

Перезаряжаемые источники тока с водными электролитами

Топливные элементы (fuel cells)

«Батарейки» (primary batteries)

Аккумуляторы (secondary batteries)

Металлогидридные аккумуляторы

Гидрид палладия как модель процессов интеркаляции

10.7

Электрохимические источники тока

Требования: Проблема термодинамики,
выбор растворителя

- высокая ЭДС;
- малое отклонение напряжения от ЭДС;
- высокая удельная емкость;
- высокая удельная мощность;
- низкий саморазряд

$$U = E - |\Delta E_{\text{к}}| - |\Delta E_{\text{а}}| - IR_{\text{внутр}}$$

Проблема кинетики (with red arrows pointing to $|\Delta E_{\text{к}}|$ and $|\Delta E_{\text{а}}|$)
Общая проблема (with blue arrow pointing to $IR_{\text{внутр}}$)

Первичные: Zn-MnO₂ (элемент Лекланше); Zn-O₂; литиевые источники

Вторичные (аккумуляторы): Pb-PbO₂; Cd-NiOOH; Zn-Ag твердоэлектролитные

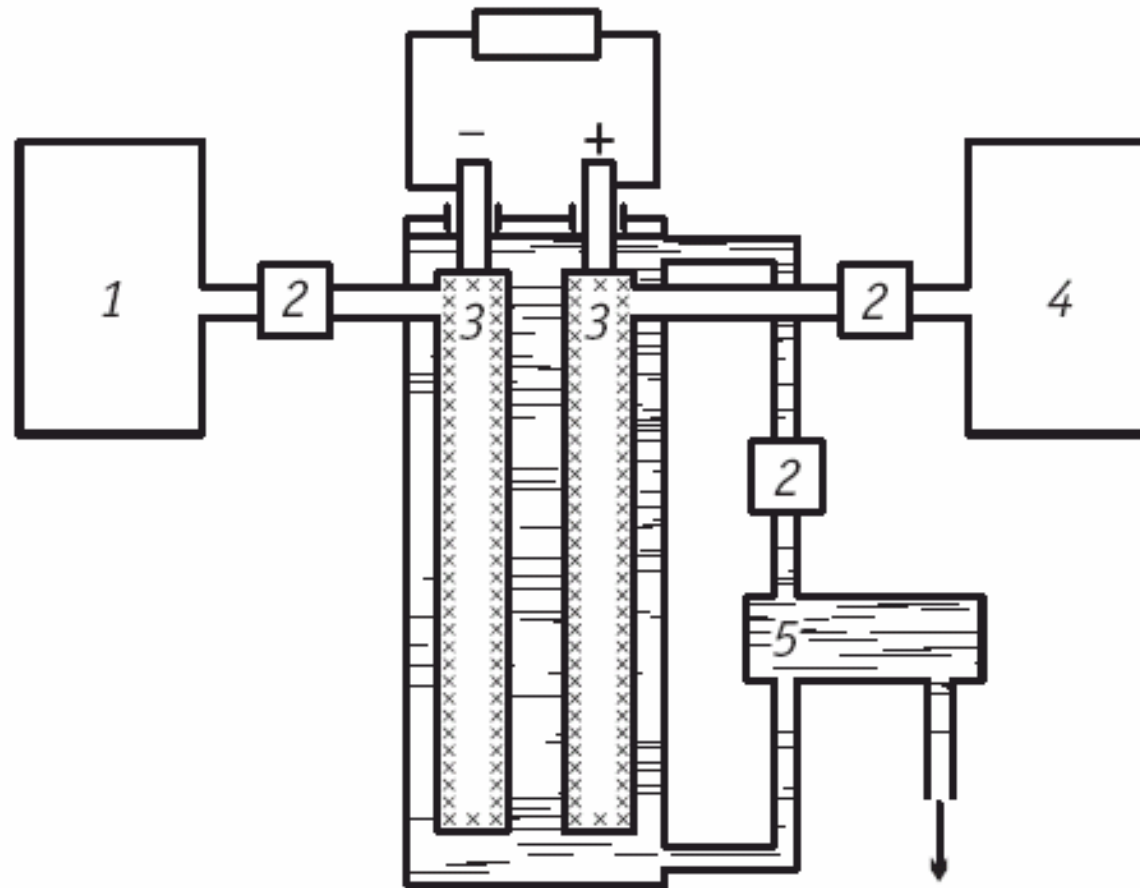
Топливные элементы: H₂-O₂; CH₃OH-O₂; N₂H₄-O₂;

