потенциал E^0 электрода равен стандартной э.д.с. электрохимической цепи, составленной из исследуемого электрода и стандартного водородного электрода

Ряд стандартных электродных потенциалов

- ▶ Экспериментально были установлены значения стандартных электродных потенциалов металлов
- ▶ Если расположить металлы в ряд в порядке возрастания величин их стандартных электродных потенциалов, то получим электрохимический ряд напряжений металлов (Н.Н.Бекетов)

Металл	Li+ / Li	K+ / K	Ca ²⁺ / Ca	Na+ / Na	Zn ²⁺ / Zn	2H+ / H ₂ в чистой воде	2H+ / H ₂ в станд. условиях	Cu ²⁺ / Cu	Ag+ / Ag	Au+ / Au
$\varphi_{Me^z+ / Me}^0$, В	-3,045	-2,924	-2,864	-2,771	-0,763	-0,414	0,000	+0,338	+0,799	+1,691

- ▶ Потенциалу металла присваивается тот же знак, который имеет стандартный металлический электрод в паре со стандартным водородным
- ▶ Металлы, расположенные левее водорода, имеют отрицательные значения потенциала, правее – положительные
- ▶ При перемещении по ряду слева направо возрастает окисляющая способность катионов Me^z+ в водном растворе, при продвижении справа налево увеличивается восстанавливающая способность металлов (например, цинк более сильный восстановитель, чем медь, но катионы меди в водном растворе более сильный окислитель, чем катионы цинка)

Электрохимический ряд напряжений

Li	Cs	K	Ba	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Co	Ni	Sn	Pb	H ₂	Cu	Ag	Hg	Pt	Au
-3,04	-3,01	-2,92	-2,90	-2,87	-2,71	-2,36	-1,66	-0,76	-0,44	-0,28	-0,25	-0,14	-0,13	0	+0,34	+0,80	+0,85	+1,28	+1,5
Li ⁺	Cs ⁺	K ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Zn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	2H	Cu ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Pt ²⁺	Au ³⁺

Восстановительная активность металлов (свойство отдавать электроны) уменьшается, а окислительная способность их катионов (свойство присоединять электроны) увеличивается в указанном ряду слева направо.

- ❑ **Отрицательные значения потенциала** означают, что данные металлы **окисляются катионами водорода**, т.е. металлы **вытесняют водород** из растворов минеральных кислот-неокислителей и разлагают воду
- ❑ **Положительные значения потенциала** означают, что катионы металла являются окислителями по отношению к молекулам водорода (**водород вытесняет металлы** из растворов их солей)
- ❑ Если металл не реагирует с водой, он **вытесняет все стоящие правее металлы** из растворов их солей
- ❑ Если $\varphi_{Me^{z+}/Me} < 0$, то стандартный металлический электрод в паре со стандартным водородным является анодом (отрицательным полюсом гальванического элемента), на котором самопроизвольно происходит процесс окисления $Me \rightarrow Me^{z+} + ze$
- ❑ Если $\varphi_{Me^{z+}/Me} > 0$, то стандартный металлический электрод в паре со стандартным водородным является катодом (положительным полюсом гальванического элемента), на котором самопроизвольно протекает процесс восстановления $Me^{z+} + ze \rightarrow Me$
- ❑ **В гальваническом элементе, составленном из двух стандартных металлических электродов, катодом всегда является тот электрод, потенциал которого больше**

ЭДС электрохимического элемента

- Э.д.с. элемента равна разности потенциалов электродов:

$$E = E_{\text{кат}} - E_{\text{ан}}$$

- Если $E > 0$, то реакция протекает самопроизвольно
- Если $E < 0$, то самопроизвольно протекает обратная реакция
- Потенциал электрода E рассчитывают по **формуле Нернста**:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

- Подставив все константы в уравнение Нернста при 25°C, получим

$$E = E^{\circ} + \frac{0,0257}{n} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} = E^{\circ} + \frac{0,0591}{n} \log \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

Химические источники тока

- ▣ **Химические источники тока (гальванические элементы)** - устройства (электрохимические системы, электрохимические цепи), генерирующие электрическую энергию за счет самопроизвольно происходящих в них окислительно-восстановительных реакций.
- ▣ Электрохимические системы, которые, будучи подключенными к внешнему источнику тока, накапливают электрическую энергию за счет протекания химической реакции, а, будучи подключенными к нагрузке, отдают ей электрическую энергию, называются **аккумуляторами**.
- ▣ **Топливный элемент** – гальванический элемент, который вырабатывает электрический ток при непрерывной подаче восстанавливающих и окисляющих веществ и непрерывном отводе продуктов реакции.
- ▣ Электрохимическая система, в которой за счет внешней электрической энергии совершаются химические превращения, называется **электролизером** или **электролитической ячейкой** (ванной).

Химические источники тока

- ▣ Устройства, превращающие химическую энергию окислительно-восстановительных реакций в электрическую энергию

Гальванические элементы

- Первичные элементы
- Источники тока однократного действия, после израсходования реагентов в процессе разряда становятся неработоспособными

Аккумуляторы

- Вторичные элементы
- Можно использовать многократно
- При пропускании через них постоянного тока от внешнего источника происходит регенерация израсходованных реагентов (зарядка аккумулятора)

Топливные элементы

- Устройства непрерывного действия
- Способны работать в течение длительного времени благодаря тому, что к электродам постоянно подводятся реагенты
- В них энергия сгорания топлива непосредственно превращается в электроэнергию

