



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Лекция

Лектор: Кондратьев Денис Андреевич
заведующий кафедрой

технологии неорганических веществ электрохимических производств,
кандидат химических наук



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

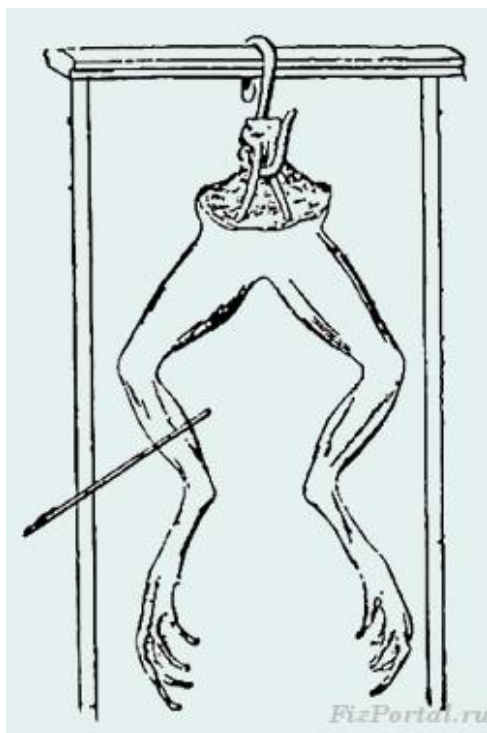
Гальванические элементы – это устройства, которые применяют для преобразования энергии окислительно-восстановительной реакции в электрическую энергию.





ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

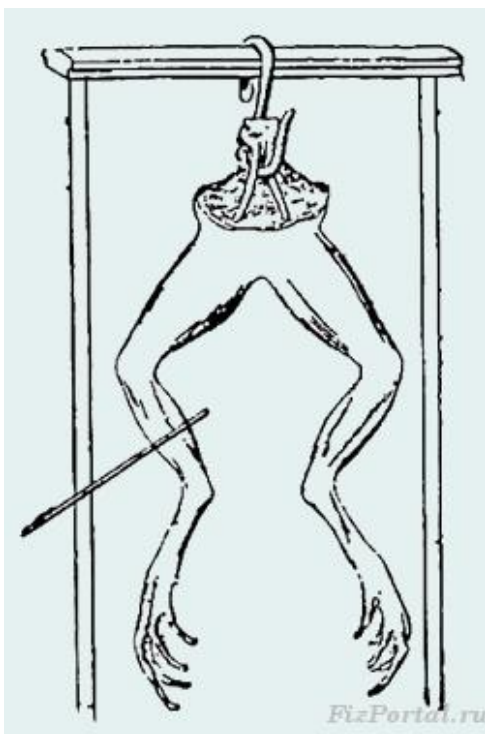
Принцип действия ХИТ





ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

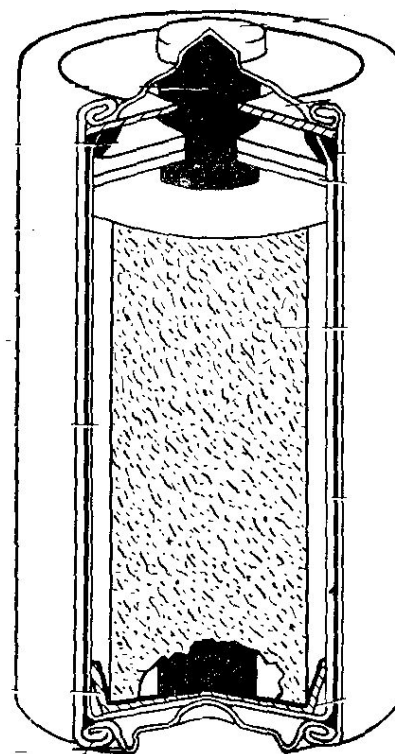
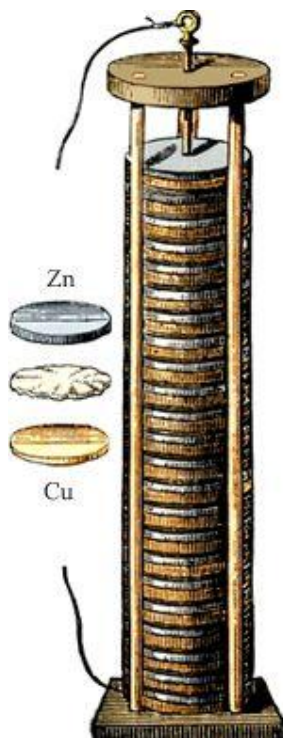
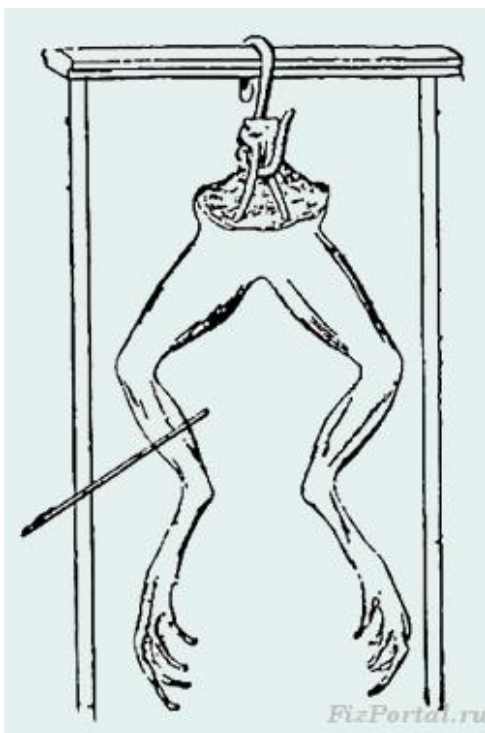
Принцип действия ХИТ





ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Принцип действия ХИТ





ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Основные термины

Разряд - процесс, во время которого ХИТ отдает энергию во внешнюю цепь.