**HANDBOOK
OF
BATTERIES**

David Linden Editor
Thomas B. Reddy Editor

**Third Edition
McGraw-Hill
2002**

Топливный элемент

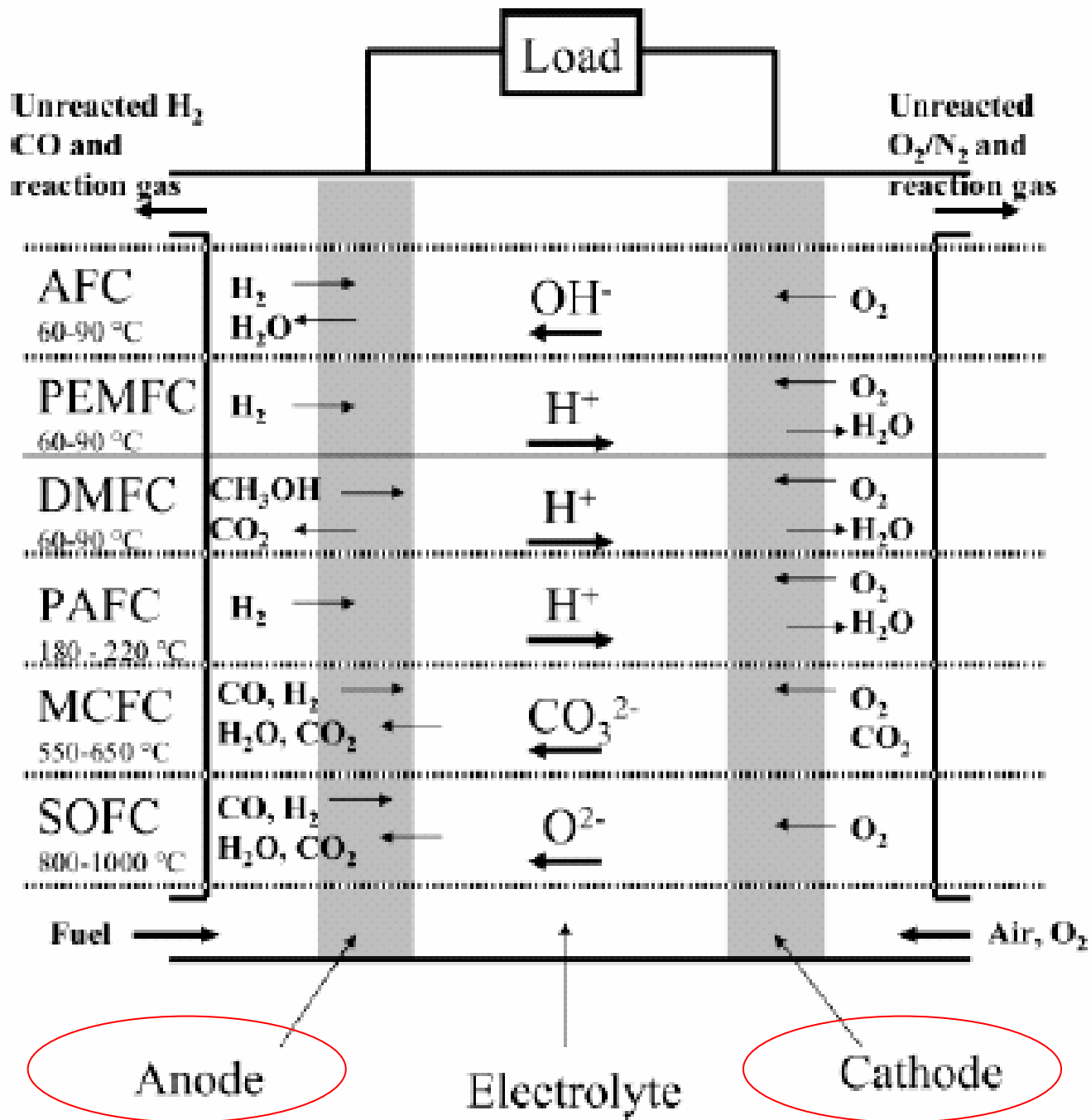


Водород
Гидразин
Метанол

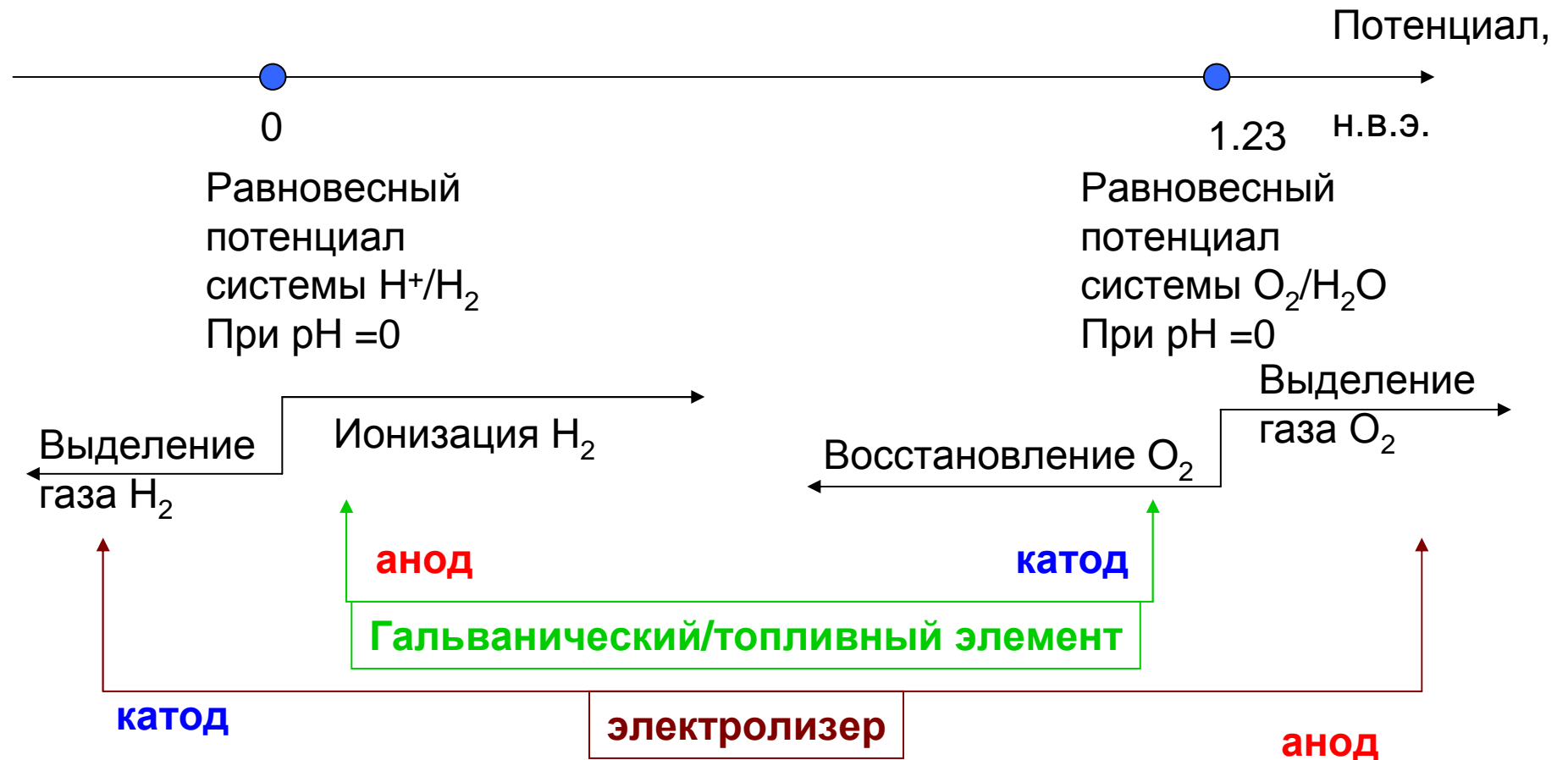
Муравьиная к-та
Этиленгликоль
Этанол
Монооксид
углерода
Углеводороды
Боргидриды
.....

