

Лекция № 14.

Стандартный водородный электрод. Ряд стандартных электродных потенциалов. Типы электродов. Гальванический элемент Даниэля-Якоби. Определение направления окислительно-восстановительных реакций. Электролиз. Законы Фарадея. Кинетика электрохимических процессов. Понятие о поляризации и перенапряжении. Применение электрохимических процессов в технике. Химические источники тока, первичные элементы и аккумуляторы.

Стандартный водородный электрод. Ряд стандартных электродных потенциалов.

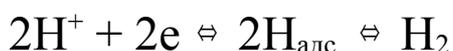
Возьмём уравнение Нернста. Каков *физический смысл* величины $\frac{\varphi_{Me^{+z}}}{Me^0}$?

Это разность потенциалов между металлом и раствором его соли. Определение же абсолютных значений потенциалов собственно поверхности металла и раствора является невозможным.

Это, однако, не мешает практическому использованию уравнения Нернста, поскольку во всех процессах физически значимой является не величина потенциала отдельного электрода или элемента его структуры, а величина *разности потенциалов* электродов электрохимической системы. Вот почему в электрохимии принята система *относительных электродных потенциалов*, которая основана на приписывании стандартному электроду сравнения потенциала, равного нулю. Тогда по уравнению ЭДС = $\varphi_k - \varphi_a$, приняв значение потенциала одного из электродов за нуль отсчета, находят относительный электродный потенциал исследуемого электрода.

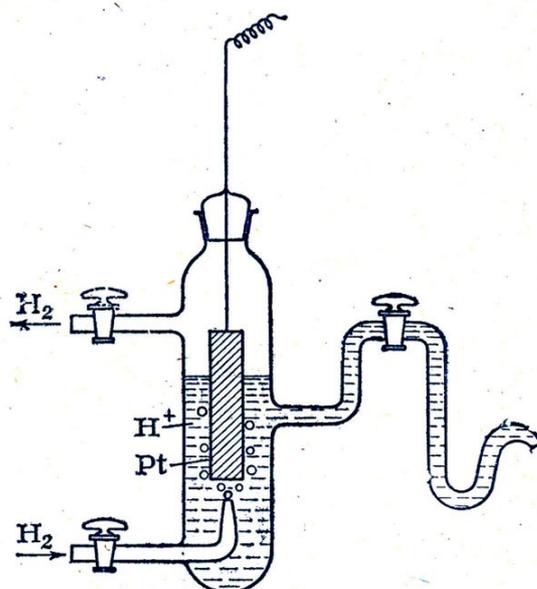
В качестве электрода сравнения, потенциал которого принимается за нуль отсчета, по предложению В.Нернста принят *стандартный водородный электрод*.

На этом электроде осуществляется равновесный окислительно-восстановительный процесс:



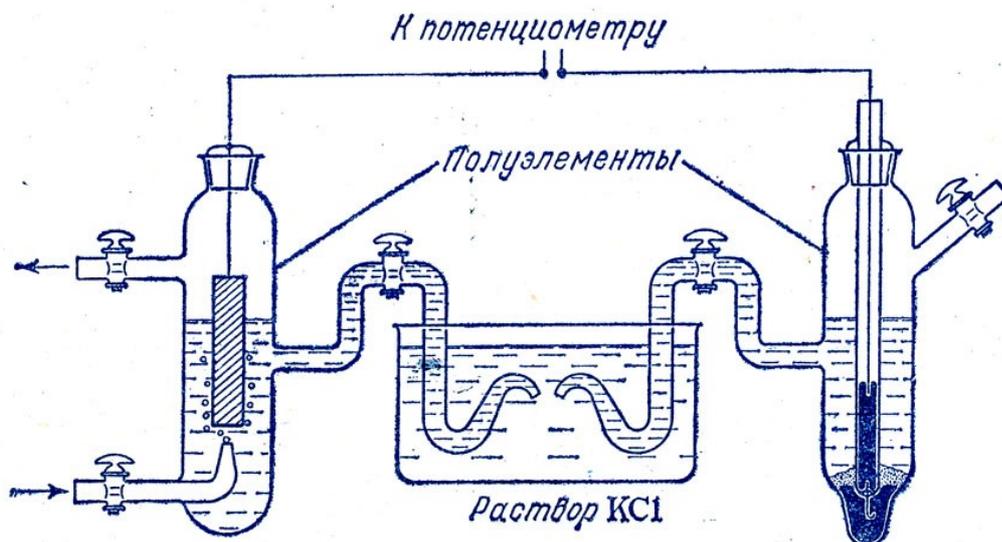
Стандартный водородный электрод представляет собой сосуд, заполненный кислотой (как правило, H_2SO_4 – почему не HCl ?), в котором находится платиновая пластинка, служащая для адсорбции молекулярного водорода и его диссоциации на атомы, а также являющаяся проводником первого рода, поставляющим в систему свободные электроны. Концентрация кислоты соответствует $a_{H^+} = 1$, парциальное давление водорода в системе поддерживается 10^5 Па.