Гальванические элементы

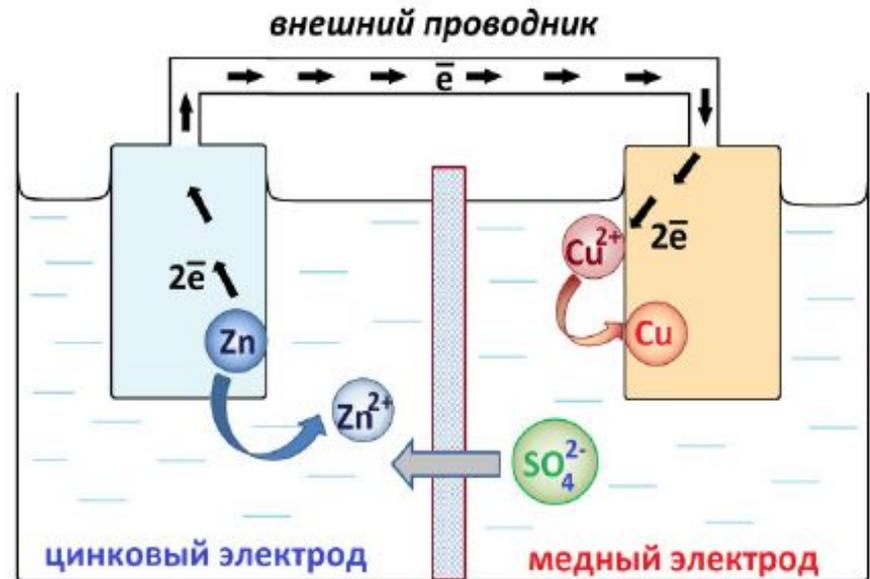
Гальваническим элементом называют устройство, в котором протекает самопроизвольная окислительно-восстановительная реакция, причем полуреакции (окисления и восстановления) разделены в пространстве, и электроны переходят из одной зоны в другую по внешнему проводнику, в результате чего возникает электрический ток.

Реакции окисления и восстановления в гальваническом элементе протекают на разных электродах, т.е. пространственно разделены

Анод – электрод, на котором происходит окисление (отдача e^-)

Катод – электрод, на котором происходит восстановление (присоединение e^-)

Электроны, образовавшиеся в процессе окисления на аноде, перемещаются по внешней цепи к катоду, на котором они участвуют в процессе восстановления



Электродвижущая сила гальванического элемента

$$zFE = RT \ln K_a^0 - RT \ln \Pi_a,$$

$$E = \frac{RT}{zF} \ln K_a^0 - \frac{RT}{zF} \ln \Pi_a. \quad E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \Pi_a.$$

По решению Стокгольмской конвенции ИУРАС (1953 г.)

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{\Pi_a}, \quad E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox_1}^{v_1} a_{Red_2}^{v_2}}{a_{Ox_2}^{v_2} a_{Red_1}^{v_1}}.$$



Типы гальванических элементов

Гальванический элемент может быть составлен из любых двух электродов с различными потенциалами. Разность потенциалов может быть обусловлена различными причинами, в соответствии с чем гальванические элементы подразделяют на

- химические;
- физические;
- концентрационные.

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox_1}^{v_1} a_{Red_2}^{v_2}}{a_{Ox_2}^{v_2} a_{Red_1}^{v_1}}.$$

Гальванические элементы характеризуют также по наличию или отсутствию границы раздела между двумя жидкими фазами, на которой происходит перенос ионов. Это может быть граница между двумя растворами, содержащими различные электролиты, или между растворами одного и того же состава, но различающимися по концентрации. Цепи, в которых есть такая граница раздела и существует определенный диффузионный потенциал, называются цепями с **переносом**. Если же граница раздела жидкость–жидкость в цепи отсутствует, то в этом случае говорят о цепи **без переноса**.

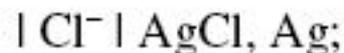
Типы гальванических элементов

Химические элементы

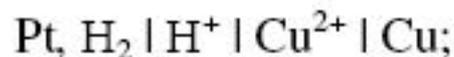
Гальванические элементы, электроды которых различны по химической природе, называют **химическими**. В этом случае источником энергии служит самопроизвольная окислительно-восстановительная реакция. Химическая цепь может быть с переносом, примеры: элемент Даниэля–Якоби, составленный из двух электродов первого рода;



элемент, составленный из электродов первого и второго рода:



элемент, составленный из газового электрода первого и электрода первого рода:



и др.

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}_1}^{v_1} a_{\text{Red}_2}^{v_2}}{a_{\text{Ox}_2}^{v_2} a_{\text{Red}_1}^{v_1}}.$$

Типы гальванических элементов

Физические элементы

Гальванический элемент можно создать и из двух идентичных по химической природе электродов, имеющих одинаковые активности. Для этого электроды должны отличаться по физическому состоянию веществ.

Термогальванические цепи состоят из электродов, имеющих разную температуру. Сила тока в такой цепи падает по мере выравнивания температур.

Гравитационные цепи состоят из двух электродов, разных по высоте – например, из двух ртутных электродов в растворе $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. В этом случае перенос вещества идет под действием силы тяжести. ЭДС ртутной гравитационной цепи равна

$$E = \frac{M_{\text{Hg}} g \Delta h}{F},$$

где M_{Hg} – молекулярная масса ртути, g – ускорение свободного падения, Δh – разность уровней ртути в электродах. Впервые такая цепь была собрана в 1875 г. российским физико-химиком Р.А. Колли.

Аллотропические цепи имеют в составе два электрода из одного и того же металла (например, олова), но с различной кристаллической модификацией. При работе цепи метастабильная форма металла превращается в стабильную.

