

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

ПЕРЕТВОРЕННЯ ТА АКУМУЛЮВАННЯ ЕНЕРГІЇ ВІДНОВЛЮВАНИХ ДЖЕРЕЛ КУРС ЛЕКЦІЙ

*Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського як навчальний
посібник для здобувачів ступеня бакалавра спеціальності 141
«Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка» за освітньо-
професійною програмою «Нетрадиційні та відновлювані джерела енергії»*

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2023

Перетворення та акумулювання енергії відновлюваних джерел: Курс лекцій [Електронний ресурс] : навч. посіб. для студ. спеціальності 141 «Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка» / КПІ ім. Ігоря Сікорського ; уклад.: В. І. Будько., М. О. Будько, О. В. Козачук – Електронні текстові дані (1 файл: 3,72 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2023. – 150 с.

Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського (протокол № 5 від 23 лютого 2023р.) за поданням Вченої ради Факультету електроенерготехніки та автоматики (протокол № 6 від 26 грудня 2022р.)

Електронне мережне навчальне видання

ПЕРЕТВОРЕННЯ ТА АКУМУЛЮВАННЯ ЕНЕРГІЇ ВІДНОВЛЮВАНИХ ДЖЕРЕЛ КУРС ЛЕКЦІЙ

Укладачі: *Будько Василь Іванович*, докт. техн. наук., доцент кафедри відновлюваних джерел енергії, ФЕА

Будько Марина Олександрівна, канд. техн. наук., доцент кафедри відновлюваних джерел енергії, ФЕА

Козачук Оксана Володимирівна, асистент кафедри відновлюваних джерел енергії, ФЕА

Відповідальний редактор: *Кириленко К. В.*, канд. техн. наук, доцент, доцент кафедри відновлюваних джерел енергії, ФЕА

Рецензент: *Пушкар М. В.*, канд. техн. наук, доцент кафедри автоматизації електромеханічних систем та електроприводу, ФЕА

Викладено матеріали щодо перетворення енергії різних видів біомаси в електричну та теплову енергії, а також в інші більш зручні для використання види біопалив. Розглянуто сучасний стан та перспективи розвитку біоенергетики в Україні та світі. Проаналізовано сировинну базу України для отримання різних видів біопалив із біомаси. Приведені методи, засоби та технології перетворення біомаси в електричну та теплову енергії. Висвітлені переваги та недоліки різних технологій перетворення біомаси для отримання різних видів цільових продуктів. Використано результати фундаментальних та прикладних наукових досліджень в сфері біоенергетики та інформаційно-статистичні дані.

© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2023

ЗМІСТ

РОЗДІЛ 1. ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ. ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ.....	8
Тема 1.1. Вступ. Структура курсу. Витоки електрохімії та основні поняття. Стандартні електродні потенціали. Електрохімічний ряд напруг.....	8
Лекція 1. Електрохімія як наука. Історія розвитку електрохімії та основні поняття. Предмет та зміст курсу. Стандартні електродні потенціали в електрохімії. Електрохімічний ряд напруг та його значення для електрохімічних процесів.....	8
Тема 1.2. Електроліз. Принципова відмінність гальванічного елементу та електролізера. Електроліз в водному розчині. Рівняння Нернста.....	13
Лекція 2. Визначення поняття електролізу та сфери його застосування. Принципова відмінність гальванічного елементу (хімічного джерела енергії) від електролізера. Електроліз в водному розчині. Використання рядів розряду катіонів та аніонів для визначення продуктів електролізу. Рівняння Нернста та його фізичний зміст.....	13
Тема 1.3. Відмінність хімічних та електрохімічних процесів. Закони електролізу. Перший та другий закони Фарадея. Вихід за струмом.....	19
Лекція 3. Взаємоперетворення хімічної та електрохімічної форм енергії. Відмінність хімічних та електрохімічних процесів. Межа поділу фаз. Перший закон Фарадея. Фізичний зміст електрохімічного еквіваленту. Другий закон Фарадея та його наслідок. Вихід за струмом.....	19
Тема 1.4. Основні компоненти електрохімічних систем. Особливості застосування та основні вимоги, що ставляться до електролітів та електродних матеріалів для ХДС. Поняття пасивації електроду та шляхи її подолання.....	24
Лекція 4. Основні компоненти електрохімічних систем. Особливості застосування та основні вимоги, що ставляться до електролітів та електродних матеріалів для ХДС. Поняття пасивації електроду та шляхи її подолання.....	24
Тема 1.5. Класифікація ХДС. Основні електричні характеристики хімічних джерел струму.....	32

Лекція 5. Класифікація гальванічних елементів. Класифікація акумуляторів. Паливні елементи. Електрорушійна сила ХДС. Внутрішній опір, ємність та потужність ХДС. Експлуатаційні характеристики.....	32
Тема 1.6. Вимоги що ставляться до ХДС. Випробування хімічних джерел струму. Стандартизація ХДС.....	38
Лекція 6. Загальні відомості. Випробування на величину ємності. Визначення ємності при низьких температурах. Визначення залишкової ємності та саморозряд. Визначення напрацювання, терміну дії та зберігання. Визначення коефіцієнту віддачі.....	38
РОЗДІЛ 2. ПЕРВИННІ ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ.....	43
Тема 2.1. Первинні хімічні джерела струму. Загальна характеристика, класифікація та розвиток їх виробництва. Мангано-цинкові елементи (МЦ система). Будова та конструктивні особливості гальванічних елементів МЦ системи. Електричні характеристики елементів МЦ системи.....	43
Лекція 7. Загальні відомості. Розвиток виробництва гальванічних елементів першого роду. Загальна характеристика та їх класифікація. Вимоги до конструкції типових апаратів. Загальна характеристика. Теорія елементів МЦ системи. Негативний електрод сольових елементів. Негативний електрод лужних систем. Позитивний електрод. Будова та конструктивні особливості гальванічних елементів МЦ системи. Електричні характеристики елементів МЦ системи.....	43
Тема 2.1. Первинні хімічні джерела струму. Загальна характеристика, класифікація та розвиток їх виробництва. Мангано-цинкові елементи (МЦ система). Будова та конструктивні особливості гальванічних елементів МЦ системи. Електричні характеристики елементів МЦ системи.....	48
Лекція 8. Загальна характеристика срібно-цинкових (СЦ) та ртутно-цинкових (РЦ) елементів. Катодні та анодні процеси срібно-цинкового елементу. Будова СЦ елементів. Теорія та електричні характеристики РЦ елементів. Будова РЦ елементів.....	48
Тема 2.2. Срібно-цинкові (СЦ) та ртутно-цинкові (РЦ) елементи.....	58

Лекція 9. Загальна характеристика срібно-цинкових (СЦ) та ртутно-цинкових (РЦ) елементів. Катодні та анодні процеси срібно-цинкового елементу. Будова СЦ елементів. Теорія та електричні характеристики РЦ елементів. Будова РЦ елементів.....	58
Тема 2.3. Повітряно-цинкові (ПЦ) та повітряно-мангано-цинкові (ПМЦ) елементи. Хімічні джерела струму з алюмінієвими та магнієвими анодами. Резервні (активовані) гальванічні елементи.....	64
Лекція 10. Загальна характеристика ПЦ та ПМЦ елементів. Катодні та анодні процеси повітряно-цинкового та повітряно-мангано-цинкового елементів, можливі конструкції та області застосування цих системи. Резервні (активовані) гальванічні елементи. Ампульні елементи (АЕ). Водоактивовані елементи (ВЕ). Високотемпературні елементи (ВТЕ).....	64
Тема 2.4. Літієві гальванічні елементи (ЛЕ). Головні та побічні електродні процеси. Особливості конструкції та технології виробництва. Параметри та характеристики літієвих первинних елементів.....	77
Лекція 11. Коротка історична довідка розвитку літієвих гальванічних елементів. Струмоутворюючі реакції. Електричні характеристики літієвих елементів. Будова літієвих елементів. Переваги літієвих гальванічних елементів у порівнянні з іншими гальванічними елементами.....	77
РОЗДІЛ 3. ПАЛИВНІ ЕЛЕМЕНТИ.....	82
Тема 3.1. Паливні елементи (ПЕ) або електрохімічні генератори енергії (ЕХГЕ)	82
Лекція 12. Загальна характеристика, класифікація та розвиток їх виробництва. Принципова схема киснево-водневого паливного елементу. Особливості будови протон-обмінних (РЕМ) та твердо-окисних (SOFC) паливних елементів.....	82
РОЗДІЛ 4. ВТОРИННІ ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ.....	89
4.1. Хімічні джерела енергії другого роду. Загальна характеристика, класифікація та розвиток їх виробництва. Саморозряд та зберігання хімічних джерел енергії другого роду. Вимоги по їх експлуатації.....	89
Лекція 13. Хімічні джерела енергії другого роду. Загальні відомості. Розвиток виробництва акумуляторних батарей. Загальна характеристика та їх	

класифікація. Саморозряд та зберігання хімічних джерел енергії другого роду.	
Вимоги до конструкції типових апаратів та до умов експлуатації.....	89
Тема 4.2. Загальні відомості про свинцево-кислотні акумулятори. Електродні процеси при розряді та заряді.....	92
Лекція 14. Загальні відомості про свинцево-кислотні акумулятори. Теорія свинцевого акумулятора. Процеси при розряді та заряді та хід зарядних та розрядних кривих свинцевих акумуляторів. Електричні характеристики. Пасивація електродів та боротьба з нею. Залежність ємності акумулятора при розряді від температури та густини струму. Конструкція та виробництво свинцевих акумуляторів. Термін дії свинцево-кислотних акумуляторних батарей. Електроліт. Експлуатація свинцевих акумуляторів.....	92
Тема 4.3. Загальні відомості лужних нікель-залізних та нікель-кадмієвих акумуляторних батарей. Електродні процеси при розряді та заряді. Електроліт для лужних акумуляторів. Термін дії лужних акумуляторних батарей.....	102
Лекція 15. Загальні відомості. Різновид лужних нікель-залізних та нікель-кадмієвих акумуляторних батарей. Процеси при заряді та розряді окисно-нікелевого електроду. Процеси при заряді та розряді залізного електроду. Процеси при заряді та розряді кадмієвого електроду. Електрорушійна сила лужних акумуляторних батарей. Хід розряду та заряду лужних акумуляторів в залежності від температури та густини струму. Електроліт для лужних акумуляторів. Основні характеристики лужних акумуляторних батарей. Термін дії та догляд за лужними акумуляторними батареями. Особливості їх експлуатації.....	102
Тема 4.4. Загальні відомості літієвих, літій-іонних та літій-іон-полімерних акумуляторних батарей. Особливості електродних процесів при розряді та заряді системи. Переваги та недоліки їх експлуатації.....	113
Лекція 16. Загальні відомості. Різновид нікель-цинкових, срібно-цинкових та срібно-кадмієвих акумуляторних батарей. Особливості електродних процесів при заряді та розряді НЦ акумуляторів. Особливості електродних процесів при	

заряді та розряді СЦ акумуляторів. Особливості електродних процесів при заряді та розряді СК акумуляторів. Термін дії та догляд за акумуляторами.....	113
Тема 4.5. Загальні відомості метало-гідридних акумуляторних батарей. Особливості електродних процесів при розряді та заряді системи. Переваги та недоліки метало-гідридних акумуляторів.....	120
Лекція 17. Загальні відомості. Різновид літієвих акумуляторних батарей та їх принципові схеми. Електродні процеси при заряді та розряді літієвих акумуляторів. Переваги та недоліки літієвого акумулятору. Термін дії та особливості його експлуатації.....	120
РОЗДІЛ 5. ВОДНЕВА ЕНЕРГЕТИКА.....	127
Тема 5.1. Воднева енергетика.....	127
Лекція 18. Вступ до водневої енергетики. Характеристики водню як енергоносія. Виробництво водню. Зберігання та транспортування водню. Застосування водню в нетрадиційній енергетиці. Електролізер-акумулятор.....	127

РОЗДІЛ 1. ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ. ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ

Тема 1.1. Вступ. Структура курсу. Витоки електрохімії та основні поняття. Стандартні електродні потенціали. Електрохімічний ряд напруг.

Лекція 1. Електрохімія як наука. Історія розвитку електрохімії та основні поняття. Предмет та зміст курсу. Стандартні електродні потенціали в електрохімії. Електрохімічний ряд напруг та його значення для електрохімічних процесів.

Ми живемо в світі електрохімічних процесів. Сонячна та кругообіг хімічної та електричної енергії створюють та визначають всі життєві та багато виробничих процесів на землі, починаючи з простої біологічної клітини та закінчуючи сучасними енергетичними установками в багатьох промислових індустріях. Перше запитання, яке має лунає від вас, майбутніх спеціалістів в області відновлюваних джерел енергії, «для чого нам знову повертатись до хімії та вивчати якісь там хімічні джерела струму». Хімічні джерела струму являються основними складовими частинами автономних систем електропостачання зокрема вітровими та сонячними електростанціями. Отримана електроенергія з таких відновлюваних джерел енергії як вітер і сонце накопичується хімічними джерелами струму та може застосовуватись в період несприятливих погодних умов, тобто ж при відсутності вітру, або в хмарну погоду чи в нічний час.