Конструктивно этот электрод выглядит так:



В этих условиях по соглашению принято $\varphi_{\frac{2H^+}{H_2}}^o = 0$ при любой температуре.

Для измерения относительного потенциала электрода создают электрохимическую систему из измеряемого и стандартного водородного электрода вида:



Здесь слева – стандартный водородный электрод, а справа – измеряемый.

В зависимости от природы измеряемого электрода водородный электрод может быть как анодом, так и катодом. Но в любом случае ЭДС = $\varphi_k - \varphi_a$

такого гальванического элемента будет равно $\varphi_{\frac{Me^{Z+}}{Me^0}}$, а если условия в измеряемом электроде стандартные, то $\varphi_{\frac{Me^{Z+}}{Me^0}}^0$.

Водородный электрод позволяет измерить относительный потенциал с точностью до 0,00001 В. Однако в эксплуатации водородный электрод является сложным и «капризным» устройством, поэтому практически вместо него используют другие электроды с известным значением потенциала, например, каломельный.

В общем случае потенциал водородного электрода по уравнению Нернста при 25 °С равен:

$$\varphi_{\frac{2H^+}{H_2}} = 0,059 \lg C_{H^+}$$

Или, учитывая определение $pH = - \lg C_{H^+}$,

$$\varphi_{\frac{2H^+}{H_2}} = -0,059 pH$$

Отсюда видно, что, измеряя электродный потенциал, можно определить pH раствора. Это и осуществляется в современных приборах, называемых pH-метрами.

Отсюда же видно и то, что потенциал водородного электрода $2H^+/H_2$ в чистой воде с pH=7 равен $-0,413$ В.

Проведенная большая экспериментальная работа позволила установить ряд стандартных электродных потенциалов окислительно-восстановительных систем. Среди этих систем выделяется ряд электродных потенциалов вида $\varphi_{\frac{Me^{Z+}}{Me^0}}^0$. Этот ряд называется *рядом стандартных электродных потенциалов (или электрохимическим рядом напряжений) металлов*.

Впервые построил такой ряд российский химик Н.Н.Бекетов.

Электрохимический ряд напряжений металлов (стандартные электродные потенциалы в водных растворах при 298К)

Металл	φ^0, В
Li⁺ / Li	-3,045
K⁺ / K	-2,924
Ba²⁺ / Ba	-2,905
Ca²⁺ / Ca	-2,864

Na^+ / Na	-2,771
$\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}$	-2,370
$\text{Al}^{3+} / \text{Al}$	-1,700
$\text{Ti}^{3+} / \text{Ti}$	-1,208
$\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}$	-1,192
$\text{Cr}^{2+} / \text{Cr}$	-0,852
$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	-0,763
$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$	-0,441
$2\text{H}^+ / \text{H}_2$	-0,413 (в чистой воде)
$\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}$	-0,404
$\text{Co}^{2+} / \text{Co}$	-0,277
$\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$	-0,234
$\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$	-0,141
$\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$	-0,126
$2\text{H}^+ / \text{H}_2$	$\pm 0,000$ (в стандартных условиях)
$\text{Sb}^{\text{III}} / \text{Sb}$	+0,240
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	+0,338
$\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}$	+0,796
Ag^+ / Ag	+0,799
$\text{Pd}^{2+} / \text{Pd}$	+0,915
$\text{Pt}^{\text{II}} / \text{Pt}$	+0,963
Au^+ / Au	+1,691

Анализ этого ряда показывает, что:

1. При перемещении сверху вниз возрастает окислительная способность катионов Me^{z+} , а при движении снизу вверх возрастает восстановительная способность металлов Me^0 .
2. Водород из кислот могут выделять металлы, стоящие выше него, но чистую воду с выделением водорода могут разлагать только металлы, более активные, чем железо.
3. Если металл не взаимодействует с водой, он вытесняет все металлы, стоящие ниже него в ряду напряжений.

Более подробно со стандартным водородным электродом и анализом ряда напряжений металлов можно познакомиться в учебнике [1] на стр. 536 – 541 и [3] на стр. 232 – 235.

Типы электродов.

Электрохимические электроды подразделяют на два основных типа: обратимые электроды и необратимые электроды.

На обратимых электродах при изменении направления тока протекает та же реакция, но в обратном направлении. На необратимых электродах при перемене направления тока возникает новый химический процесс.

По природе окислителей и восстановителей, которые участвуют в электродном процессе, обратимые электроды подразделяются на следующие классы:

а) Электроды 1-го рода – металл в контакте с раствором своей соли. Эти электроды являются основой конструкций большинства гальванических элементов.

б) Электроды 2-го рода – на поверхность металла наносится слой его труднорастворимой соли, а раствор содержит анионы этой соли. Используются для определения произведения растворимости (ПР) солей.

в) Электроды 3-го рода (окислительно-восстановительные электроды) – платиновая пластина, погруженная в раствор смеси веществ, содержащей химический элемент в различных степенях окисления. С помощью таких электродов определяются электрохимические потенциалы окислительно-восстановительных реакций.

г) Ионообменные (ионоселективные) электроды – мембранные конструкции, содержащие растворы солей, ионы которых могут проходить сквозь мембрану. Применяются для измерения концентраций ионов.