В ХИТ можно использовать энергию лишь окислительно-восстановительной реакции, и нужно разделить окислительную и восстановительную реакции, проводя их раздельно (но одновременно) на разных электродах.

Батарея – это два или более элемента, соединенные электрически, имеющие общий корпус, выводы и маркировку.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Классификация

Первичные ХИТ - устройства, допускающие лишь однократное использование заключенных в них активных материалов. Отдача электрической энергии может быть осуществлена в один или несколько приемов. Полностью разряженный первичный источник тока к дальнейшей работе непригоден.

Вторичные – ХИТ, работоспособность которых после разряда может быть восстановлена путем заряда, т.е. пропусканием постоянного электрического тока в направлении, противоположном току разряда. При заряде продукты разряда превращаются в первоначальные реагенты. Вторичные ХИТ подразделяются на **аккумуляторы** (вторичные элементы) и аккумуляторные батареи.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Классификация

Топливный элемент (ТЭ) – ХИТ, в котором реагенты непрерывно и отдельно подводятся к электродам. ТЭ входят в состав **электрохимического генератора (ЭХГ)**, который включает батарею ТЭ, устройства для переработки и подвода топлива и окислителя, для вывода продуктов реакции, контроля и поддержания температуры и другие устройства.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Устройство и принцип действия гальванического элемента

Любой гальванический элемент состоит из двух **электродов**, разделенных слоем электролита.

Электродная электрохимическая реакция протекает на **границе раздела фаз** между электродом и электролитом. В общем случае эти фазы следующие:

- **фаза с электронной проводимостью** (для подвода или отвода электронов);
- **фаза с ионной проводимостью** (электролит);
- **реагент** (окислитель или восстановитель).



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Устройство и принцип действия гальванического элемента

Реагенты, участвующие в электродных реакциях, называются **активными веществами (АВ)**.

АВ в совокупности с электролитом образуют **электрохимическую систему**.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Устройство и принцип действия гальванического элемента

АВ отрицательного электрода служит восстановитель, отдающий электроны. **При разряде отрицательный электрод является анодом.**

АВ положительного электрода служит окислитель, присоединяющий электроны. **При разряде положительный электрод является катодом.**

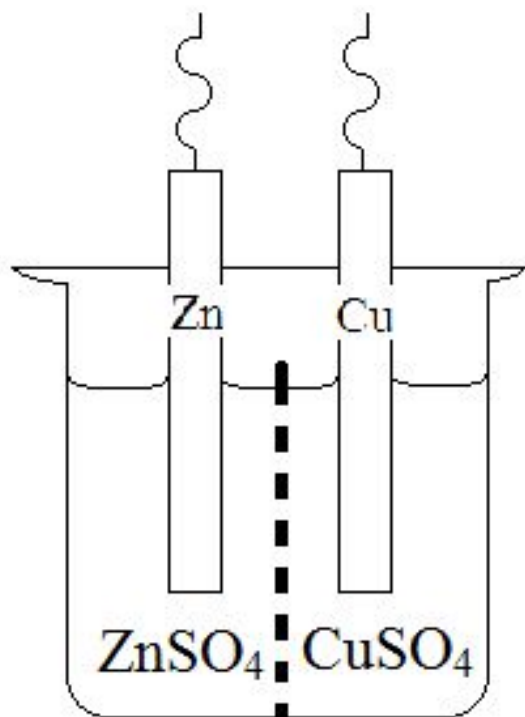
При разряде электроны движутся от отрицательного электрода во внешнюю (нагрузочную) цепь; при электролизе электроны движутся от отрицательного вывода выпрямителя к отрицательному электроду.



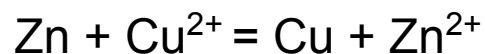
ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Устройство и принцип действия гальванического элемента

Гальванический элемент Якоби-Даниэля состоит из медной пластины, погруженной в раствор сульфата меди (медный электрод), и цинковой пластины, погруженной в раствор сульфата цинка (цинковый электрод).



Элемент работает за счет энергии реакции:

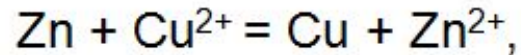




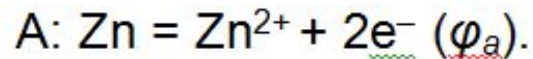
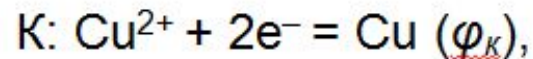
ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Устройство и принцип действия гальванического элемента

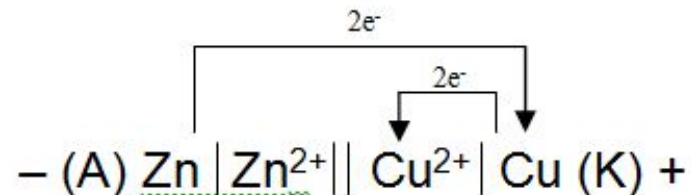
Для медно-цинкового элемента реакция, протекающая при его работе



разбивается на полуреакции:



Схему такого элемента можно записать в таком виде:





ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Устройство и принцип действия гальванического элемента

Различают электроды с **твердыми** реагентами и электроды с **жидкими** и **газообразными** реагентами.