Що ж стосується водню, то на сьогоднішній день він являється дуже важливим напрямом в нетрадиційній енергетиці при застосуванні його як екологічно чистого енергоносія а також як акумуляуючого середовища. Для комбінованих енергосистем на основі НВДЕ водень як енергоносіє дає можливість створювати довготривалі міжсезонні запаси енергії.

Витоки електрохімії та основні поняття.

В листопаді 1791 року італійський лікар-анатомік Болонського університету Луїджі Гальвані (1737-1798 р.) проводив дослідження на жабах. Під час одного із

дослідів коли він положив жабу на металічне перило балкону та став прижимати до неї вставлений їй в спинний мозок мідний гачок хірургічного скальпелю м'язи жаби починали енергійно скорочуватись, що дуже сильно його вразило. Гальвані почав експериментувати з різними металами та помітив, що скорочення м'язів мали різну інтенсивність. Все це мало б направити думку Гальвані на те, що природа скорочення м'язів жаби залежить від двох різнорідних металів. Але він перейшов до іншого висновку: джерелом електрики є жаба та вирішив що він відкрив новий вид електроенергії, яку він назвав «живою» електроенергією. Багато вчених стали повторювати досліди Гальвані, але мало хто погоджувався із теорією живої електрики. В 1792 році Гальвані написав трактат про м'язові скорочення жаби. Цей трактат поклав початок вченню про електрику.

В цей же час 46-річний А. Вольта, який був членом Лондонського королівського товариства, приступає до дослідів з електроскопом, який він сам же і спроектував. Вольта прочитавши трактат Гальвані, зацікавився тваринною електроенергією, та почав ставити свої досліди. При цьому Вольта помічає, що жаба являється електрометром і досить таки чутливим. Тобто він робить висновок що жаба являє собою вимірювальний пристрій. Замість жаби Вольта використовує власний язик та відчуває електрику. Він робить висновок, що жаба та язик реєструють електричний струм. За припущеннями Вольта метали являються не тільки провідниками електроенергії - вони є двигунами електроенергії. В 1799 році Він створює знамените джерело енергії, яке назвали стовп Вольта (рис. 1.1). Це джерело електричного струму, яке складалось із електродів, а кожен електрод складався із мідних або срібних дисків та цинкових або олов'яних дисків прикладених до пористої перегородки яка в свою чергу була змочена сольовим розчином. Щоб сольовий розчин не витікав пористі перегородки робили по розміру дещо меншими ніж металічні диски. Декілька електродів ставили один на одного та отримували стік. При дотиканні до самого нижнього та самого верхнього електродів відчувається електричний удар. Потужність моста залежить від кількості електродів.

Вчені Європи були вражені простотою та геніальністю стовпа Вольта а також його можливостями. В честь Вольта прийняли одиницю вимірювання електричного потенціалу [В]. Вольта вважав що причиною виникнення гальванічного струму є дотикання різних металів. Однак він помітив що процесі замикання пластин відбувається окислення цинкових анодів. Враховуючи це він формулює достатньо сильну аксіому: якби не було б окислення, не було б струму, а наявність струму в стовпі супроводжується хімічними змінами на електродах. Таким чином відбулось об'єднання електрики та хімії. І це об'єднання було назване електрохімією.

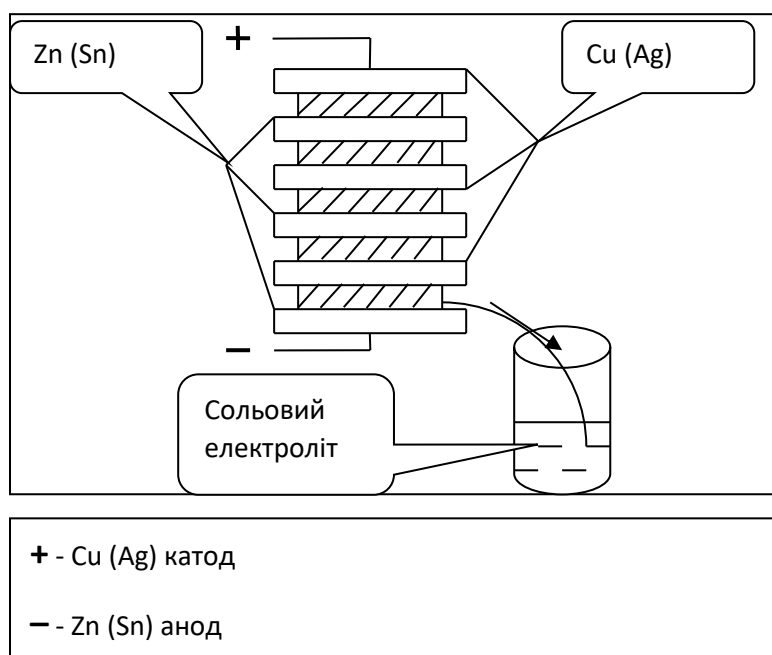


Рис. 1.1 – Схема стовпа Вольта

Електрохімія – це область хімії яка вивчає реакції, що протікають з підводом електрики та її відводом. І такі процеси підводу та відводу електрики називаються електрохімічними процесами. При електрохімічних процесах відбувається перетворення хімічної енергії в електричну і на оборот.

Хімічне джерело струму (ХДС) – пристрій, в якому хімічна енергія активних речовин (окисника та відновника) безпосередньо перетворюється в електричну енергію. Хімічне джерело струму складається із однієї або декількох комірок – **гальванічних елементів**. Основні складові частини гальванічного елементу – це два **електроди**, розділені **електролітом**. Електроди виготовлені із провідників першого роду, тобто ж провідників з електронною провідністю.

Електролітом слугують провідники другого роду – рідкі (розчини, розплави) або тверді речовини, які володіють іонною провідністю. На межі між провідником першого та другого роду з'являється різниця потенціалів та протікають електродні (струмоутворюючі) реакції.

Електрод на якому відбувається окислення відновників, називається **анодом**; електрод, на якому відбувається відновлення окисників, називається **катодом**. **Відновники** – це речовини, які віддають електрони, а **окисники** – це речовини, які приймають електрони.

Електрохімічний ряд напруг

Хімічний характер любого металу обумовлений тим наскільки легко він окисляється, тобто наскільки легко його атоми можуть переходити в стан позитивних іонів. Метали які проявляють здатність окислитися називаються неблагородними металами (наприклад *Na, Al, Fe*). Метали які не окисляються або окисляються дуже важко називаються благородними (*Ag, Au, Pt, Cu*). Якщо розмістити метали по зменшенню їх здатності до окислення, то отримаємо ряд електрохімічних напруг (табл.1.1).

Таблиця 1.1. Електрохімічний ряд напруг

<i>Li</i>	<i>Ba</i>	<i>Ca</i>	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Mn</i>	<i>Gr</i>	<i>Zn</i>	<i>Fe</i>	<i>Cd</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Sn</i>	<i>Pb</i>	<i>H</i>	<i>Cu</i>	<i>Ag</i>	<i>Pt</i>	<i>Au</i>
Неблагородні метали (хімічно легко окисляються – називаються хімічно активними)										Перехідні метали						Благородні метали (хімічно неактивні)			

Кожен метал витісняє із розчинів солей всі інші метали, які стоять правіше в електрохімічному ряді напруг. Наприклад: цинкова пластина опущена в розчин сульфату міді витісняє останню із розчину:



або



Протікає окисно-відновна реакція в якій *Zn* окисляється і переходить в розчин у вигляді іонів цинку:



а іони Cu^{2+} відновлюються і виділяються на поверхні металу у вигляді металічної міді:



Тобто який метал і відповідно катіон металу буде окисником або відновником залежить від розміщення в електрохімічному ряді напруг його партнерів по реакціям.

Література до теми 1.1.

1. Байрачний Б. І. Технічна електрохімія: підручник для вищ. навч. закл. за напр. підготовки: «Технічна електрохімія» Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут».- Харків.: Прапор, 2003.
2. Кошель М. Д. Теоретичні основи електрохімічної енергетики. – Дніпропетровськ.: УДХТУ, 2002.
3. Миронюк І. Ф., Микитин І. М. Електрохімія та її практичні аспекти: навчальний посібник. – ІваноФранківськ: Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, 2016. - 174 с.
4. Будько В.І. Перетворення та акумулювання енергії відновлюваних джерел: Курс лекцій [Електронний ресурс]: Навч. посіб. для студ. спец. 141 «Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка», - Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. – 148с. Доступ : <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/45609>.

Тема 1.2. Електроліз. Принципова відмінність гальванічного елементу та електролізера. Електроліз в водному розчині. Рівняння Нернста.

Лекція 2. Визначення поняття електролізу та сфери його застосування. Принципова відмінність гальванічного елементу (хімічного джерела енергії) від електролізера. Електроліз в водному розчині. Використання рядів розряду катіонів та аніонів для визначення продуктів електролізу. Рівняння Нернста та його фізичний зміст.

Електроліз – це електрохімічний процес отримання хімічних речовин (як в чистому вигляді, так і у вигляді сполук) шляхом перетворення електричної енергії яка підводиться ззовні в хімічну енергію. В процесі проходження електричного струму через метали (провідники першого роду) вони залишаються незмінними, оскільки при проходженні струму через розчини електролітів та розплави (провідники другого роду) на електродах відбуваються процеси перетворення одних речовин в інші. При проходженні постійного струму через розчин електроліту катіони (позитивно заряджені іони) переміщуються до негативно зарядженого електроду та розряджаються на ньому, тоді як аніони (негативно заряджені іони) переміщуються до позитивно зарядженого електроду і також розряджаються на ньому. Таким чином електроліз – це розклад хімічних сполук під дією струму, який супроводжується розрядом іонів. При електролізі слід розрізняти два процеси:

- На катоді (–) відбувається процес прийому електронів і йде відновлення позитивно заряджених іонів (катіонів);
- На аноді (+) відбувається процес віддачі електронів і йде окислення негативно заряджених іонів (аніонів);

Це говорить про те, що електроліз можна розглядати як окисно-відновний процес в процесі якого напівпроцеси окислення та відновлення розділені один від одного в просторі. Напівпроцеси при електролізі прийнято називати анодним окисленням та катодним відновленням.

Принципова відмінність гальванічного елементу (ХДС) та електролізера

Відмінність ХДС та електролізера полягає в тому, що процеси які протікають в них мають протилежний напрямок (рис. 1.2). Гальванічний елемент це джерело електричного струму, а електролізер – споживач електричного струму. В ХДС хімічна енергія перетворюється в електричну, в електролізері – на оборот. В замкнутому гальванічному колі електрохімічні процеси окислення та відновлення протікають самочинно. В електролізері електрохімічні окисно-відновні процеси протікають тільки лише при під зовнішньою дією електричного струму, тобто самочинно не протікає.

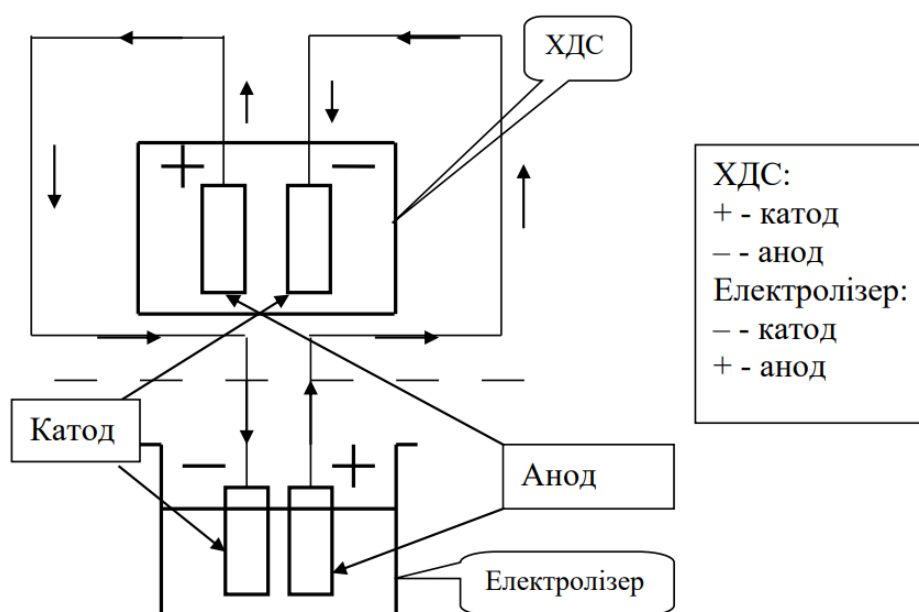


Рис. 1.2 – Принципова схема суміщеної роботи ХДС та електролізера

Катод – це електрод, через який потік електронів входить в ХДС або в електролізер і на цьому електроді реагуючі частинки відновлюються через надлишок електронів. **Анод** – електрод, через який потік електронів виходить із гальванічного елементу або електролізера і на якому реагуючі частинки окисляються в наслідок недоліку електронів.