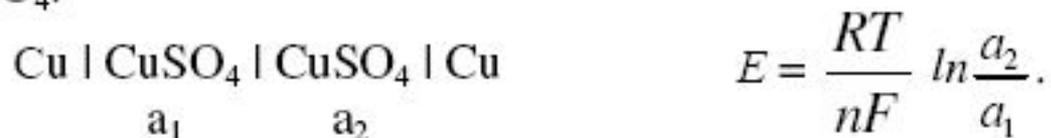
Типы гальванических элементов

Концентрационные элементы

Потенциал электродов зависит от концентрации (активности) участников электродной полуреакции. Следовательно, для создания гальванического элемента можно использовать два одинаковых по природе электрода, отличающихся активностями участников реакции. Такой гальванический элемент называют **концентрационным**.

В концентрационном элементе не протекает окислительно-восстановительной реакции. Электрический ток в таком элементе возникает за счет самопроизвольного выравнивания концентраций (активностей). Поскольку электроды в концентрационной цепи имеют одинаковое значение стандартных потенциалов, то стандартная ЭДС этого элемента равна 0.

Примером концентрационного элемента с переносом может быть цепь, состоящая из двух медных электродов, отличающихся концентрацией растворов CuSO_4 :



Гальванические элементы

- ▶ На практике наиболее распространены сухие гальванические элементы
- ▶ Применяют как источники питания в системах сигнализации, часах, калькуляторах, аудиосистемах, игрушках, радио, пультах дистанционного управления и т.д.
- ▶ Принцип работы и устройство сходны, различия в химической природе электродов

Тип элемента	Система	Уравнение токообразующей реакции	ЭДС, В
Свинцово-кадмиевый	$\text{PbO}_2 \text{H}_2\text{SO}_4 \text{Cd}$	$\text{Cd} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{PbO}_2 \rightarrow \text{CdSO}_4 + \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	2,2
Марганцево-цинковый	$\text{MnO}_2 \text{NH}_4\text{Cl} \text{Zn}$	$\text{Zn} + 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{MnO}_2 \rightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2 + \text{Mn}_2\text{O}_3$	1,5-1,8
Марганцево-магниевый	$\text{MnO}_2 \text{MgBr}_2 \text{Mg}$	$\text{Mg} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2$	2,0
Серебряно-цинковый	$\text{Ag}_2\text{O} \text{KOH} \text{Zn}$	$\text{Zn} + 2\text{KOH} + \text{Ag}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ag} + \text{K}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,85
Окисно-ртутный	$\text{HgO} \text{KOH} \text{Zn}$	$\text{Zn} + 2\text{KOH} + \text{HgO} \rightarrow \text{Hg} + \text{K}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,34
Медно-окисный	$\text{CuO} \text{NaOH} \text{Zn}$	$\text{Zn} + 2\text{NaOH} + \text{CuO} \rightarrow \text{Cu} + \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,85



Первичные источники тока (элементы)

Параметры

- ▣ **высокое ЭДС** – разность потенциалов между электродами гальванического элемента, когда между электродом и электролитом существует равновесие и через элемент не протекает электрический ток
- ▣ **высокая емкость** – количество электричества, которое элемент способен отдать при надлежащих условиях. Обычно емкость выражают через электрическую энергию (ватт-час). При сравнении элементов емкость относят к 1 кг массы (или к единице объема) и называют плотностью или удельной энергией.
- ▣ **мощность** – количество электрической энергии, отдаваемой элементом за единицу времени. Мощность определяет максимальную силу тока.
- ▣ **низкий саморазряд** – расходование электрохимически активных веществ при отсутствии тока во внешней цепи.

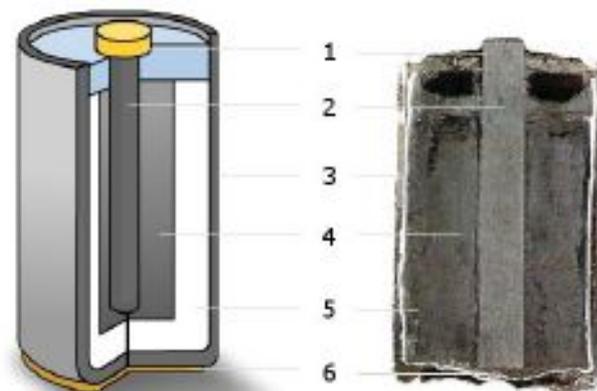
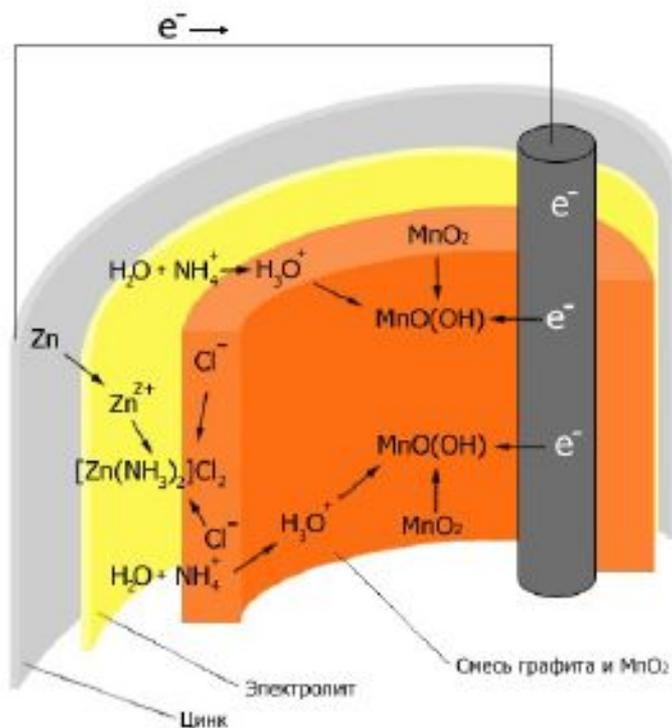
Li	Cs	K	Ba	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Co	Ni	Sn	Pb	H ₂	Cu	Ag	Hg	Pt	Au
-3,04	-3,01	-2,92	-2,90	-2,87	-2,71	-2,36	-1,66	-0,76	-0,44	-0,28	-0,25	-0,14	-0,13	0	+0,34	+0,80	+0,85	+1,28	+1,5
Li ⁺	Cs ⁺	K ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Zn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	2H	Cu ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Pt ²⁺	Au ³⁺
Восстановительная активность металлов (свойство отдавать электроны) уменьшается, а окислительная способность их катионов (свойство присоединять электроны) увеличивается в указанном ряду слева направо.																			

