

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

«Ивановский государственный химико-технологический университет»

**Р.Ф. Шеханов, Т.В. Ершова**

**ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА**

**Лабораторный практикум**

Иваново 2017

УДК [621.352:621.355](07)

Шеханов, Р.Ф. Химические источники тока: лабораторный практикум / Р.Ф.Шеханов, Т.В.Ершова. –Иван. гос. хим. -технол. ун-т. - Иваново, 2017.- 60 с.

Лабораторный практикум содержит основные теоретические представления о способах превращения химической энергии в электрическую, термины и понятия, наиболее часто используемые при описании химических источников тока и необходимые для выполнения лабораторных работ по курсу «Основы электрохимической технологии».

С целью получения практических навыков использования ХИТ студентам предложено шесть лабораторных задач, рассматривающих основные принципы и особенности работы элементов и аккумуляторов.

Предназначен для студентов, обучающихся по специальности «Технологии электрохимических производств».

Ил . 21, табл.3 Библиогр.: 6 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета.

Рецензенты: кафедра аналитической химии Ивановского государственного химико-технологического университета;  
доктор технических наук В.Е. Румянцева (директор Института социально-гуманитарных и естественных наук Ивановского государственного политехнического университета)

© Шеханов Р.Ф.,Ершова Т.В.,2017

© ФГБОУ ВО «Ивановский государственный  
химико-технологический  
университет»,2017

## ВВЕДЕНИЕ

Химический источник тока - это устройство, в котором химическая энергия активных веществ при протекании окислительно-восстановительных процессов превращается непосредственно в электрическую энергию. Химические источники тока подразделяются на три вида:

- первичные источники – элементы;
- вторичные - электрические аккумуляторы;
- топливные элементы.

Элементы могут использоваться до тех пор, пока в них имеется запас активных веществ, обеспечивающих образование электрической энергии. При полном израсходовании этих веществ, элементы становятся непригодными для дальнейшего использования.

Аккумуляторы могут служить неопределенно долгое время. При использовании активных веществ при разряде эти вещества могут вновь образоваться при пропускании через аккумулятор в обратном направлении постоянного электрического тока от другого источника. Такой процесс регенерации израсходованных активных веществ называется процессом заряда аккумулятора.

Топливный элемент – это устройство, которое эффективно вырабатывает постоянный ток и тепло из богатого водородом топлива путем электрохимической реакции. Топливные элементы подобно аккумуляторам вырабатывают постоянный ток, однако не могут накапливать электрическую энергию и работают, пока имеется запас топлива и воздуха.

Области применения химических источников тока постоянно расширяются вместе с развитием новой техники и новых технологий. Они применяются в различных областях народного хозяйства, военной промышленности, авиации, железнодорожном и автомобильном транспорте, многочисленных электронных устройствах, в ракетной технике и в быту.



## ПЕРВИЧНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА (ХИТ). ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХИТ

Превращение химической энергии в электрическую сопровождается в элементе протеканием окислительно-восстановительных электродных реакций. Для получения во внешней цепи направленного движения электронов от окисляемого вещества к восстанавливаемому необходимо, чтобы процессы окисления и восстановления были пространственно разделены друг от друга и электроды контактировали между собой через электролит. Поэтому все химические источники тока построены по одной схеме: они состоят из электролита, т.е. проводника второго рода, и соприкасающихся с ним двух электродов - проводников первого рода. При этом электролит и электроды образуют внутреннюю цепь, а проводники, соединяющие электроды снаружи, - внешнюю цепь.

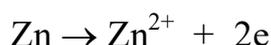
Химические источники тока бывают одноразового использования и многократного действия. ХИТ одноразового действия называются первичными элементами или просто «элементами», а многократного действия – вторичными элементами или аккумуляторами. В аккумуляторах основные процессы

протекают обратимо. Запас химической энергии, истраченный на получение электрической энергии при разряде, восстанавливается при заряде.

Примером подобного устройства может служить медно-цинковый источник электрической энергии, предложенный Даниелем и Якоби в 1836 г. Медь, погруженная в раствор медного купороса, отделена диафрагмой от цинка, погруженного в раствор цинкового купороса.



При работе элемента цинк переходит в раствор, отдавая электроны:

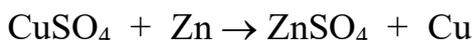


Электроны по внешней цепи проходят к меди, на медном электроде из раствора выделяется медь:



Поток электронов, т.е. электрический ток во внешней цепи, может быть использован для работы, что и **является целью применения ХИТ.**

На цинковом электроде происходит реакция окисления, а на медном – реакция восстановления. Цинковый электрод несет отрицательный заряд, а медный – положительный. Химическая реакция, протекающая в медно-цинковом элементе, может быть записана следующим образом:



В электротехнике условно принято считать направление электрического тока обратным направлению движения электронов во внешней цепи (рис.1,а).

Анодом служит электрод, на котором идет окислительный процесс, катодом – электрод, на котором идет восстановление.

Для регенерации веществ можно после работы медно-цинкового элемента подвести к нему ток от внешнего источника электрической энергии. Направления движения ионов и электронов станут обратными (рис.1,б). Хотя окислительный и восстановительный процессы при этом меняются местами, знак заряда электродов сохранится (медь – плюс; цинк – минус).

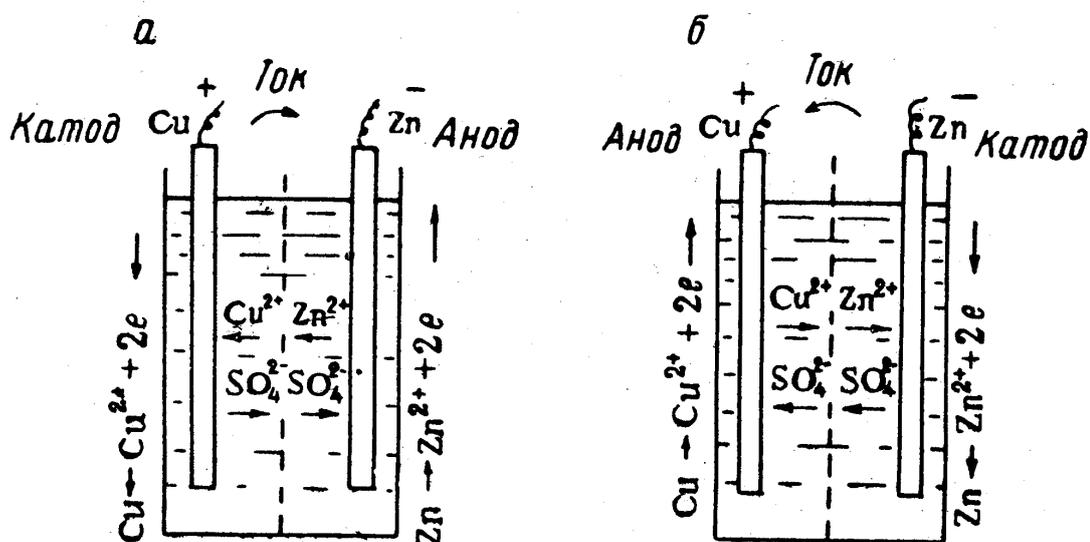


Рис. 1. Схема движения ионов и электронов при работе медно-цинкового элемента

Если бы процессы на электродах не были разделены пространственно, как например, при погружении цинковой пластинки в раствор медного купороса, то реакция все равно бы прошла, но химическая энергия процесса превратилась бы не в электрическую, а в тепловую и была бы истрачена на нагрев раствора. Количество тепла ( $\Delta H$ ), которое выделяется при реакции, и количество электрической энергии, которое может быть от нее получено при пространственном разделении окислительного и восстановительного процессов, связаны между собой уравнением Гиббса–Гельмгольца.

$$E = -\frac{\Delta H}{0,239 \cdot z \cdot F} + T \cdot \left( \frac{dE}{dT} \right)_p.$$

В случае, когда коэффициент  $\frac{dE}{dT} = 0$ , количества химической и электрической энергии эквивалентны.

Разработано большое число химических источников тока, но практическое применение находят только те из них, которые по техническим характеристикам удовлетворяют потребителя.

ХИТ должны отвечать следующим требованиям:

- иметь возможно большую ЭДС;
- отдавать большие токи без резкого падения ЭДС, т.е. не сильно поляризоваться в процессе работы;
- активные вещества должны иметь возможно малый эквивалентный вес и высокую степень использования;
- обладать малым саморазрядом (потерей ёмкости после полной зарядки при отсутствии нагрузки), хорошей сохранностью;
- производство ХИТ должно быть технологичным и доступным по цене.

Для получения ХИТ с наибольшей ЭДС следовало бы взять электроды, наиболее далеко отстоящие друг от друга в таблице стандартных потенциалов. В табл. 1 приведены значения потенциалов некоторых электродных систем в кислой и щелочной средах.

Таблица 1

Потенциалы окислительно-восстановительных систем

В кислых растворах		В щелочных растворах	
система	Е, В	система	Е, В
1	2	3	4
$\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + e$	-3,045	$\text{Ca} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2e$	-3,03
$\text{Ba} \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2e$	-2,90	$\text{Mg} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2e$	-2,69
$\text{Ca} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2e$	-2,87	$\text{Al} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{AlO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 3e$	-2,35
$\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + e$	-2,71	$\text{Si} + 6\text{OH}^- \rightarrow \text{SiO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e$	-1,70

Окончание табл.1

1	2	3	4
$\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}$	-2,37	$\text{Zn} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	-1,216
$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}$	-1,66	$\text{Fe} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{e}$	-0,877
$\text{Mn} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{e}$	-1,18	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	-0,828
$\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}$	-0,86	$\text{Cd} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{e}$	-0,81
$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$	-0,763	$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	-0,05
$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$	-0,440	$2\text{Ag} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	+0,344
$\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}$	-0,402	$4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}$	+0,401
$\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{e}$	-0,356	$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{NiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	+0,49
$\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}$	-0,126	$\text{AgO}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{AgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	+0,57
$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	-0,00		
$\text{Ag} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} + \text{e}$	+0,222		
$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}$	+0,337		
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	+0,682		
$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}$	+0,799		
$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}$	+1,229		
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}$	+1,23		
$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}$	+1,36		
$\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}$	1,685		
$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	+1,77		
$\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^{2+} + \text{e}$	+1,98		
$2\text{F}^- \rightarrow \text{F}_2 + 2\text{e}$	+2,87		

Очень высокой ЭДС обладал бы элемент из лития и фтора. Изготовить такой элемент достаточно сложно, так как эти вещества мгновенно вступают в реакции с водными растворами и водой. В последние годы удалось получить литиевые источники тока, которые продолжают постоянно совершенствоваться.

В качестве материала для отрицательного электрода все щелочные металлы в чистом виде применить крайне трудно, так как они слишком энергично (со взрывом) реагируют с водными растворами. Попытки использовать для отрицательного электрода магний или алюминий затруднены

тем, что эти металлы находятся либо в пассивном состоянии и имеют значительно более положительный потенциал, чем соответствует табл.1, либо при активации начинают слишком бурно реагировать с электролитом. Первичные элементы с электродами из магния все же удалось осуществить.

Наиболее распространены первичные элементы с отрицательным электродом из цинка, так как цинк не сильно поляризуется, хорошо сохраняется и дает высокий коэффициент использования металла.

Для положительных электродов используют окислы серебра, двуокись свинца, окислы никеля. Они обладают достаточно высоким положительным потенциалом, однако имеют высокие эквивалентные веса и ограниченные степени использования материала в ХИТ.

При оценке качества химических источников тока большое значение имеют их электрические характеристики.

Разность потенциалов между выводами химического источника тока при разомкнутой цепи называется *электродвижущей силой (ЭДС) элемента*.

ЭДС элемента может быть определена как разность равновесных потенциалов электродов.

$$E_T = E_{p+} - E_{p-} ,$$

каждый из которых можно рассчитать по уравнению Нернста.

Однако не во всех электрохимических системах достигается термодинамически рассчитанная величина  $E_T$ . Во многих случаях имеем дело с неравновесными значениями бестоковых потенциалов электродов. Поэтому для характеристики ХИТ широко используют понятие « **напряжение разомкнутой цепи**», представляющее собой разность бестоковых потенциалов положительного и отрицательного электродов.

$$U_{p.ц.} = E_+ - E_- , \text{ причем } U_{p.ц.} \leq E_T .$$

Чем выше ЭДС элемента, тем больше его практическая ценность. С известной степенью точности ЭДС может быть измерена вольтметром с большим внутренним сопротивлением (Щ-300).

Разность потенциалов между выводами химического источника тока, находящегося под нагрузкой, называется *напряжением  $U$* .

Напряжение элемента меньше его ЭДС ( $E$ ) на величину поляризации  $\eta$  и напряжения, которое идет на преодоление омического сопротивления источника тока  $r$ , т.е.

$$U = E - \eta - I r .$$

Приняв, что поляризация увеличивается пропорционально силе тока, получаем

$$\eta = \kappa I .$$

Поляризаационное сопротивление электродов  $\kappa$  в определенном интервале силы тока можно считать постоянным, тогда

$$U = E - I (\kappa + r) .$$

Сумма  $(\kappa + r) = \rho$  представляет собой внутреннее сопротивление элемента.

$$\rho = \frac{R}{U}(E - U) .$$

Внутреннее сопротивление элемента меняется в зависимости от режима разряда. Значение  $\rho$  стремятся сделать небольшим. Это достигается уменьшением межэлектродного расстояния, увеличением поверхности

электродов, применением электродов с высокой электропроводностью, подбором электродных реакций, протекающих с высокой скоростью и т.п.