Електроліз в водному розчині

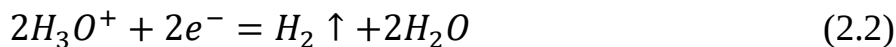
При електролізі водних розчинів електролітів в електродних напівпроцесах може приймати участь як складова частина електроліту вода (H_2O). В результаті електролітичного розкладу води на катоді утворюється водень (H_2), а на аноді кисень (O_2). Найпростіше пояснення даних процесів

Електролізер ХДС Анод Катод ХДС: + - катод - - анод Електролізер: - - катод +

- анод полягає в тому, що іони водню H^+ (H_3O^+) підходять до катоду і там розряджаються в результаті чого утворюється газоподібний водень:



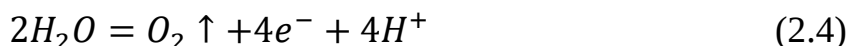
або



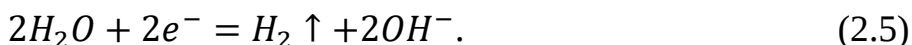
На аноді відбувається реакція розряду аніонів гідроксонію OH^- (при $pH > 7$) в результаті чого утворюється газоподібний кисень:



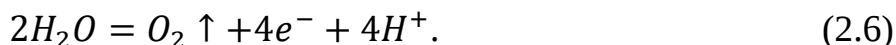
або окислення води (при $pH \leq 7$):



В чистій воді та в нейтральному середовищі, при $pH \approx 7$ концентрація іонів H^+ та OH^- рівна для кожного із іонів $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л при 25 °С. Такі значення концентрацій дуже малі, тому концентрація іонів H^+ та OH^- повинна під час електролізу увесь час поповнюватись, оскільки йде постійна витрата цих іонів. Оскільки вода є слабким електролітом то в іонних рівняннях її необхідно записувати у молекулярному вигляді, оскільки саме молекули приймають участь в напівреакціях на електродах. Тому на катоді протікає реакція:

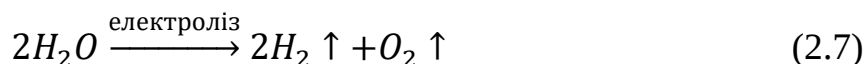


Тоді як на аноді:



Із даних напівреакцій виходить, що біля катоду збільшується концентрація OH^- , а біля аноду зростає концентрація H^+ . Тому якщо поміряти pH біля катоду, то середовище буде лужним ($pH > 7$), а якщо поміряти pH біля аноду, то середовище буде кислим ($pH < 7$).

Тому сумарний процес електролізу можна записати наступним чином:



При електролізі водних розчинів в процесах окислення та відновлення можуть приймати участь не тільки іони води (H^+ та OH^-), але й іони електроліту. Однойменні за знаком іони конкурують між собою і розряджатись буде той іон, якому відповідає більш низька за значення напруга розряду (талбл.1.2-1.3).

Таблиця 1.2. Ряд розряду на катоді найбільш розповсюджених катіонів

Найбільш неблагородні: $K^+, Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+}$.	Менш благородні: $H^+, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}$.	Благородні метали: Cu^{2+}, Ag^+, Au^{3+} .
зменшення наруги розряду катіонів →		
Важко розрядні катіони	Перехідні катіони	Легко розрядні катіони

Таблиця 1.3. Ряд розряду на аноді найбільш розповсюджених аніонів

Кисневмісні аніони: $SO_4^{2-}, NO_3^-, NO_2^-, PO_4^{3-}$ та ін.	Прості аніони: $OH^-, Cl^-, Br^-, F^-, I^-$
зменшення наруги розряду катіонів →	
Важко розряджаються	Легко розряджаються

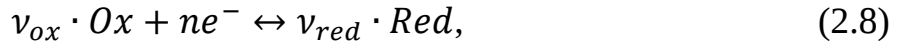
За допомогою цих рядів можна легко визначити якими будуть продукти електролізу для водних розчинів електролітів (табл.1.4). Окрім продуктів, що утворюються на катоді та аноді, в кінцевому результаті утворюється третій продукт (промислово важливий), тому при електролізі, наприклад розчину $CuSO_4$ крім міді та кисню в кінцевому розчині отримують сірчану кислоту. А при електролізі хлориду натрію, основними продуктами являються водень та хлор, а третім продуктом, що утвориться в кінцевому розчині буде луг $NaOH$.

Таблиця 1.4. Таблиця продуктів електролізу

Розчин електроліту	Продукти	
	На катоді	На аноді
1	2	3
HCl	H_2	Cl_2
H_2SO_4	H_2	O_2
HNO_3	H_2	O_2
$NaOH$	H_2	O_2
$CuCl_2$	Cu	Cl_2
$CuSO_4$	Cu	O_2
$NiSO_4$	Ni, H_2	O_2
$NaCl$	H_2	Cl_2
Na_2SO_4	H_2	O_2

Рівняння Нернста

На електродах може встановлюватись рівновага, при якій швидкість прямої реакції – окислення – рівна швидкості зворотної реакції – відновлення:



де: Ox та Red – окислена та відновлена форми речовини.

Електродний потенціал, який встановлюється при рівновазі процесу на електродах, називається **рівноважним потенціалом** E_p . Різниця рівноважних потенціалів різнойменних електродів рівна електрорушійній силі (ЕРС) хімічного джерела струму (ХДС):

$$EPC = E_{(+)p} - E_{(-)p}, \quad (2.9)$$

де: $E_{(+)p}$ та $E_{(-)p}$ рівноважні потенціали відповідно позитивно та негативно зарядженого електроду.

Рівноважні потенціали електродів у стані рівноваги визначаються за допомогою рівняння Нернста:

$$E_p = E^0 + \frac{R \cdot T}{Z \cdot F} \cdot \lg a_{\pm}, \quad (2.10)$$

де: E_p – рівноважний потенціал електроду при заданих умовах, В;

E^0 – стандартний електродний потенціал, В;

R – постійна газова стала, Дж/К·моль;

T – температура середовища, К;

Z – кількість електронів, що приймають участь у одному електрохімічному акті;

F – число Фарадея, $F = 96500$ Кл = 26.8 А·годин;

$a_{\pm}$ – активність іонів, моль/л.

$$a = f_{\pm} \cdot c, \quad (2.11)$$

де $f_{\pm}$ - коефіцієнт активності іонів, показує ступінь неідеальності системи;

c – концентрація іонів у розчині, моль/л.

На відміну від ХДС у електролізерах різниця потенціалів катоду та аноду з урахуванням омичних втрат в електроліті визначають падіння напруги на електролізері в процесі електрохімічного отримання речовин.

$$U_{ел-ра} = E_+ - E_- + I \cdot R_{ел-ту}, \quad (2.12)$$

де: E_+ та E_- – відповідно потенціали позитивно та негативно заряджених електродів за умов виділення хімічних речовин при накладанні зовнішньої напруги, В;

$I \cdot R_{\text{ел-ту}} = U_{\text{ел-ту}}$ – падіння напруги в електроліті, В.

Література до теми 1.2.

1. Байрачний Б. І. Технічна електрохімія: підручник для вищ. навч. закл. за напр. підготовки: «Технічна електрохімія» Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут».- Харків.: Прапор, 2003.
2. Горбачов А. К. Технічна електрохімія: підручник для вищ. навч. закл. за напр. підготовки: «Технічна електрохімія». Під ред. Б. І. Байрачного. – Харків .: Прапор, 2002.
3. Будицький В.І. Перетворення та акумулювання енергії відновлюваних джерел: Курс лекцій [Електронний ресурс]: Навч. посіб. для студ. спец. 141 «Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка», - Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. – 148с. Доступ : <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/45609>.

Тема 1.3. Відмінність хімічних та електрохімічних процесів. Закони електролізу. Перший та другий закони Фарадея. Вихід за струмом.

Лекція 3. Взаємоперетворення хімічної та електрохімічної форм енергії. Відмінність хімічних та електрохімічних процесів. Межа поділу фаз. Перший закон Фарадея. Фізичний зміст електрохімічного еквіваленту. Другий закон Фарадея та його наслідок. Вихід за струмом.

Відмінність хімічних та електрохімічних процесів

Хімічні процеси	Електрохімічні процеси
1. Контакт реагуючих частинок	1. Просторове розділення учасників реакції
2. При взаємодії реагуючі частинки наближаються на дуже малу відстань, тому шлях електрона дуже малий	2. Шлях електрона дуже великий у порівнянні з розмірами атомів
3. Протікають хаотично, неупорядковано	3. Протікають в певному напрямку, оскільки визначається напрямом руху електрона
4. Енергетичні ефекти виражаються у вигляді виділення тепла	4. Контакт між реагуючими частинками замінюється контактом з відповідним металом

Закони електролізу. Перший та другий закони Фарадея

Як нам вже відомо, електрохімія займається вивченням процесів пов'язаних із взаємним перетворенням хімічних та електрохімічних форм енергії, тобто вона розглядає:

- взаємне перетворення хімічної та електрохімічної форм енергії;
- системи в яких ці перетворення протікають як в динаміці так і в рівновазі;
- гетерогенні явища та процеси.

Електрохімічні реакції – це такі хімічні реакції швидкість яких являється функцією потенціалу і які проходять на межі поділу фаз, та пов'язані з переносом через цю межу електричних зарядів у вигляді окремих актів окислення та відновлення.

Межа поділу фаз – це електрод першого роду, електрод другого роду.

Кількість електрики – це кількість електронів які пройшли через межу поділу фаз, яку в математичному вигляді можна представити як:

$$Q = I \cdot \tau \quad (3.1)$$

де:

Q – кількість електрики, А·год;

I – сила струму, А;

τ – час, години.

Між кількістю електрики яка витрачається при електролізі та масою речовини яка зазнає перетворень на електродах існує залежність відкрита англійським фізиком в 1833 році Майклом Фарадеєм, яка називається законами Фарадея.

Перший закон Фарадея: якщо на межі поділу фаз провідник першого роду – провідник другого роду при проходженні постійного електричного струму протікає одна і тільки одна електрохімічна реакція то маса кожного із учасників реакції прямо пропорційна кількості електрики що пройшла через цю межу:

$$m = k_{e/x} \cdot Q \quad (3.2)$$

де:

m – маса речовини, що зазнає перетворень в електрохімічному процесі, г;

Q – кількість електрики затрачена на електрохімічний процес, А·год;

$k_{e/x}$ – електрохімічний еквівалент, $\frac{e}{A \cdot z o d}$.

Знаючи чому дорівнює Q можемо записати в наступному вигляді:

$$m = k_{e/x} \cdot I \cdot \tau \quad (3.3)$$

$k_{e/x}$ – це не коефіцієнт, як його інколи називають, це теоретична кількість електрики яка повинна приймати участь в електрохімічному процесі при проходженні через систему (електролізер, гальванічний елемент) одиниці електрики:

$$k_{e/x} = \frac{M}{z \cdot F} \quad (3.4)$$

де:

M – молярна маса речовини, г/моль;

z – кількість електронів, що приймають участь в одному електрохімічному акті;

F – число Фарадея, $F = 96500 \text{ Кл} = 96500 \text{ А} \cdot \text{с} = 26.8 \text{ А} \cdot \text{годин}$.

$$F = z \cdot e \cdot N_A, \quad (3.5)$$

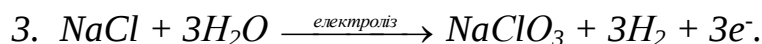
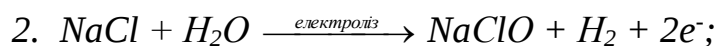
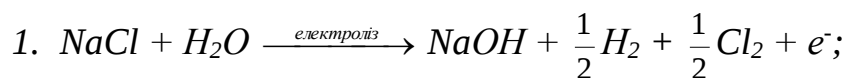
де:

e – заряд електрона, $e = 1.6 \cdot 10^{-17} \text{ Кл}$;

N_A – число Авогадро, $N_A = 6.023 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$.

Фізичний зміст $k_{e/x}$ – це маса речовини виражена в кілограмах, яка зазнає перетворень на електроді при проходженні одного кулона електрики через дану електрохімічну систему. В системі Сі електрохімічний еквівалент має наступну розмірність: $[k_{e/x}] = \left[\frac{\text{кг}}{\text{Кл}} \right] = \left[\frac{\text{кг}}{\text{А} \cdot \text{с}} \right] = \left[\frac{\text{г}}{\text{А} \cdot \text{с}} \right] = \left[\frac{\text{кг}}{\text{А} \cdot \text{год}} \right]$.

Для однієї і тієї ж електрохімічної реакції $k_{e/x}$ може бути різним, в залежності від виду електрохімічного процесу в якому приймає участь дана речовина. Наприклад, електроліз NaCl з виділенням хлору на аноді:



$M(\text{NaCl}) = 23 + 35,5 = 58,5 \text{ г/моль}$.