Литиевые элементы

- ▶ В современных условиях большое распространение получили литиевые химические источники тока
- ▶ Состав: литиевый анод, органический апротонный электролит и катоды из различных материалов.
- ▶ Обладают очень большим сроком хранения (10 лет и более), высокой плотностью энергии (до 650 Вт-ч/кг) и сохраняют работоспособность в широком интервале температур (от -25 до $+85$ °C), поскольку не содержат воды
- ▶ Так как литий имеет наивысший отрицательный потенциал по отношению к остальным металлам, он имеет наибольшее номинальное напряжение при минимальных размерах



Сухой марганцево-цинковый элемент (элемент Лекланше)



- (1) — металлической колпачок
- (2) — графитовый электрод («+»)
- (3) — цинковый стакан («-»)
- (4) — оксид марганца – пиролюзит MnO_2
- (5) — электролит раствор хлорида аммония, насыщенный мукой или крахмалом + ZnCl_2 , CaCl_2 , HgCl_2
- (6) — металлический контакт

ЭДС 1,5 В
мощность 20-25 Вт/кг



Оксидртутный элемент

- Используется в слуховых аппаратах, а на основе системы оксид серебра-цинк – в наручных электронных часах.
- Преимущества по сравнению с элементом Лекланше: меньший вес при равной мощности, большой срок хранения, более постоянное сопротивление, меньшая поляризация
- Схема:
- **(-) Zn | КОН (40% водный раствор) | HgO | C (+)**
- Реакция:
- $Zn + HgO + H_2O = Zn(OH)_2 + Hg$

Аккумуляторы

- ▶ Устройства, в которых поэтапно происходит преобразование электрической энергии в химическую, а химической - в электрическую
- ▶ Агрегат многоразового действия, сочетающий в себе гальванический элемент и электролизёр
- ▶ Процесс накопления химической энергии под действием внешнего постоянного тока называют **зарядкой** аккумулятора (работает как электролизёр)
- ▶ Процесс превращения химической энергии в электрическую называют **разрядкой** аккумулятора (работает как гальванический элемент)
- ▶ В аккумуляторах как исходные соединения, так и продукты электродных процессов, — малорастворимые твердые вещества.



Некоторые типы аккумуляторов

Тип аккумулятора	Система	Уравнение токообразующей реакции	ЭДС, В
Свинцовый	$\text{PbO}_2 \text{H}_2\text{SO}_4 \text{Pb}$	$\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	2,10
Серебряно-цинковый	$\text{Ag}_2\text{O} \text{KOH} \text{Zn}$	$\text{Zn} + 2\text{KOH} + \text{Ag}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{Ag} + \text{K}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,85
Серебряно-кадмиевый	$\text{Ag}_2\text{O} \text{KOH} \text{Cd}$	$2\text{Cd} + 2\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 4\text{Ag} + \text{CdO} + \text{Cd}(\text{OH})_2$	1,50
Никель-цинковый	$\text{NiOOH} \text{KOH} \text{Zn}$	$\text{Zn} + \text{NiOOH} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Zn}(\text{OH})_2$	1,70
Железо-никелевый	$\text{NiOOH} \text{KOH} \text{Fe}$	$\text{Fe} + \text{NiOOH} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Fe}(\text{OH})_2$	1,40
Никель-кадмиевый	$\text{NiOOH} \text{KOH} \text{Cd}$	$\text{Cd} + \text{NiOOH} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Cd}(\text{OH})_2$	1,36

ТИПЫ АККУМУЛЯТОРОВ

Тип	ЭДС (В)	Область применения
свинцово-кислотные Pb	2,1	троллейбусы, трамваи, воздушные суда, автомобили, мотоциклы, электропогрузчики, штабелеры, электротягачи, аварийное электроснабжение, источники бесперебойного питания
никель-кадмиевые Ni-Cd	1,2	замена стандартного гальванического элемента, строительные электроинструменты, троллейбусы, воздушные суда
никель-металл-гидридные Ni-MH	1,2	замена стандартного гальванического элемента, электромобили
литий-ионные Li-ion	3,7	мобильные устройства, строительные электроинструменты, электромобили
литий-полимерные Li-pol	3,7	мобильные устройства, электромобили
никель-цинковые Ni-Zn	1,6	замена стандартного гальванического элемента



Свинцово-кислотный аккумулятор

наиболее распространенный и широко применяемый на сегодняшний день тип аккумуляторов, изобретен в 1859 году французским физиком Гастоном Планте.

Основные области применения: стартерные аккумуляторные батареи в транспортных средствах, аварийные источники электроэнергии, резервные источники энергии.

Принцип работы свинцово-кислотных аккумуляторов основан на электрохимических реакциях свинца и диоксида свинца в водном растворе серной кислоты.

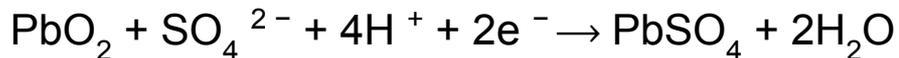
При подключении к электродам аккумулятора внешней нагрузки начинается электрохимическая реакция взаимодействия оксида свинца и серной кислоты, при этом металлический свинец окисляется до сульфата свинца (в классическом варианте аккумулятора).