**Емкость элемента** - это количество электричества, которое химический источник тока отдает при разряде.

Если элемент разряжается током  $I$ (А) в течение  $\tau$  (ч), то его емкость равна (А·ч)

$$C = I \cdot \tau .$$

При разряде на постоянное внешнее сопротивление  $R$  сила тока с течением времени меняется. В этом случае емкость рассчитывают по формуле:

$$C_R = \frac{1}{R} \int_0^{\tau} U \cdot d\tau = \frac{U_{cp} \cdot \tau}{R} .$$

При разряде напряжение элемента падает, так как поляризация, а часто и его омическое сопротивление с течением времени увеличиваются.

Изменение напряжения в зависимости от времени представляет собой кривую. При установленном конечном, разрядном напряжении площадь, ограниченная кривой (рис. 2), определяет значение интеграла из вышеприведенного уравнения.

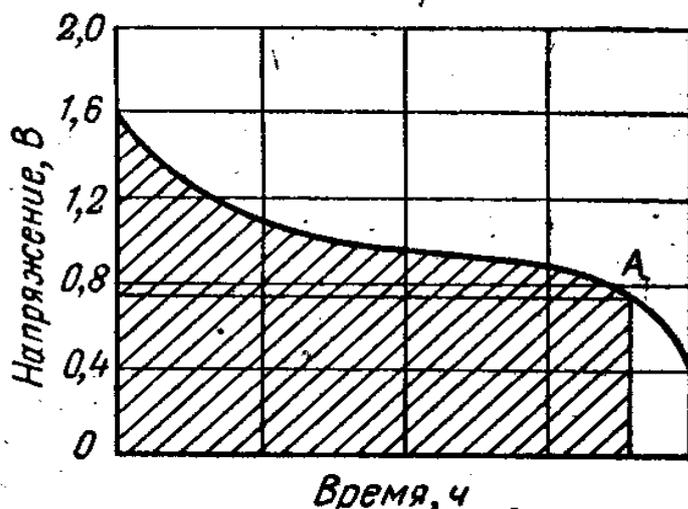


Рис. 2. Кривая разряда химического источника тока (точка А – конечное напряжение)

**Энергия источника тока** - количество энергии, которое при разряде он отдает во внешнюю цепь. Эта энергия равна произведению разрядной емкости на среднее напряжение. При разряде элемента с постоянной силой тока энергия выражается уравнением

$$A_I = I \int_0^{\tau} U \cdot d\tau = I \cdot U_{cp} \cdot \tau .$$

При разряде на постоянное внешнее сопротивление энергию источника тока рассчитывают по уравнению

$$A_R = \frac{1}{R} \int_0^{\tau} U^2 \cdot d\tau = \frac{U_{cp}^2 \cdot \tau}{R} .$$

На практике элемент разряжают не полностью (до  $U = 0$ ), а до тех пор, пока его напряжение остается достаточным для обеспечения нормальной работы прибора, потребляющего электрическую энергию от этого источника тока. Потому емкость зависит от условий эксплуатации источника тока. При интенсивном разряде в течение короткого времени сказывается отрицательное влияние поляризации, но в то же время уменьшаются потери емкости вследствие саморазряда. При длительном режиме малым током, наоборот, относительная потеря емкости за счет саморазряда возрастает. Максимальную емкость элемент будет иметь при определенном режиме разряда, характерном для каждого типа элемента.

**Удельная энергия** - энергия источника тока, отнесенная к единице массы или объема активного вещества. Удельная энергия зависит от условий разряда.

**Саморазряд** - постепенная потеря емкости при хранении элементов. Саморазряд характеризуется остаточной емкостью после определенной срока хранения или соответствующим процентом снижения емкости.

## **Работа 1. Марганцево-цинковые элементы с солевым и щелочным электролитом**

По объему промышленного производства марганцево-цинковые (МЦ) элементы многократно перекрывают выпуск элементов других систем. Их отличает удачное сочетание электрических характеристик с низкой стоимостью, доступностью сырья и материалов, а также высокая степень механизации и автоматизации технологического процесса. Такие элементы удобны и просты в эксплуатации. Они широко используются в установках связи, сигнальных и осветительных устройствах, для питания радиоаппаратуры и для других целей.

Сухие марганцево-цинковые элементы производятся *стаканчиковой* и *галетной* конструкции.

Среди стаканчиковых элементов различают элементы *мешкового* и *набивного* типа.

В мешковом элементе (рис.3) анодом служит цинковый стаканчик 7. В центре стаканчика расположен положительный электрод 5 в виде агломерата, состоящего из угольного стержня с напрессованной вокруг него массой, содержащей в качестве активного вещества двуокись марганца. Агломерат обернут миткалем и обвязан ниткой. От цинкового электрода агломерат изолирован шайбой 8 из парафинированного картона.

Пространство между анодом и катодом заполнено непроливающимся, пастообразным электролитом, загущенным мукой или крахмалом. Провод 1 служит токоотводом анода. Аналогичную роль по отношению к катоду выполняет латунный колпачок, надетый на угольный стержень.

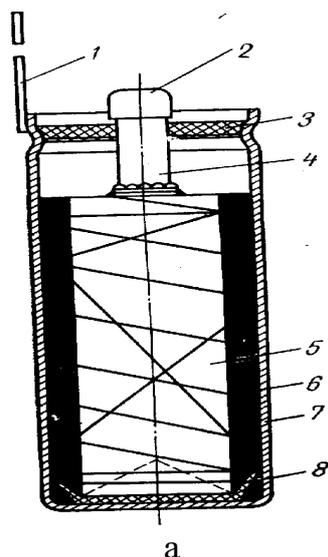


Рис. 3. «Мешковый» сухой элемент:

1-проволочный токоотвод; 2- латунный колпачок; 3-центрирующая шайба;  
4- угольный стержень; 5 – обвязанный агломерат; 6- электролит;  
7- цинковый стаканчик; 8- изоляционная шайба

Набивной элемент, в отличие от мешкового, снабжен диафрагмой из бумаги или картона, которая расположена между электродами. Электролит удерживается в порах диафрагмы. Набивные элементы обладают более высокой удельной емкостью, чем мешковые.

В основе конструкции галетных батарей лежит принцип Вольтова столба, имеющего биполярные электроды. Батарею собирают из элементов (рис.4). Элемент состоит из цинковой пластины 1, брикета 2, спрессованного из активной массы, и картонной диафрагмы 3, пропитанной электролитом. Под брикет подложена бумага с отвернутыми вверх краями 4. С боков элемент стянут кольцом 5 из поливинилхлорида.

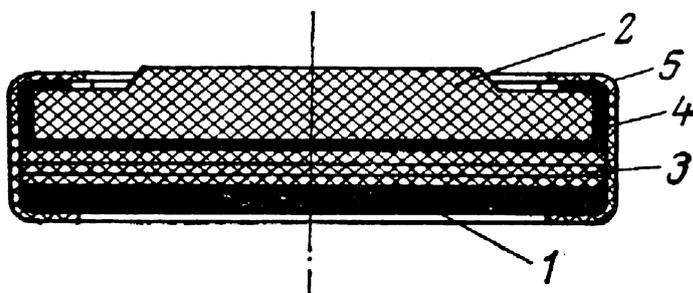


Рис.4. Элемент галетной батареи: 1 – цинковая пластинка с электропроводным слоем; 2- брикет активной массы; 3 – картонная диафрагма с нанесенной пастой; 4 – тонкая бумага; 5 – стяжное кольцо из хлорвинилового пластика

Элементы, собранные в батарею, стягивают шнуром или бумагой. Полученный блок изолируют, обертывают парафинированной бумагой и помещают в футляр.

Наибольшее распространение получили МЦ-элементы цилиндрической конструкции. В зависимости от состава электролита элементы подразделяются на солевые и щелочные. Те и другие имеют свои конструктивные особенности. В солевом элементе корпус выполнен из металлического цинка методом экструзии. В щелочном элементе корпусом служит стальной никелированный цилиндр, изготовленный методом постепенной вытяжки из стальной ленты.

В основе солевого элемента лежит электрохимическая система



Токообразующий процесс принято описывать общим суммарным уравнением



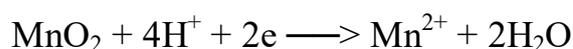
Это уравнение лишь приближенно отражает действительный ход первичных и вторичных реакций.

Первичным продуктом анодной реакции являются ионы  $\text{Zn}^{2+}$ .

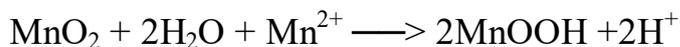
Диффундируя в объем электролита и далее к катоду, ионы  $\text{Zn}^{2+}$  вступают в разнообразные вторичные реакции с образованием труднорастворимых соединений. При этом наблюдается солевая пассивация цинкового электрода.

Пассивирует анод и гидроксид-хлорид  $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ , как продукт гидролиза хлорида цинка. Электролит имеет слабокислую реакцию ( $\text{pH} \approx 5$ ).

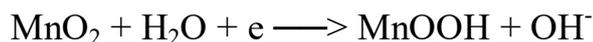
Восстановление  $\text{MnO}_2$  в слабокислой среде происходит до ионов  $\text{Mn}^{2+}$



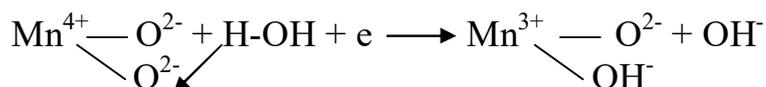
Эта реакция сопровождается подщелачиванием прикатодного слоя; в нейтральной и щелочной средах ионы  $Mn^{2+}$  неустойчивы и при взаимодействии с  $MnO_2$  образуют манганит:



Суммарная реакция запишется так:



В нейтральных и щелочных растворах восстановление  $MnO_2$  происходит в твердой фазе без предварительного перехода ионов марганца в раствор. При разряде происходит непрерывное изменение состава в кристаллической решетке, а именно замена части ионов  $O^{2-}$  на ионы  $OH^-$ , что возможно благодаря близости параметров решеток  $MnO_2$  и  $MnOOH$ :

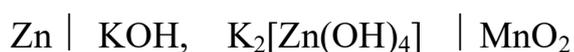


В результате образуется фаза переменного состава  $y \cdot MnOOH \cdot (1-y)MnO_2$ , причем по мере разряда активность  $MnO_2$  в поверхностных слоях зерен оксида снижается, что приводит, согласно уравнению Нернста, к уменьшению потенциала электрода:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{MnO_2} \cdot a_{H_2O}}{a_{MnOOH} \cdot a_{OH^-}}$$

В период бездействия элемента (отключения) за счет диффузионных процессов происходит выравнивание концентрации  $MnO_2$  в зернах активного вещества. Вследствие этого частично восстанавливается потенциал катода и повышается напряжение элемента.

В основе щелочного МЦ-элемента лежит электрохимическая система

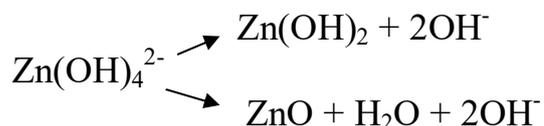


Разряд  $MnO_2$  в щелочных растворах рассмотрен выше. Здесь можно указать, что в щелочных растворах потенциал электрода более стабилен вследствие высоких буферных свойств щелочного электролита.

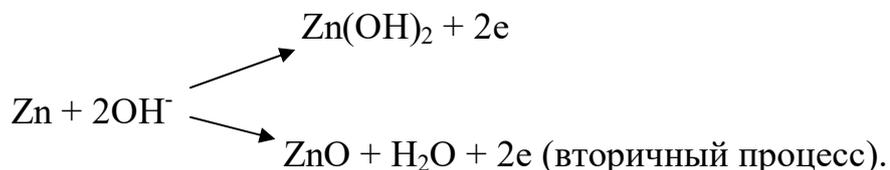
Работа цинкового электрода в щелочных электролитах отличается рядом особенностей. В начальной стадии разряда цинк растворяется с образованием цинката (так называемый первичный процесс):



После достижения концентрации насыщенного по цинкату раствора начинается его распад на оксид цинка и воду:



В насыщенном цинкатом щелочном растворе анодная реакция будет протекать согласно уравнению:



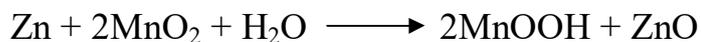
Если ионизация цинка идет по вторичному процессу, расход щелочи уменьшается в два раза по сравнению с первичным процессом. Однако реакция сопровождается образованием труднорастворимого соединения, поэтому цинковый электрод склонен к пассивации.

Цинковый электрод должен иметь хорошо развитую поверхность, что достигается применением цинка в порошкообразной форме.

Использование металла в реакции токообразования в этих условиях выше, чем монолитного цинка, а саморазряд его в щелочи заметно ниже. Все это обеспечивает щелочным МЦ-элементам более высокие электрические и

эксплуатационные характеристики. Такие элементы применяются в портативных радиоприемниках, слуховых аппаратах и др.

Суммарная токообразующая реакция будет идти без расхода щелочи:



Электродвижущая сила марганцево-цинковых элементов 1,5 – 1,65 В. Она зависит от модификации используемой двуокиси марганца, концентрации кислорода в поверхностном слое ее частиц, состава и концентрации электролита. Разрядные кривые характеризуются непрерывным снижением напряжения (рис.5).