**Электрокаталитические
процессы**

1 — запас восстановителя (электрохимического горючего);
2 — регулирующие устройства; 3 — электроды; 4 — запас окислителя; 5 — контур циркуляции электролита для удаления продуктов реакции



Бессмысленно определять положительный и отрицательный электроды **по знаку потенциала** – **знак зависит от системы сравнения!!!!**



Знак ТОКА всегда одинаковый: **- на катоде**, **+ на аноде**

Знак ПОТЕНЦИАЛА какой угодно, в зависимости от системы сравнения, а различие только в том, чей потенциал больше (**анода** в **электролизере**, **катода** в **гальваническом элементе**).

The Interconversion of Electrical and Chemical Energy

The Electrolysis of Water and the Hydrogen–Oxygen Fuel Cell

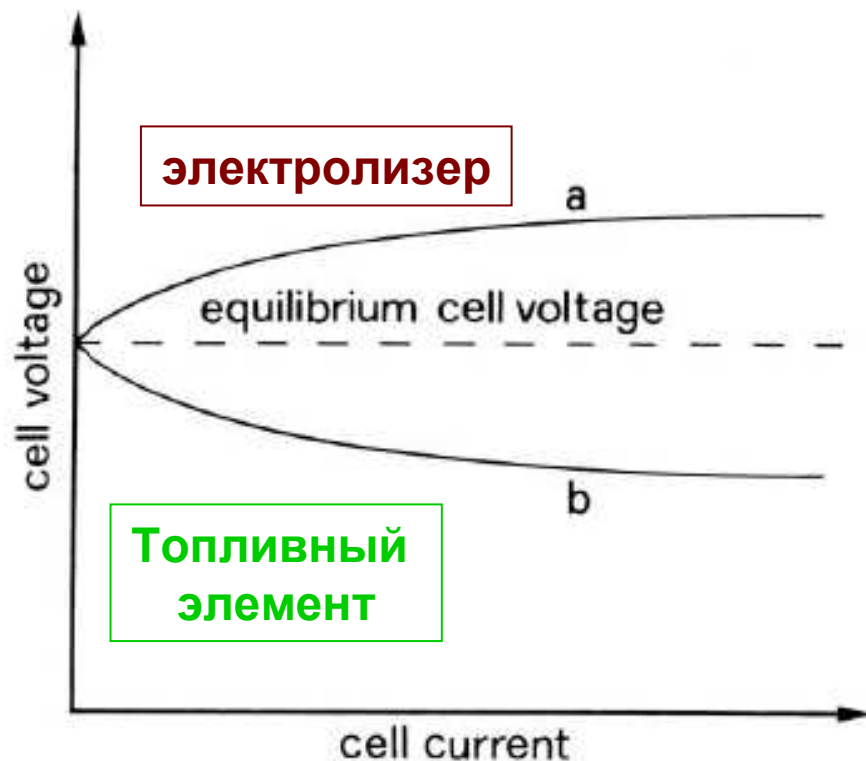
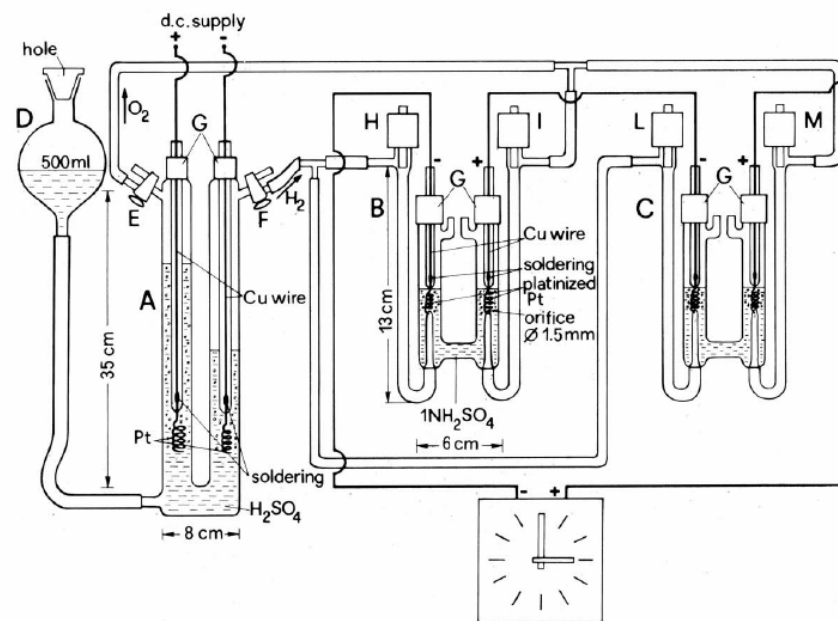
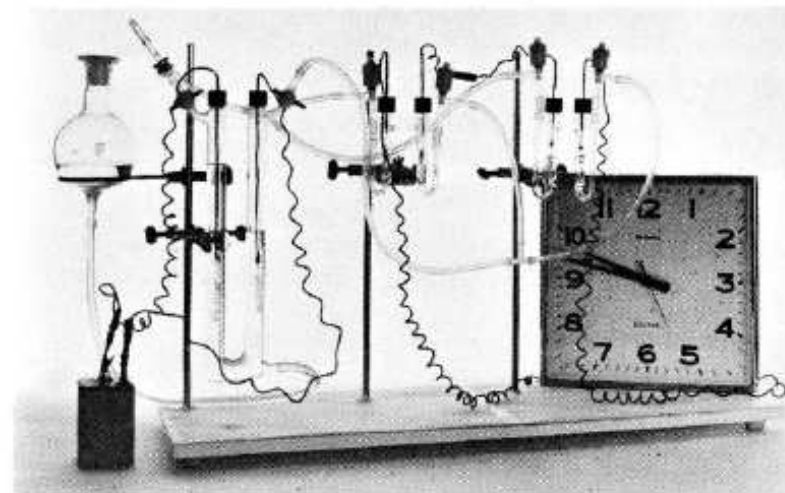
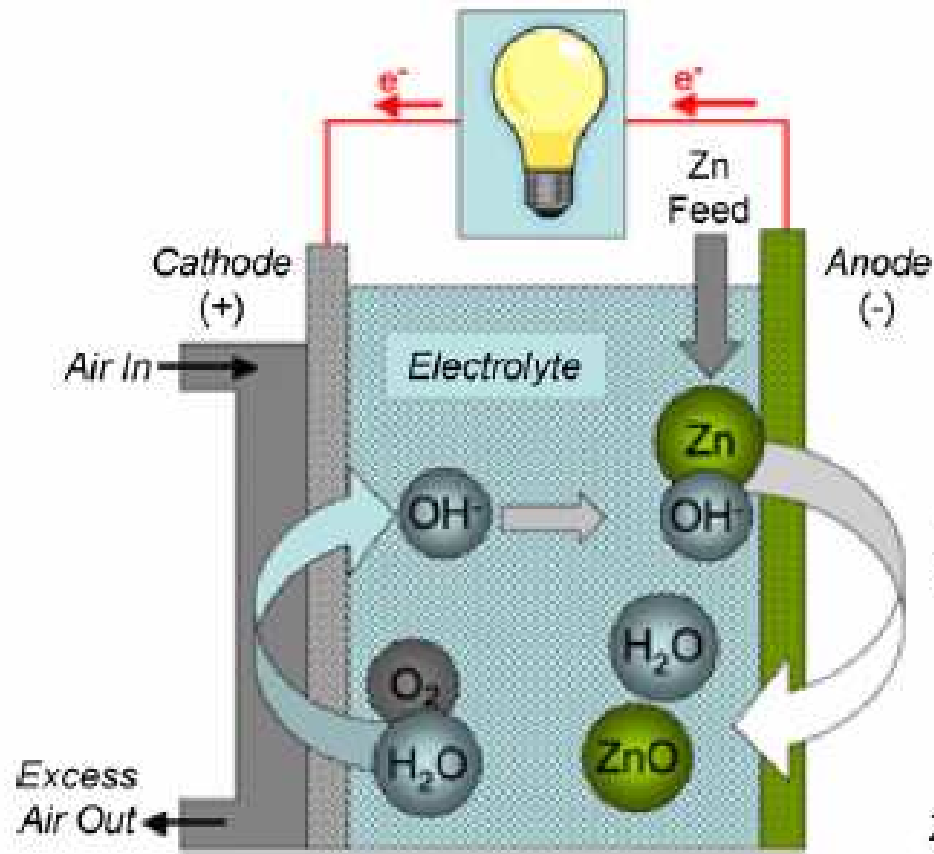


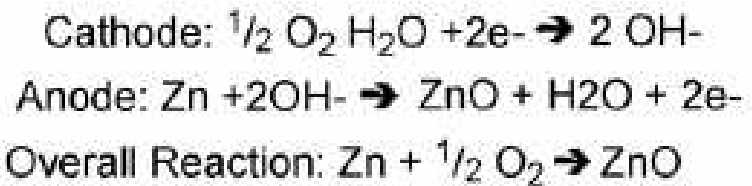
Figure 1. Schematic voltage-current dependence in a driven cell (a) and in a self-driven cell (b).



Металлы как топливо?



Fuel Cell Reactions



Zinc and air are fed to the fuel cell.
ZnO is removed by the flowing electrolyte.