Гальванический элемент Даниэля-Якоби.

В 1836 – 1840 гг. английский химик Дж.Даниэль и, независимо от него, российский ученый Б.С.Якоби разработали гальванический элемент на основе реакции вытеснения меди цинком из раствора ее соли:

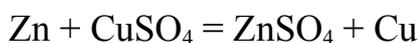


Схема этого элемента имеет вид:

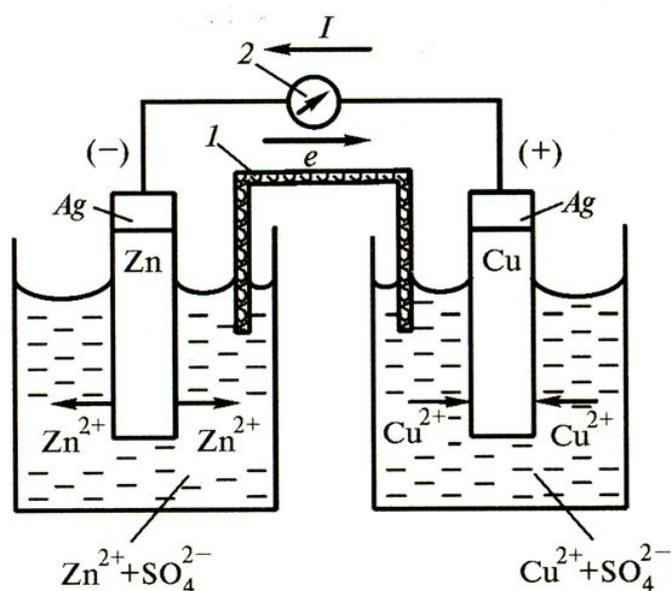


Схема гальванического элемента Даниэля—Якоби

Здесь 1 – «соляной мостик», служащий для электрического контакта растворов ZnSO₄ и CuSO₄ (выполняет роль пористой мембраны), 2 – гальванометр

Изобразим схему этого элемента:



ЭДС этого элемента будет равна:

$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} = \varphi_{\frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Cu}^0}} - \varphi_{\frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Zn}^0}}$$

Подставим значения потенциалов из уравнения Нернста:

$$\text{ЭДС} = \varphi_{\frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Cu}^0}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{Cu}^{2+}} - \varphi_{\frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Zn}^0}}^0 - \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{Zn}^{2+}}$$

Обращаясь к Таблице стандартных электродных потенциалов будем иметь:

$$\text{ЭДС} = 0,338 + \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{Cu}^{2+}} - (-0,763) - \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{Zn}^{2+}} = 1,11 + 0,0295 \lg \frac{C_{\text{Cu}^{2+}}}{C_{\text{Zn}^{2+}}} \text{ В}$$

В случае, если мы взяли равные концентрации солей меди и цинка, то

$$\text{ЭДС} = \text{ЭДС}^0 = 1,11 \text{ В.}$$

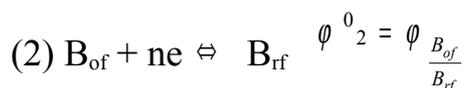
На примере элемента Даниэля-Якоби мы рассмотрели принципы расчета ЭДС гальванических элементов.

Определение направления окислительно-восстановительных реакций.

Для определения направления протекания ОВР в стандартных условиях записывают уравнение ОВР в виде равновесных полуреакций окисления и восстановления в электронно-ионной форме и находят по справочным данным значения их стандартных электродных потенциалов. Учтем, что в справочниках приводятся уравнения электродных процессов в форме реакций восстановления (of – окисленная форма, rf – восстановленная форма):



$$(1) \text{A}_{\text{of}} + \text{ne} \rightleftharpoons \text{A}_{\text{rf}} \quad \varphi^0_1 = \varphi \frac{A_{\text{of}}}{A_{\text{rf}}}$$

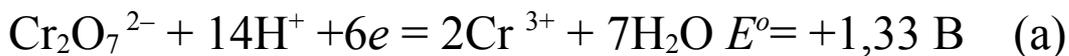


Если условия проведения реакции отличаются от равновесных (важнейшее отличие – это отличие реальных концентраций реагентов от стандартных значений), то по уравнению Нернста определяют электродные потенциалы при заданных условиях. После этого, сравнивая значения φ_1 и φ_2 ($\varphi_1 > \varphi_2$ или $\varphi_2 > \varphi_1$), определяют, какой электрод в данной паре будет катодом, а какой – анодом: $\varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} > 0$, т.е. в каком направлении при данных условиях протекают электродные реакции (1) и (2).

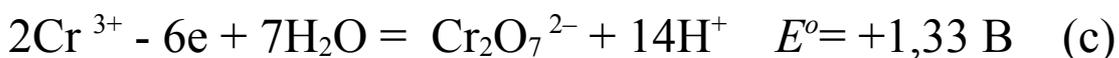
Для электрода с меньшим потенциалом переписывают электродную реакцию в форме реакции окисления и путем суммирования уравнений (1) и (2) получают окончательный вид протекающего при данных условиях окислительно-восстановительного процесса. █

Например, пусть даны следующие вещества: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HCl , CrCl_3 , Cl_2 , KCl и вода. Какие из них при смешении вступят в окислительно-восстановительную реакцию?