Емкость элемента зависит от режима разряда. Увеличение плотности тока снижает емкость. Максимальное количество электричества элемент отдает при температуре около 30<sup>0</sup>С. При более высоких температурах усиливаются процессы саморазряда. «Универсальные» элементы способны разряжаться при температурах от –40 до +60 <sup>0</sup>С. Разряд при низких температурах ведет к значительному снижению емкости.

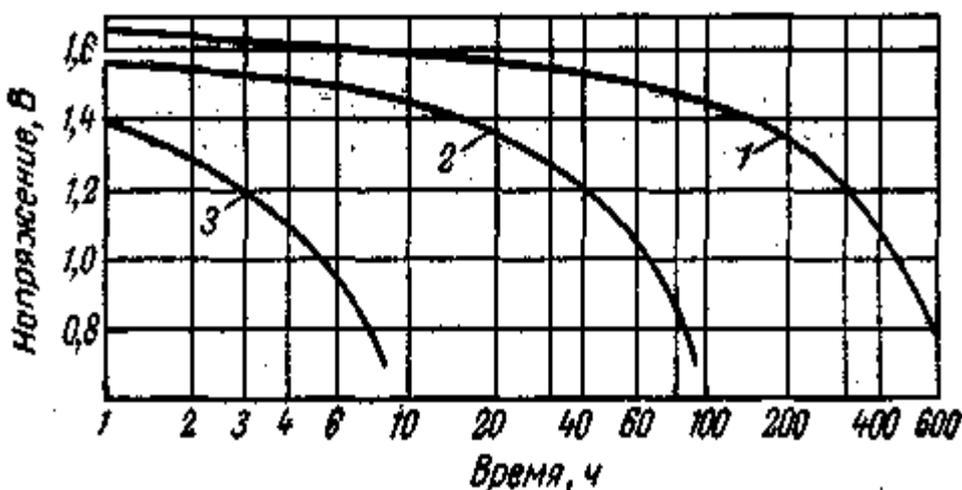


Рис. 5. Разрядные кривые Mn-Zn элемента при разных плотностях тока: 1 – плотность разрядного тока 10 мА/см<sup>2</sup>; 2 – то же, 40 мА/см<sup>2</sup>; 3 – то же, 200 мА/см<sup>2</sup>

Цель работы - экспериментальное определение следующих электрических характеристик: напряжение разомкнутой цепи; изменение напряжения, силы тока и внутреннего сопротивления при разряде элемента на постоянное внешнее сопротивление во времени; емкость, полученную при разряде элемента.

Результаты эксперимента представить в виде графиков и таблиц.

Работа выполняется в нескольких вариантах:

1. Влияние условий и режимов разряда на электрические характеристики элемента.
2. Сравнительные испытания элементов с различными электролитами.
3. Сравнительные испытания элементов, изготовленных по различным технологиям.

#### Методика проведения работы

Разряд первичных элементов в производственных условиях обычно проводят на постоянное внешнее электрическое сопротивление. Для цилиндрических элементов оно колеблется от 3 до 20 Ом и зависит от емкости элемента. Обычно значение внешнего сопротивления задается преподавателем и выставляется на магазине сопротивлений.

Схема измерения приведена на рис.6.

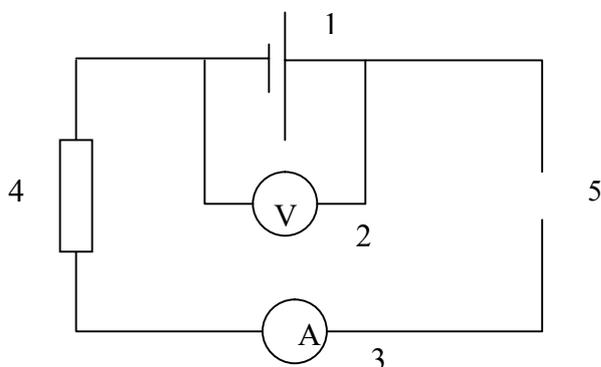


Рис. 6. Схема установки: 1 –исследуемый элемент; 2 – вольтметр; 3 – амперметр; 4 – магазин сопротивлений; 5 - выключатель

Макет элемента собирается следующим образом. На дно цилиндрического цинкового стаканчика помещается изолирующая шайба из картона или нескольких слоев фильтровальной бумаги. Положительный электрод вместе с угольным токоотводом заворачивается в несколько слоев фильтровальной бумаги и вставляется в стаканчик.

Сборка должна быть достаточно плотной, чтобы избежать расползания массы агломерата при заливке элемента электролитом. Затем с помощью пипетки фильтровальная бумага (диафрагма) смачивается электролитом, и элемент оставляют на пропитку в течение 30 минут.

Электролитом может служить 15% раствор хлорида аммония или 20% раствор гидроксида калия или натрия.

Конечное разрядное напряжение МЦ-элементов 0,9-0,8 В.

Напряжение разомкнутой цепи определяют с помощью вольтметра при разомкнутой внешней цепи перед началом эксперимента. Для этого положительный вывод элемента соединяют с положительной (плюсовой) клеммой вольтметра, а отрицательный вывод с другой клеммой измерительного прибора.

Расчет полученной разрядной емкости рекомендуется производить по следующей формуле:

$$C = \frac{1}{2R} [(v_0 + v_1)\Delta\tau_1 + (v_1 + v_2)\Delta\tau_2 + \dots + (v_{k-1} + v_k)\Delta\tau_k],$$

где С - емкость, А·ч;

R - значение внешнего электрического сопротивления, Ом;

$v_0, v_1, v_2, v_{k-1}, v_k$  - значения напряжения, измеренного через определенные промежутки времени, В;

$\Delta\tau_1, \Delta\tau_2, \Delta\tau_k$  - интервалы времени между замерами напряжения, ч.

Результаты измерений представляют в виде табл.2.

Таблица 2

## Результаты экспериментальных измерений

Измеряемая величина	Время, мин						
	0	5	10	15	20	25	30
Сила тока, А							
Напряжение, В							

Строят графические зависимости: напряжение - время; сила тока - время.

В отчете следует подвергнуть анализу полученные результаты.

### РЕЗЕРВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Развитие новой техники потребовало разработки таких источников, которые имели бы высокие удельные характеристики и постоянную готовность к действию. Высокие характеристики элементов можно получить путем использования новых электродных материалов, обладающих более высокими значениями электродных потенциалов, но в то же время сравнительно доступных и недорогих. К таким материалам, в частности, относятся магний и алюминий. Использование магния и алюминия в качестве восстановителей в ХИТ вместо цинка весьма перспективно. Это связано с их более высокими теоретическими показателями - более низким удельным расходом и более отрицательным значением стандартного электродного потенциала  $E^0$ :

Металл	Стандартный электродный потенциал ( $E^0$ ), В	Электрохимический эквивалент, г/(А·ч)
Цинк	- 0,763	1,22
Магний	- 2,363	0,454
Алюминий	- 1,662	0,336

Мировые запасы алюминия и магния велики; эти металлы производятся в широких масштабах, и они не намного дороже цинка, а в расчете на 1 А·ч - заметно дешевле.

Магниевые источники широко используются в специальной технике и относятся к группе водоактивируемых химических источников тока одноразового действия. Вместе с импульсными и тепловыми ХИТ они образуют класс активируемых или резервных первичных источников тока. Их отличительная особенность заключается в том, что в период хранения электроды непосредственно не контактируют с электролитом и приводятся в рабочее состояние (активируются) непосредственно перед разрядом источника тока.

## **Работа 2. Водоактивируемый медно-магниевый элемент**

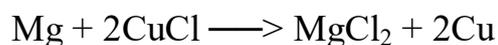
В основе его лежит электрохимическая система  $\text{Mg} \mid \text{NaCl} \mid \text{CuCl}$ .

Отрицательным электродом в них служит магниевый сплав МА-2 или МА-8 в виде тонкого листа, покрытого защитной пленкой хромата магния (желтого цвета).

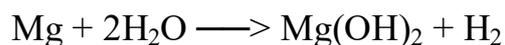
Положительный электрод представляет собой медный токоотвод в виде сетки или перфорированной фольги с нанесенным на него хлоридом одновалентной меди  $\text{CuCl}$ . В качестве сепаратора используется пористая бумага, ткань или нетканый материал.

Активация элемента начинается немедленно после заполнения его водой - морской или пресной.

Разрядный процесс описывается суммарным уравнением



и сопровождается саморазрядом отрицательного электрода по уравнению



С ростом разрядного тока скорость саморазряда увеличивается (отрицательный разностный эффект). Из-за этого коэффициент использования магния в анодной реакции составляет лишь около 65%.

Однако реакция саморазряда сопровождается сильным тепловыделением, поэтому магниевые элементы и батареи саморазогреваются и могут с успехом работать при весьма низких (до  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) температурах. Одной из особенностей магниевых элементов является задержка в достижении рабочего напряжения после активирования его электролитом. В зависимости от температуры время задержки составляет от нескольких секунд до десятка минут (рис.7).

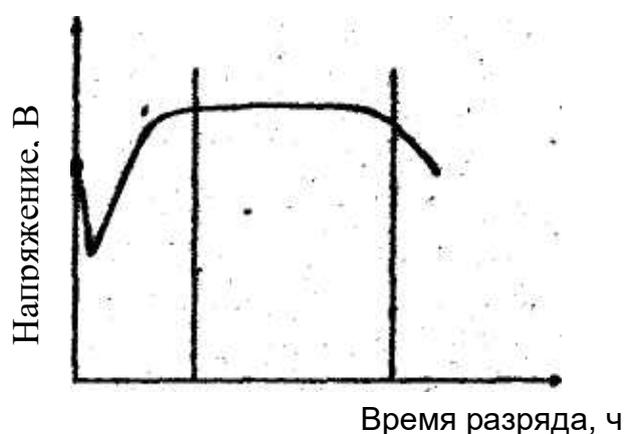
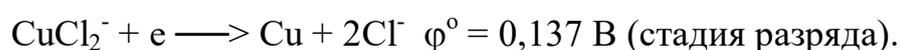
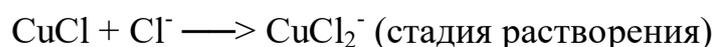


Рис. 7. Изменение напряжения при разряде элемента

ЭДС элемента  $1,7 - 1,8\text{ В}$ . Постепенное повышение напряжения связано с увеличением электропроводности электролита при обогащении его ионами  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , а также с активированием поверхности магниевого анода. На основном участке разрядной кривой напряжение сохраняется стабильным и в зависимости от нагрузки составляет  $1,5-1,2\text{ В}$ .

Процесс электровосстановления хлоридного катода протекает через стадию предварительного растворения активного вещества в хлоридном электролите, т.е. по механизму растворение – диффузия [2] .



Растворимость  $\text{CuCl}$  в хлоридном электролите более высока, чем  $\text{AgCl}$  или  $\text{PbCl}_2$ , и заметно увеличивается с повышением концентрации хлорид ионов. Поэтому саморазряд катода из  $\text{CuCl}$  достаточно ощутим в морской воде, а коэффициент использования катодного материала составляет не более 70%. Потере емкости катода способствует также реакция гидролиза



Среди недостатков, кроме медленной активации, следует отметить необходимость защищать активную массу катода от воздействия влаги и кислорода воздуха. Под действием кислорода воздуха она окисляется с образованием основной соли состава  $\text{CuCl} \cdot 3\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Электрохимическая активность катода при этом резко падает.

Удельная энергия медно-магниевой батареи при наиболее благоприятных условиях разряда (плотность тока  $50\text{-}200 \text{ А/м}^2$ , комнатная температура) составляет около  $40 \text{ Вт}\cdot\text{ч/кг}$ .

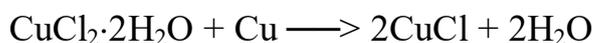
Медно-магниевые элементы широко используются при запуске радиозондов, шаров-пилотов, а также в переносных сигнализационных устройствах, плавучих бакенах, в вводно-воздушном спасательном оборудовании и др.

**Цель работы** - изготовить макет водоактивируемого медно-магниевого элемента, определить время активации и его электрические характеристики в зависимости от режима разряда.

#### Методика изготовления положительного электрода

Аноды из листового сплава МА-8 для выполнения работы выдаются дежурным лаборантом или преподавателем. Положительный электрод (катод) изготавливает сам студент. Для его изготовления используется медная перфорированная фольга, на которую наносится активная масса в виде пасты. Паста представляет собой крутую водную суспензию однохлористой меди, медного порошка и декстрина.

Чтобы получить пасту, используют способ получения  $\text{CuCl}$ [1], разработанный на кафедре. С этой целью готовится смесь  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и медного порошка, взятого в избытке до 20% от количества, рассчитанного по реакции:



Двухлористую медь и медный порошок тщательно перемешивают в фарфоровой чашке. Реакция сначала протекает медленно, для ее ускорения можно в смесь ввести несколько капель воды. При интенсивном перемешивании реакция заканчивается за 10-15 минут. Полученную массу, имеющую светло-серый оттенок, далее смешивают с декстрином в соотношении 10:1. Готовая паста шпателем наносится на медную подложку (фольгу), электрод обертывается фильтровальной бумагой и сушится в течение 1 часа в сушильном шкафу при  $60-70^\circ\text{C}$ . Во избежание заметного окисления однохлористой меди в электроде, они должны быть немедленно использованы в работе.