Во время разряда происходит восстановление диоксида свинца на катоде и окисление свинца на аноде. При заряде протекают обратные реакции. При перезаряде аккумулятора, после исчерпания сульфата свинца начинается электролиз воды, при этом на аноде (положительный электрод) выделяется кислород, а на катоде (отрицательный электрод) — водород.

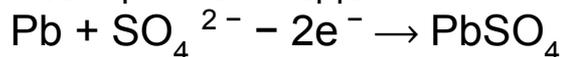


СВИНЦОВО-КИСЛОТНЫЙ АККУМУЛЯТОР

Реакции на катоде:



Реакции на аноде:



При разряде аккумулятора из электролита расходуется серная кислота и выделяется относительно более лёгкая вода, плотность электролита падает. При заряде происходит обратный процесс. В конце заряда, когда количество сульфата свинца на электродах снижается ниже некоторого критического значения, начинает преобладать процесс электролиза воды. Газообразные водород и кислород выделяются из электролита в виде пузырьков — так называемое «кипение» при перезаряде. Это нежелательное явление, при заряде его следует по возможности избегать, так как при этом вода необратимо расходуется, нарастает плотность электролита и есть риск взрыва образующихся газов. Потери воды в результате электролиза восполняют доливкой в банки аккумулятора дистиллированной воды. Необходимо помнить, что вода, попадающая в концентрированную серную кислоту, закипает и сильно разбрызгивает кислотные капли.



СВИНЦОВО-КИСЛОТНЫЙ АККУМУЛЯТОР

Удельная предельная теоретическая энергоёмкость (Вт·ч/кг): около 133.

Удельная энергоёмкость (Вт·ч/кг): 30-60.

Теоретическая удельная энергоплотность (Вт·ч/дм³): 1250

ЭДС заряженного аккумулятора = 2,11—2,17 В, рабочее напряжение 2 В (3 или 6 секций в итоге дают стандартные 6 В или 12 В соответственно)

Напряжение полностью разряженного аккумулятора = 1,75—1,8 В (из расчета на 1 элемент). Ниже разряжать их нельзя

Рабочая температура: от -40 С до +40 С.

КПД: порядка 80—90 %.



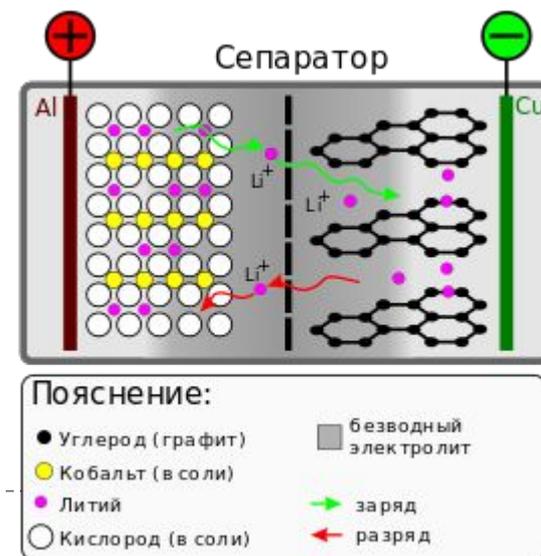
Литий-ионный аккумулятор

Литий-ионный аккумулятор (Li-ion) — тип электрического аккумулятора, который широко распространён в современной бытовой электронной технике и находит своё применение в качестве источника энергии в электромобилях и накопителях энергии в энергетических системах. Это самый популярный тип аккумуляторов в таких устройствах как сотовые телефоны, ноутбуки, цифровые фотоаппараты, видеокамеры и электромобили. Первый литий-ионный аккумулятор выпустила корпорация Sony в 1991 году.



Литий-ионный аккумулятор

Литий-ионный аккумулятор состоит из электродов (катодного материала на алюминиевой фольге и анодного материала на медной фольге), разделённых пористым сепаратором, пропитанным электролитом. Пакет электродов помещён в герметичный корпус, катоды и аноды подсоединены к клеммам-токосъёмникам. Корпус иногда оснащают предохранительным клапаном, сбрасывающим внутреннее давление при аварийных ситуациях или нарушениях условий эксплуатации. Литий-ионные аккумуляторы различаются по типу используемого катодного материала. Переносчиком заряда в литий-ионном аккумуляторе является положительно заряженный ион лития, который имеет способность внедряться (интеркалироваться) в кристаллическую решётку других материалов (например, в графит, окислы и соли металлов) с образованием химической связи, например: в графит с образованием LiC_6 , оксиды (LiMnO_2) и соли (LiMn_RO_N) металлов.



Литий-ионный аккумулятор

Первоначально в качестве отрицательных пластин применялся металлический литий, затем — каменноугольный кокс. В дальнейшем стал применяться графит. Применение оксидов кобальта позволяет аккумуляторам работать при значительно более низких температурах, повышает количество циклов разряда/заряда одного аккумулятора. Распространение литий-железо-фосфатных аккумуляторов обусловлено их относительно низкой стоимостью. Литий-ионные аккумуляторы применяются в комплекте с системой контроля и управления — СКУ или BMS (battery management system), — и специальным устройством заряда/разряда.

В настоящее время в массовом производстве литий-ионных аккумуляторов используются три класса катодных материалов:

кобальтат лития LiCoO_2 и твёрдые растворы на основе изоструктурного ему никелата лития

литий-марганцевая шпинель LiMn_2O_4

литий-феррофосфат LiFePO_4 .