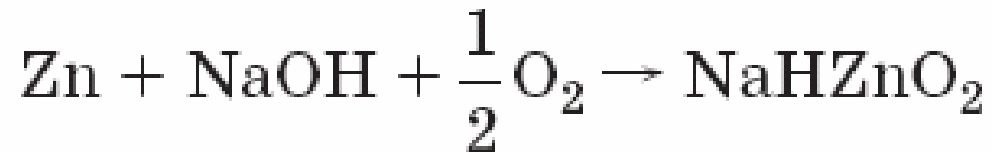
**Процессы анодного
растворения металлов**

Первичные

Элемент Лекланше, 1.5-1.8 В



Цинк-воздушные (воздушно-цинковые), 1.4 В



Оксидно-ртутные, 1.34 В



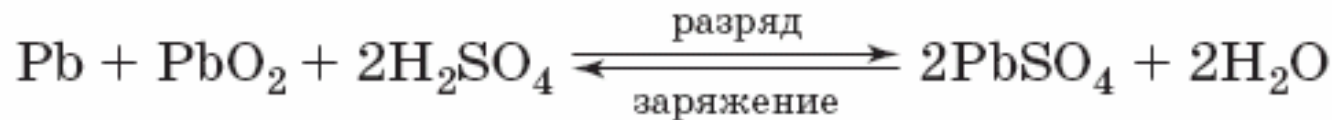
Литиевые, 3 и боле В



тионилхлорид

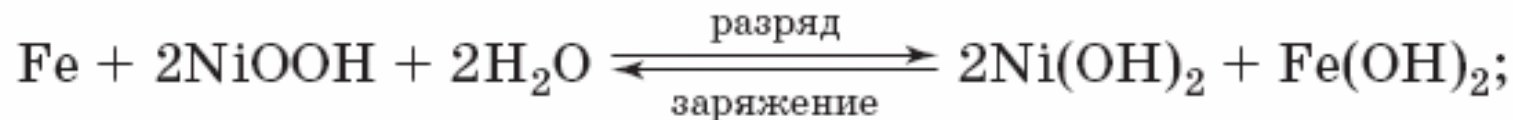
Свинцовый аккумулятор

Вторичные

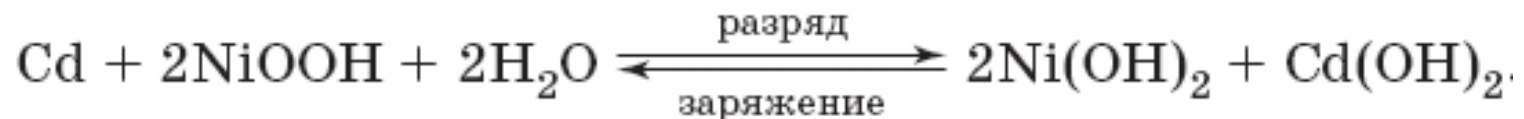


электрокристаллизация

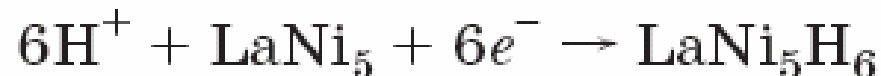
Железо(кадмий)-никелевый, 1.35 – 1.4 В