Мы знаем, что типичными окислителями из данных веществ являются $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и Cl_2 . Их стандартные окислительно-восстановительные потенциалы соответственно равны:



У хлора стандартный электродный потенциал выше, следовательно, в стандартных условиях он является более сильным окислителем, чем дихромат калия. Следовательно, уравнение (а) должно быть переписано в форме реакции окисления:



Обратим внимание: значение равновесного электродного потенциала при рассмотрении обратного течения реакции (а) (реакция (с)) НЕ ИЗМЕНИЛОСЬ. Это и понятно, поскольку в таблицах приведено значение потенциала электрода при одновременном течении процессов (а) и (с).

Теперь суммируем уравнения восстановительной (б) и окислительной (с) полуреакций. Для достижения баланса числа отданных и принятых электронов найдем их наименьшее общее кратное. В данном случае оно равно 6 и стехиометрические коэффициенты реакции (б) должны быть утроены:



Это – сокращенное ионное уравнение. С учетом реальных веществ, которые имеются в нашем распоряжении и содержат эти ионы, мы можем записать и полное молекулярное уравнение этой реакции:



Электролиз. Законы Фарадея.

Как было отмечено ранее, в электрохимических системах могут протекать два вида процессов – самопроизвольные и под действием внешнего источника электрического тока. До сих пор мы рассматривали первый тип. Рассмотрим более подробно второй – электролиз.

Количественно процессы, протекающие при электролизе, описываются Законами Фарадея

Первоначально сформулированные самим Фарадеем законы, описывающие процесс электролиза, можно объединить в единый Закон Фарадея, который гласит, что *масса вещества m , выделившегося на электроде в процессе электролиза, прямо пропорциональна пропущенному току I и времени t :*

$$m = \frac{MIt}{ZF}\eta$$

где M – молярная масса выделившегося вещества, Z – число электронов, принимающих участие в электродной реакции, F – постоянная Фарадея, η – *коэффициент выхода по току* (отношение практически полученного в результате электролиза вещества к теоретически возможному при данном токе).

Коэффициент выхода по току по физическому смыслу является показателем того, какая доля электронов участвует в образовании интересующего нас вещества.

А куда ещё могут уйти электроны? **На побочные реакции!**

Кинетика электрохимических процессов. Понятие о поляризации и перенапряжении.

Электрохимические процессы - это специфическая разновидность химических процессов, в которой одним из реагентов или продуктов химической реакции являются свободные электроны. И именно количество электронов, участвующих в каждом элементарном акте реакции в единицу времени, определяет ее скорость. При этом электрохимические процессы –

это процессы в гетерогенных системах на границе раздела фаз «электролит-электрод».

Вот почему определяющей характеристикой для скорости электрохимических реакций является величина *плотности тока* i :

$$i = \frac{I}{S},$$

где I – ток, протекающий в электрохимической системе, S – площадь поверхности электрода.

Скорость электрохимического процесса $r_{\text{эxp}}$ определяется как:

$$r_{\text{эxp}} = i/ZF$$

где Z – число электронов, обеспечивающих протекание электродной полуреакции, F – постоянная Фарадея.

Важно то, что скорости анодного и катодного процессов могут существенно различаться за счет различия в площадях электродов.

Гетерогенный электрохимический процесс является последовательным процессом, состоящим из нескольких стадий:

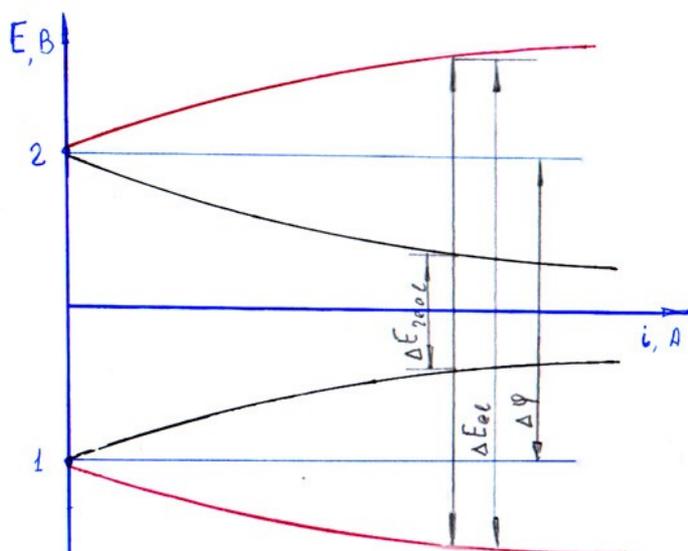
1. Массоперенос реагентов из объема электролита к границе двойного электрического слоя электродов;
2. Переход реагентов через двойной электрический слой к межфазной границе «электролит-электрод»;
3. Сорбция реагентов на поверхности электрода;
4. Переход заряженных частиц (электронов и ионов) через межфазную границу «электрод-электролит» (собственно электрохимическая стадия)
5. Фазовые превращения, сопровождающие образование твердых веществ, а также газообразных продуктов реакции;
6. Обратные процессы десорбции и массопереноса продуктов реакции.