В электроде с твердым реагентом всегда содержится определенный запас АВ и фаза с электронной проводимостью, служащая для **токоотвода**. АВ наносится на специальный токоотвод.

Для улучшения работоспособности электрода активные вещества часто используют в составе **активных масс** – смесей с веществами, придающими массе определенные физико-химические свойства.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Устройство и принцип действия Гальванического элемента

Компоненты активных масс:

- **электропроводные добавки** (металлические, угольные, графитовые порошки);
- **связующие** (карбоксиметилцеллюлоза, фторопласт, полиэтилен, полипропилен и т.д.);
- **расширители** – соединения, препятствующие рекристаллизации частиц активного вещества и способствующие сохранению высокой истинной поверхности электрода;
- **ингибиторы коррозии** (в случае порошковых металлических анодов);
- **активирующие добавки**, способствующие повышению коэффициента использования активного вещества, и т.д.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Устройство и принцип действия гальванического элемента

Электролиты:

- **водные растворы** кислот, щелочей или солей;
- электролиты на основе **неорганических неводных растворителей**;
- электролиты на основе **органических растворителей**;
- **ионные расплавы**;
- **твердые электролиты**.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Устройство и принцип действия Гальванического элемента

Сепараторы и их функции:

- **предотвращение внутренних коротких замыканий** между разноименными электродами;
- **механическое удержание активной массы** на электродах во избежание ее выкрашивания и осыпания;
- **замедление роста металлических дендритов** при заряде некоторых типов аккумуляторов;
- **удержание электролита** вблизи поверхности электродов (функция электролитоносителя);
- **уменьшение саморазряда** ХИТ вследствие замедления массопереноса растворенных активных веществ к противоположным электродам.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Э.Д.С. гальванического элемента

Э.Д.С. гальванического элемента можно представить как разность равновесных электродных потенциалов, один из которых отвечает реакции протекающей на катоде и называется потенциалом катода, а другой – анодной реакции и называется потенциалом анода:

$$E = \varphi_{p+} - \varphi_{p-}$$

Зависимость величины потенциала электродного процесса от различных факторов выражается уравнением:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{2,3RT}{zF} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

φ^0 – стандартный электродный потенциал данного процесса,
 R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура;
 z – число электронов, принимающих участие в процессе, F – число фарадея, $[\text{Ox}]$ и $[\text{Red}]$ – произведения концентраций веществ, участвующих в процессе в окисленной и восстановленной формах.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Напряжение разомкнутой цепи

В литературе по ХИТ широко используется термин **напряжение разомкнутой цепи** (НРЦ), представляющее собой разность бестоковых потенциалов положительного и отрицательного электродов:

$$U_{PC} = \varphi_+ - \varphi_-$$

$$U_{PC} \leq E$$



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Разрядное и зарядное напряжения

Напряжение ХИТ при разряде U_p меньше напряжения разомкнутой цепи на абсолютную величину поляризации электродов ($|\eta_+|$ и η_-) и на величину падения напряжения на омическом сопротивлении R_{OM} ХИТ (сопротивление электролита, электродов и других токоведущих деталей ХИТ):

$$U_p = U_{PC} - (|\eta_+| + \eta_-) - IR_{OM}$$

При заряде аккумулятора **зарядное напряжение** $U_3 > U_{PC}$:

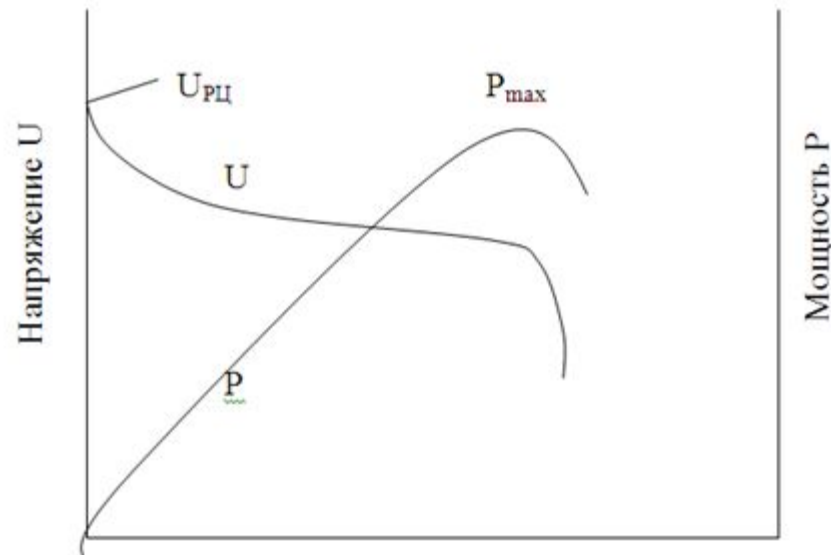
$$U_3 = U_{PC} + (\eta_+ + |\eta_-|) + IR_{OM}$$



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Мощность и вольт-амперная характеристика ХИТ

Зависимость разрядного напряжения от силы тока представляет *вольт-амперную характеристику* ХИТ.