Два разноименных электрода накладываются друг на друга и ниткой плотно стягиваются, образуя элемент. Затем собирается электрическая схема испытаний, включающая в себя испытуемый элемент, амперметр, вольтметр, выключатель и магазин сопротивлений.

Разряд элемента, как правило, проводится на постоянное внешнее сопротивление, значение которого указывается преподавателем, и заканчивается при значении напряжения, составляющего 0,8 от его максимального значения.

Испытание элемента проводят в растворах  $\text{NaCl}$  различной концентрации. Для этого элемент помещают в стакан с электролитом на 0,5-1 минуту, вынимают элемент и переносят его в сухой стакан, который является корпусом этого элемента.

Учитывая высокую скорость активации элемента, схема испытания должна быть заранее собрана, провода к элементу должны быть подключены заранее, до пропитки элемента электролитом. Схема установки представлена выше на рис.6.

Электроды после разряда исследуются визуально. При этом отмечается наличие на их поверхности продуктов реакции, характер коррозионных разрушений и др.

Результаты наблюдений по каждому опыту заносятся в отчет.

Далее анод промывается водой, оставшиеся продукты реакции удаляются с помощью ластика. Чистый электрод высушивается фильтровальной бумагой и взвешивается на аналитических весах.

Показатели работы элемента.

1. Коэффициент использования магния ( $\eta_{Mg}$ ) рассчитывается по уравнению, % :

$$\eta_{Mg} = \frac{P_T \cdot 100}{P_{II}},$$

где  $P_T$  и  $P_{II}$  - теоретический и практический расход магния.

Практический расход определяется на основании взвешивания анода до и после опыта.

Теоретический расход определяется по формуле:

$$P_T = \frac{Q \cdot \mathcal{E}_{Mg}}{26,8},$$

где  $Q$  - емкость, отобранная от элемента за время его разряда, А·ч;

$\mathcal{E}_{Mg}$  - химический эквивалент Mg в реакции  $Mg - 2e \longrightarrow Mg^{2+}$ .

2. Емкость элемента при его разряде на  $R_{\text{внешн}}$  до  $0,8V_{\text{max}}$  рассчитывается так же, как и в работе 1.

3. Время активации элемента. Определяется на основании полученной разрядной кривой в виде графической зависимости "напряжение - время".

4. Построение графических зависимостей

"напряжение - время";

"сила тока - время";

"внутреннее сопротивление - время".

5. Выводы по работе.

В них содержится анализ полученных результатов и дается мотивированное заключение о результатах.

### **Работа 3. Исследование электрических характеристик элемента с алюминиевым анодом**

В поведении магния и алюминия наблюдается много общего, но имеются и характерные различия. Как магний, так и алюминий покрыты тонкой окисной пленкой, предохраняющей их от дальнейшего окисления на воздухе. В растворах состав и характер действия пленки сильно зависит от значений рН.

Коррозия алюминия в кислых растворах меньше, чем магния. В сильных щелочах алюминий интенсивно растворяется с образованием растворимых алюминатов. Аналогично магнию, он относительно стоек и вместе с тем электрохимически активен в слабокислых и некоторых видах нейтральных растворов. Как и у магния, стационарный потенциал алюминия примерно на 1В положительнее термодинамического значения и приближается к потенциалу цинка или даже положительнее его; таким образом, алюминий практически лишен одного из своих главных преимуществ. При анодном растворении в слабокислых растворах также наблюдается увеличение

выделения водорода, но менее резкое, чем у магния. Как и у магния, наблюдается период активации алюминия при его разряде. В последние годы было показано, что введение в алюминий небольших примесей (менее 0,2%) индия, галлия, и др. заметно снижает коррозию электрода и одновременно сдвигает его потенциал на 0,4-0,6 В в отрицательную сторону. На основе таких сплавов в настоящее время разрабатываются образцы водоактивируемых элементов с многообещающими характеристиками.

**Цель работы** - исследовать электрические характеристики элемента  $Al | \text{электролит} | MnO_2$  и сравнить их с характеристиками МЦ - элементов в тех же условиях.

Методика проведения работы аналогична методике работы 1.

#### **Работа 4. Исследование разрядных характеристик литиевого элемента**

В литиевом элементе в качестве анода используется литий или его соединения. Литий – мягкий, пластичный металл, расположен первым в ряду электродных потенциалов. Его электродный потенциал составляет

$$\varphi = -3,045В.$$

Катод и электролит литиевого элемента может иметь много видов, поэтому термин «литиевый элемент» объединяет группу элементов с одинаковым материалом анода.

Литиевый элемент является безопасным и энергоемким устройством. Отличается от других элементов питания высокой продолжительностью работы и высокой стоимостью. В зависимости от выбранного типоразмера и используемых химических материалов, литиевый элемент питания может производить напряжение от 1,5 В до 3,7 В.

К достоинствам литиевых элементов можно отнести:

- меньшую, чем у серебра и ртути, дефицитность;

- возможность выполнения особо плоских элементов (толщиной 1-1,5 мм), позволяющих производить особо плоские устройства, такие как наручные часы;
- возможность получения различных рабочих напряжений (1,5; 2,8; 3 и 3,5 В), что невозможно реализовать в других видах гальванических элементов;
- исключительно малые токи саморазряда, связанные с наличием на литиевых электродах пассивной пленки толщиной несколько нанометров, предотвращающей самопроизвольную реакцию литиевого электрода с электролитом. Снижения заряда составляет 1-2 % в год. Срок хранения литиевых элементов составляет 10 лет, а некоторых типов до пятнадцати лет. При различных токах разряда емкость элементов почти не изменяется;
- высокая степень герметичности;
- возможность хранения и работы в широком диапазоне отрицательных и положительных температур.[3]

Недостатком элементов является высокая цена из-за используемого лития, но с течением времени потребление этого типа элементов будет возрастать, а с увеличением добычи и переработки лития цена будет снижаться.

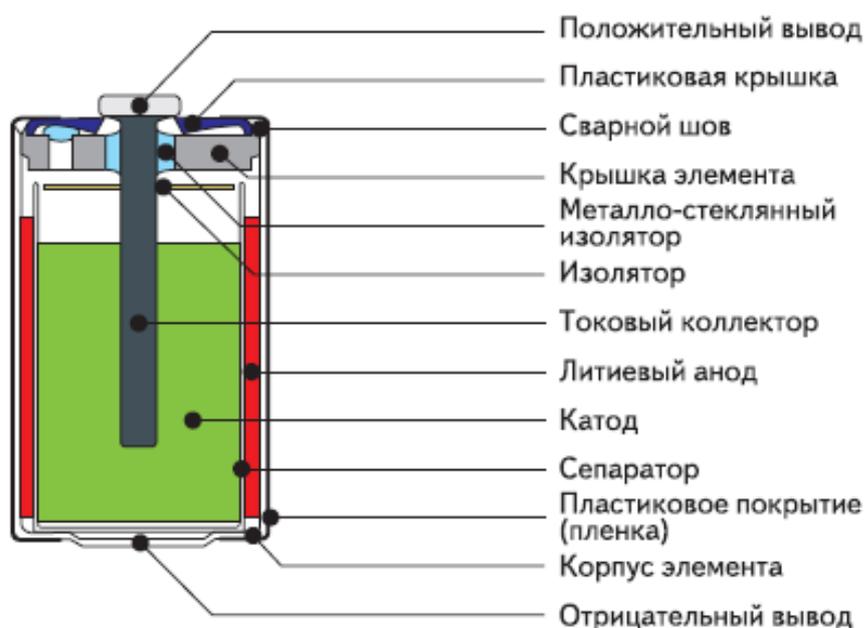


Рис.8. Устройство литиевого цилиндрического элемента

В качестве катода в литиевом элементе могут использоваться:

- Диоксид марганца
- Монофторид углерода
- пирит
- тионилхлорид

и другие.

Корпус абсолютно герметичный, поэтому не происходит вытекания электролита, а также попадания воды внутрь. Электрический заряд появляется за счет ионов лития, которые взаимодействуют с кристаллической решеткой других элементов.

Из-за своей способности сохранять энергию литиевый элемент превосходит другие виды. Именно поэтому с каждым годом их производство увеличивается.

Литиевые элементы нашли применение в устройствах, предъявляющих высокие требования к элементам питания на протяжении длительного срока службы, таким как электрокардиостимулятор и другие имплантируемые медицинские устройства. Такие устройства могут работать автономно до 15 лет. Применение литиевых элементов в устройствах с небольшим сроком службы не всегда оправдано. Так, литиевый элемент может прослужить дольше, чем детская игрушка, для которой он был приобретен.

Применяются литиевые источники питания в компьютерах, мобильных телефонах, промышленной автоматике, медицинских приборах, различных переносных и карманных устройствах, электронных часах и играх, измерительных приборах, счетчиках расхода газа, фото и видеотехнике и во многих других областях, где востребована герметичность источников питания и эксплуатация в течение многих лет.

Литиевые элементы с отрицательным электродом выпускаются в *цилиндрическом, дисковом и призматическом* корпусах (рис.9).



Рис.9. Виды литиевых элементов

Первые работы по применению лития в качестве анодного материала в источниках тока появились в начале XX века, но реальное развитие они получили в 60-х годах. Изучались источники тока с твердофазными ( $MnO_2$ ,  $CuO$ ,  $I_2$ ,  $CF_x$ ,  $FeS_2$  и др.) и жидкофазными катодными материалами ( $SO_2$  и  $SOCl_2$ ). Основные характеристики литиевых элементов более всего распространенных систем показаны в табл. 3.

Таблица 3

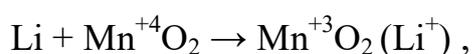
Литиевые элементы различных электрохимических систем

Характеристики	Li/MnO <sub>2</sub>	Li/SO <sub>2</sub>	Li/SOCl <sub>2</sub>	Li/CF <sub>x</sub>	Li/CuO	Li/I <sub>2</sub>
НРЦ	3,5	3,0	3,67	3,3	1,6	2,8
Рабочее напряжение, В	3,0	2,6-2,9	3,3-3,5	-	1,2-1,5	-
Конечное напряжение, В	2,0	2,2	2,2	2,0	0,9-1,0	2,2
Удельная энергия: Весовая, Втч/кг Объемная, Втч/л	до 250	300-340	до 600	250	300	-
	500	500-560	до 1100	600	600	до 1000
Диапазон рабочих температур, °С	-20 - +55	-60 - +70	-50 - +70 (до 130)	-20 - +60	-10 - +70	-10 - +60
Саморазряд, % в год	2-2,5	1-2	1,5-2	1-2	1-2	1

## **Основные электрохимические системы литиевых элементов** ***Источники тока на базе системы литий/диоксид марганца (Li/MnO<sub>2</sub>)***

Элементы Li/MnO<sub>2</sub> с твердым катодом из диоксида марганца появились на рынке первичных литиевых источников тока одними из первых. В соответствии со стандартом МЭК в обозначении типа элемента Li/MnO<sub>2</sub> присутствуют буквы CR.

Реакция для этой системы записывается в виде:



т.е. диоксид марганца восстанавливается из четырехвалентного до трехвалентного состояния с помощью лития, который внедряется в кристаллическую решетку конечного оксида. Электролит - перхлорат лития в смешанном органическом растворителе.

Напряжение разомкнутой цепи (НРЦ) элемента Li/MnO<sub>2</sub> - 3,5В, номинальное напряжение - 3В, хотя первоначальное напряжение при подключении нагрузки может быть и немного выше. Конечное напряжение - 2В. Рабочий диапазон температур, как правило, от -20 до +55 °С. Срок хранения - до 10 лет при саморазряде порядка 1% в год (и не более 2-2,5%).

К этому типу принадлежит батарейка "Корунд" напряжением 9В, состоящая из трех элементов.

Корпус батарейки выполнен из нержавеющей стали. Мембрана, разделяющая электроды, выполнена из полипропилена.