В результате того, что при протекании тока каждая из стадий гетерогенного электрохимического процесса требует энергозатрат на свое осуществление, возникает явление *поляризации электродов* – изменения потенциала электрода по сравнению с равновесным при данных условиях.

В зависимости от концентрации, температуры, плотности тока и ряда других факторов, стадии имеют различную «пропускную способность» (оказывают различное сопротивление движению реагентов и продуктов реакции) и потому каждая из них при определенных условиях может стать лимитирующей. Применительно к лимитирующей стадии при описании гальванических элементов используется термин «поляризация», а при описании процессов электролиза – термин «перенапряжение».

При поляризации катода его потенциал уменьшается, а при поляризации анода – увеличивается. На рисунке показано изменение потенциалов электродов (E , В) 1 и 2, когда они являются анодом и катодом в гальваническом элементе (черные кривые, 1 – анод, 2 – катод) и при

электролизе (красные кривые, 1 – катод, 2 - анод). Разность потенциалов при отсутствии тока в состоянии равновесия $\Delta \varphi$ есть теоретическое напряжение разложения $\Delta E_{\text{разл.}}^0$. Рисунок не отражает всей совокупности процессов, происходящих на электродах, поэтому реальные вольт-амперные характеристики конкретных электродов могут иметь более сложный характер, но общие выводы для всех конкретных электрохимических электродов остаются справедливыми.



В гальванических элементах за счет поляризации уменьшается электродвижущая сила (при больших плотностях тока снижается до ΔE_{real} , а при электролизе – возрастает напряжение разложения до ΔE_{el} .

Поскольку для разных электродных процессов значения поляризации могут быть различными, иногда удается использовать это явление для выделения ряда металлов, стоящих в ряду стандартных потенциалов выше водорода (Sn, Ni, Co).

Для уменьшения вредных последствий поляризации в состав электрохимических систем вводят специальные компоненты – *деполяризаторы*, а также стараются вести процессы с оптимальной плотностью тока.

Напряжение разложения и перенапряжение.

Для электролиза чрезвычайно важной характеристикой является **напряжение разложения $\Delta U_{\text{разл.}}$** – та разность потенциалов, которую практически необходимо приложить к электродам, чтобы осуществить процесс электролиза в данных условиях.

Казалось бы, эта величина должна совпадать с ЭДС гальванического элемента, построенного на продуктах электролиза. Ведь мы имеем дело с обратимой реакцией! Но вспомним, что ЭДС – это разность равновесных электродных потенциалов при условии отсутствия тока во внешней цепи! А

при этих условиях по закону Фарадея мы не получим продукта – нам нужно пропускать ток, и чем он больше, тем выше производительность электролизера.

А при условии протекания тока состояние электродов далеко от равновесия (чем больше ток, тем дальше от равновесия) и теперь $\Delta U_{\text{разл}}$ определяется выражением:

$$\Delta U_{\text{разл.}} = \Delta E_{\text{разл.}}^0 + \Delta E_{\text{пер}} + \Delta E_{\text{ом.}}$$

Здесь:

$\Delta E_{\text{разл.}}^0 = \varphi_a - \varphi_k$ – равновесная разность электродных потенциалов;

$\Delta E_{\text{пер.}}$ – перенапряжение: сумма дополнительных разностей потенциалов поляризованных анода и катода, возникающая из-за того, что в реальном электролизере должна быть затрачена работа по доставке ионов из глубины раствора к поверхности электродов через двойной электрический слой;

$\Delta E_{\text{ом.}}$ – сумма омических падений напряжений во внутренней цепи электролизера.

На рисунке $\Delta E_{\text{real}} = \Delta E_{\text{разл.}}^0 + \Delta E_{\text{пер}}$ – реальная разность потенциалов при определенном значении тока.

Порядок разрядки ионов при электролизе

В случае, когда в электролите (растворе или расплаве) присутствуют различные катионы и анионы, необходимо уметь определять порядок разрядки ионов на электродах. Очевидно, что в первую очередь будут разряжаться ионы, требующие для этого совершения наименьшей работы.

На катоде электролизера (знак «-») идут процессы восстановления и разряжаются катионы в порядке уменьшения их электродных потенциалов. Порядок разрядки катионов металлов в водных растворах определяется по ряду напряжений металлов. В первую очередь будут восстанавливаться наименее активные металлы. Но нужно учесть, что металлы, у которых равновесный потенциал меньше -0,413 В, из водных растворов выделить нельзя – при этом значении потенциала начинается разложение воды и выделение на катоде водорода.