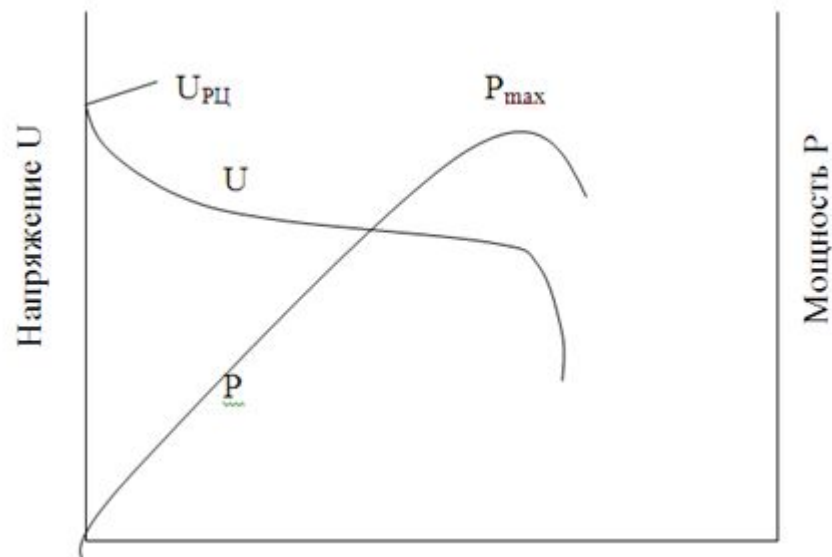
ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Мощность и вольт-амперная характеристика ХИТ

Мощность ХИТ – количество энергии, отдаваемое им в единицу времени

$$P_{TEOP} = IU_{PC} = I(IR_{BC} - IR) = I^2 R_{BC} - I^2 R$$

Первая часть – полезная мощность P ,
Вторая часть – потери мощности внутри ХИТ.





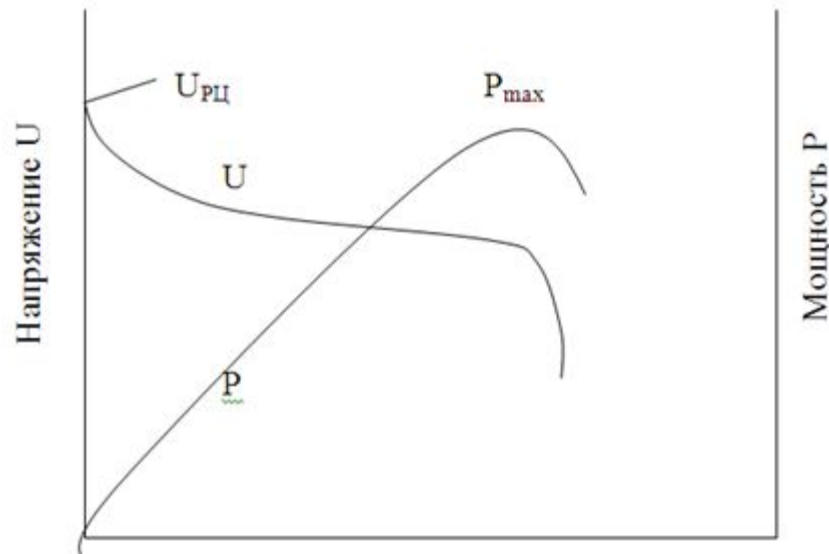
ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Мощность и вольт-амперная характеристика ХИТ

Полезная мощность ХИТ зависит от силы тока. Зависимость P от I может быть легко получена из вольт-амперной характеристики, поскольку

$$P = IU$$

Видно, что зависимость проходит через максимум: при больших токах существенное влияние оказывает падение напряжения.

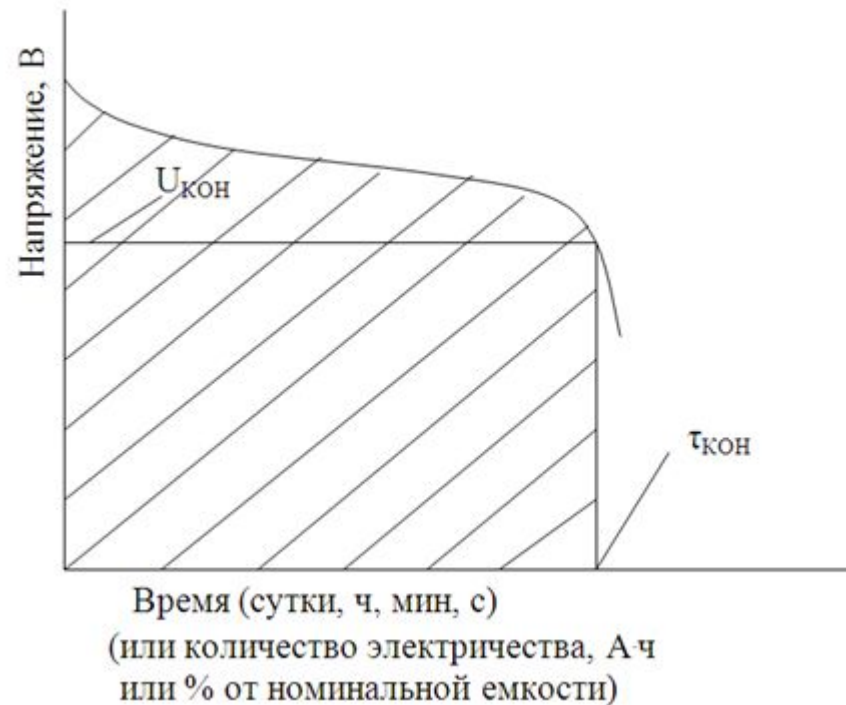




ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Разрядная кривая

Разрядная кривая ХИТ позволяет судить о величине и степени постоянства напряжения при разряде. По оси абсцисс откладывается либо время разряда, либо количество электричества Q , отобранное от ХИТ.





ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Разрядная кривая

Можно выделить два участка – постепенного спада напряжения и резкого спада напряжения в конце разряда.

Резкое снижение напряжения в конце разряда может быть вызвано:

1. израсходованием активного вещества хотя бы одного электрода;
2. пассивацией одного из электродов;
3. короткими замыканиями между электродами.

Постепенное снижение напряжения при разряде может быть обусловлено:

1. уменьшением НРЦ;
2. увеличением поляризации одного или обоих электродов во времени;
3. увеличением значения R_{OM} .



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

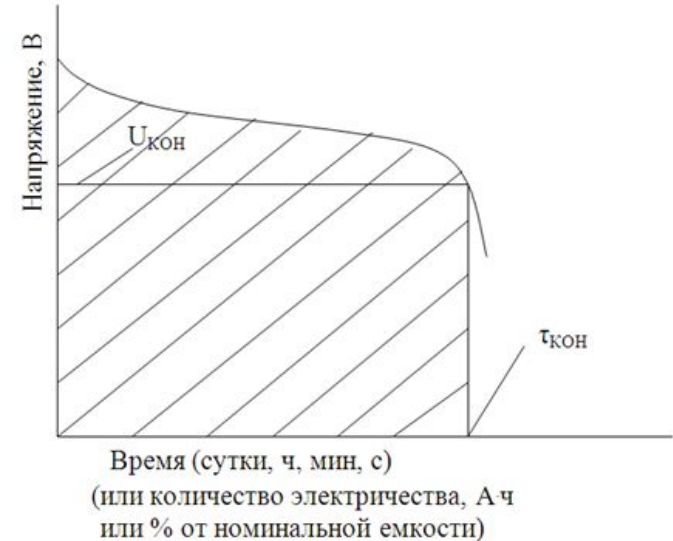
Ёмкость ХИТ

Разрядная емкость ХИТ C – это количество электричества, отдаваемого источником тока при его разряде до достижения $U_{\text{кон}}$ при заданном режиме разряда.

Если разряд ведется при $I = \text{const}$, то

$$C_I = I\tau$$

Под τ понимается время достижения $U_{\text{кон}}$





ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Саморазряд

Саморазряд – потеря емкости ХИТ, обусловленная протеканием в нем самопроизвольных процессов. Саморазряд имеет место как при хранении, так и при разряде ХИТ.

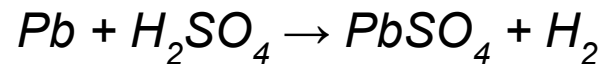


ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Причины саморазряда

Взаимодействие активных веществ электродов с электролитом, обусловленное термодинамической неустойчивостью многих восстановителей и окислителей (потенциалы электродов расположены за пределами области термодинамической устойчивости электролита), например, в свинцовом аккумуляторе:

на отрицательном электроде



на положительном электроде

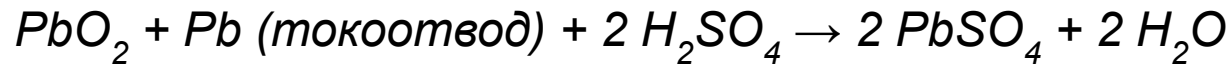
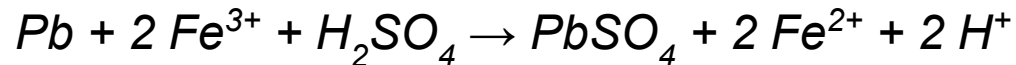




ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Причины саморазряда

Взаимодействие активного вещества отрицательного электрода с окислителями, имеющимися в ХИТ (растворенный кислород, ионы Fe^{3+} , MnO_4^- и др.), и активного вещества положительного электрода с материалом токоотвода, например, в свинцовом аккумуляторе





ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Причины саморазряда

Взаимодействие активных веществ отрицательного и положительного электродов, обусловленное их непосредственным контактом внутри ХИТ из-за повышенной растворимости в электролите хотя бы одного из двух активных веществ.

Диффузионный и конвективный вынос активного вещества, растворенного в электролите, за пределы межэлектродного пространства, например, в ХИТ, работающих в морской воде.

Разряд ХИТ без подключенной внешней нагрузки на мостики с электронной проводимостью, имеющиеся внутри ХИТ между электродами; такие мостики, например, образуются в серебряно-цинковом аккумуляторе и приводят в конечном итоге к коротким замыканиям.

Разряд ХИТ без подключенной внешней нагрузки на электролитные мостики; он может иметь место, если на крышке источника тока находится пролитый электролит или сконденсированная влага, а напряжение ХИТ достаточно, чтобы электролиз воды шел с заметной скоростью ($U > 1,7 \text{ В}$).



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Нормированный ток

Удобным параметром для сравнения режимов разряда или заряда ХИТ служит **нормированный ток** j . Это численное значение отношения тока (в А) к номинальной емкости (в А·ч):

$$j = I / C_0$$

Размерность нормированного тока (ч^{-1}) иногда не указывается.

Например, если говорится, что нормированный ток заряда равен 0,3, это означает, что сила зарядного тока (в А) численно составляет 30 % от емкости аккумулятора (в А·ч), а сам заряд будет длиться $1 : 0,3 = 3,33$ ч



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Ресурс и цикл

Технический ресурс аккумулятора – число циклов, которое должен выдержать аккумулятор при эксплуатации или испытаниях, пока его емкость не снизится до доли от номинальной, установленной в стандарте на аккумулятор (обычно в конце срока службы на 20 – 25 % меньше номинальной).