Интеркаляция протона



Никель-металлогидридные

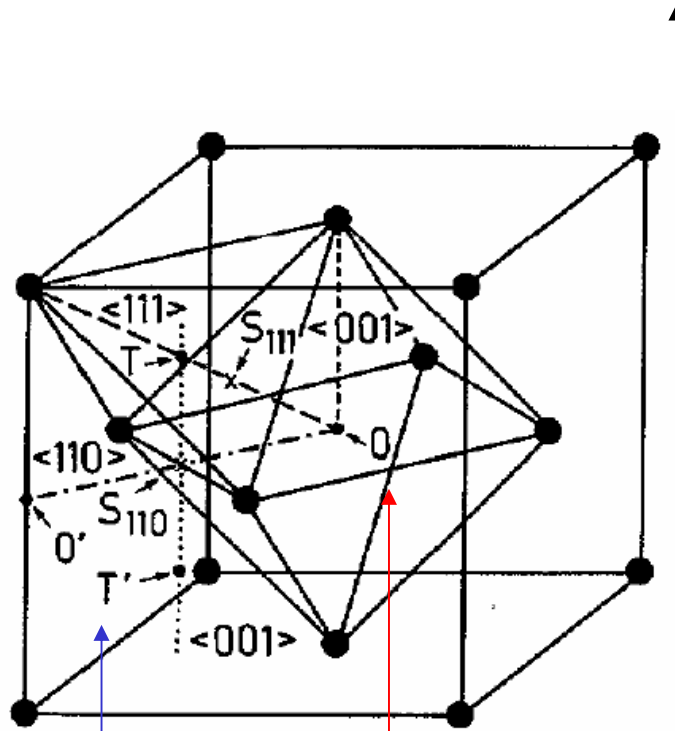


Серебряно-цинковые

Интеркаляция атома Н



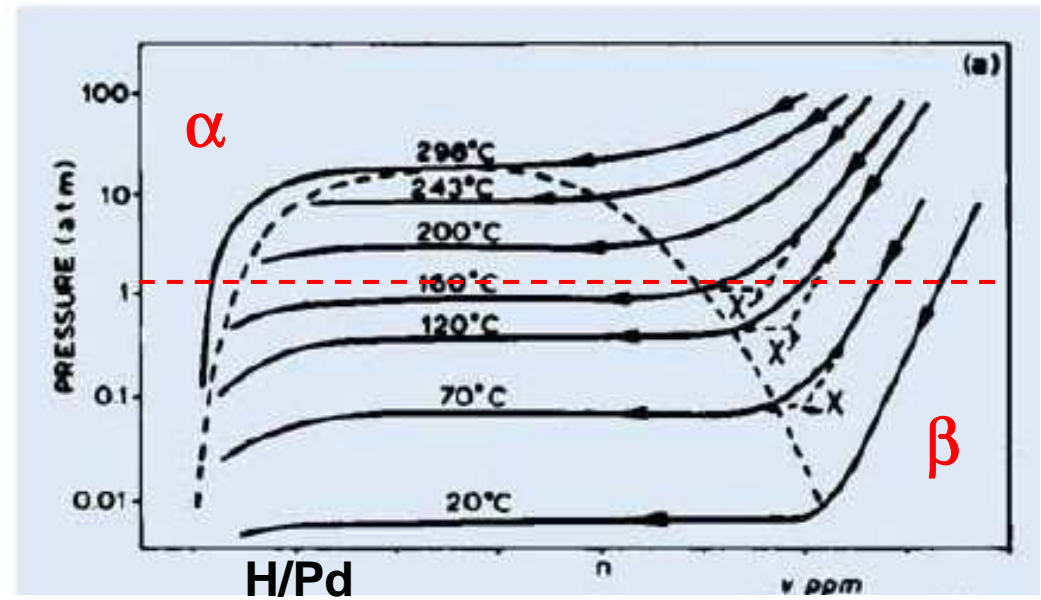
Прямая аналогия между сорбцией из газовой фазы и электрохимической интеркаляцией: гидриды



Октаэдрические
пустоты ($x \leq 1$ в PdH_x)

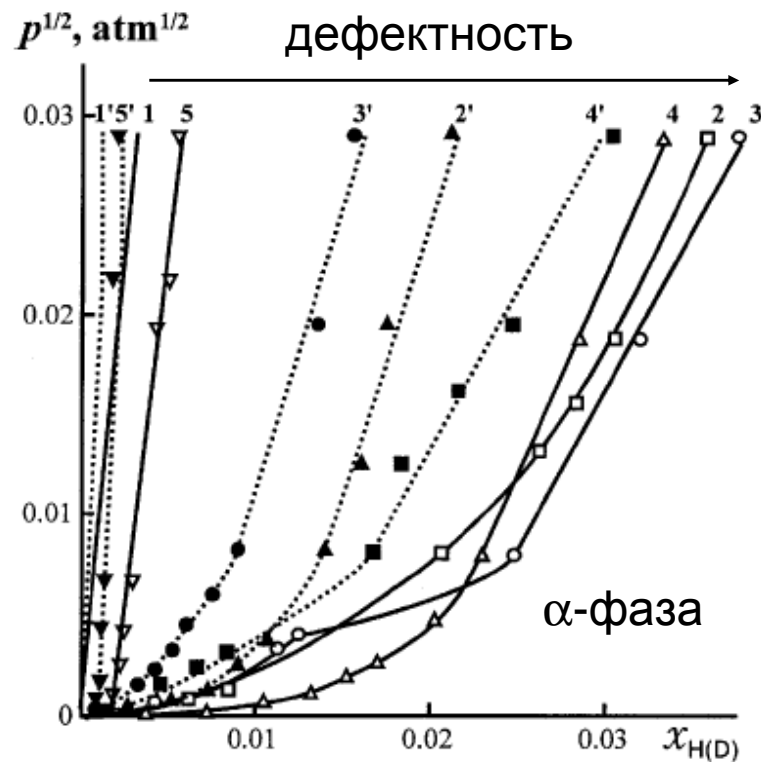
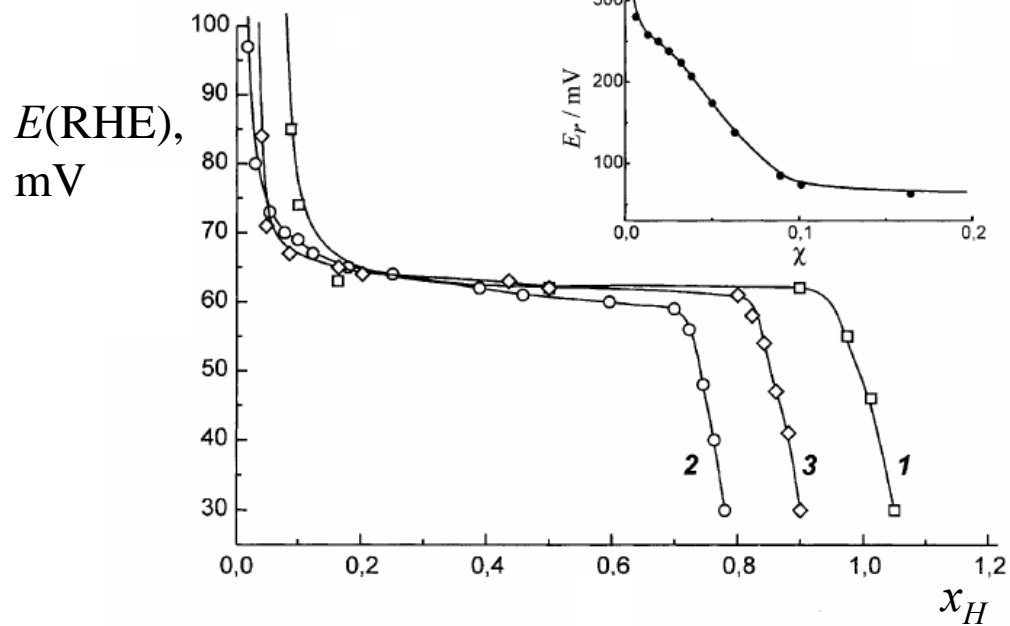
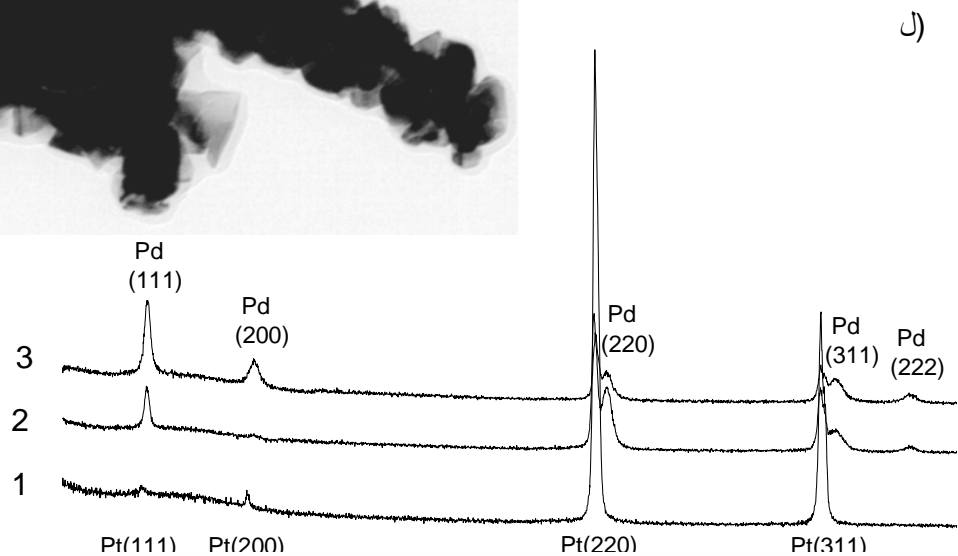
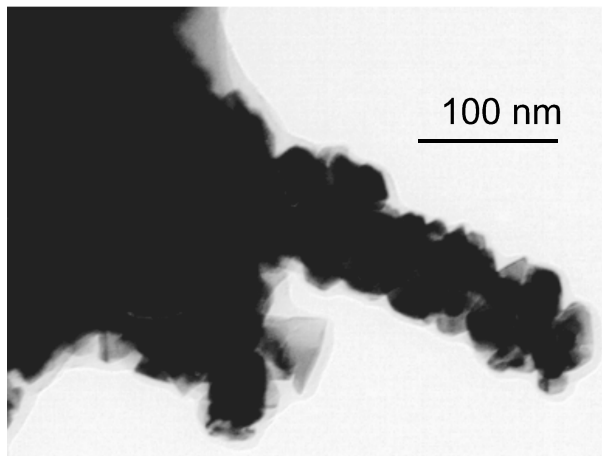
Тетраэдрические
пустоты ($x > 1$ в PdH_x)