На аноде электролизера (знак «+») идут процессы окисления и на инертных электродах разряжаются анионы. Это достаточно сложные процессы, зависящие от природы и структуры анионов, параметров процесса электролиза, но для наиболее практически важных случаев можно руководствоваться таким рядом, описывающим порядок их разрядки из водных растворов на инертных электродах при взаимном присутствии:



Как видно из этого ряда, при всем возможном разнообразии присутствующих в электролите анионов (часто имеются сульфат, нитрат, карбонат и др. анионы) в водных растворах могут разрядиться только сульфид-анионы и анионы галогенов, за исключением фтора. Это обусловлено тем, что в водных растворах всегда присутствуют гидроксид-анионы, разряжающиеся с выделением кислорода.

Однако, при электролизе возможны и электрохимические системы, в которых электроды принимают непосредственное участие в электродной химической реакции. Такие процессы называются процессами с активными (растворимыми) электродами. Так, в водных растворах сульфата меди наибольшим восстановительным потенциалом (т.е. наиболее легко окисляющимся агентом) является металлическая медь, и на аноде идут процессы не окисления анионов из раствора, а процессы окисления и растворения самого медного электрода. Подробнее о них можно прочесть в учебнике [3] на стр. 243 – 245.

Подробнее о закономерностях процесса электролиза можно прочесть в учебнике [1] на стр. 566 – 572.

Применение электрохимических процессов в технике.

На основе электрохимических систем осуществляются многие технологические процессы и процессы преобразования энергии (химические источники тока – ХИТ).

Важнейшими технологическими процессами, осуществляемыми за счет внешних источников энергии, являются электролиз, а также такие его разновидности, как гальваностегия и гальванопластика.

Электролиз используется для получения важных химических продуктов: активных металлов (алюминия, магния, щелочных, щелочно-земельных и ряда других), хлора, фтора, гидроксидов натрия и калия, рафинирования меди.

Гальваностегия – нанесение на изделия металлических покрытий в ходе процесса электролиза. Используется для защиты изделий от коррозии и в декоративных целях.

Гальванопластика – получение изделий сложной формы путем электролитического осаждения металла на специальном электроде. Процесс гальванопластики был разработан Б. С. Якоби, который в 1836 г. применил этот способ для изготовления полых фигур для Исаакиевского собора в Санкт-Петербурге.

Большое распространение получили гальванические элементы.

Химические источники тока (ХИТ), первичные элементы и аккумуляторы.

«Классическим» и до недавнего времени самым распространенным ХИТ являлся марганцово-цинковый элемент:



В современных условиях большое распространение получили литиевые ХИТ. В них применяются литиевые аноды, органический электролит и катоды из различных материалов. Они обладают очень большими сроками хранения, высокими плотностями энергии и работоспособны в широком интервале температур от -25 до $+85$ °С, поскольку не содержат воды.



Более подробно о современных ХИТ можно прочесть здесь http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A5%D0%B8%D0%BC%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B8%D0%B5%D0%B8%D1%81%D1%82%D0%BE%D1%87%D0%BD%D0%B8%D0%BA%D0%B8_%D1%82%D0%BE%D0%BA%D0%B0

Важным видом ХИТ являются топливные элементы, в которых в электрическую энергию переводится реакция горения водорода, углеводородного и других видов топлива. Именно они были источником энергии на кораблях «Аполло» американской лунной программы.

Кроме гальванических элементов широко распространены также аккумуляторы, которые, в отличие от гальванических элементов, способны к восстановлению своих функций после их повторной зарядки – проведения процесса электролиза продуктов токообразующей реакции.

Так, например, в свинцовых аккумуляторах при их работе самопроизвольно протекает реакция:



А при зарядке, за счет внешнего источника тока, протекает обратная реакция:

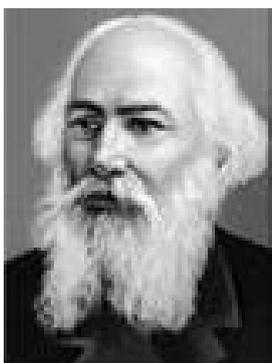


Свинцовые аккумуляторы, изобретенные ещё на заре электротехники, в 1869 году, до сих пор широко используются в технике. И не только в

автомобилях - свинцовый аккумулятор мощностью 10 МВт, установленный в г. Чино, шт. Калифорния, США, имеет расчетную емкость 40 МВт/ч. В настоящее время он используется на электрической подстанции для выравнивания максимальных пиковых нагрузок. Да и в автомобилестроении свинцовые аккумуляторы имеют перспективу существенного усовершенствования (см. <http://ecoportal.ru/news.php?id=20614>).

Дополнительный материал:

■ Николай Николаевич Бекетов (1827 – 1911).



См. о нем здесь

<http://funeral-spb.narod.ru/necropols/smolenskoep/tombs/beketov/beketov.html>

■ Джон Фредерик Даниель (John Frederick Daniell) (1790–1845)



См. о нем здесь <http://www.viol.uz/history/chronicle/page6.shtml>

■ Борис Семенович Якоби (1801-1874)



См. о нем здесь <http://www.hrono.ru/biograf/jakobi.html>

■ Следует помнить, что ни знак, ни значение электродного потенциала не зависят от формы записи электродного процесса, поскольку он не является ни отдельным окислительным, ни отдельным восстановительным, а всегда совместным *окислительно-восстановительным*.