Тоді $k_{e/x}$ для кожного процесу буде становити:

$$1. k_{e/x} = \frac{58.5}{1 \cdot 26.8} = 2.18 \left(\frac{\text{кг}}{\text{А} \cdot \text{с}} \right);$$

$$2. k_{e/x} = \frac{58.5}{2 \cdot 26.8} = 1.09 \left(\frac{\text{кг}}{\text{А} \cdot \text{с}} \right);$$

$$3. k_{e/x} = \frac{58.5}{3 \cdot 26.8} = 0.73 \left(\frac{\text{кг}}{\text{А} \cdot \text{с}} \right);$$

Другий закон Фарадея: якщо на межі поділу фаз провідник першого роду – провідник другого роду протікає одна і тільки одна електрохімічна реакція в якій приймає участь декілька речовин, то маси учасників реакції відносяться одна до одної як їх хімічні еквіваленти:

$$\frac{m_1}{k_{xim}^1} = \frac{m_2}{k_{xim}^2} = \dots = \frac{m_z}{k_{xim}^z} = const \quad (3.6)$$

де:

k_{xim} – хімічний еквівалент.

$$k_{xim} = \frac{M}{z} \quad (3.7)$$

де:

z – заряд іону в сполуці.

Таким чином, другий закон Фарадея встановив залежність кількості прореагованої речовини від природи даної речовини при проходженні певної кількості електрики.

$$k_{e/x} = \frac{k_{xim}}{F}. \quad (3.8)$$

Об'єднавши ці два закони отримаємо **об'єднаний закон Фарадея**: при електрохімічному перетворенні одного моля речовини через систему протікає кількість електрики рівна:

$$q_E = z \cdot F. \quad (3.9)$$

Вихід за струмом

У випадках коли на електродах протікає не одна а декілька електрохімічних реакцій вводять поняття **виходу за струмом**. Якщо на електроді протікає декілька процесів, то частка кількості електрики, що витрачається на той чи інший процес, називається **виходом за струмом ($B_{ст}$)**. **Виходом за струмом** називається частка електрики використаної для отримання цільового продукту і являє собою відношення фактично отриманого продукту при електролізі до кількості яка повинна була б утворитися за законом Фарадея:

$$B_{ст} = \frac{m_{факт}}{m_{теор}} \cdot 100\%, \quad (3.10)$$

або:

$$B_{ст} = \frac{Q_{теор}}{Q_{факт}} \cdot 100\% \quad (3.11)$$

де:

$m_{\text{факт}}$ – фактично отримана (перетворена) маса речовини в процесі електролізу, кг;

$m_{\text{теор}}$ – маса речовини яку необхідно було б отримати (перетворити) в процесі електролізу по закону Фарадея, кг.

$Q_{\text{теор}}$ – кількість електрики, яку необхідно було б затратити в процесі електролізу за законом Фарадея, для отримання 1 моля речовини, А·год;

$Q_{\text{факт}}$ – кількість електрики, яку фактично було затрачено на процес електролізу, для отримання одного моля речовини, А·год.

Основними пристроями, які дозволяють вимірювати затрачену на процес електролізу кількість електрики, **називають кулонометрами**. Вони бувають вагові, титрувальні та об'ємні. Найбільш поширеним по простоті застосування вважають мідний кулонометр у якого вихід за струмом фактично складає 100%. Основною вимогою до кулонометрів вважається оборотність катодного та анодного процесів та 100%-й вихід за струмом.

Література до теми 1.3.

1. Байрачний Б. І. Технічна електрохімія: підручник для вищ. навч. закл. за напр. підготовки: «Технічна електрохімія» Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут».- Харків.: Прапор, 2003.
2. Горбачов А. К. Технічна електрохімія: підручник для вищ. навч. закл. за напр. підготовки: «Технічна електрохімія». Під ред. Б. І. Байрачного. – Харків .: Прапор, 2002.
3. Бודько В.І. Перетворення та акумулювання енергії відновлюваних джерел: Курс лекцій [Електронний ресурс]: Навч. посіб. для студ. спец. 141 «Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка», - Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. – 148с. Доступ : <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/45609>.

Тема 1.4. Основні компоненти електрохімічних систем. Особливості застосування та основні вимоги, що ставляться до електролітів та електродних матеріалів для ХДС. Поняття пасивації електроду та шляхи її подолання.

Лекція 4. Основні компоненти електрохімічних систем. Особливості застосування та основні вимоги, що ставляться до електролітів та електродних матеріалів для ХДС. Поняття пасивації електроду та шляхи її подолання.

До основних компонентів електрохімічних систем відносять: відновники, окисники, електроліти та електроди.

Відновники ХДС. Як нам уже відомо відновники – це речовини, які віддають електрони в електрохімічному процесі і самі при цьому окисляються. На сьогоднішній день кількість відновників, що знайшли застосування в ХДС, не дуже велика. Найпоширенішими вважаються метали: *Zn, Pb, Cd, Fe, Li, Mg, Ca, Na, Al*, а також водень в газоподібному вигляді або у вигляді гідридів. Інші відновники не знайшли застосування або через мале електрохімічної активності, або через велику масу на одиницю кількості електрики, або через нестійкість в розчинах електролітів, або через схильність до пасивації.

В свою чергу кількість окисників запропонованих вченими для застосування в ХДС на сьогоднішній день дуже велика і продовжує збільшуватись. Однак в традиційних ХДС з водними розчинами електролітів застосовується відносно невелика їх кількість. Перш за все це оксиди та гідрооксиди металів: марганцю, свинцю, нікелю, міді, срібла, ртуті, хлориди міді, свинцю, та срібла, а також повітряний кисень. В зв'язку з появою неводних, твердих та розплавлених електролітів діапазон застосовуваних електролітів значно розширився. На даний час знайшли своє застосування оксиди кобальту, ванадію, хрому, сірки, тіонілхлориду та сульфурілхлориду, хлориди нікелю та заліза, сульфід заліза та міді, фторовуглець, бром, йод, та ін.

Електроліти ХДС (провідники другого роду). Розчини та розплави електролітів.

Як нам уже відомо розчини електролітів відносяться до провідників другого роду тобто до провідників р-типу. Вони повинні володіти високою іонною провідністю, фізичною та хімічною стійкістю, малою корозійною та хімічною активністю (а ще краще інертністю) по відношенню до електродів та конструкційних матеріалів.

Питома електрична провідність σ розчинів визначається рухливістю іонів (тобто їх швидкістю при одиничній напруженості електричного поля), їх зарядом z та концентрацією c :

$$\sigma = F \sum z_i \cdot c_i \cdot u_i. \quad (4.1)$$

де:

z_i – зарядність i -го іону;

c_i – концентрація i -го іону в розчині;

u_i – рухливість i -го іону.

Як правило, в процесі переносу заряду в розчині приймають участь різні іони. Доля кількості електрики, яка переноситься іонами одного знаку, називається числом переносу даного іону t і визначається рівнянням:

$$t_i = \frac{|z_i| \cdot c_i \cdot u_i}{\sum |z_i| \cdot c_i \cdot u_i}. \quad (4.2)$$

Питома електрична провідність розчинів та розплавів помітно зростає при підвищенні температури. Температурна залежність провідності має активаційний характер і в загальному випадку описується законом Ареніуса:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right), \quad (4.3)$$

де:

E_A – енергія активації провідності;

σ_0 – константа.

Енергія активації провідності водних розчинів має значення від 8 до 16 кДж/моль.

Розчини – це гомогенні суміші змінного складу. Розчини електролітів мають іонну провідність внаслідок електролітичної дисоціації розчиненої речовини з утворенням іонів. Відносний вміст компонентів розчину називається **концентрацією**. Як правило відносний вміст розчиненої речовини набагато менший відносного вмісту розчинника. Для систем рідина – тверда речовина, або рідина – газ розчинником завжди являється рідкий компонент.

В більшості сучасних ХДС в якості електроліту використовуються водні розчини. Однак останнім часом все більш широкого застосування набувають неводні електроліти, особливо органічні.

Найбільшою електричною провідністю володіють водні розчини кислот та лугів, що обумовлено особливим (естафетним) механізмом міграції іонів водню (H^+) та гідроксилу (OH^-). Через це в основних типах акумуляторів в якості електроліту використовуються розчини сірчаної кислоти (свинцевий акумулятор) та їдкого калію (нікель-кадмієвий, нікель-залізний та нікель-металогідридний акумулятори). Крім сірчаної кислоти та їдкого калію в ХДС застосовуються також фосфорна (H_3PO_4), хлорна ($HClO_4$) та борфтористоводнева (HF) кислоти. Недоліком лужних електролітів є їх взаємодія з діоксидом вуглецю (карбонізація), який являється складовою частиною повітря. У водоактивуючих ХДС електролітом слугує морська вода.

Неводні електроліти призначені для гальванічних елементів з літійовими негативним електродом. Така заміна водних розчинів (в яких літій з великою швидкістю взаємодіє з водою з виділенням водню) на неводні (апротонні) розчини дозволила створити літійові елементи.

В літійових елементах використовуються органічні та неорганічні неводні електроліти. Із неорганічних електролітів найбільшого застосування набули тіонілхлориду ($SOCl_2$). Органічні електроліти – це розчини солей літію в змішаних органічних розчинниках. Найбільш поширеними вважаються розчини перхлорату літію ($LiClO_4$), тетрафторалюмінат літію ($LiAlF_4$), тетрафторборат літію ($LiBF_4$), гексафторфосфат літію ($LiPF_6$), гексафторарсенат літію ($LiAsF_6$).

Електрична провідність неводних електролітів на 1 – 2 порядки нижча, ніж провідність водних розчинів кислот та лугів. Це зумовлено відносно малою розчинністю та малою ступінню дисоціації солей в апротонних розчинниках. В якості розчинників частіше за все застосовують пропіленкарбонат або диметоксіетан.

Електрична провідність іонних розплавів достатньо велика, що пояснюється значно більшою концентрацією іонів в порівнянні з розчинами (відсутність розчинника) та більш високою робочою температурою. Температура плавлення більшості іонних солей дуже висока і складає сотні градусів, тому для зниження робочої температури в якості електролітів використовують суміші солей, які мають більш низьку температуру плавлення.

Енергія активації провідності іонних розплавів невелика і складає 4 – 8 кДж/моль. Наближену залежність провідності розплавів від температури можна описати квадратичним рівнянням:

$$\sigma = a + bT + cT^2, \quad (4.4)$$

де:

a , b , c – коефіцієнти рівняння.

Розчини та розплави електролітів, які знаходяться в порах матриці (електролітоносія), називають матричними електролітами. В якості матриць використовують пористі мембрани на основі азбесту, гідратцелюлози, оксиду магнію, алюмінату літію, титанату калію та ін.

Реальна або ефективна електрична провідність матричного електроліту $\bar{\sigma}$ нижча електричної провідності вільного електроліту σ . Відношення $\varepsilon = \frac{\sigma}{\bar{\sigma}}$ називається коефіцієнтом послаблення провідності, який залежить від пористості та структури пор.

В ХДС знайшли застосування три типи полімерних електролітів: іонообмінні мембрани, тверді суміші полімерів з електролітами, гель-полімерні електроліти.

Іонообмінні мембрани являють собою плівки, які містять іоніти, що мають функціональні (іоногенні) групи. Завдяки дисоціації функціональних груп з

утворенням іонів, які переходять у розчин, іонообмінні мембрани володіють питомою електричною провідністю, близькою до питомої електропровідності неводних розчинів.

Твердополімерні мембрани складаються із полімеру, наприклад поліетиленоксиду, і електроліту, наприклад солі літію. Непогана електропровідність полімерних електролітів досягається у випадку, якщо полімер знаходиться в аморфному стані. Умова аморфності досягається при підвищеній температурі.

Залежність електричної провідності твердополімерного електроліту від температури описується наступним рівнянням:

$$\sigma = A \cdot \exp\left(\frac{-B}{(T - T_0)}\right) \frac{1}{T^{\frac{1}{2}}}, \quad (4.5)$$

Гель-полімерний електроліт складається із полімеру, наприклад поліакрилонітрилу, полівінілхлориду або поліметилметакрилату, солі металу, наприклад $LiClO_4$, та пластифікатору, наприклад пропіленкарбонату. Електропровідність гель-полімерних електролітів при кімнатній температурі досягає 0.1 См/м. Залежність електричної провідності від температури описується рівнянням (4.5) при низькому вмісту пластифікатору, та рівнянню Ареніуса (4.3) при високому вмісту пластифікатору.

Неорганічні тверді електроліти – це такі електроліти в яких іонна електрична провідність твердих тіл обумовлена наявністю іонних дефектів в кристалічній решітці. Зазвичай тверді електроліти володіють уніполярною (аніонною або катіонною) провідністю, хоча у деяких електролітів спостерігається змішана аніонно-катіонна або іонно-електронна провідність. Наявність електронної провідності негативно впливає на характеристики ХДС, вона призводить до саморозряду системи.