Электро-химические схемы литий-ионных аккумуляторов:

литий-кобальтовые $\text{LiCoO}_2 + 6\text{C} \rightarrow \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + \text{LiC}_6$

литий-ферро-фосфатные $\text{LiFePO}_4 + 6\text{C} \rightarrow \text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4 + \text{LiC}_6$

Благодаря низкому саморазряду и большому количеству циклов заряда/разряда, Li-ион-аккумуляторы наиболее предпочтительны для применения в альтернативной энергетике.

Топливные элементы

- В них энергия реакции горения топлива непосредственно превращается в электрическую энергию
- Окисление топлива происходит на поверхности индифферентных электродов (графит, платина, серебро, никель и др.), содержащих катализатор
- В качестве топлива применяют водород, уголь, углеводороды, оксид углерода, метанол, гидразин N_2H_4 и другие органические соединения
- Топливо является восстановителем
- Окислителем является кислород или воздух
- Были источником энергии на кораблях «Аполло» американской лунной программы

Топливные элементы

Области использования топливных элементов

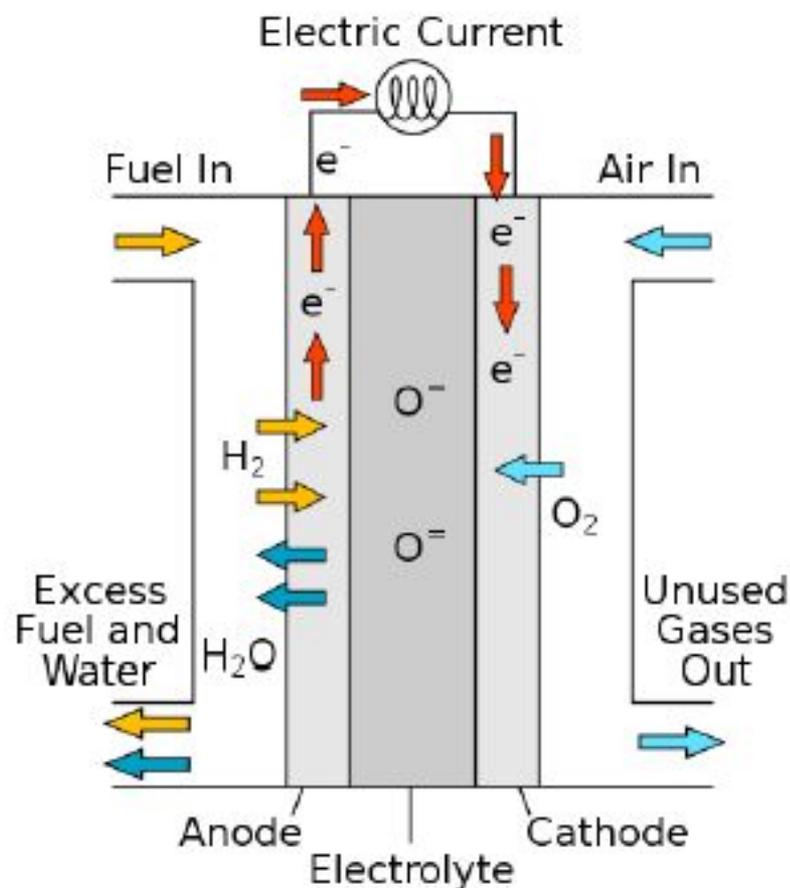
Стационарные – мощность 5-250 кВт – энергоснабжение зданий, аварийные и резервные источники электроэнергии

Портативные – мощность 1-50 кВт - космические корабли и спутники,
дорожные знаки, рефрижераторы

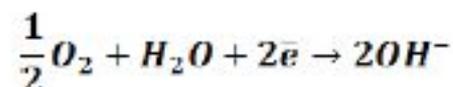
Мобильные – мощность 25-150 кВт – автомобили, автобусы, военные корабли

Микро - мощность больше 0,5 кВт – ноутбуки, специальные приборы

Водородно-кислородный топливный элемент



- ▶ Наиболее изучен
- ▶ Катод и анод изготовлены из пористого угля, на который нанесён катализатор – платина
- ▶ К катоду (+) подводится кислород (или воздух); он восстанавливается до гидроксид-ионов



- ▶ К аноду (-) подаётся водород; он окисляется до воды



- ▶ Электролит – 30-40%-ный раствор KOH
- ▶ ЭДС = 1,0-1,5 В

Электролиз

- **Электролизер** или **электролитическая ячейка (ванна)** – электрохимическая система, в которой за счет внешней электрической энергии совершаются химические превращения
- **Электролиз** – это совокупность окислительно-восстановительных процессов, протекающих при прохождении электрического тока через электролит с погружёнными в него электродами
- Электролиз возможен только для растворов и расплавов электролитов, когда в системе присутствуют ионы
- Суммарный процесс противоположен по направлению процессу, протекающему в гальваническом элементе
- Анодом является (+) электрод, на нём протекает реакция окисления
- Катодом является (-) электрод, на нём протекает реакция восстановления

Электролиз

- Потенциал (напряжение) разложения – минимальное значение внешней разности потенциалов, при которой начинается электролиз данного соединения (для каждого вещества это const)
- Для увеличения скорости электролиза к электродам прикладывают разность потенциалов, превышающую напряжение разложения
- Тип электродного процесса зависит от состава электролита, материала электродов температуры, напряжения, плотности тока и др.