■ Майкл Фарадей



См. о нем здесь: <http://www.alhimik.ru/great/faraday.html>).

■ Инертными являются электроды из платины и других металлов платиновой группы, серебра и золота, а также угольные электроды и, при определенных условиях, стальные.

■ «Литиевые батареи – это химические источники тока, в которых в качестве анода используется металлический литий – один из самых химически активных металлов. Он имеет самый большой электрохимический потенциал и обеспечивает самую большую плотность энергии. Вместе с тем, высокая активность лития очень осложняет технологические процессы изготовления и предъявляет жесточайшие требования к герметичности источника тока, что в конечном итоге сказывается на стоимости данных ХИТ. Литиевые батарейки сегодня - самые дорогие из первичных источников тока. Возможно, только по этой причине на рынке все еще присутствуют щелочные и солевые элементы питания.

Напомним, что под термином «литиевые ХИТ» скрываются несколько групп первичных источников, имеющих различную химическую начинку, разные уровни выходного напряжения (3,0 и 3,6В) и отличающихся друг от друга ещё по ряду признаков – электрической емкости, диапазону рабочих температур, срокам хранения и т.д. К ним относятся:

- литий/тионилхлоридные (Li/SOCl₂),
- литий/диоксид серы (Li/SO₂),
- литий/диоксид марганца (Li/MnO₂)

Каждый из видов имеет свои особенности, но если говорить о качествах всей группы в целом, то данные элементы, обладая большой энергетической мощностью, в силу технологических особенностей предпочитают работу с нагрузками, потребляющими относительно небольшой или средний разрядный ток. Наиболее изученный и технологически отработанный тип литиевых батарей – элементы на основе системы литий/диоксид марганца (Li/MnO₂), поэтому они из всей группы самые доступные по цене. Батареи Li/SOCl₂ системы – лучшие по большинству параметров. Они характеризуется самым высоким выходным напряжением (3,6 В), самой большой электрической емкостью, самым широким диапазоном температур, очень малыми токами саморазряда и средним типовым током разряда. Чаще всего батареи именно этой группы применяются для питания промышленных устройств. Хотя в целом можно сказать, что литиевые ХИТ не любят высоких температур, но существуют специальные серии таких элементов, которые способны работать в расширенном диапазоне температур и выдавать повышенные токи разряда. Поскольку при значительных токах разряда на внутреннем сопротивлении батареи может выделяться дополнительное тепло в пределах превышающих допустимый уровень, то в конструкцию элемента вводят предохранитель-ограничитель тока (терморезистор) не допускающий токовых перегрузок.

В сравнении с солевыми и алкалайновыми батарейками, литиевые обладают очень важными преимуществами. Главное из них - **высокая удельная плотность энергии**. Иными словами, литиевые элементы при равных с другими ХИТ габаритах, имеют наибольший запас энергии и, следовательно, способны обеспечить более продолжительное время работы аппаратуры». <http://www.atel.ru/ru/publications/4-lithium-batteries>

В современных условиях важные научные и технологические результаты часто получаются при междисциплинарном подходе к проблемам. Ярким примером этого может служить вот эта разработка в области литиевых ХИТ:

Российские учёные создали сверхнадёжные аккумуляторы из водных архей

Учёные из [Института белка РАН в Пущино](#) и [Института физической химии и электрохимии РАН в Москве](#) создали литий-ионные аккумуляторы с электродами, материалом для которых послужили жгутики одной из [галофильных](#) (живущих в пересолённых водах) архей. В основе разработки – недавние микробиологические открытия в производстве наноструктурированных [электродных материалов](#).

Группа микроорганизмов – [архебактерии, или археи](#), – была открыта ещё в 70-е годы XX века: тогда американский микробиолог [Карл Везе](#) на основании молекулярных данных пришёл к выводу, что археи нельзя отнести ни к прокариотам, ни к эукариотам. Это [третья эволюционная ветвь](#), самостоятельная и очень древняя. Долгое время это открытие оставалось «чисто академическим» – обогащающим наши знания о природе, но никак не связанным с практикой. Археи довольно малочисленны, не вызывают болезней человека, но и не производят полезных для нас продуктов. Однако развитие науки непредсказуемо. Область, где знания об археях пригодились, всё-таки нашлась, – речь об электронной технике.

Сегодня в большинстве мобильных электронных устройств (например, в ноутбуке, сотовом телефоне или цифровом фотоаппарате) стоят [литий-ионные](#) аккумуляторы, ёмкость и долговечность которых всё ещё не отвечают быстрорастущим потребностям современного человека. Инженеры постоянно работают над совершенствованием таких аккумуляторов. Особенно широкий размах приобрели эти работы с началом так называемого нанотехнологического бума. В 2006 году биотехнологи из [Массачусетского технологического института](#) нашли способ [использовать в производстве аккумуляторов генномодифицированные вирусные частицы](#). На эти частицы хорошо осаждался оксид кобальта, образуя таким образом нанопроволоку, служащую основой электрода. Такой состав электрода повышает ёмкость литий-ионного аккумулятора более чем в два раза по сравнению с графитовыми электродами, которые, как правило, используются в настоящее время. Однако первые аккумуляторы с кобальтовыми электродами, сделанные ещё без применения нанотехнологии, оказались недолговечны. Применение в качестве основы электродов нанопроволок из вирусных частиц позволило сильно замедлить их деградацию. В [других работах](#) подобные нанопроволоки были сделаны из бактериальных жгутиков.