Електродні реакції протікають в декілька паралельно-послідовних стадій, включаючи стадії підводу реагентів до поверхні електроду та відводу продуктів реакції, адсорбції та десорбції, власне переносу електронів, тобто розряду та іонізації, різних хімічних перетворень, утворення нової фази, переносу заряду.

Заповільнення будь-якої із цих стадій викликає поляризацію, тобто поляризація це відхилення потенціалу електрода від його рівноважного або стаціонарного значення. Загальна поляризація електроду ΔE складається із окремих складових:

$$\Delta E = \Delta E_D + \Delta E_{EX} + \Delta E_X + \Delta E_K + \Delta E_{OM}. \quad (4.6)$$

де:

ΔE_D – дифузійна (концентраційна) поляризація;

ΔE_{EX} – електрохімічна поляризація;

ΔE_X – хімічна поляризація;

ΔE_K – кристалізаційна поляризація;

ΔE_{OM} – омична поляризація.

Електроди

Як правило в ХДС використовують пористі електроди для прискорення електрохімічних реакцій. Пористі електроди виготовляють із дисперсних матеріалів (порошки, волокна), або шляхом відповідної обробки гладких електродів.

Пористі електроди класифікуються по різним признакам. Найбільш розповсюджена класифікація, що враховує характер процесів, фазовий склад реагентів та продуктів електродної реакції, а також змочування твердої фази.

За характером активних речовин пористі електроди розділяють на дві групи:

а) електроди в яких тверда активна маса витрачається в ході електрохімічного процесу (в основному працюють в нестационарному режимі, їх склад та структура змінюється в ході реакції);

б) електроди в яких тверда активна маса не витрачається в ході електрохімічного процесу (працюють в основному в стаціонарному режимі).

За фазовим станом реагентів та продуктів реакції електроди поділяють на:

- Рідинні;
- Газорідинні (газодифузійні);
- Рідинно-газові (газогенеруючі).

По змочуваності твердої фази розрізняють:

- Ліюфільні (гідрофільні) – добре змочуються рідиною;
- Ліюфобні (гідрофобні) – погано змочуються рідиною.

По способу подачі компонентів до пористого електроду розрізняють:

- З дифузійним підводом із нерухомої рідини;
- З вимушеним (конвективним) підводом компонентів.

Електроди паливних елементів, повітряні електроди метало-повітряних ХДС, водневі, бромисті, хлорні та редокс-електроди зазвичай складаються із струмопровідного каркасу та каталізатору. Гідрофобні електроди містять також гідрофобізовану добавку, частіше за все фторопласт. В якості струмопровідних каркасів, використовують пористі металокерамічні пластини, металічні сітки, металічні листи, фольга, пористі пластини на основі вуглеводневих матеріалів (графіту, активованого вугілля, вуглецевої тканини). Металокерамічні електроди виготовляють методом формування (пресування, прокатки) з наступним спіканням в контрольованій атмосфері. Вихідна суміш для формування електроду містить порошки каталізатору та матеріалу струмопровідного скелету.

Товщина реальних електродів визначається умовами не тільки їх максимальною активністю, але й високою стабільністю, механічною міцністю.

Пасивація

В деяких випадках поляризація електроду зростає настільки, що струм розряду або заряду знижується до дуже малих значень. Якщо за допомогою зовнішніх пристроїв все ж таки підтримувати струм постійним, то потенціал електроду може зменшитись до такого значення, при якому починається інша електродна реакція, наприклад, виділення кисню замість анодного розчинення металу при розряді ХДС. Таке явище називається ***пасивацією*** електрода. Часто пасивація виникає в наслідок дії певних речовин – пасиваторів (часто в ролі пасиваторів виступають окисники). Частіше за все для запобігання пасивації електродів в електроліт вводять депасиватори – речовини, які запобігають виникненню пасивного стану електроду.

Література до теми 1.4.

1. Байрачний Б. І. Технічна електрохімія: підручник для вищ. навч. закл. за напр. підготовки: «Технічна електрохімія» Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут».- Харків.: Прапор, 2003.
2. Кошель М. Д. Теоретичні основи електрохімічної енергетики. – Дніпропетровськ.: УДХТУ, 2002.
3. Будько В.І. Перетворення та акумулювання енергії відновлюваних джерел: Курс лекцій [Електронний ресурс]: Навч. посіб. для студ. спец. 141 «Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка», - Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. – 148с. Доступ : <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/45609>.

Тема 1.5. Класифікація ХДС. Основні електричні характеристики хімічних джерел струму.

Лекція 5. Класифікація гальванічних елементів. Класифікація акумуляторів. Паливні елементи. Електрорушійна сила ХДС. Внутрішній опір, ємність та потужність ХДС. Експлуатаційні характеристики.

Хімічні джерела струму розділяються на первинні, вторинні та паливні елементи.

Первинні хімічні джерела струму призначені для разового використання. Такі ХДС містять певну кількість активних речовин, після їх витрат первинні ХДС втрачають працездатність. Процес генерації енергії в ХДС називається розрядом. ХДС працюють в режимі безперервного або перервного розряду. ХДС що складається із однієї комірки називається гальванічним елементом. Якщо ХДС складається із двох або більше елементів, з'єднаних послідовно або паралельно, то він називається гальванічною батареєю. Основна маса елементів одразу придатна до застосування. Однак існує певна категорія резервних елементів, які зберігаються в неактивованому стані. В таких ХДС електроліт або зберігається в рідкому стані (у вигляді розчину) в окремих ємностях (ампулах) і заливається в елементи безпосередньо перед початком експлуатації, або електроліт є твердим і не проводить струм, а активація елементу полягає в його розігріванні до температури, яка перевищує температуру плавлення електроліту; після розплавлення електроліт набуває високу іонну провідність і може застосовуватись у поставлених цілях. Резервні елементи найбільш придатні до довготривалого зберігання.

Вторинні ХДС або акумулятори призначені для багаторазового використання. Після розряду їх можна зарядити, пропускаючи електричний струм в зворотному напрямку. При розряді акумулятор працює як первинне ХДС, при цьому відбувається перетворення хімічної енергії вихідних активних речовин в електричну. При заряді акумулятор працює як електролізер; при цьому електрична енергія перетворюється в хімічну енергію, відповідно продукти

розряду перетворюються у вихідні активні речовини. Більшість акумуляторів допускають багаторазовий заряд-розряд (від 500 до 2000 циклів).

Паливним елементом називається джерело струму, в якому немає активних речовин; активні речовини (паливо та окисник) зберігаються окремо, поза паливним елементом, та подаються в нього пропорційно струму розряду. Пристрій складений із батареї паливних елементів та обслуговуючих систем (систем подачі палива та окисника, відводу продуктів реакції, підтримки температурного режиму) називається електрохімічним генератором (ЕХГ). В свою чергу електрохімічний генератор може входити в склад електрохімічної енергоустановки (ЕЕУ), яка крім ЕХГ містить також системи зберігання та підготовки палива та окисника, системи перетворення напруги та струму, системи утилізації теплоти. Електрохімічна установка великої потужності являє собою електрохімічну електростанцію (ЕЕС).

Існують також проміжні групи ХДС: комбіновані та відновлювані. В комбінованих ХДС один електрод витрачається так само як і в первинних джерелах струму, а другий електрод не витрачається і він такий же як і в паливних елементах. Термін дії такого ХДС визначається роботою першого електроду. У відновлюваних елементах після витрати одного або обох реагентів їх заміняють на нові.

Основні електричні характеристики хімічних джерел струму.

Напруга розімкнутого ланцюга $U_{p.л.}$ – це реально встановлена напруга між виводами ХДС при розімкнутому зовнішньому колі, В.

$$U_{p.л.} = E_{(+)} - E_{(-)}, \quad (5.1)$$

де:

$E_{(+)}$ та $E_{(-)}$, – потенціали електродів при нульовому струмі. Напруга розімкнутого ланцюга може бути рівна ЕРС, якщо стаціонарні (безструмові) потенціали $E_{(+)}$ і $E_{(-)}$ рівні рівноважним потенціалам відповідних електродів. Однак в більшості випадків через побічні реакції та з інших причин рівновага хоча б на одному із електродів не встановлюється, стаціонарний потенціал не співпадає з його рівноважним потенціалом, тому $U_{p.л.} \neq E_{РС}$.

Струм розряду I_p – струм, обумовлений розрядом ХДС і який проходить через його виходи, А:

$$I_p = \frac{U_p}{R_{з.л.}}, \quad (5.2)$$

де:

$R_{з.л.}$ – опір зовнішнього ланцюга, Ом.

Струм короткого замикання ХДС I_k – максимальний струм ХДС при короткому замиканні зовнішнього ланцюга, А.

Густина струму розряду J_p – відношення струму розряду до площі видимої (геометричної) поверхні електродів, А/м², або А/дм², або А/см²:

$$J_p = \frac{I_p}{S_\Gamma}, \quad (5.3)$$

де:

S_Γ – видима (геометрична) поверхня електродів.

Потужність ХДС P – це добуток струму на напругу при розряді, Вт:

$$P = U_p \cdot I_p \quad (5.4)$$

Ємність ХДС C_p – це відношення потужності ХДС до площі видимої поверхні електродів, А·год:

$$C_p = \int I_p \cdot d\tau_p, \quad (5.5)$$

де:

τ_p – час розряду ХДС, годин.

Вольт-амперна характеристика (ВАХ) – графічне відображення залежності розрядної (або зарядної) напруги U ХДС від струму I (зовнішня характеристика)(рис.1.3).

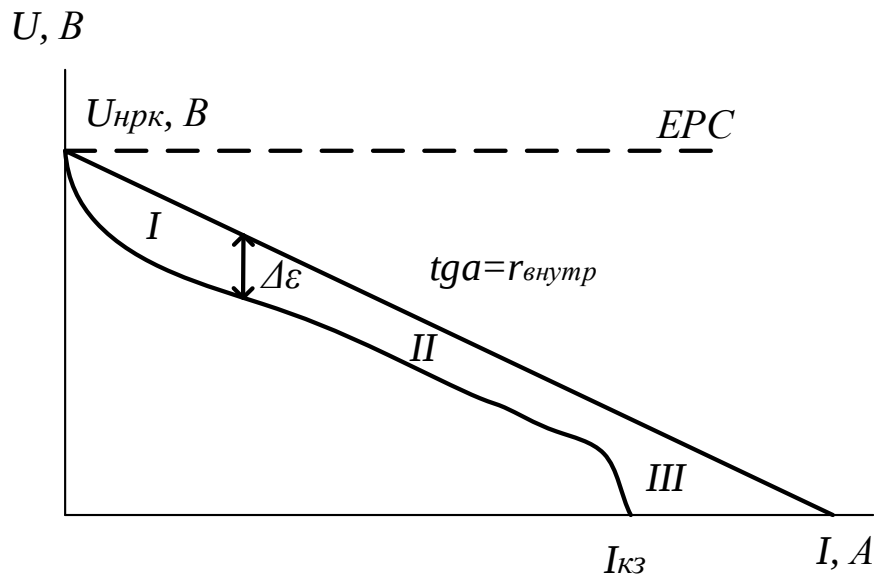


Рис. 1.3 – Типова вольт-амперна характеристика хімічного джерела струму (ХДС)

Графічне зображення залежності напруги ХДС від сили струму називається **вольтамперною кривою** або **вольтамперною характеристикою (ВАХ)**. Крива зазвичай має три ділянки: *I* та *III* - ділянки різкої зміни напруги, *II* – ділянка приблизно лінійної зміни напруги, як показано на рисунку 1.3. Аналітичні формули, які описують ВАХ, вкрай складні.

В процесі роботи ХДС, тобто в процесі його розряду збільшується поляризація елемента і зменшується ЕРС (не завжди) через зменшення концентрації вихідних речовин і збільшення концентрації продуктів реакції (за рівнянням Нернста). Зазвичай також збільшується і внутрішній опір. Через ці причини спостерігається неухильне падіння ХДС у часі у міру розряду. Це найбільш типова поведінка, хоча бувають і виключення: початковий етап розряду може супроводжуватися зростанням напруги ХДС в основному через перерозподіл складових поляризації і/або нагріву. Крива зміни напруги у часі називається **розрядною кривою (розрядною характеристикою)**.

Надійність – це здатність ХДС зберігати обмовлені в технічній документації параметри при зберіганні та експлуатації ХДС протягом заданого часу та в заданих умовах.

В стандартних та технічних умовах до надійності відносять вимоги по безвідмовності, довговічності та збереженості ХДС. Раптові відмови викликаються технічними дефектами, які не спостерігались на стадії виробництва. Параметричні відмови обумовлені виходом одного або декількох параметрів ХДС за допустимі межі при зберіганні загальної працездатності.

Збереження ХДС – це максимально допустимий термін зберігання ХДС в заданих умовах з моменту виготовлення до початку експлуатації, за який воно зберігає свої параметри в заданих межах.