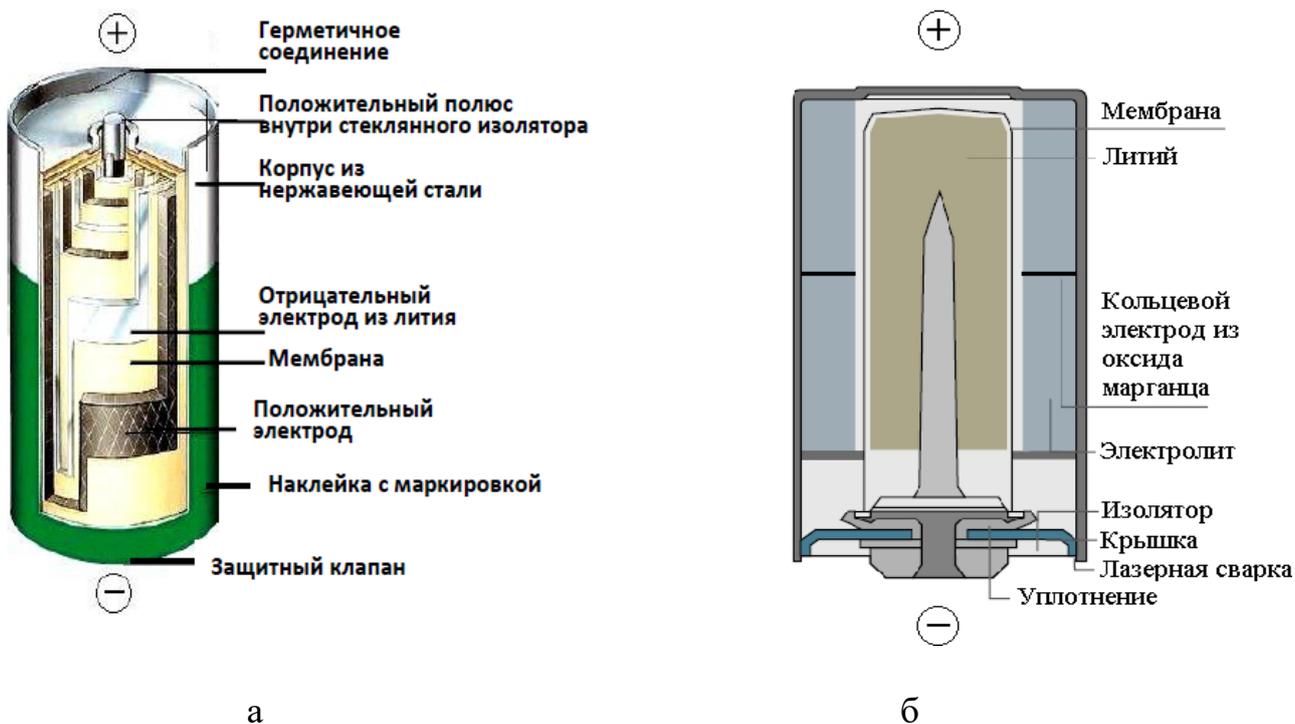


Рис.10. Конструкция диоксид-марганцевой батарейки : а – со спиральными электродами, герметизация крышки закатыванием; б – катушечная конструкция с герметизацией крышки лазерной сваркой

Для защиты от перегрева и короткого замыкания в конструкции закатанной батарейки присутствует терморезистор с положительной температурной характеристикой. При нагревании его сопротивление увеличивается незначительно, но при достижении температурой значения  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$  сопротивление резко возрастает, что приводит к снижению тока через батарейку до минимального значения.

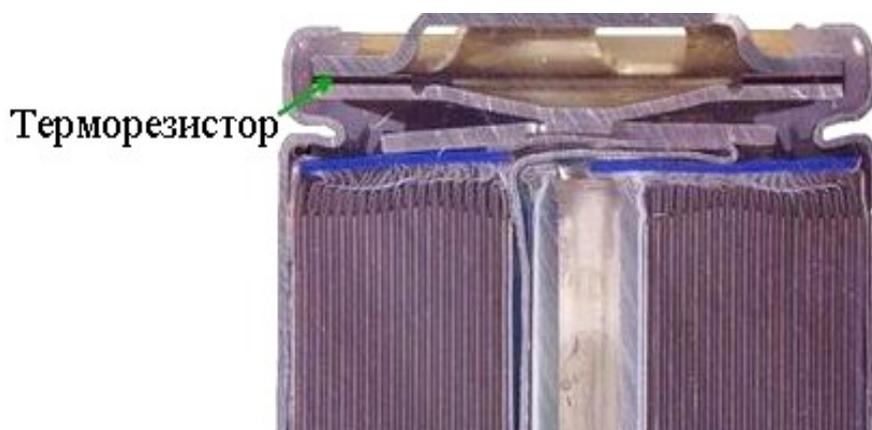


Рис.11. Расположение терморезистора в конструкции положительного полюса батарейки

Батарейки катушечного типа в цилиндрическом корпусе рекомендуются для применения в устройствах с низким потреблением мощности: 5 миллиампер при непрерывном потреблении и 20 миллиампер в импульсном режиме. Это могут быть резервные запоминающие устройства, часы, календари, счетчики воды, счетчики газа, автомобильная электроника. Батарейки со спиральными электродами предназначены для токов непрерывного потребления 1,5 ампера, а в импульсном режиме 4 ампера.

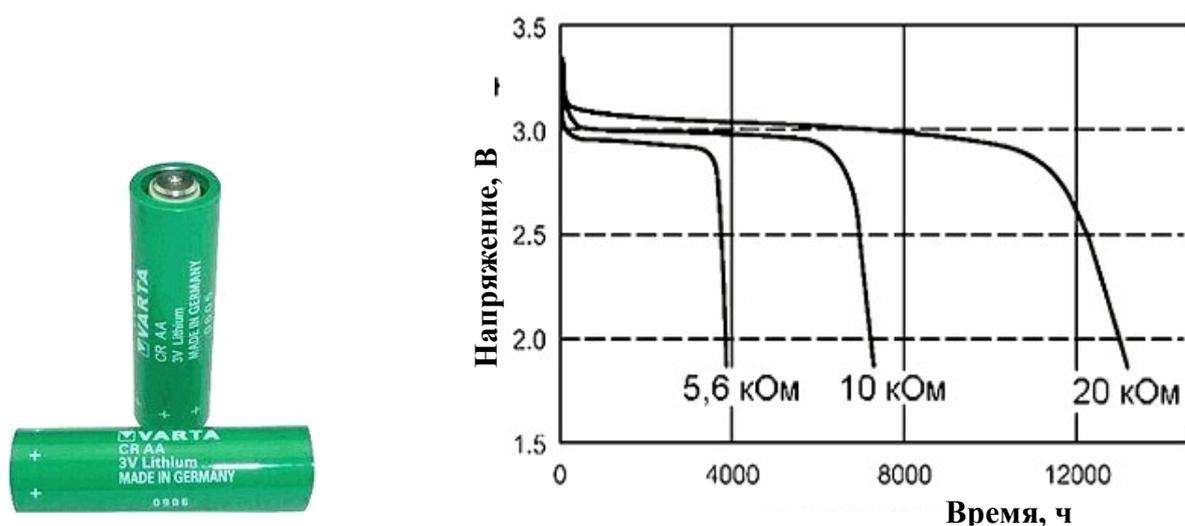
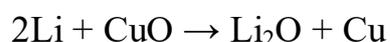


Рис. 12. Диоксид марганцевая батарейка Varta CR AA катушечной конструкции и разряд нагрузками различного сопротивления при температуре 21 °С

### ***Источники тока на основе системы литий/оксид меди (Li/CuO)***

Элементы Li/CuO имеют рабочее напряжение, сопоставимое с напряжением щелочных марганцево-цинковых элементов. Но в них удалось достигнуть в 3 раза большей удельной энергии.

При разряде имеет место реакция:



при этом разрядный процесс протекает в несколько этапов:



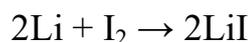
Напряжение разомкнутой цепи (НРЦ) элементов - 2,5В, рабочее напряжение 1,2-1,5В в зависимости от тока разряда.

Элемент Li/CuO работоспособен в интервале температур от -10 до +70 °С. Срок хранения элементов при 20 °С - до 10 лет. Элементы широкого распространения не получили.

### ***Источники тока на базе системы литий/иод (Li/I<sub>2</sub>)***

Элементы системы Li/I<sub>2</sub> отличаются от прочих литиевых элементов тем, что они не содержат жидкого электролита и не требуют применения специального сепаратора.

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



При прямом контакте йодсодержащего катода и лития в результате прямой химической реакции образуется твердый иодид лития LiI, который является электролитом и в то же время играет роль сепаратора, разделяющего два активных материала.

НРЦ элемента - 2,8В. Напряжение его определяется сопротивлением слоя иодида лития, который по мере разряда постепенно накапливается в межэлектродном пространстве и вызывает линейное снижение напряжения до 2,2-2,4В. Когда весь запас йода закончится, напряжение резко падает.

Элементы обеспечивают сохранность в течение 10-15 лет при саморазряде около 10% за весь срок службы. Саморазряд определяется реакцией лития и йода, который диффундирует через слой йодида лития. Потери на саморазряд зависят от толщины слоя LiI и поэтому в наибольшей степени имеют место на начальной фазе работы: все потери на саморазряд проявляются при разряде не более чем на 25-30%.

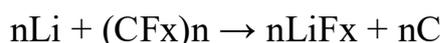
При работе элементов Li/I<sub>2</sub> не образуется газов. Общий объем их постоянен в течение всего периода работы. Они переносят значительные нарушения условий эксплуатации без каких-либо последствий.

Специфичный механизм работы элемента и его характеристики делают его пригодным для выполнения задач, требующих повышенной надежности. Источники тока с емкостью порядка нескольких ампер-часов применяются в устройствах для медицинских применений, прежде всего имплантируемых кардиостимуляторов. Они работоспособны в интервале температур от -10 до +60 °С.

### ***Источники тока на основе системы литий/полифторуглерод***

Эти источники тока одни из первых с твердым положительным электродом, появившиеся на промышленном рынке. Удельная энергия элемента достигает 250 Втч/кг и 600 Втч/л. Эти элементы дороже, чем элементы Li/MnO<sub>2</sub>, однако они сохраняют работоспособность при более высокой температуре и поэтому находят применение в первую очередь в устройствах, нагревающихся в течение работы.

Токообразующая реакция имеет вид:



В процессе разряда превращения, совершающиеся во фторированном углеводе, приводят к росту электропроводности положительного электрода, и условия разряда улучшаются.

НРЦ элемента составляет 3,2-3,3В, рабочее напряжение постоянно на протяжении почти всего разряда в широком интервале температур (от -40 до +85 °С). Конечное напряжение -2В. Элементы теряют не более 20% Сн при хранении более 10 лет. Литий-фторуглеродные элементы появились в продаже более 30 лет назад и в настоящее время применяются главным образом в качестве источников питания портативной электронной аппаратуры, особенно такой, которая разогревается в ходе работы. Но при температуре ниже 0 °С и

средних и больших токах разряда эти элементы уступают более дешевым элементам системы Li/MnO<sub>2</sub>.

Элементы Li/CFx обеспечивают гораздо более высокую мощность, чем элементы системы Li/I<sub>2</sub>, и поэтому успешно используются для их замены в кардиостимуляторах нового поколения, а также в имплантируемых дефибрилляторах, в автомобильной электронике, в автоматике шлагбаумов и других областях электротехники.

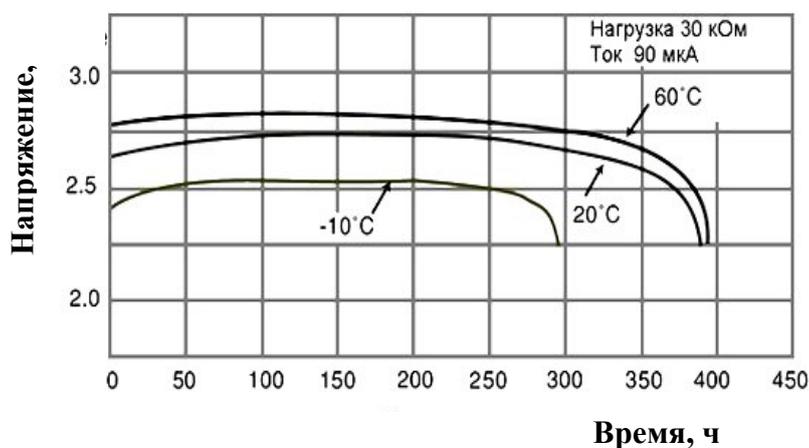
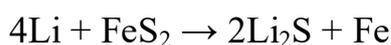


Рис.13. Полимонофторуглеродный первичный химический источник питания Panasonic BR1220 и его разряд при различной температуре

### *Источники тока на базе системы литий/дисульфид железа (Li/FeS<sub>2</sub>)*

В последние годы усиливается интерес к литиевым элементам, имеющим твердый положительный электрод, изготовленный из дисульфида железа FeS<sub>2</sub> (пирит). Благодаря химическому составу этот тип элементов имеет напряжение 1,5 вольта, в отличие от других литиевых источников питания, что позволяет их использовать вместо устаревших типов с водным электролитом. При разряде литий отрицательного электрода превращается в сульфид лития.

Реакция, протекающая при их разряде, имеет вид:



Цилиндрический элемент содержит электроды рулонной конструкции. При изготовлении положительного электрода натуральный пирит, размельченный и смешанный с графитом размещается на пленочном токоотводе. После установки в корпус элемента ленточных электродов производят заполнение электролитом и герметизируют корпус. В состав элемента входит терморезистор, ограничивающий ток через элемент при ее нагреве. Сохранность элементов 15 лет и более. Работоспособность сохраняется при понижении температуры до  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

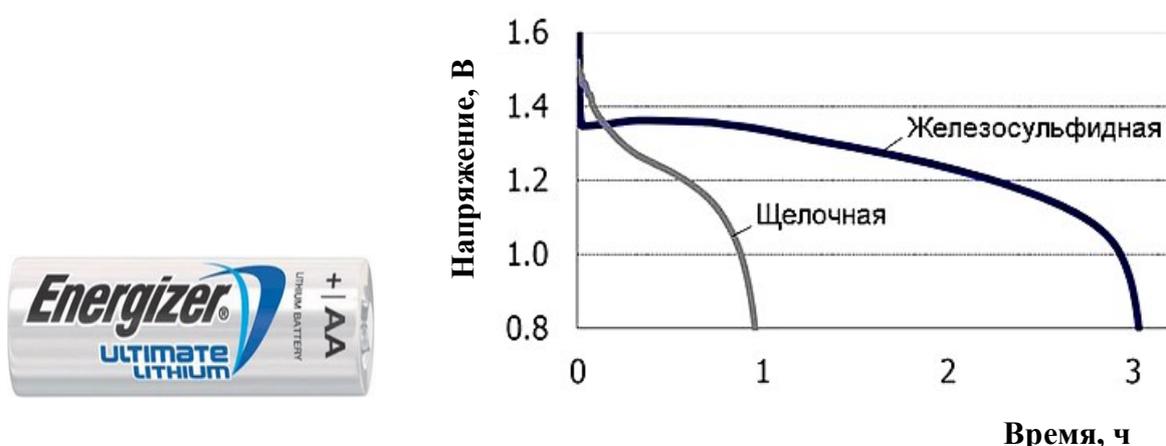


Рис.14. Железосульфидный элемент питания Energizer L91 и его разряд током 1 ампер при температуре  $21\text{ }^{\circ}\text{C}$

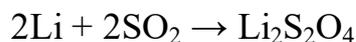
Удельная энергия этих элементов достигает  $300\text{ Втч/кг}$  и  $600\text{ Втч/л}$ .