Типы электролиза

Электролиз с химическим разложением электролита

- Электролиз с нерастворимым (инертным) анодом
- Нерастворимые аноды: золото, платина, графит, титан и др.
- Электролиз водных растворов HBr , CuCl_2

Электролиз с химическим разложением растворителя

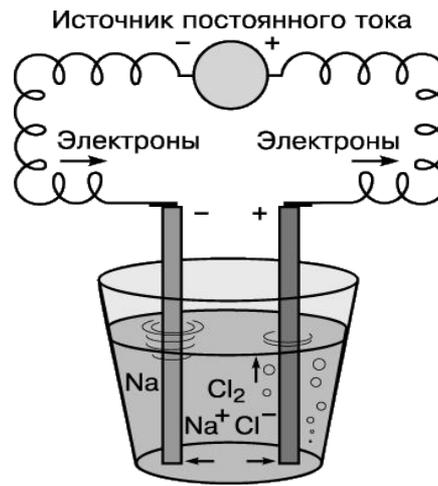
- Электролиз с нерастворимым (инертным) анодом
- Нерастворимые аноды: золото, платина, графит, титан и др.
- Электролиз водных растворов KOH , Na_2SO_4

Электролиз растворов солей металлов с растворимыми анодами, изготовленными из этих же металлов

- Электролиз с растворимым анодом
- Растворимые аноды: медь, серебро, олово и др.
- Электролиз водных растворов CuSO_4 с медными и AgNO_3 с серебряными электродами соответственно

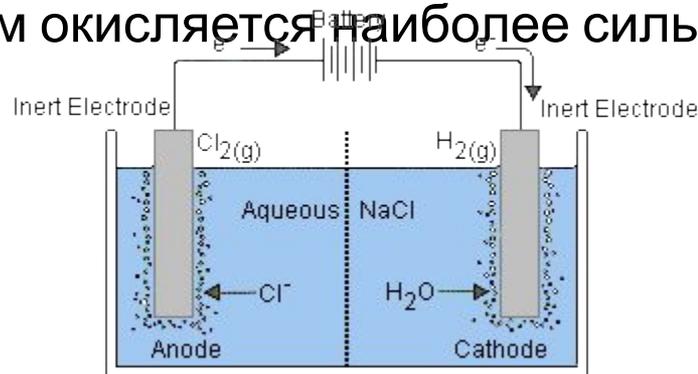
Электролиз расплавов электролитов

- Протекает наиболее просто
- В расплавах электролитов существует по одному виду катионов и анионов, которые разряжаются на электродах
- Катионы движутся к катоду (-) и принимают от него электроны – восстанавливаются
- Анионы движутся к аноду (+) и отдают ему электроны – окисляются
- Примеры: электролиз расплавов хлоридов металлов, щелочей и др.



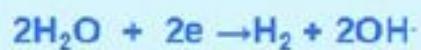
Электролиз растворов электролитов

- Появляется ещё одно вещество – вода
- В электродных реакциях наряду с ионами растворённой соли участвуют молекулы воды, катионы водорода и гидроксид-ионы
- Из электродных процессов наиболее вероятен тот, осуществление которого связано с минимальной затратой энергии
- На катоде первым восстанавливается наиболее сильный окислитель
- На аноде первым окисляется наиболее сильный восстановитель

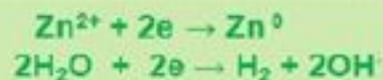


Возможные катодные процессы

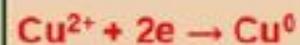
Li⁺, K⁺, Ca²⁺, Na⁺, Mg²⁺, Al³⁺ Zn²⁺, Cr³⁺, Fe²⁺, Ni²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺ H⁺ Cu²⁺, Ag⁺, Hg²⁺, Pt²⁺, Au³⁺



Me не восстанавливаются,
выделяется H₂



Возможно выделение Me и H₂



Восстанавливаются,
выделяется Me

Возможные анодные процессы

На нерастворимом аноде (графит, платина) могут образовываться следующие продукты:

а) при электролизе растворов, содержащих анионы F^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , OH^- выделяется кислород:



б) при окислении галогенид-ионов (кроме F^-) выделяются свободные галогены
 $2I^- - 2e \rightarrow I_2^0$;

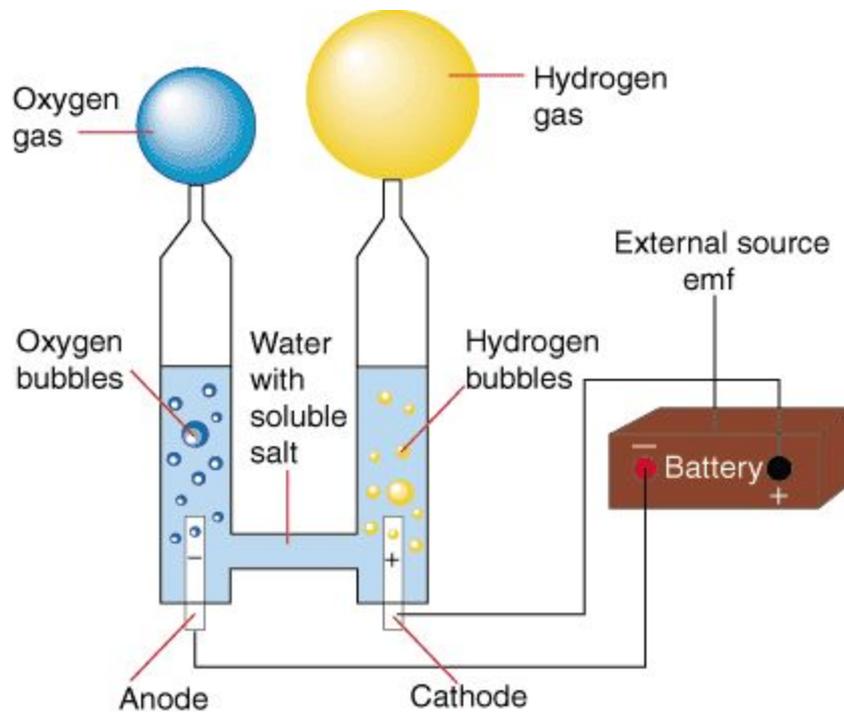
в) при окислении анионов органических кислот происходит процесс:
 $2RCOO^- - 2e \rightarrow R-R + 2CO_2$.