Саморозряд ХДС – це втрата його ємності при розімкнутому зовнішньому ланцюгу. Саморозряд викликається в основному взаємодією активних речовин з компонентами електроліту або з речовинами навколишнього середовища. Саморозряд ΔC_p це втрати ємності за певний проміжок часу (добу, місяць, рік):

$$\Delta C_p = ((C_{p1} - C_{p2}) / C_{p1} \cdot \tau) \cdot 100\%, \quad (5.6)$$

де:

C_{p1} та C_{p2} – ємність ХДС до та після зберігання протягом часу τ .

Довговічність ХДС характеризується такими параметрами, як *термін дії, ресурс та напрацювання*.

Термін дії – це максимально допустимий максимальний час зберігання та роботи для первинних ХДС та часу експлуатації після заливання електроліту в акумулятори.

Ресурсом називається гарантована виробником кількість зарядно-розрядних циклів, протягом яких акумулятор зберігає свої параметри, встановлені стандартом або технічними умовами.

Напрацювання – це фактична кількість циклів, які акумулятор відпрацював при випробуваннях або експлуатації. Інколи напрацювання виражають в кілометрах пробігу автомобіля, годинах роботи двигуна, політних годинах літального апарату.

Література до теми 1.5.

1. Байрачний Б. І. Технічна електрохімія: підручник для вищ. навч. закл. за напр. підготовки: «Технічна електрохімія» Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут».- Харків.: Прапор, 2003.
2. Кошель М. Д. Теоретичні основи електрохімічної енергетики. – Дніпропетровськ.: УДХТУ, 2002.
3. Кузьмінський Є. Нетрадиційні електрохімічні системи перетворення енергії / Є. Кузьмінський, Г. Колбасов, Я. Тевтуль, Н. Голуб. – К.: Академперіодика, 2002. – 181с.
4. Будько В.І. Перетворення та акумулювання енергії відновлюваних джерел: Курс лекцій [Електронний ресурс]: Навч. посіб. для студ. спец. 141 «Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка», - Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. – 148с.
Доступ : <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/45609>.

Тема 1.6. Вимоги що ставляться до ХДС. Випробування хімічних джерел струму. Стандартизація ХДС.

Лекція 6. Загальні відомості. Випробування на величину ємності. Визначення ємності при низьких температурах. Визначення залишкової ємності та саморозряд. Визначення напрацювання, терміну дії та зберігання. Визначення коефіцієнту віддачі.

Вимоги що ставляться до ХДС

Хімічні джерела струму повинні відповідати як загальним вимогам, що ставляться до промислових джерел електричної енергії, так специфічним вимогам, обумовленими їх використанням в тих чи інших пристроях.

До загальних вимог відносяться: висока надійність, відсутність шкідливої дії на апаратуру, що споживає струм, по можливості малі габаритні розміри та вага, безпечність для обслуговуючого персоналу, довготривалі терміни служби та збереження в залитому стані, забезпеченість виробництва вітчизняною сировиною, відносно мала вартість та по можливості мінімальний саморозряд.

Основними специфічними вимогами, яким в ряді випадків повинні відповідати ХДС є: високі значення питомих характеристик, механічна міцність, широкий інтервал робочих температур, похилість розрядних характеристик, малий внутрішній опір, можливість працювати при будь-якому просторовому орієнтуванні, зручність експлуатації.

Випробування хімічних джерел струму

В реальних умовах експлуатації ХДС досить часто виникає необхідність використання джерел живлення в режимах відмінних від стаціонарних (постійний струм розряду при стандартних умовах (25 °С, 760 мм.рт.ст.). З метою попередження можливості експлуатації ХДС в різних кліматичних та механічних умовах при різних режимах розряду, а також для систематичного контролю якості ХДС, останні повинні піддаватись випробуванням.

В лабораторних умовах випробування ХДС в основному проводять з використанням амперметра, вольтметра та магазину опорів або реостату, за допомогою якого задають зовнішнє навантаження на ХДС.

Заводи, які виготовляють ХДС, шляхом безпосередніх випробувань встановлюють число ампер-годин, які при певних умовах розряду можуть дати той чи інший тип ХДС, тобто ж визначають ємність. Споживач зацікавлений в ємності, оскільки йому важливо знати чи забезпечить дане ХДС достатню кількість енергії для виконання необхідної роботи.

Виробник характеризує ХДС *номінальною ємністю* $C_{ном}$, тобто кількістю електрики, яку повинен віддавати свіжо-виготовлене ХДС в номінальних умовах розряду. Номінальна ємність акумулятора визначається при умові, що він повністю заряджений.

Ємність C ХДС залежить від його конструкції, кількості та складу закладених активних мас та використаного електроліту, розрядного струму I_p та температури T_p . Як нам відомо ємність ХДС, при постійному струмі розряду $I_p = \text{const}$, виражається формулою:

$$C = I_p \cdot \tau_p \quad (6.1)$$

де: τ_p - час розряду ХДС, год.

Залежність ємності ХДС від температури має складний характер. Наприклад у нікель-кадмієвих акумуляторів вона змінюється наступним чином (рис. 6.1).

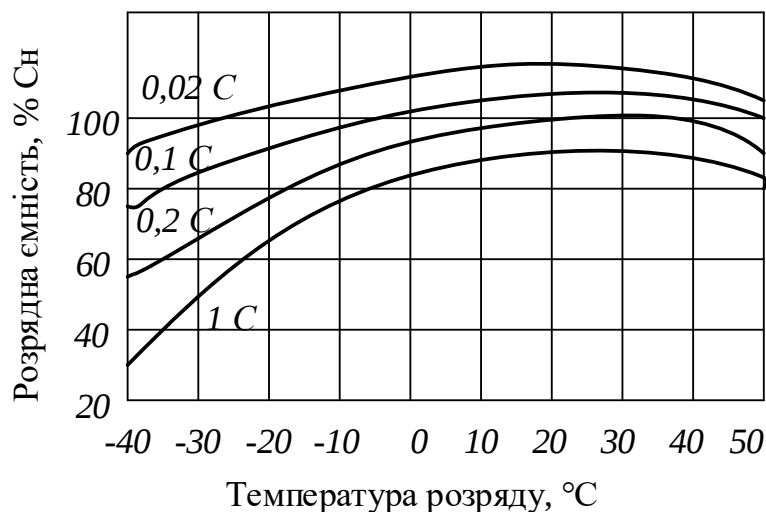


Рис. 6.1 – Розрядна характеристика нікель-кадмієвого акумулятора при струмовому навантаженні: 1- $0,02C_n$; 2 – $0,1C_n$; 3 – $0,2C_n$; 4 – $1C_n$.

Із зменшенням температури розряду ємність ХДС зазвичай знижується. Однак для багатьох ХДС при підвищенні температури також спостерігається зниження ємності, що може пояснюватись прискоренням побічних реакцій саморозряду.

В процесі розряду змінюється склад активних речовин та електроліту, тому змінюється і напруга ХДС. Графічне відображення зміни розрядної напруги в часі при постійному струмі отримало назву розрядної кривої $U_p = f(\tau_p)$. Працездатність ХДС при різних режимах розряду характеризується за допомогою розрядних кривих. Приклади розрядних кривих.

Досить часто розрядною кривою називають залежність напруги від кількості електрики що пройшла через систему $U_p = f(q_E)$. Якщо розряд проводиться при постійному струмі, то при відповідному виборі масштабу вісі абсцис криві $U_p = f(\tau_p)$ та $U_p = f(q_E)$ співпадають.

Для характеристики режиму розряду часто користуються поняттям нормованого розрядного струму j_p , рівного відношенню струму розряду I_p до номінальної ємності C_n , або частки ємності, отриманої протягом певного часу розряду. Наприклад, струм $0,1C_{10}$ числено рівний десятій частці ємності, отриманій при розряді ХДС протягом 10 годин.

Частіше за все визначення ємності ХДС проводять методами:

Експериментально – графічним (визначення ємності проводять за результатами розрядних кривих);

Експериментально – розрахунковим (визначення ємності проводять виходячи із кількості активних речовин, початково закладених в ХДС при його виготовленні).

Стандартизація ХДС

Міжнародна електротехнічна комісія (МЕК) (International Electrotechnical Commission - IEC) створена для стандартизації в області електротехніки та електроніки. В область діяльності МЕК входить і стандартизація ХДС.

Таблиця 1.5. Позначення форми первинних ХДС по МЕК.

Буква	Форма
R	Кругла форма
F	Плоска форма
S	Призматична форма

Таблиця 1.6. Позначення електрохімічних систем первинних ХДС

Буква	Номинальна напруга, В	Система
–	1.5	$MnO_2 NH_4Cl, ZnCl_2 Zn$
A	$\frac{1}{4}$	$O_2 NH_4Cl, ZnCl_2 Zn$
B	3	$(CF)_n$ органічний електроліт Li
C	3	MnO_2 органічний електроліт Li
L	1.5	$MnO_2 KOH Zn$
M	1.35	$HgO KOH Zn$
N	1.4	$HgO, MnO_2 KOH Zn$
P	1.4	$O_2 KOH Zn$
G	1.5	CuO органічний електроліт Li
S	1.55	$Ag_2O KOH Zn$
U	3	Оксид хрому органічний електроліт Li
T	1.55	$Ag_2O, AgO KOH Zn$
E	3.6	$SOCl_2$ неорганічний електроліт Li

Стандартні позначення первинних ХДС включають число послідовно з'єднаних елементів (цифрою або двома цифрами) електрохімічну систему (буквою або двома буквами), та типорозмір, а інколи і додаткову інформацію, н-д число паралельно включених елементів в батареї. Наприклад LR20 означає циліндричний елемент марганцево-цинкової системи з лужним електролітом типорозміру R20.

В позначеннях акумуляторів за рекомендаціями МЕК першою буквою записується електрохімічна система (н-д К – для нікель-кадмієвих, Н – для нікель-металогідридних, SR – для срібно-цинкових акумуляторів), наступною буквою – форма, потім цифра – діаметр та висота акумулятора, знову буквою – режим розряду (L, M та Н – відповідно тривалий, середній та короткий розряди).

Література до теми 1.6.

1. Байрачний Б. І. Технічна електрохімія: підручник для вищ. навч. закл. за напр. підготовки: «Технічна електрохімія» Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут».- Харків.: Прапор, 2003.
2. Кошель М. Д. Теоретичні основи електрохімічної енергетики. – Дніпропетровськ.: УДХТУ, 2002.
3. Будько В.І. Перетворення та акумулювання енергії відновлюваних джерел: Курс лекцій [Електронний ресурс]: Навч. посіб. для студ. спец. 141 «Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка», - Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. – 148с. Доступ : <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/45609>.

РОЗДІЛ 2. ПЕРВИННІ ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ

Тема 2.1. Первинні хімічні джерела струму. Загальна характеристика, класифікація та розвиток їх виробництва. Мангано-цинкові елементи (МЦ система). Будова та конструктивні особливості гальванічних елементів МЦ системи. Електричні характеристики елементів МЦ системи.

Лекція 7. Загальні відомості. Розвиток виробництва гальванічних елементів першого роду. Загальна характеристика та їх класифікація. Вимоги до конструкції типових апаратів. Загальна характеристика. Теорія елементів МЦ системи. Негативний електрод сольових елементів. Негативний електрод лужних систем. Позитивний електрод. Будова та конструктивні особливості гальванічних елементів МЦ системи. Електричні характеристики елементів МЦ системи.

Історія розвитку

Як нам відомо в 1799 році італійський учений А. Вольта повідомив увесь світ про створення батареї первинних елементів, що отримала назву «стовп Вольта», що надало великого поштовху розвитку електротехніки. Початок промислового виробництва первинних ХДС було започатковано в 1865 році французом Ж. Л. Лекланше, який запропонував марганцево-цинковий елемент з сольовим електролітом (МЦС). В 1880 р. Ф. Лаландом був створений марганцево-цинковий елемент з загущеним електролітом. В подальшому цей елемент був значно вдосконалений. Суттєве покращення характеристик було отримано при використанні електролітичного діоксиду марганцю (ЕДМ) на катоді та хлориду цинку в електроліті. До 1940 р. МЦС був практично єдиним використовуваним первинним ХДС, що пояснювалось відносно невисокою його вартістю. Починаючи з 1985 р. світове виробництво МЦС знаходиться в межах 18 млрд. і на сьогоднішній день.

В 50-х роках ХХ століття на світових ринках з'явилися марганцево-цинкові ХДС із лужним електролітом (МЦЛ), що мають значно кращі характеристики.

На початок ХХІ століття в світі випускалось 28 млрд. МЦЛ, а сумарний випуск МЦ ХДС – 46 млрд. штук, що складає 90% від загальної кількості ХДС, що випускається в світі.

В 40-х роках ХХ століття розпочалось виробництво срібно-цинкових, в 50-х – ртутно-цинкових, а в 60-х – повітряно-цинкових ХДС. В кінці 60-х на початку 70-х років було організоване виробництво первинних літієвих ХДС, питома енергія яких значно вища питомої енергії інших ХДС, за винятком повітряно-цинкових елементів. Об'єм виробництва та частка літієвих ХДС в загальному виробництві первинних ХДС на сьогоднішній день стрімко зростає.