В конструкцию этих источников питания обязательно вводятся элементы защиты для ограничения тока непрерывного потребления ( $2\text{ А}$  для элементов типоразмера AA) и устройство с положительным температурным коэффициентом сопротивления, отсоединяющим нагрузку при достижении температуры  $85\text{--}95\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Кроме того, элементы имеют аварийный клапан для сброса давления газа, которое может появиться при их разогреве до  $130\text{--}160\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### ***Источники тока на основе системы литий/диоксид серы (Li/SO<sub>2</sub>)***

Литиевые элементы системы литий/диоксид серы с жидкофазным катодным материалом хорошо исследованы и широко распространены. В качестве катода в элементах применяется смесь сажи с графитом и связующим, которая наносится на металлическую основу. Электролит элемента состоит из диоксида серы SO<sub>2</sub> (70-75% по объему) с добавками для обеспечения необходимой электропроводности.

Электрохимическая реакция, которая протекает в элементе при подключении нагрузки, имеет вид:



НПЦ элементов Li/SO<sub>2</sub> - 3В. Элементы этой системы обладают большой удельной мощностью и работоспособны в диапазоне температур от -60 °С до +70 °С. Некоторые модели этих батареек могут работать при понижении температуры до - 70 °С. Разрядное напряжение 2,6-2,9В в зависимости от плотности тока.

К недостаткам Li/SO<sub>2</sub> элементов относятся большое внутреннее давление и опасность сильного нагрева при коротких замыканиях. Для предотвращения нежелательных эффектов в корпусе устанавливают специальный предохранитель, который срабатывает при 100°С и обеспечивает сбрасывание излишнего давления газа.

Элементы выпускаются в цилиндрическом корпусе, содержащем катушечное или спиральное исполнение электродов. Напряжение элементов составляет от 2,5 до 2,8 вольта, срок хранения может достигать десяти лет при температуре 20 °С или 1 год при температуре 70 °С. Саморазряд происходит за счет реакции лития с электролитом, скорость его не превышает 1-2 % в год при 20 °С.

Низкое внутреннее сопротивление даже при низких температурах позволяет использовать этот тип при условиях, исключающих применение

других типов элементов: космос, океанология, холодные районы. Элементы на основе диоксида серы широко применяются в гражданских и военных областях.

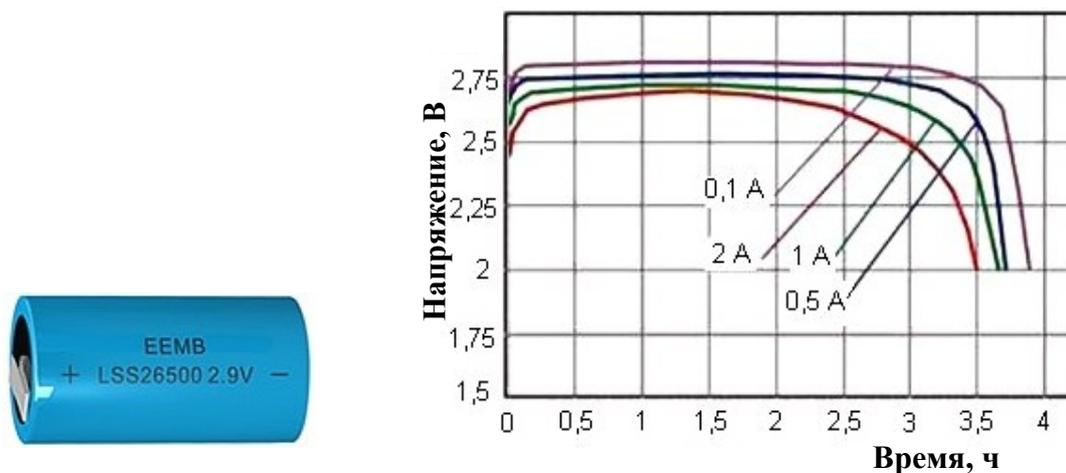


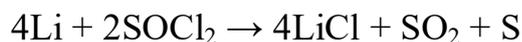
Рис.15. Диоксид серный элемент питания EEMB LSS26500 и разряд различными токами при температуре 21 °С

### *Источники тока на базе системы литий/тионилхлорид (Li/SOCl<sub>2</sub>)*

Элементы системы Li/SOCl<sub>2</sub> с жидкофазным катодом располагают наилучшими удельными характеристиками среди литиевых первичных источников тока.

Тионилхлорид – химически высокоактивная жидкость. При разряде элемента образуется хлорид лития, диоксид серы и сера.

Реакция, протекающая при разряде, имеет вид:



Основным компонентом пассивной пленки, образующейся на литиевом электроде, является хлорид лития. Материал положительного электрода - это пористый углерод, пропитанный тионилхлоридом. Таким образом, элементы этого типа имеют жидкий положительный электрод.

Так как большая часть  $\text{SO}_2$  растворяется в электролите, давления в элементе не появляется.

НРЦ элементов - 3,67 В, рабочее напряжение составляет 3,3-3,5 В в зависимости от тока разряда. Они работоспособны в интервале температур от -60 °С до +85 °С, некоторые до +130 °С. Конструкция элементов Li/SOCl<sub>2</sub> подобна конструкции элементов Li/SO<sub>2</sub>, но тионилхлорид значительно агрессивнее других электролитов, вследствие этого обеспечение их пожаро- и взрывобезопасности потребовало больших усилий и от разработчиков, и от технологов. Срок хранения этих элементов до 10 лет при саморазряде 1,5-2% в год при 20 °С. При низкой температуре (порядка -50 °С) элементы отдают емкость в несколько раз меньше номинальной. Если после этого они переносятся в теплое помещение, разряд продолжается и может иметь место существенный их разогрев за счет разложения промежуточных продуктов реакции вплоть до взрыва.

Для увеличения безопасности эксплуатации литиевые элементы могут быть снабжены аварийными клапанами для сброса газа, плавкими предохранителями, тепловыми выключателями.

Элементы предназначены для питания приборов небольшим током в течение длительного времени.

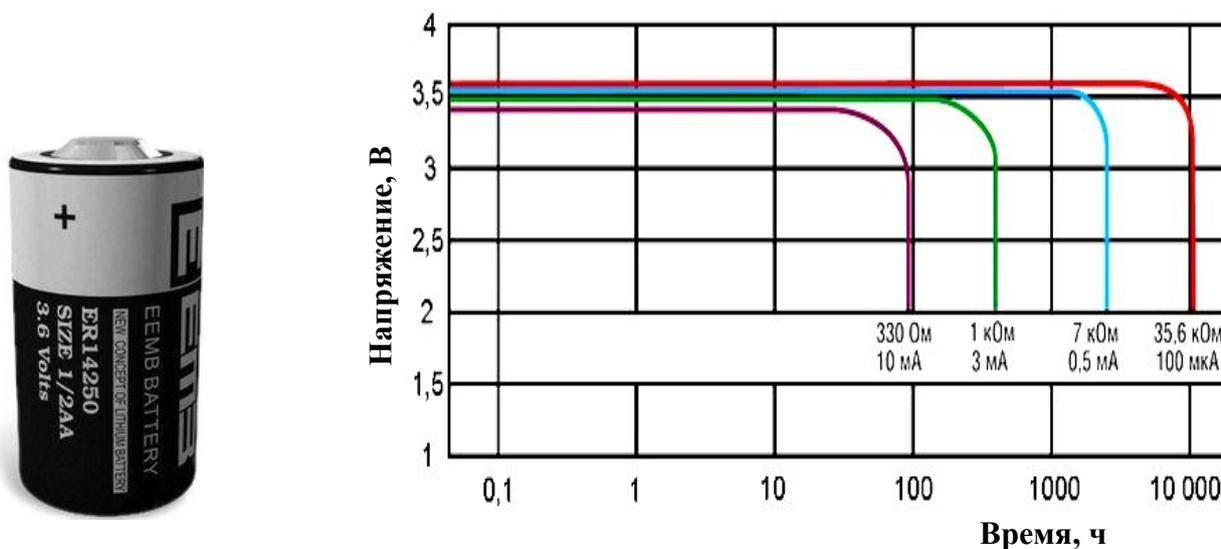


Рис.16. Тионилхлоридный элемент питания EEMB ER14250 катушечной конструкции и разряд различными токами при температуре 21 °С

Элементы находят применение в запоминающих устройствах, сигнализации, освещении, автомобильной электронике, в бурильном оборудовании, в геотермальных измерениях, радиосвязи и во многих других.

### **Депассивация**

Многочисленные преимущества литиевых элементов омрачает образование пассивной пленки на литиевом электроде. Для депассивации нужно подвергнуть элемент кратковременному импульсу разрядного тока в 10-20 миллиампер. Это мероприятие должно разрушить или ослабить пассивную пленку на литиевом электроде. Если специально предназначенные элементы устанавливаются в отсек питания прибора с током в десятки миллиампер, то пассивная пленка будет разрушена во время начального периода работы источников питания. Для обеспечения депассивации существуют рекомендации производителей литиевых элементов в виде цепей, содержащих конденсаторы. Параллельно элементу включается конденсатор. При заряде конденсатора происходит кратковременная импульсная нагрузка элемента. Если депассивацию не проводить, то в первое время работы будет наблюдаться провал напряжения. Это приходится наблюдать при установке нового литиевого элемента питания в материнскую плату персонального компьютера. Элемент начинает поддерживать память часов реального времени спустя 2-3 дня после установки. Это время необходимо для разрушения пассивной пленки.

[ 4 ]

**Цель работы** - экспериментальное определение следующих электрических характеристик: напряжение разомкнутой цепи; изменение напряжения, силы тока и внутреннего сопротивления при разряде элемента на постоянное внешнее сопротивление во времени; емкость, полученную при разряде элемента.

Работа выполняется в нескольких вариантах:

1. Влияние условий и режимов разряда на электрические характеристики элемента.
2. Сравнительные испытания различных литиевых элементов.

### Методика проведения работы

Разряд первичных элементов проводят на постоянное внешнее электрическое сопротивление. Обычно значение внешнего сопротивления задается преподавателем и выставляется на магазине сопротивлений.

Схема измерения (см. рис.6) включает в себя исследуемый элемент (1), вольтметр (2), амперметр (3), магазин сопротивлений (4), выключатель (5).

Результаты эксперимента представить в виде графиков и таблиц.

### **ВТОРИЧНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА**

**Аккумулятор** – химический источник тока многоразового действия. Если поместить в раствор соли два угольных электрода, то гальванометр не показывает наличие тока. Если же аккумулятор предварительно зарядить, то его можно использовать в качестве самостоятельного источника тока. Существуют различные типы аккумуляторов: кислотные и щелочные. Заряды в них разделяются также в результате химических реакций.[5,6]



Рис. 17. Виды аккумуляторов

Электрические аккумуляторы используются для накопления энергии с целью ее последующего использования для автономного питания различных потребителей.