Цикл представляет собой заряд и последующий за ним разряд.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Марганцево-цинковые элементы с солевым электролитом

1865 г. - первый МЦ элемент (Ж.-Л. Лекланше).

Преимущества МЦ солевых ХИТ:

- дешевизна (самые дешевые из первичных ХИТ);
- удовлетворительные электрические показатели;
- приемлемая сохраняемость;
- удобства в эксплуатации.

Недостаток – резкое падение напряжения при разряде (конечное напряжение составляет 50 – 70 % начального).

Солевые МЦ ХИТ используют для энергопитания различных бытовых приборов (фонари, игрушки, радиоприемники, часы, и др.).



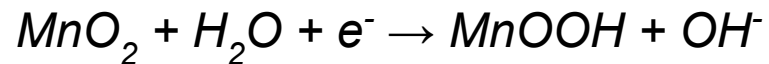
ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Марганцево-цинковые элементы с соевым электролитом

Возможные электрохимические системы для солевых МЦ элементов:



Реакция на положительном электроде:

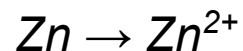




ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

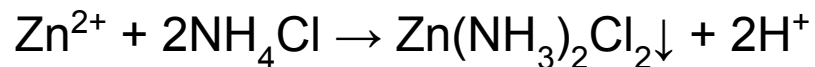
Марганцево-цинковые элементы с солевым электролитом

Первичной анодной реакцией является ионизация цинка:

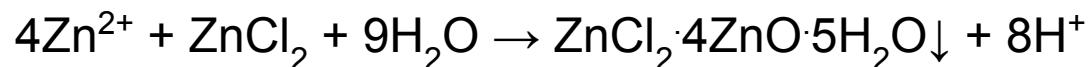


Последующие реакции в электролите:

1. в растворе хлорида аммония:



2. в растворе хлорида цинка:

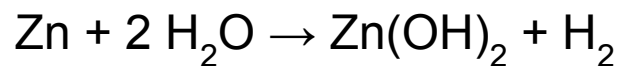
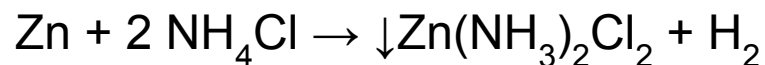




ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Марганцево-цинковые элементы с соевым электролитом

Для солевых МЦ ХИТ характерен значительный саморазряд (до 30 % в год), обусловленный взаимодействием цинкового электрода с хлоридом аммония, водой и растворенным кислородом с последующим образованием малорастворимых пассивных пленок:

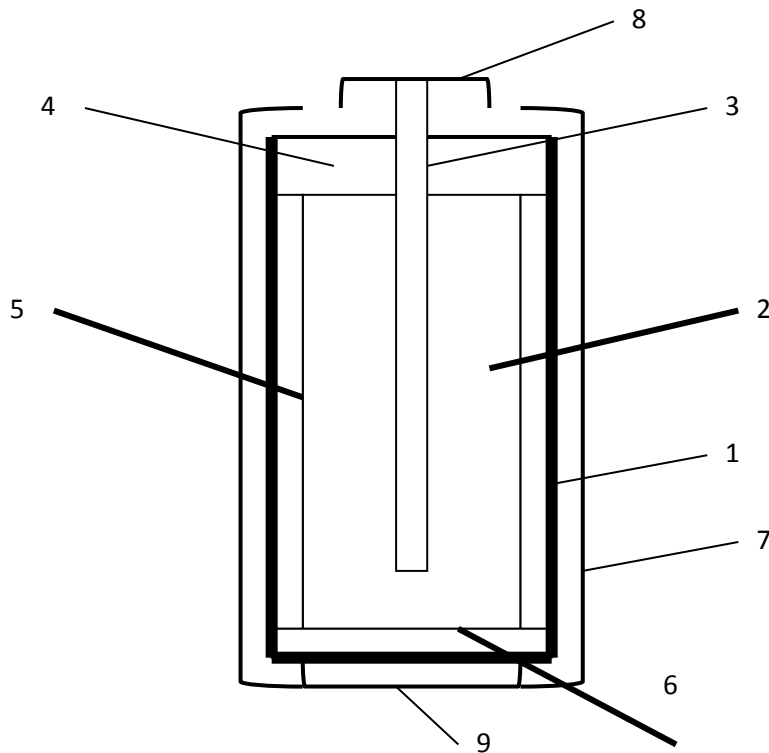


Для снижения саморазряда в электролит вводят ингибиторы коррозии: сулема (HgCl_2), различные органические ингибиторы.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Марганцево-цинковые элементы с солевым электролитом



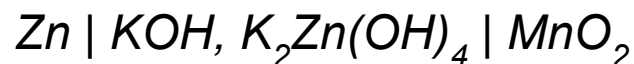
- 1 – цинковый стаканчик,
- 2 – «агломерат» (брикет из спрессованной активной массы «плюса»),
- 3 - стержень-токоотвод,
- 4 - газовое пространство,
- 5 - слой загущенного электролита,
- 6 - изолирующая прокладка,
- 7 – корпус из тонкой оловянированной стали,
- 8, 9 – токосъемы «плюса» и «минуса».