Класифікація первинних ХДС

Первинні ХДС виготовляють або готовими до експлуатації, або такими що потребують активації перед використанням (резервні ХДС). В зв'язку з особливими умовами експлуатації резервні ХДС розглядають окремо. По типу електроліту первинні ХДС розділяють на ХДС з водними та неводними розчинами, з розплавами або твердими електролітами. По об'єму виробництва Первинні ХДС можна віднести до таких що випускаються в широких масштабах та невеликими серіями.

Марганцево-цинкові ХДС з сольовим електролітом

Анодом слугує цинк що являється корпусом ХДС, активною речовиною катоду – електролітичний диоксиду марганцю (ЕДМ) або хімічний диоксиду марганцю (ХДМ), електролітом – хлорид амонію або хлорид цинку. Для зменшення швидкості корозії в цинк та в електроліт додають інгібітори корозії. До переваг МЦС відносяться невисока собівартість та велика кількість типорозмірів. До недоліків відносяться постійно падаюча розрядна крива, відносно невисока питома енергія, суттєве погіршення характеристик при підвищених навантаженнях та понижених температурах. Застосовуються в ліхтарях, портативних приладах, іграшках, інструментах та ін. пристроях.

МЦЛ

Анодом слугує порошкоподібний цинк, катодом – диоксиду марганцю. Електролітом являється желеподібний розчин КОН або КОН в матриці. Для зменшення швидкості корозії в цинк та в електроліт додають інгібітори корозії. В порівнянні з МЦС ХДС МЦЛ мають більш високу ємність та питому енергію, особливо при підвищених навантаженнях та низькій температурі, але вони дорожчі. Застосовуються в магнітофонах, калькуляторах, радіоприймачах та ін. пристроях.

Ртутно-цинкові ХДС

Анодом являється порошкоподібний цинк, катодом – оксид ртуті, електролітом – розчин КОН. Характеризується горизонтальною розрядною кривою, високою питомою енергією, низьким саморозрядом. До недоліків відносять погані характеристики при низьких температурах, висока вартість і найголовніше висока токсичність. Застосовуються в медичних пристроях, фотоапаратах, точних приборах та ін. пристроях.

Ртутно-кадмієві ХДС

Анодом слугує порошкоподібний кадмій, катодом – оксид ртуті, електролітом – розчин КОН. Робочі температури навколишнього середовища від -55 до 80 °С. Характеризується горизонтальною розрядною кривою, дуже низький саморозряд, що забезпечує збереження заряду до 10 років. До недоліків відносять токсичність та високу вартість компонентів. Застосовуються в пристроях контролю буріння нафтових та газових родовищ, сигнальних пристроях тривоги, в рятувальному устаткуванні.

Срібно-цинкові первинні ХДС

В якості аноду використовують порошкоподібний цинк, катоду – оксид срібла, електроліту – розчин КОН або NaOH. Мають гладку розрядну криву, високу питому енергію, низький саморозряд, можуть працювати при високих струмах, але вони дорогі. Застосовуються в годинниках, фотоапаратах, слухових апаратах, та ін. пристроях.

Мідно-цинкові ХДС

Виробництво цих ХДС розпочалось ще в 1889 р. На сьогоднішній день вони виготовляються в невеликих масштабах. Гладенькі цинкові пластини та пластини із суміші оксиду міді, міді і зв'язуючого компоненту поміщають в скляний або металічний стакан з 20% розчином NaOH. До переваг відноситься стабільність розрядної напруги, дуже малий саморозряд, безвідмовність в роботі та невисока вартість. Застосовуються в системах сигналізації та зв'язку на залізничних дорогах.

Повітряно-цинкові первинні ХДС

Активною речовиною катода слугує повітряний кисень, тому катод не витрачається та містить каталізатор відновлення кисню (активоване вугілля або діоксиду марганцю). В якості електроліту використовують розчин КОН. Переваги – висока питома енергія, відносно невисока вартість. Недоліки – вплив навколишнього середовища (вологість повітря та діоксиду вуглецю) на характеристики ХДС. Застосовуються для живлення засобів зв'язку, в слухових апаратах, медичних та ін. пристроях.

Літійові первинні ХДС з твердими катодами та апротонним електролітом

В даних системах в якості відновника застосовують літій, а в якості окисників – оксиди, сульфід металів та фторовуглець. В якості електролітів застосовують розчини солей літію ($LiClO_2$, $LiBF_4$ або $LiBr$) в апротонних розчинниках: пропіленкарбонаті (ПК), диоксолані (ДОЛ), або в тетрагідрофурані (ТГФ). Такі ХДС мають більш високу ємність та питому енергію, більш широкий діапазон робочих температур, кращу працездатність при низьких температурах та меншу швидкість саморозряду в порівнянні з МЦС(Л). Застосовуються в медичній та військовій техніці.

Літійові ХДС з рідким або розчиненим окисником

В таких ХДС застосовується діоксиду сірки (SO_2), який розчиняють в органічному розчиннику, рідкі тілонілхлорид ($SOCl_2$) та сульфурілхлорид (SO_2Cl_2). Катоди в цих елементах нерозчинні та виготовляються із вуглецевих матеріалів, нанесених на алюмінієву (для SO_2), нікелеву основу або нержавіючу

сталь. В якості електроліту застосовують в системі літій – диоксиду сірки використовують $LiBr$, розчинений в ацетонітрилі. Дані ХДС мають дуже високу питому енергію, високі швидкості розряду та питому потужність, горизонтальну розрядну криву, здатність працювати при низьких температурах (до $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$), тривалий ресурс. До недоліків можна віднести високу вартість, роботу під тиском, потенційну вибухонебезпечність, наявність токсичних компонентів. Застосовують в системах де необхідні висока питома енергія та потужність, тривале зберігання, здатність працювати при низьких температурах (в космічній та військовій техніці, системах збереження пам'яті та ін.).

Йодово-літєві ХДС з твердим електролітом

Окисником слугує йод, розчинений в твердому полівінілпіридині (ПВП), електроліт – тверда сіль LiI , товщина якого безперервно зростає в результаті струмоутворюючої реакції. Такі ХДС можуть зберігатись тривалий час, мають високу питому енергію, широкий інтервал робочих температур, невисокі швидкості розряду та питому потужність. Використовують в основному в кардіостимуляторах та виготовляються в цих цілях в спеціальній (D-подібній) формі.

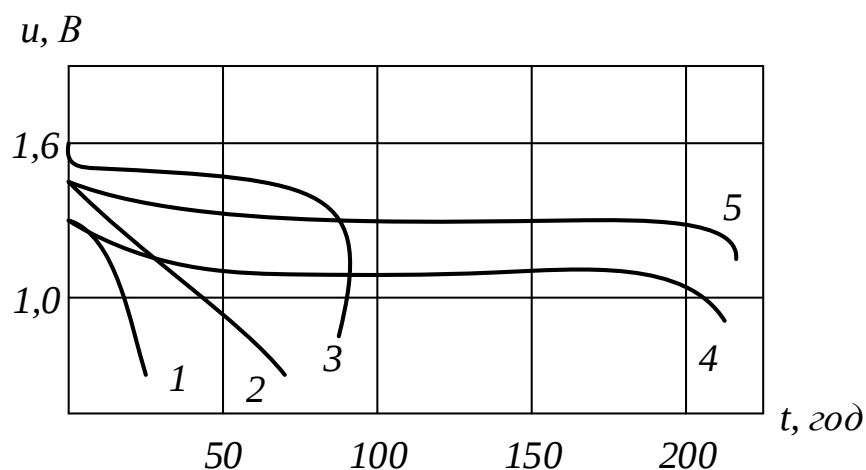


Рис. 2.1 – Типові розрядні характеристики хімічних джерел струму однакової маси: 1 – марганцево-цинкового з сольовим електролітом; 2 – марганцево-цинкового з лужним електролітом ; 3 – срібно-цинкового з лужним електролітом; 4 – повітряно-цинкового; 5 – сульфідзалізно-літєвого з неводним електролітом.

Тема 2.1. Первинні хімічні джерела струму. Загальна характеристика, класифікація та розвиток їх виробництва. Мангано-цинкові елементи (МЦ система). Будова та конструктивні особливості гальванічних елементів МЦ системи. Електричні характеристики елементів МЦ системи.

Лекція 8. Загальна характеристика срібно-цинкових (СЦ) та ртутно-цинкових (РЦ) елементів. Катодні та анодні процеси срібно-цинкового елементу. Будова СЦ елементів. Теорія та електричні характеристики РЦ елементів. Будова РЦ елементів.

Джерела струму системи МЦС

До останнього часу елементи цієї електрохімічної системи були найбільш розповсюдженими, однак останнім часом (протягом останніх 5 років) значна кількість виробників скорочують їх виробництво або повністю відмовляються від них, що пояснюється підвищенням вимог виробників сучасного електронного устаткування до електричних параметрів джерел струму.

Найсуттєвішими недоліками таких систем вважається різкий спад напруги в процесі розряду, різке погіршення параметрів при понижених температурах, малий термін зберігання, значне зниження ємності при зміні режимів розряду.

Електрохімічна система та струмоутворюючі реакції

Елемент на основі системи диоксиду марганцю – цинк з сольовим електролітом описується наступною схемою:



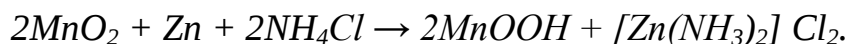
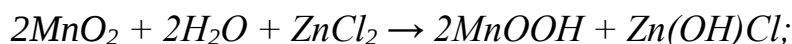
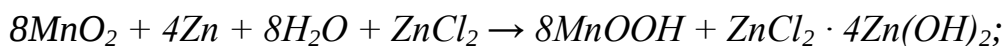
Напруга розімкнутого ланцюга (НРЛ) системи знаходиться в межах 1,5 – 1,85 В. Такі елементи випускаються у вигляді двох основних модифікацій:

- Традиційні елементи Лекланше з електролітом (електроліт – водний розчин хлориду амонію розміщений безпосередньо в катодній масі та в пористій діафрагмі - сепараторі);
- Елементи з хлоридно цинковим електролітом, загущеним крохмалем або синтетичними полімерами.

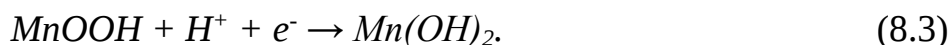
Електровідновлення диоксиду марганцю що протікає на катоді має досить складний механізм, але основну реакцію можна представити у вигляді рівняння:



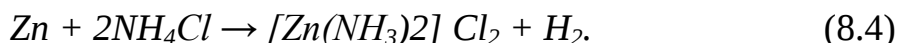
В свою чергу анодний процес електроокислення цинку описується не одним, а трьома рівняннями:



Крім основних реакцій в системі має місце протікання так званих побічних процесів. Зокрема на катоді манганіт MnOOH може приймати ще один електрон:



На аноді цинк може кородувати з виділенням водню:



Для зниження швидкості корозії в склад електроліту вводили ртуть, яка утворювала амальгаму цинку та підвищували перенапругу виділення водню. На сьогоднішній день практично всі країни світу відмовились від використання ртуті в якості інгібітору корозії в зв'язку з її токсичністю. В сучасних МЦС корозію намагаються подолати шляхом використання більш чистих електрохімічних компонентів, а також застосуванням нетоксичних органічних інгібіторів корозії в електроліті, та додаванням свинцю або інших металів в цинковий анод. Це дало можливість випускати так звані «зелені» МЦ елементи.

В якості катоду використовують активну масу яка складається із суміші диоксиду марганцю з лускоподібним графітом або ацетиленовою сажею та електроліту. Графіт та сажа (масова частка яких складає від 8 до 20% в залежності від призначення ХДС) покращують електричну провідність активної суміші. Для підвищення ступеня використання окисника активну масу просочують електролітом.

Анод виготовляють із корозійно стійкого цинку високого ступеня чистоти (марки Ц0, Ц1, масова частка цинку 99,94% та більше). Цинк містить невелику

кількість свинцю, галію та кадмію (десяті або соті долі проценту), які застосовуються в якості інгібіторів корозії.

Електролітом даної системи раніше застосовували розчин хлориду амонію, але враховуючи ряд його недоліків (утворення малорозчинних комплексних сполук та підвищення внутрішнього опору з однієї сторони, та надлишкове виведення електроліту із зони реакції з іншої) його замінили на розчин хлориду цинку (інколи з додаванням хлориду кальцію для розширення робочих температур). Такі МЦ елементи можуть розряджатись тривалий час з відносно високими струмами, мають більш пологі розрядну криву.

Конструкції ХДС

Корпус 1 циліндричного елемента (рис. 2.2) виготовляється із цинку і являється негативним електродом (анодом). В центрі елемента розміщений позитивний електрод (катод), що являє собою брикет із спресованих активної маси 2 та вугільного стержня – струмовідвода 3. Агломерат відділений від дна стакану ізолюючою прокладкою 6 або картонною шайбою 5. Між агломератом та корпусом знаходиться електроліт 4 (товщиною 0,15-1 мм). На агломераті знаходиться роздільна прокладка та газова камера 7, в яку поступають гази що виділяються при розряді та саморозряді.