давление



потенциал



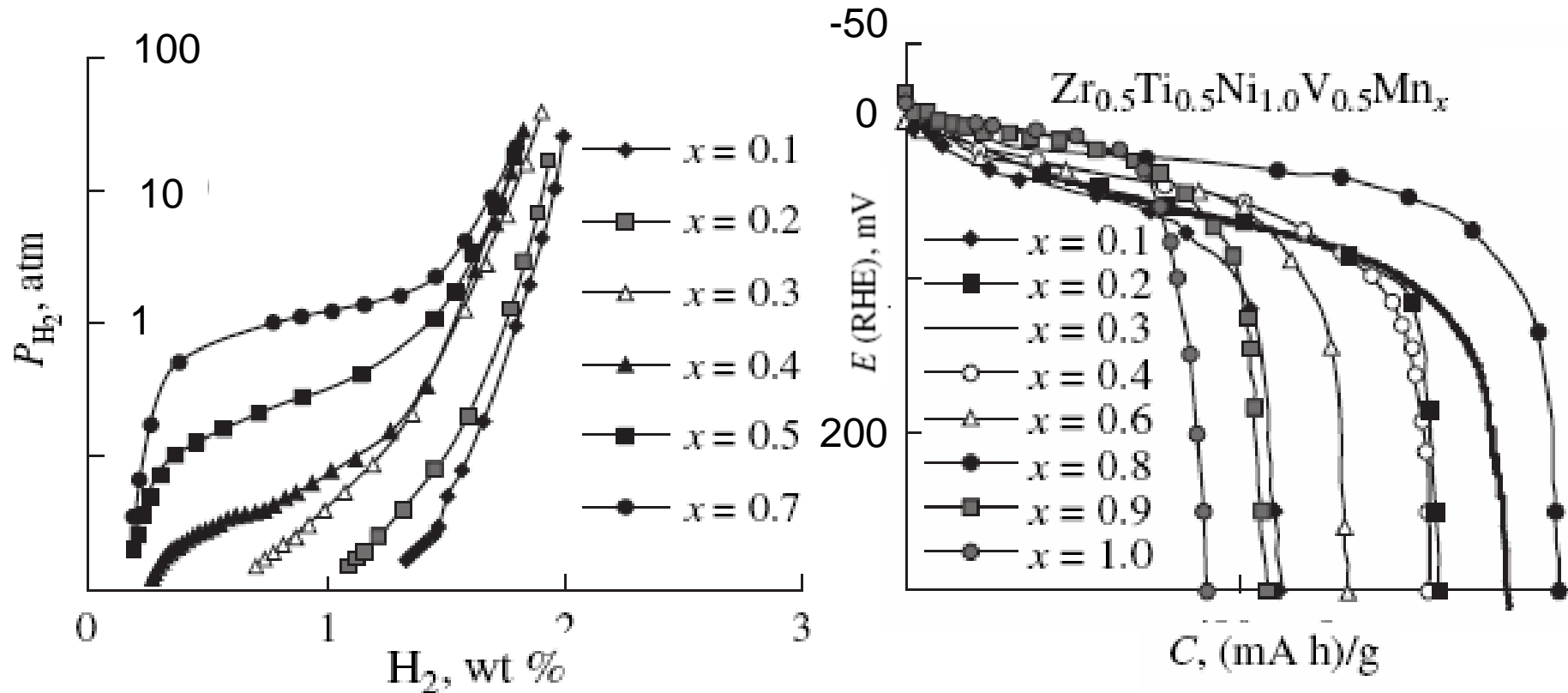


Модифицированная
изотерма Сиверта
(Sievert)

$$x_H = r_t^0 \frac{\sqrt{p_{H_2}}}{K + \sqrt{p_{H_2}}} + \frac{\sqrt{p_{H_2}}}{K_s}$$