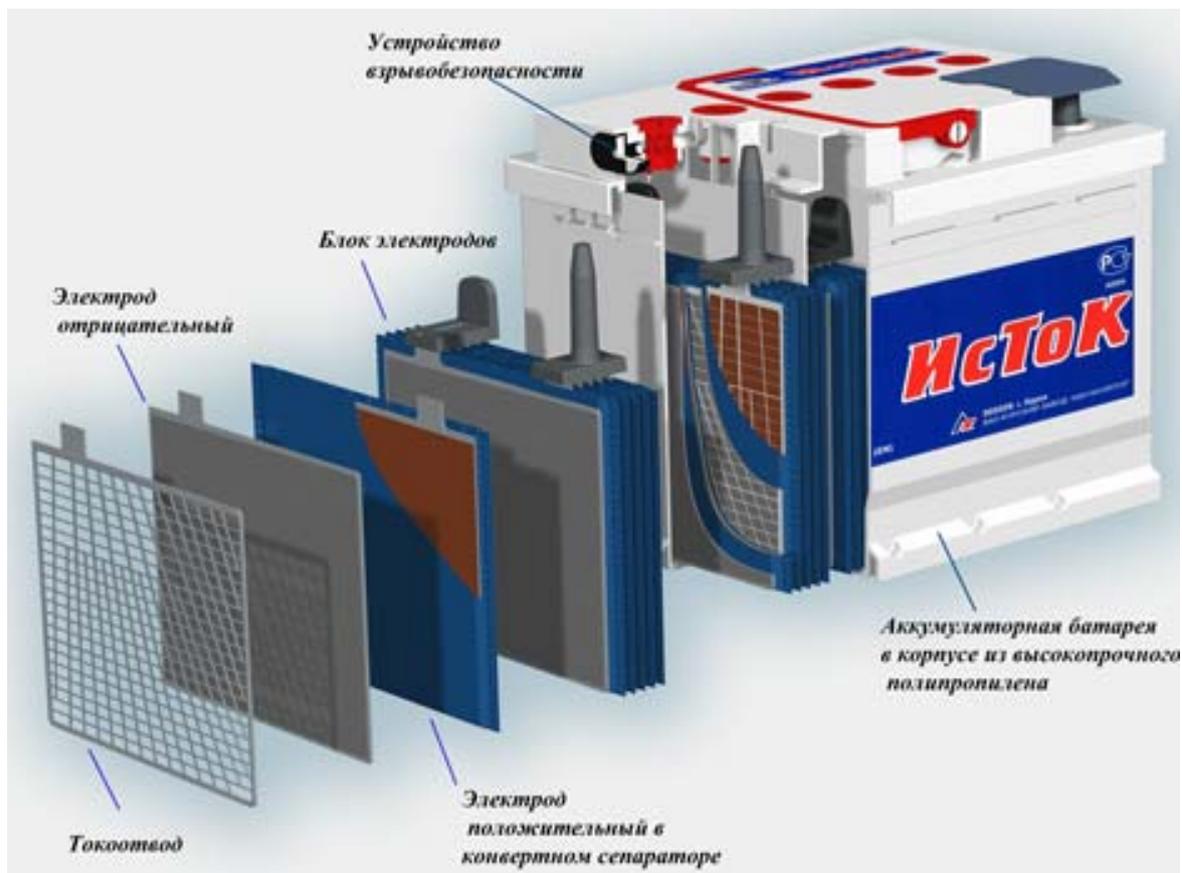


Рис. 18. Устройство аккумулятора

### **Работа 5. Изучение электрических характеристик свинцового аккумулятора**

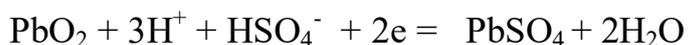
Кислотные свинцовые аккумуляторы являются наиболее распространенными среди вторичных источников тока. Промышленностью выпускается большое число свинцовых аккумуляторов различного назначения: стационарные аккумуляторы для электростанций и телефонных установок; железнодорожные – для освещения поездов и автоблокировки; стартерные –

для мотоциклов и автомобилей; тяговые – для электрокаров и электровозов; батареи для подводных лодок, авиационные аккумуляторы и др.

Наибольшее количество выпускаемых аккумуляторных батарей приходится на мото- и автотракторные стартерные батареи с пастированными пластинами.

подавляющее большинство этих источников изготавливается по порошковой технологии, отличающейся стабильностью. Исходным сырьем для приготовления паст служат тонкодисперсный свинцовый окисленный порошок с содержанием PbO от 60 до 75 %, раствор серной кислоты плотностью 1,20-1,40 г/см<sup>3</sup> и вода. В состав пасты отрицательного электрода входит еще расширитель. В результате взаимодействия компонентов в пасте образуется преимущественно трехосновной сульфат свинца, и таким образом частицы свинца оказываются покрытыми слоем PbO и снаружи -  $3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

Заряженный отрицательный электрод содержит губчатый свинец, положительный - диоксид свинца PbO<sub>2</sub>; электролитом служит раствор серной кислоты. Токообразующие реакции описываются следующими уравнениями:



Суммарное уравнение, согласно теории двойной сульфатации, следующее:



Как следует из этого уравнения, серная кислота принимает непосредственное участие в электродных реакциях и является также активным веществом. Это в значительной степени объясняет влияние концентрации электролита на электрические характеристики свинцового аккумулятора. Так, процесс диффузии гидросульфат-иона к частицам массы определяет скорость разряда аккумулятора. Диффузионные ограничения способствуют

пассивации отрицательного электрода, ограничивают скорость заряда, повышая концентрационную поляризацию и ускоряя побочную реакцию электролиза воды.

По условиям эксплуатации стартерные батареи должны быть работоспособны в пределах температур от  $-40$  до  $+50$  °С и токовой нагрузки, численно равной  $0,05-5 C^{\circ}$ , где  $C^{\circ}$  – номинальная емкость, которая относится к номинальному режиму разряда и гарантируется изготовителем. Часто величина  $C^{\circ}$  входит в условное обозначение ХИТ. С повышением температуры емкость аккумулятора возрастает, однако одновременно ускоряются и нежелательные реакции, ведущие к саморазряду. Ниже  $0^{\circ}\text{C}$  емкость аккумулятора заметно падает, возрастает внутреннее сопротивление, усиливается поляризация, создаются условия для образования мелкокристаллических осадков сульфата свинца, пассивирующих отрицательный электрод. Вследствие затруднения диффузии концентрация кислоты в порах активной массы снижается, и при температурах ниже  $0^{\circ}\text{C}$  возможно замерзание разбавленной кислоты. Поэтому, при сильных морозах рекомендуется заливать аккумуляторы кислотой плотностью  $1,3 \text{ г/см}^3$ , при  $20^{\circ}\text{C}$  используют 30%-й раствор серной кислоты.

Кроме того, необходимо учитывать, что увеличение интенсивности разряда аккумулятора всегда приводит к снижению емкости. С повышением плотности тока возрастает концентрационная поляризация, приводящая к пассивированию электродов. Разряд аккумуляторов с пассивированными пластинами может производиться в интервале плотностей тока от  $0,3$  до  $50 \text{ А/дм}^2$ .

Стартерные свинцовые батареи выпускаются в сухозаряженном состоянии, т.е. на электродах активные вещества находятся в электрохимически активном состоянии.

Для приведения батареи в действие необходимо его залить раствором серной кислоты плотностью  $1,26-1,27 \text{ г/см}^3$  и через 2 часа провести однократный заряд током, численно равным  $0,1 C^{\circ}$ , до достижения напряжения  $2,5-2,6 \text{ В}$  на каждом элементе аккумуляторной батареи.

В качестве электролита используются растворы серной кислоты марки "ХЧ" или имеющей квалификацию "аккумуляторная", приготовленные на дистиллированной воде. Применение серной кислоты других марок и не очищенной от минеральных солей воды приведет к быстрому выходу из строя всей батареи.

Заряд полностью или частично разряженного аккумулятора производится током, численно равным  $0,1 C^{\circ}$ , до тех пор, пока не будут наблюдаться три признака конца заряда:

- 1) обильное газовыделение на обоих электродах;
- 2) постоянство напряжения на клеммах аккумулятора на уровне 2,5 В в течение двух-трех часов;
- 3) постоянство плотности электролита в течение двух-трех часов.

У полностью заряженного аккумулятора плотность электролита должна соответствовать плотности, принятой для этого типа аккумулятора в данных условиях эксплуатации.

В некоторых случаях заряд свинцовых аккумуляторов рекомендуется производить ступенчатым режимом. При этом способе заряда при достижении напряжения 2,4 В зарядный ток уменьшают вдвое и переходят на вторую ступень заряда. Достигнув на второй ступени напряжения 2,4 В, вновь снижают зарядный ток вдвое и переходят на третью ступень; четвертую ступень заряда обычно производят при постоянном напряжении. Ступенчатый заряд снижает газовыделение и износ пластин (в результате механического воздействия пузырьков газа), а также расход электроэнергии.

Разряд свинцовых аккумуляторов может производиться различными токами. Для большинства стартерных аккумуляторов приняты 20, 10 и 3-часовые режимы разряда, т.е. токами, численно равными  $0,05 C^{\circ}$ ,  $0,1 C^{\circ}$  и  $0,3 C^{\circ}$ .

Разряд ведется до значения конечного напряжения соответственно 1,8; 1,7; 1,65 В. Эти пределы напряжений переступать нельзя, так как образующийся слишком толстый слой сульфата свинца в порах массы может значительно затруднить последующий заряд.

Процесс разряда сопровождается уменьшением плотности электролита. У полностью разряженного аккумулятора плотность электролита достигает 1,12 г/см<sup>3</sup> при температуре +25 °С.

Типичные кривые заряда и разряда свинцового аккумулятора представлены на рис.19.

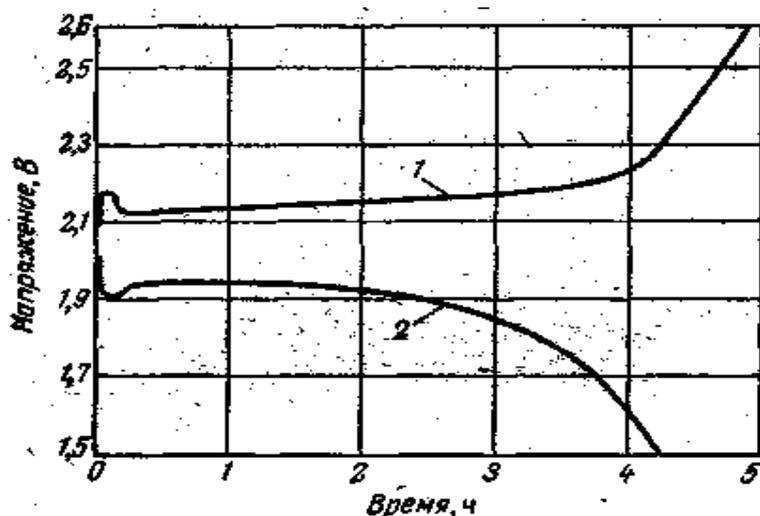


Рис. 19. Кривые заряда и разряда свинцового аккумулятора:  
1 – заряд; 2 – разряд

Разряженные аккумуляторные батареи во избежание сульфатации пластин нельзя на долгое время оставлять с электролитом. Для предупреждения сульфатации неременным условием нормального хранения кислотных аккумуляторов с электролитом является их систематический подзаряд. Подзаряд производится один раз в месяц током 1-часового режима до появления признаков окончания заряда.

Свинцовые аккумуляторы обладают саморазрядом, обусловленным самопроизвольным окислением губчатого свинца на отрицательном электроде по реакции



Эта реакция ускоряется при повышении температуры, использовании более концентрированной кислоты и в присутствии примесей, на которых перенапряжение водорода меньше, чем на свинце. Нежелательными примесями, образующими вредные короткозамкнутые пары, являются: Pt, Au, Ni, Co, Sb, Cu, Ag и др.

Металлы переменной валентности (Fe, Mn), окисляясь на аноде и восстанавливаясь на катоде, вызывают саморазряд обоих электродов.

Положительная пластина теряет емкость за счет работы короткозамкнутого элемента  $PbO_2 | H_2SO_4 | Pb, Sb$ , на аноде которого может идти образование сульфата свинца, растворение сурьмы и выделение кислорода. Присутствие сурьмы снижает перенапряжение кислорода, и таким образом, способствует саморазряду. Превращение свинца в сульфат свинца ведет к разрушению решеток аккумулятора.

Саморазряд считается нормальным, если он не превышает 1% в сутки, или 30% в месяц.

#### Методика проведения работы

Два отрицательных и один положительный электроды заливают и в течение 0,5-1 часа пропитывают электролитом плотностью  $1,12 \text{ г/см}^3 H_2SO_4$ . В это время собирается электрическая схема установки (см. рис.20).

Интересным в этой работе является изменение потенциалов электродов в процессе заряда и разряда. С этой целью необходимо иметь электрод сравнения и другой вольтметр с высоким входным сопротивлением. Электродом сравнения для системы свинцового аккумулятора может служить кадмиевый электрод, имеющий удовлетворительную обратимость. Для измерения потенциала, допустим, отрицательного электрода, электрод сравнения погружается в электролит элемента, не касаясь поверхности электродов, его вывод присоединяется к одному из выводов электронного вольтметра. Другой вывод электронного вольтметра соединяется с

отрицательным электродом. Таким способом можно измерить и потенциал положительного электрода, соединив его с выводом вольтметра.

Схема измерения (рис.20) включает в себя исследуемый источник тока (1), вольтметр (2), амперметр (3), магазин сопротивлений (4), выключатель (5).

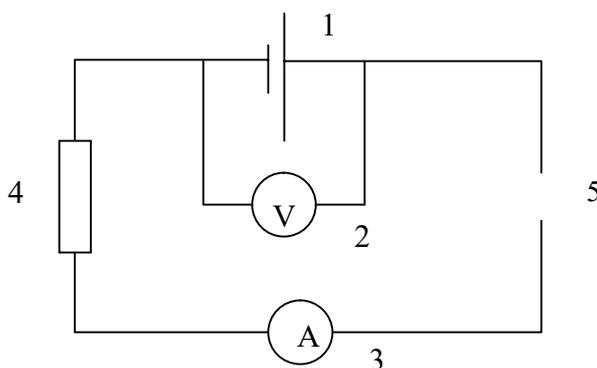


Рис.20. Схема установки

**Цель работы** - изучить основные электрические характеристики свинцового аккумулятора: напряжение разомкнутой цепи; изменение напряжения и потенциалов электродов в процессе разряда и заряда; отдачу по емкости и отдачу по энергии.

Отчет должен содержать конкретные данные по электрическим характеристикам испытуемого фрагмента, графические зависимости и выводы.

### **Работа 6. Изучение электрических характеристик ламельного щелочного аккумулятора**

Ламельные никель-железные (сокращенно НЖ) и никель-кадмиевые (НК) аккумуляторы, наряду со свинцовыми аккумуляторами, занимают ведущее место в автономной энергетике нашей страны.

Перспективность их применения определяется рядом существенных преимуществ, наиболее важными из которых являются весьма большой срок

службы (до 10-15 лет) и высокая механическая прочность, обеспечиваемая конструкцией электродов.