Исследователи Института белка РАН в Пущино и Института физической химии и электрохимии РАН в Москве доказали, что жгутики архей подходят для этой задачи гораздо лучше, чем жгутики обычных бактерий. Дело в том, что многие из архей в природе являются [экстремофилами](#) – населяют фактически непригодные для жизни места обитания. Обычно это воды или с очень большой концентрацией растворённых солей, или с огромной кислотностью, или с очень высокой (более 80 градусов Цельсия) температурой. Внутри аккумуляторов, где физические условия далеки от привычных для живых организмов и близки к экстремальным, именно архейные белки могут уцелеть и послужить надёжными элементами конструкции.

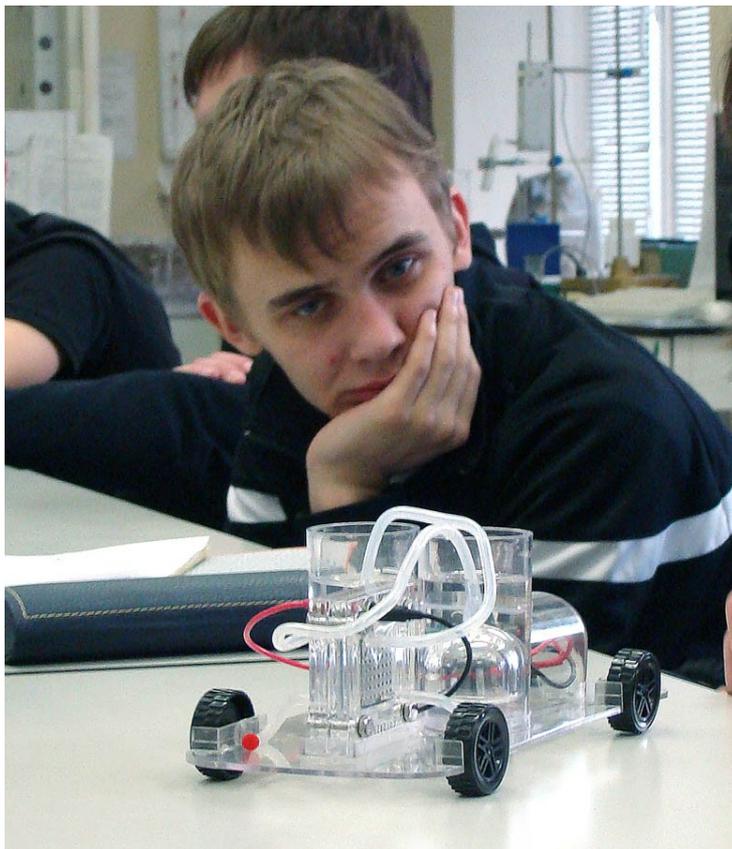
Российские учёные генетически модифицировали жгутики таким образом, что в них появилось по четыре дополнительных остатка [аспарагиновой кислоты](#). Эти остатки в белках имеют отрицательный электрический заряд, поэтому к ним хорошо присоединяются положительно заряженные ионы кобальта, что необходимо для правильного протекания в аккумуляторе электрохимических процессов. Полученные таким образом аккумуляторы оказались более ёмкими и долговечными, так что можно надеяться на дальнейшее развитие этого направления техники.

http://www.strf.ru/material.aspx?CatalogId=21731&d_no=43666

См. также: «К 2020 году рынок литий-ионных аккумуляторов в РФ вырастет в 20 раз»

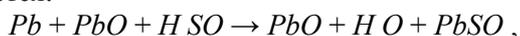
http://www.strf.ru/material.aspx?CatalogId=222&d_no=43679

■ Водородный топливный элемент как источник энергии для автотранспорта уже проходит стадию конструкторско-технической апробации. Вот как выглядит одна из демонстрационных моделей «водородного автомобиля»:



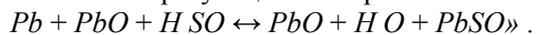
Реальный механизм химических реакций, протекающих в свинцовом аккумуляторе, гораздо сложнее. Он продолжает изучаться и среди многих работ на эту тему можно выделить работу проф. А.А.Кочурова, который утверждает:

«Первичной токообразующей электрохимической реакцией при разряде аккумулятора является:



после чего на поверхности положительных электродов образуются, как продукт вторичной реакции, основные сульфаты типа $4PbO \cdot PbSO_4$.

В этом случае в общем виде протекающие в аккумуляторе обратимые сопряженные первичные токообразующие электрохимические реакции можно выразить уравнением:



http://www.mami.ru/science/autotr2009/scientific/article/s01/s01_24.pdf