↓
Диагностика дефектов

Интерметаллиды AB_2 (A = Zr+Ti, B = Ni+V+Mn)



Бывают также
 AB_5 ($LaNi_5$) и
 AB_3 ($CeNi_3$)

Функционируют в щелочных растворах!

Второй электрод – $NiOOH/Ni(OH)_2$

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЭКСТРАКЦИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ НАВОДОРАЖИВАНИЯ МЕТАЛЛОВ

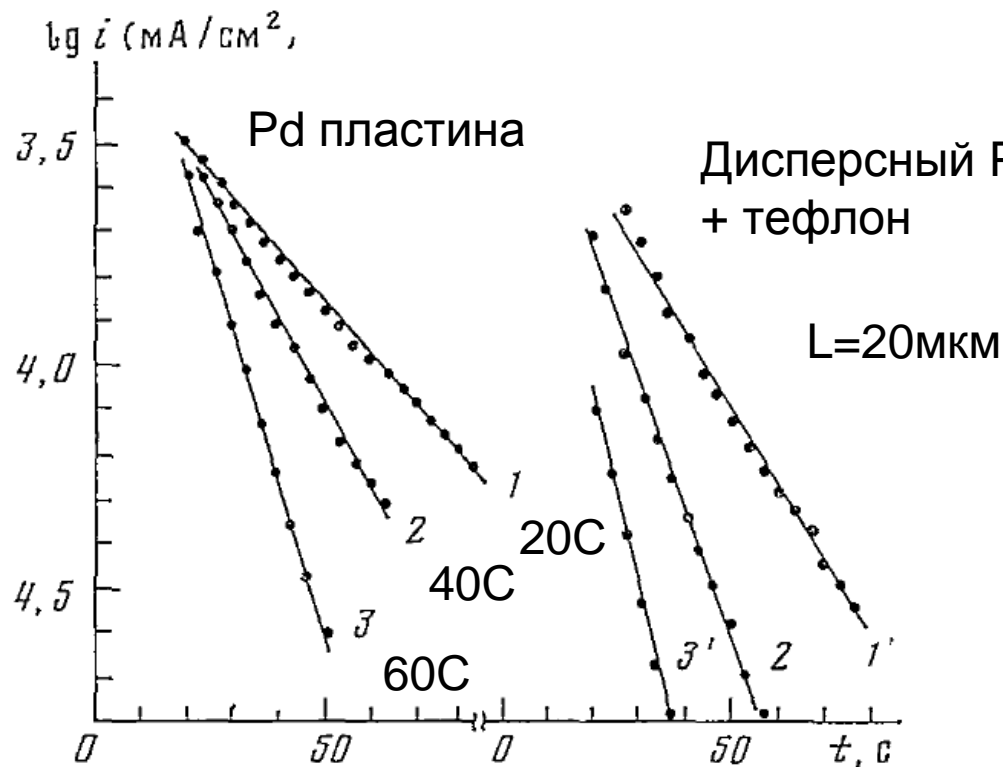
Кративный Н. Г.

Электрохимия 18(1982) 1174

При больших временах потенциостатической экстракции и однородности образца с толщиной L :

$$\ln i(t) = \ln(nF c_H^0 k_{адс}) - (k_{адс}/L) t$$

$$\ln i(t) = \ln(2nF c_H^0 D_H/L) - (\pi^2 D_H/4L^2) t$$



Ограничения:

- невозможность исследования зависимости D от состава интеркалята;

- неучет реальной пористой структуры (это требует численного решения)

Разработки новых не-литиевых источников тока: элементы в высоких степенях окисления

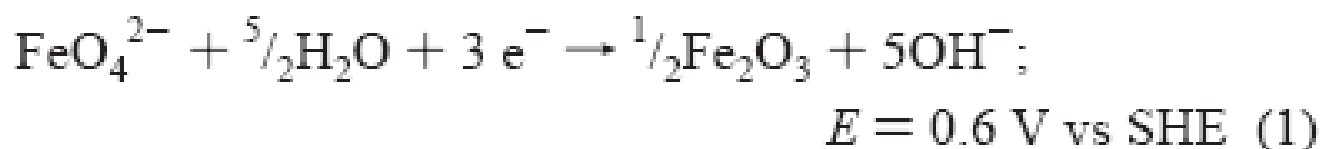
Fe(III/VI)

Mean Activity Coefficient at 25°C

m/mol kg⁻¹ KOH

0.001	0.965
0.002	0.952
0.005	0.927
0.010	0.902
0.020	0.871
0.050	0.821
0.100	0.779
0.200	0.740
0.500	0.710
1.000	0.733
2.000	0.860
5.000	1.697
10.000	6.110
15.000	19.9
20.000	46.4

The known super-iron-based cathodes (including those utilizing M₂FeO₄ and M'FeO₄, where M = Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺, Ag⁺ and M' = Sr²⁺, Ba²⁺, and mixed cation salts) can be discharged in alkali media, in accordance with the generalized reactions:



or