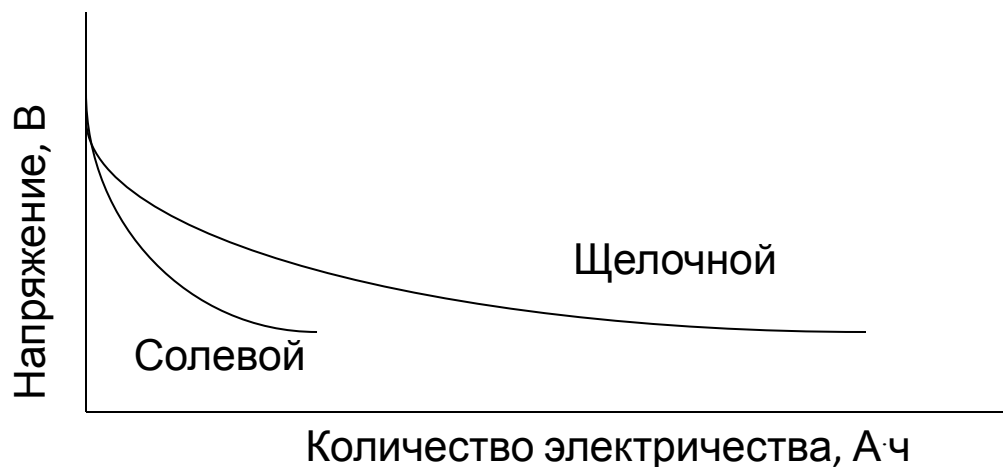
ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Марганцево-цинковые элементы с щелочным электролитом

Электрохимическая система таких элементов:



Впервые были предложены в 1912 г. Щелочные МЦ элементы превосходят солевые по допускаемой интенсивности разряда, работоспособности при низких температурах, удельной энергии и сохраняемости.



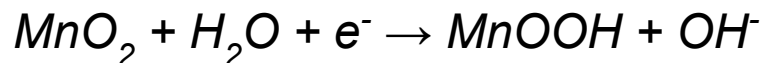
Сравнительное расположение разрядных кривых щелочного и солевого МЦ ХИТ



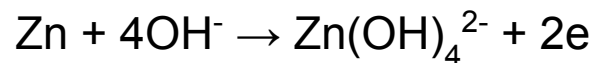
ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Марганцево-цинковые элементы с щелочным электролитом

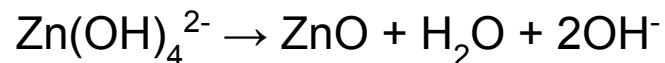
Реакция на положительном электроде:



Реакция на цинковом электроде («первичный процесс»):



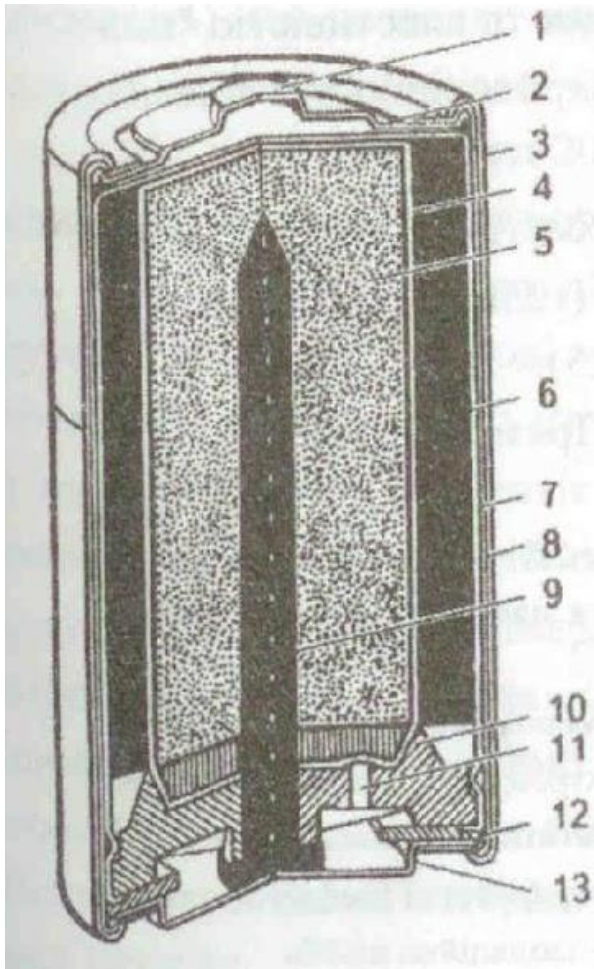
После достижения концентрации насыщенного раствора по цинкату раствора начинается его распад с выделением в осадок гидроксида и оксида цинка:





ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Марганцево-цинковые элементы с щелочным электролитом



- 1 – токоотвод «плюса»,
- 2 – изоляционная шайба,
- 3 – внешний металлический корпус,
- 4 – пастообразный электролит,
- 5 – АМ «минуса»,
- 6 – АМ «плюса»,
- 7 – стальной внутренний стаканчик,
- 8 – пластмассовая разделяющая прокладка,
- 9 – токоотвод «минуса»,
- 10 – полимерная шайба,
- 11 – отверстие предохранительного клапана,
- 12 – изолирующая шайба,
- 13 – внешний токоотвод «минуса»



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Свинцовые (кислотные) аккумуляторы

Четыре основные группы:

- Стартерные
- Стационарные
- Тяговые
- Портативные (герметизированные)



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Свинцовые (кислотные) аккумуляторы

Стартерные батареи используют для запуска двигателей и освещения транспортных средств.

Напряжение батарей 6, 12 или 24 В, емкость от 6 до 215 А·ч.

Электроды в таких батареях **намазного типа**; типы батарей: СТ (для автомобилей), ТСТ (для тракторов, мощных автомобилей), СТК (для катеров), МТ (для мотоциклов), А, САМ (для самолетов).