Обеспеченность сырьем делает производство этих аккумуляторов весьма экономически выгодным.

Однако этим аккумуляторам присущ и ряд существенных недостатков как технологического, так и эксплуатационного характера.

Во-первых, сравнительно невысокая удельная энергия (25-30 Вт·ч/кг), которая определяется ламельной конструкцией электродов (масса активного вещества электродов составляет лишь 20% от общей массы аккумулятора, и высокое падение напряжения во внутренней цепи аккумуляторов.

Во-вторых, низкая сохранность в заряженном состоянии (для НЖ-аккумулятора саморазряд за месяц может достигать 80%).

Электрохимическую систему, лежащую в основе НЖ-аккумулятора, принято записывать следующим образом:



Аналогично для НК-аккумулятора:



В настоящее время есть все основания считать, что сущность зарядно-разрядного процесса на положительном электроде точно описывается уравнением:



При анодной поляризации (заряда) протоны из решетки  $\text{Ni(OH)}_2$  переходят в раствор, где взаимодействуют с ионами  $\text{OH}^-$ , причем, этот процесс происходит в поверхностном слое частицы гидрата, на границе трех фаз:  $\text{Ni(OH)}_2$  - токоподвод-электролит. Уход протонов из поверхностного слоя в раствор вызывает их диффузию из глубины зерна на поверхность. По мере протекания процесса скорость диффузии протонов становится меньше скорости

анодного процесса, и поверхностный слой будет обеднен протонами. В этом случае необходимая постоянная скорость процесса заряда может поддерживаться только при непрерывном увеличении потенциала электрода. А повышение потенциала приведет к тому, что настанет момент, когда ионы  $\text{OH}^-$  начнут переходить в раствор и окисляться на поверхности токоотвода по реакции:

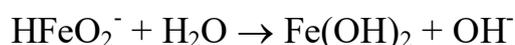


При катодном процессе (разряде), наоборот, протоны из раствора переходят в окисел. Увеличение концентрации протонов в поверхностном слое вызовет их диффузию в глубь зерна, что равносильно восстановлению окисла в глубине частицы. Когда поверхностный слой полностью превратится в  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , происходит резкое падение потенциала, хотя еще значительная часть зерна там, в глубине, не восстановилась до  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Коэффициент использования активного вещества составляет лишь 70-80%.

Токообразующая реакция отрицательного электрода НЖ-аккумулятора достаточно хорошо описывается уравнением:



Образующийся в результате окисления железной губки гипоферрит тут же подвергается гидролизу:



Зарядно-разрядные кривые НЖ-аккумулятора представлены на рис.21.

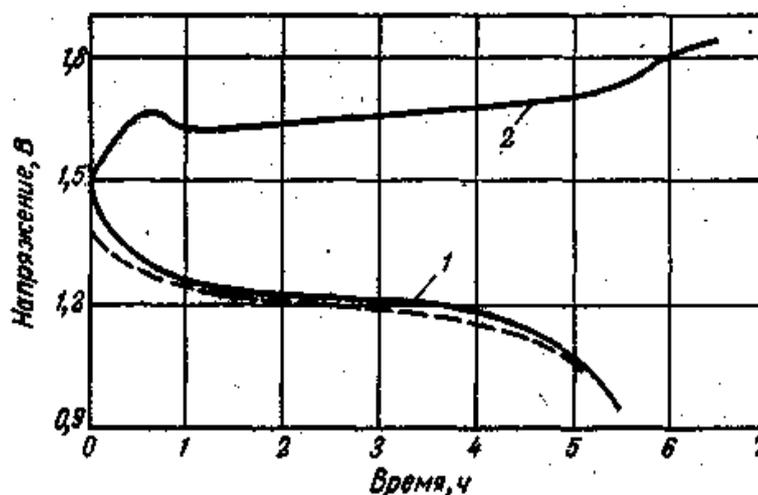
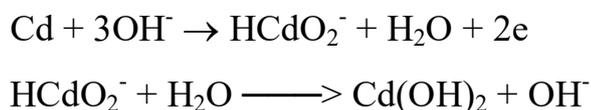


Рис.21. Кривые заряда (2) и разряда (1) никель-железного аккумулятора

Сразу после заряда НЖ-аккумулятор имеет ЭДС, равную 1,48 В, а НК - аккумулятор – 1,45 В.

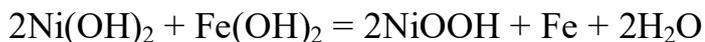
Механизм анодного окисления кадмиевой губки имеет много общего с механизмом разряда железного электрода и описывается следующими уравнениями:



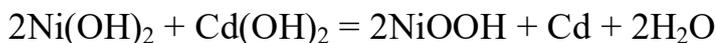
Особенность кадмиевого электрода проявляется, прежде всего, в том, что растворимость гидрокадмата натрия на целый порядок выше, чем гипохлорита натрия. Поэтому глубина разряда НК-аккумулятора при прочих равных условиях выше, чем НЖ-аккумулятора. Существенны различия у электродов в ходе процесса разряда. Восстановление  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  идет с небольшим перенапряжением, а восстановление  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  - с большим. С другой стороны, выделение водорода на кадмии происходит при очень высоком перенапряжении, а на железе - при весьма незначительном.

Таким образом, токообразующая реакция на окисно-никелевом электроде протекает по твердофазному механизму, а на железном и кадмиевом электроде - по жидкофазному.

Суммарная реакция зарядно-разрядного процесса НЖ- и НК аккумулятора может быть представлена как:

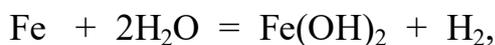


и



Отдача по току ламельных НЖ и НК-аккумуляторов составляет около 70%, а отдача по энергии - 50-60%.

Высокий саморазряд НЖ-аккумулятора объясняется главным образом потерей емкости отрицательным электродом за счет реакции



скорость которой быстро увеличивается с ростом температуры.

Саморазряд никель-кадмиевых аккумуляторов значительно ниже и протекает за счет реакции



На емкость значительное влияние оказывает температура. НЖ-аккумулятор сохраняет работоспособность до  $-20^\circ\text{C}$ , НК - аккумулятор – до  $-40^\circ\text{C}$ . Увеличение силы разрядного тока мало сказывается на емкости аккумулятора, но отдаваемая при этом энергия падает.

#### Методика проведения работы

Для выполнения работы используется аккумулятор НК-10.

Работа начинается с внешнего осмотра аккумулятора. Особо обращается внимание на состояние борнов, гаек и пробки, которые должны быть чистыми. Слой карбонатов удаляется ватным тампоном, смоченным в 3% борной кислоте. Электролит должен быть в аккумуляторе и покрывать электрод на высоту не менее 5 мм от верхней кромки пластины. Проверку осуществляют стеклянной трубкой. Аккумулятор взвешивают на технических весах и

измеряют габариты корпуса штангенциркулем. Перед зарядом аккумулятора необходимо убедиться, что он полностью разряжен. С этой целью на борны аккумулятора надевается спиральный нихромовый резистор на 0,4 Ома.

Напряжение на борнах в этом случае должно быть меньше 0,5 В, в противном случае аккумулятор должен быть доразряжен до этого напряжения.

Аккумулятор ламельной конструкции считается полностью заряженным, если в процессе заряда ему было сообщено не менее 150% его номинальной емкости (номинальная емкость аккумулятора после букв НК). В данном случае она равна 10 А·ч.

Стандартный режим заряда всех щелочных аккумуляторов ламельной конструкции - ток заряда величиной, численно равной  $0,25 C^{\circ}$  ( $C^{\circ}$  - обозначение номинальной емкости) в течение 6 часов. Однако можно заряд форсировать: заряжать током  $0,5 C^{\circ}$  в течение 2 часов и затем током  $0,25 C^{\circ}$  в течение следующих 2 часов.

В лабораторных условиях из-за определенной продолжительности занятий можно время заряда сокращать, т.е. аккумулятор заряжать неполностью.

Разряд обычно проводится током, численно равным  $0,25 C^{\circ}$  до достижения напряжения на клеммах аккумулятора 1 В, однако может быть использован и более форсированный разряд - до  $2 C^{\circ}$  до конечного напряжения 0,5 В. Измерение напряжения при разряде и заряде производится показывающим вольтметром класса точности 0,5-2 или самопишущим прибором КСП-4. Частота замеров увеличивается в начале заряда и разряда и производится примерно через каждые 5 мин. В конце разряда она также увеличивается с тем, чтобы более точно определить время разряда.

Потенциалы электродов измеряются с помощью цинкового электрода сравнения и высокоомного вольтметра. Электрод сравнения вводят в горловину аккумулятора и погружают в электролит, не касаясь пластин и корпуса аккумулятора.

При работе помнить, что у НК-аккумулятора корпус соединен с блоком положительных пластин!

В целях предотвращения карбонизации электролита после работы с аккумулятором пробка должна быть плотно ввернута в его крышку.

Электрическая схема для проведения испытаний приведена в предыдущей работе.

Вариант 1. Определение электрических характеристик аккумулятора (емкости, отдачи по емкости и по энергии).

Полностью разряженный аккумулятор заряжают по стандартной методике или режимами, указанными преподавателем с записью зависимостей "напряжение - время" и "потенциалы электродов - время".

После короткой паузы с момента окончания заряда измеряют напряжение на клеммах аккумулятора и тут же включают аккумулятор на разряд режимами, указанными преподавателем. Записывают напряжение и потенциалы электродов.

По данным опыта строят два графика: напряжение, потенциалы электродов - время (при заряде) и такую же зависимость при разряде. Из кривых "напряжение-время" определяют среднее напряжение при заряде и разряде. Затем проводят расчет по определению отдачи по емкости и энергии и сравнивают с данными, приведенными выше. Дают объяснение наблюдающейся разнице. Рассчитывают удельную энергию при разряде. Все опытные данные, кроме данных графиков, и расчетные данные помещают в отчете в виде таблицы.

Вариант 2. . Влияние токовой нагрузки на электрические характеристики НК-аккумулятора.

Предлагается получить разрядные кривые ламельного НК-аккумулятора при двух режимах разряда и проанализировать причины различия емкости, разрядного напряжения, отдачи по току и энергии и удельной энергии.

С этой целью для ускорения работы допускается испытывать два аккумулятора одновременно при условии, что их электрохимическое

состояние (фактическая емкость, внутреннее сопротивление) достаточно одинаково. В этом случае аккумуляторы включают последовательно и ведут заряд форсированным режимом. Ведут запись хода кривых "потенциал-время" и "напряжение-время" для обоих аккумуляторов. Разряд производится на отдельных установках одновременно. Если разрядный ток численно равен  $C^\circ$  или еще выше, то разряд ведут до конечного напряжения 0,5 В.

Строят следующие графические зависимости: "напряжение-время" и "потенциал-время" при разряде для обоих аккумуляторов; "напряжение-емкость" для обоих аккумуляторов на одной графике.

Затем проводят расчет отдачи по емкости и по энергии.

Делают выводы.

### **Вопросы для самопроверки**

1. Условиями обратимости гальванического элемента являются:...
2. К первичным ХИТ относятся устройства ...
3. Вторичными называют такие ХИТ ...
4. Условием работы топливного элемента является ...
5. Термодинамическую устойчивость активных веществ ХИТ характеризует ...
6. Напряжение ХИТ при разряде меньше напряжения разомкнутой цепи вследствие ...
7. Резкое снижение напряжения в конце разряда может быть вызвано: ...

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Прикладная электрохимия / под ред. А.Л. Ротиняна. – Л.: Химия, 1974. – 536 с.
2. Прикладная электрохимия. Изд. 2-е, пер. и доп. / под ред. Н.Т. Кудрявцева. М.: Химия, 1975. – 552 с.
3. Варламов, Р. Г. Современные источники питания: Справочник/Р.Г.Варламов.- М.: ДМК, 1998. — 192 с.
4. Батарейки РФ [Электронный ресурс ] Режим доступа: <http://батарейки.рф/lithium.php>, свободный. – Загл. с экрана
5. Таганова, А. А. Герметичные химические источники тока/А.А. Таганова, Ю. И . Бубнов., С. Б. Орлов .-СПб.: Химиздат, 2005, djvu. [Электронный ресурс ] Режим доступа: <http://mexalib.com/view/19545>, свободный. - Загл. с экрана
6. Таганова, А.А. Свинцовые аккумуляторные батареи: стационарные, тяговые, для портативной аппаратуры: справочник/ А.А. Таганова, А.Е. Семенов – СПб.: Химиздат, 2004. -120 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Первичные химические источники тока (ХИТ).Электрические характеристики ХИТ	4
Работа 1. Марганцево-цинковые элементы с солевым и щелочным электролитом	13
Резервные химические источники тока	21
Работа 2. Водоактивируемый медно-магниевый элемент	22
Работа 3. Исследование электрических характеристик элемента с алюминиевым анодом	27
Работа 4. Исследование разрядных характеристик литиевого элемента	28
Вторичные химические источники тока	43
Работа 5. Изучение электрических характеристик свинцового аккумулятора	44
Работа 6. Изучение электрических характеристик ламельного щелочного аккумулятора	50
Список литературы	57

Учебное издание

Шеханов Руслан Феликсович  
Ершова Татьяна Вениаминовна

## **ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА**

Лабораторный практикум

Редактор В.Л.Родичева

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический  
университет»

153000, г. Иваново, Шереметевский пр., 7

---