Растворимый анод (Cu, Ag, Ni, Cd) подвергается окислению $Me \rightarrow Me^{n+} + ne$

Практическое применение электролиза

- Электролизом раствора NaCl получают гидроксид натрия, хлор и водород
- Электролизом воды получают кислород и водород высокой чистоты
- Получают многие сильные окислители: гипохлорит натрия NaClO, хлорат натрия NaClO₃, хлорную кислоту HClO₄ и её соли, пероксид водорода H₂O₂, перманганат калия KMnO₄, дихромат калия K₂Cr₂O₇ и др.
- В металлургии получают металлы (золото, серебро, медь, никель, алюминий и др.)
- Электролиз с растворимым анодом используют при электролитическом рафинировании (очистке) черновых металлов (меди, серебра, олова и др.); металл, подвергаемый очистке, является анодом
- Гальванопластика – получение изделий путём осаждения металла на модели
- Гальваностегия – нанесение металлических покрытий путём электролиза

Электролиз воды

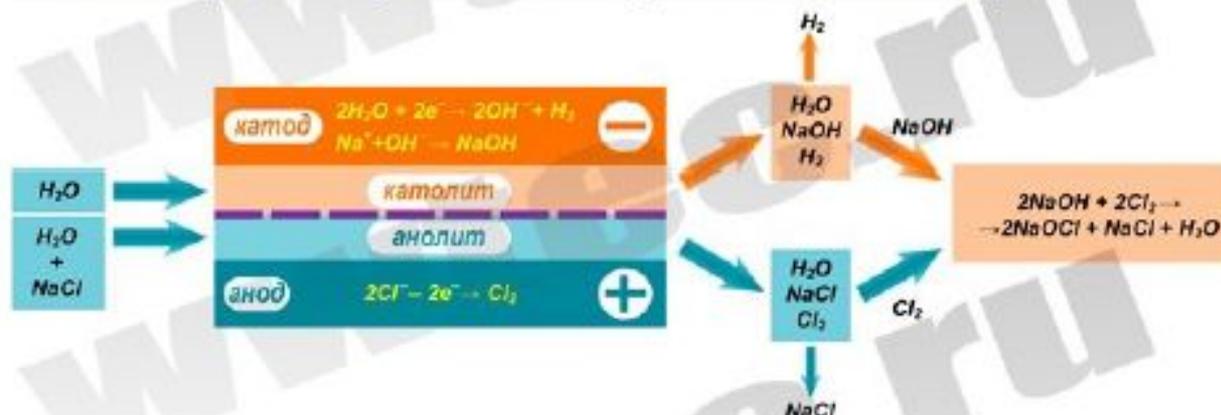


Получение гипохлорита натрия

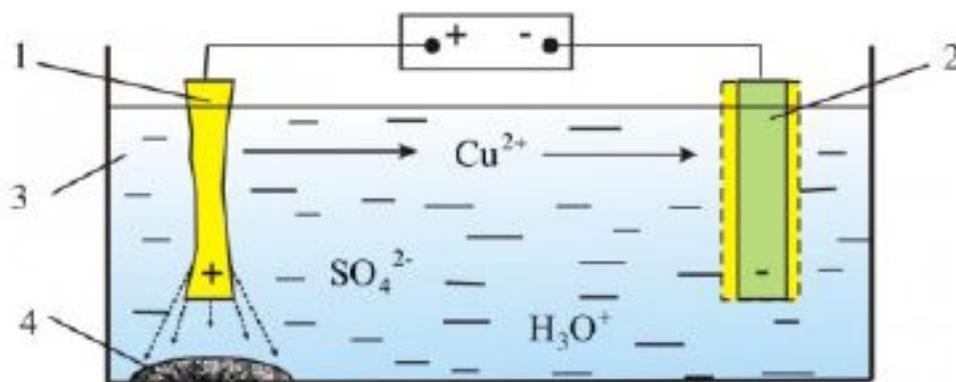
Блок-схема процесса получения ГПХН электролизом в ячейке без мембраны



Блок-схема процесса получения ГПХН электролизом в ячейке с мембраной

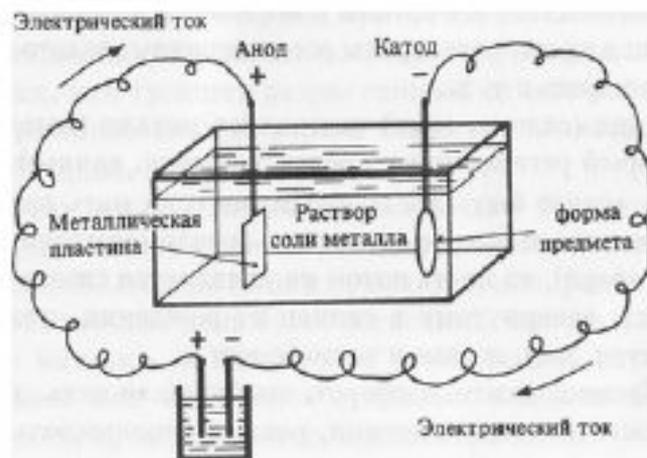


Электролитическое рафинирование меди



При электролизе:
медь осаждается на катоде,
благородные металлы, не растворяясь, оседают на дно электролитической ванны в виде шлама,
металлы, обладающие отрицательным электродным потенциалом, накапливаются в электролите,
который периодически очищают

Гальванопластика



Гальваностегия