Во время движения транспортного средства производится их подзаряд от мотор-генератора для компенсации потери емкости при запуске двигателя и от саморазряда.

Срок службы тонких (1 – 3 мм) пластин 2 – 3 года (150 – 400 циклов). В авиационных батареях толщина пластин ~ 1 мм, в стартерных автомобильных ~ 2 мм



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Свинцовые (кислотные) аккумуляторы

Стационарные аккумуляторы используются в энергетике, на телефонных станциях, в телекоммуникационных системах **в качестве аварийного источника тока.**

Они работают в режиме непрерывного подзаряда.

Значительная толщина электродных пластин (10 – 12 мм) обеспечивает их длительный срок службы (10 лет и более; 1000 – 1500 циклов).



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Свинцовые (кислотные) аккумуляторы

Тяговые батареи емкостью от 40 до 1200 А·ч применяют для электроснабжения электрокаров, электропогрузчиков, рудничных электровозов.

Значительная толщина электродных пластин (10 – 12 мм) обеспечивает их длительный срок службы (10 лет и более; 1000 – 1500 циклов).

Портативные батареи применяют для питания приборов, инструмента, аварийного освещения.



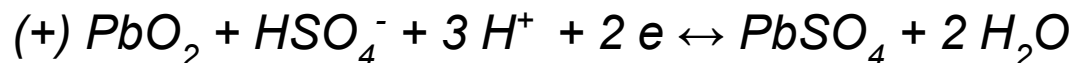
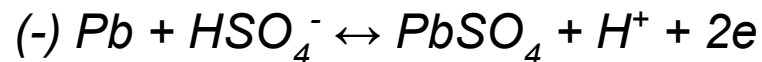
ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Свинцовые (кислотные) аккумуляторы

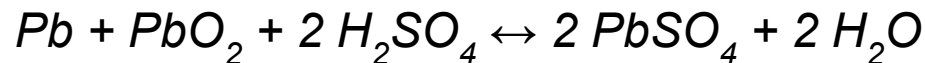
Электрохимическая система :



Концентрированные растворы серной кислоты диссоциированы на ионы H^+ и HSO_4^- , правильнее записывать с участием бисульфат-ионов:



Суммарная токообразующая реакция:





ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Свинцовые (кислотные) аккумуляторы

Стартерные СА состоят из следующих основных частей:
полублоков отрицательных и положительных пластин;
межэлементных соединений;
электролита;
сепараторов;
сосуда;
крышки.





ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Свинцовые (кислотные) аккумуляторы

Одноименные пластины соединены в **полублоки** с помощью **баретки** – перемычки из Pb – Sb сплава.

Межэлементные соединения из того же сплава служат для соединения аккумуляторов в батарее.

Батарея монтируется в **моноблоке** – общем сосуде из кислотостойкого материала (эбонита, полипропилена, полиамида и др.), разделенном внутри перегородками.

В качестве сепараторов применяют: микропористый эбонит (мипор): микропористый поливинилхлорид (мипласт, поровинил и т.д.), стеклянный войлок и др.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Свинцовые (кислотные) аккумуляторы

Решётки из свинцовых сплавов для последующей намазки активных масс



Отливка
из Pb-Sb сплава



Просечная решётка
из Pb-Ca сплава



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Свинцовые (кислотные) аккумуляторы



полублок (-) пластин

полублок (+) пластин

Пластины соединены пайкой с помощью БАРЕТКИ.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Свинцовые (кислотные) аккумуляторы



Один из применяемых сепараторов (мипласт). Выступами обращён к плюсу.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Свинцовые (кислотные) аккумуляторы

Причины выхода из строя стартерных аккумуляторов

- коррозия решеток положительного электрода

Причина коррозии токоотводящих решеток из свинцовых сплавов - термодинамическая неустойчивость свинца в условиях работы положительного электрода.

Нарушается контакт решетки с активной массой; кроме того, образующийся диоксид свинца имеет больший удельный объем, чем свинец, поэтому помимо утоньшения решётки происходит и её деформация.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Свинцовые (кислотные) аккумуляторы

Причины выхода из строя стартерных аккумуляторов

- оплывание активной массы положительного электрода

Это отпадение от пластин кристаллов и зерен PbO_2 .

Наблюдается в конце заряда.

Способствует отпадению кристаллов выделяющийся кислород.

Оплывание усиливается при пониженных температурах, при увеличенной концентрации кислоты, а также при повышенной рабочей плотности тока. В этом случае при заряде (+) электрода образуются легко осыпающиеся дендриты PbO_2 .



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Свинцовые (кислотные) аккумуляторы

Причины выхода из строя стартерных аккумуляторов

- необратимая сульфатация пластин

Это образование на электродах (прежде всего на отрицательных) плотной белой корки сульфата.

Аккумулятор не принимает заряд.

Причина - рекристаллизация сульфата свинца при хранении СА в разряженном состоянии.

По этой причине СА не рекомендуется хранить в разряженном состоянии: периодически его необходимо подзаряжать.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Свинцовые (кислотные) аккумуляторы

Причины выхода из строя стартерных аккумуляторов

- перенос сурьмы из решеток положительных электродов в активную массу отрицательных электродов и связанный с этим повышенный саморазряд отрицательных электродов

Причина – анодное растворение сурьмяной составляющей решеток при длительном заряде с образованием ионов $Sb(III)$ и $Sb(V)$, их последующая диффузия к (-) электродам и катодное восстановление ионов сурьмы на (-) электроде в виде мелкодисперсного порошка (на предельном токе).

Одна из мер борьбы – замена сурьмы в решётках на кальций.