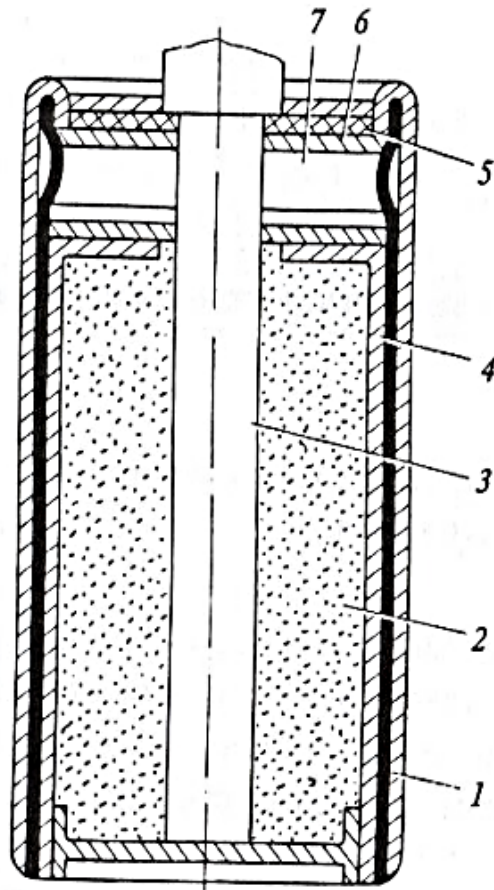


Рис. 2.2 – Схема конструкції циліндричного елемента: 1 – корпус, 2 – катод; 3 – струмовідвід катоду; 4 – електроліт; 5 – картонна шайба; 6 – ізолююча прокладка; 7 – газова камера.

Галетний МЦС (рис.2.3) складається із негативного електрода – цинкової пластини 1, позитивного електрода – агломерату 2 із активної маси, обгорнутої тонким папером 4, сепаратора 3, просоченого електролітом. На зовнішню сторону цинкової пластини наноситься непроникний для електроліту струмопровідний шар 5, що складається із полімерного зв'язуючого з графітом. Всі шари прижимаються один до одного термоусаджуючим полімерним кільцем 6, що забезпечує герметичність елемента.

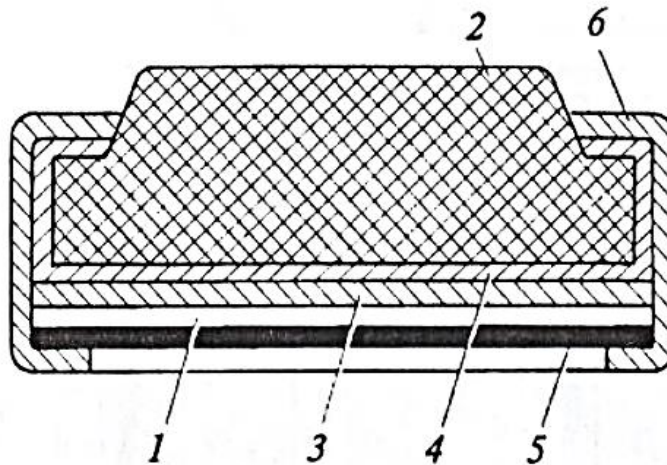


Рис. 2.3 – Галетний марганцево-цинковий елемент з сольовим електролітом: 1 – цинковий анод; 2 – активна маса катоду; 3 – сепаратор просочений електролітом; 4 – папір; 5 – струмопровідний шар.

На початку 70-х років XX століття в США та Японії були розроблені тонкі пластинчаті плоскі елементи (товщиною не більше 1,5 мм), які можуть прогинатись. Елемент складається із фольги аноду, поліетиленового сепаратора, просоченого електролітом, тонкого катода та колектора струму. З цих елементів збирається батарея.

Параметри ХДС

Напруга розімкнутого кола $U_{p.k.}$ - 1,55 – 1,85 В;

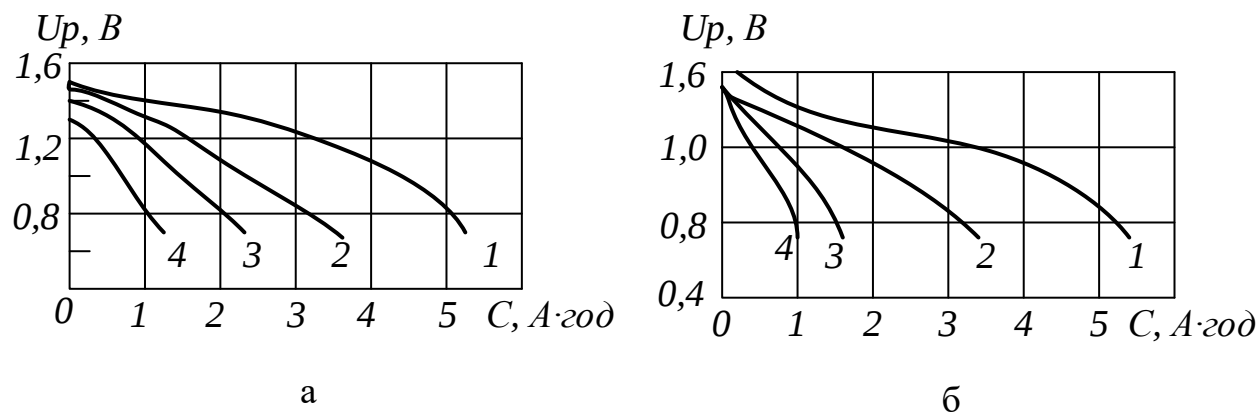
Ємність C - 0,01 – 600 А·год;

Питома енергія $W_{пит.}$:

- при безперервному розряді малими струмами 50 – 60 Вт·год/кг;

- при безперервному розряді великими нормованими струмами 10 Вт·год/кг.

Збереження – зниження ємності до кінця гарантійного терміну може досягати 30 – 40%.



розрядні криві елемента типорозміру 373 (D) при температурі 20°C. Режим розряду: 4 год. на добу, струми розряду, mA: 1 – 60; 2 – 100; 3 – 200; 4 – 300

розрядні криві елемента типорозміру 373 (D) при струмі 10 mA і температурах: 1 – 20°C; 2 – 0°C; 3 – -20°C; 4 – -40°C

Рис. 2.4 - Типові розрядні характеристики МЦС: а – при різних струмових навантаженнях; б – при різних робочих температурах

Джерела струму системи МЦЛ

Первинні МЦ-елементи з лужним електролітом почали виробляти в 50-х роках минулого століття, а з 60-х років розпочалось їх комерційне виробництво. С того часу вони поступово витісняють сольові елементи. Для прикладу в США на 2001 р. їх виробництво становить 90%, в Японії – 70%, країнах ЄС – 30%, Китаї – 15%. Це пояснюється рядом переваг над МЦС, а зокрема, більш високою питомою енергією, здатністю розряджатись більш високими струмами, мають менший внутрішній опір, більш полого розрядна крива, більш широкий робочий інтервал температур, краща збереженість, менша ймовірність протікання електроліту.

Електрохімічна система та стумоутворюючі реакції

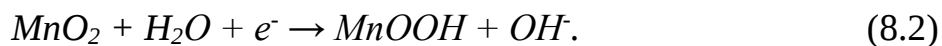
Елемент на основі системи діоксиду марганцю – цинк з лужним електролітом описується наступною схемою:



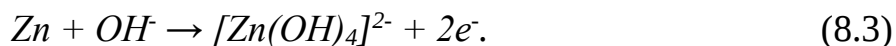
Напруга розімкнутого ланцюга (НРЛ) системи знаходиться в межах 1,5 – 1,55 В. Окисником в даному випадку є діоксиду марганцю (ЕДМ або ХДМ), а відновником – цинк у вигляді пресованого порошку, що дозволяє значно розвинути поверхню і тим самим знизити вірогідність пасивації поверхні цинку

при великих струмах розряду. Заповільнення швидкості корозії проводять такими ж шляхами як і у випадку МЦС.

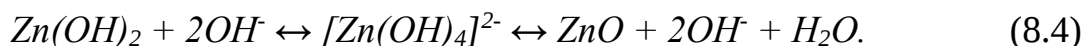
На катоді відбувається відновлення диоксиду марганцю за участю протонів води:



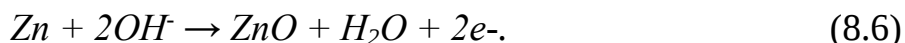
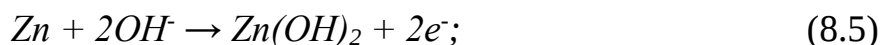
Анодна реакція протікає у відповідності з рівнянням:



При насиченні розчину цинкатами протікають побічні процеси:



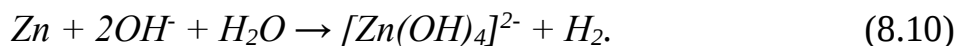
Тому анодні реакції в насиченому цинкатами розчині протікають за рівняннями:



Сумарні струмоутворюючі реакції можуть бути представлено рівняннями:



Як видно із реакцій спочатку витрачається луг, потім розряд відбувається без використання лугу. При виготовленні елементів в електроліт додавають цинкат калію, тому перша реакція не являється основною. Цинкат калію гальмує корозію цинку:



Активним матеріалом аноду є порошкоподібний цинк високого ступеня чистоти. Окрім цього в порошок додають свинець в кількості 500 ppm (1 ppm – це одна частинка *Pb* на мільйон частинок *Zn*), для зменшення швидкості корозії. Активна маса аноду містить цинк (об'ємна частка 18 – 33%), загущувач, розчин електроліту, оксид цинку та інгібітор корозії.

Активна маса катоду містить окрім MnO_2 (79-85% по масі) графіт або ацетиленову сажу (7-10%), розчин KOH 35-52%-й (7-10%) та зв'язуючий компонент (0-1%).

В якості електроліту застосовують концентровані розчини KOH (інколи $NaOH$) з добавками ZnO , а інколи і $LiOH$. Електроліт загущений природними або синтетичними полімерними сполуками, що містять OH — групи.

Конструкції ХДС

Габарити циліндричних МЦЛ елементів (рис. 2.5) співпадають з габаритними розмірами МЦС. Але їх конструкція дещо відрізняється. В лужних елементах цинк знаходиться у вигляді порошку, тому в якості корпусу використовують сталевий нікельований корпус, що служить струмовідводом позитивного електроду. Відсутність небезпеки випадання осаду $[Zn(NH_3)_2]Cl_2$ в лужному електроліті дозволяє розмістити в елементі більше активної маси катоду. У внутрішню порожнину утворену активною масою позитивного електроду вставляють сепаратор, просочений електролітом. По осі елементу розміщений латунний струмовідвід негативного електроду.

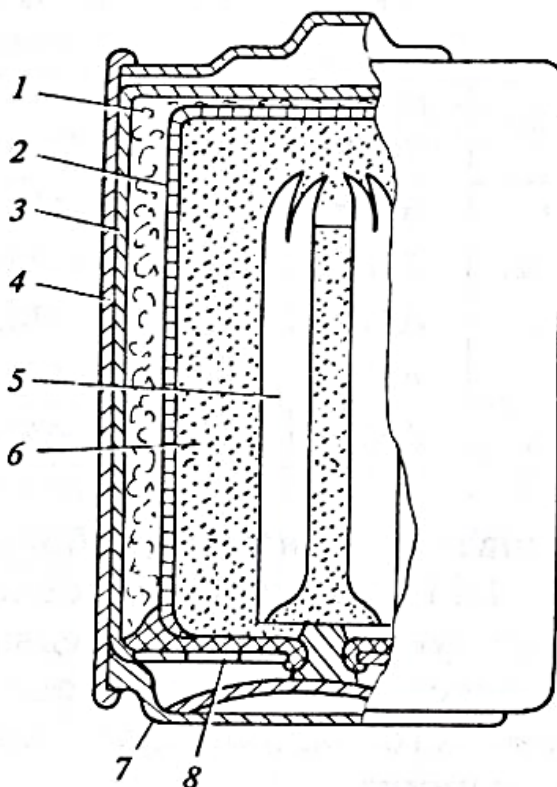


Рис. 2.5 – Циліндричний МЦЛ елемент: 1 – катод; 2 – сепаратор з електролітом, 3 – корпус; 4 – футляр; 5 – струмовідвід; 6 – анод; 7 – днище; 8 – прокладка

Склад дискових МЦЛ елементів аналогічний складу циліндричних ХДС. Елемент складається із дискових аноду, катоду, сепаратору з електролітом та

паперової прокладки між ними. Фіксація компонентів проводиться за допомогою спеціального полівінілхлоридного кільця, а герметизація – пластмасовою шайбою, в паз якої входить струмовідвід аноду. Струмовідводом катода служить корпус елемента.

Параметри ХДС

Напруга розімкнутого кола $U_{p.k.}$ - 1,55 – 1,55 В;

Питома ємність МЦЛ при розряді малими струмами приблизно в 1,5 рази вища ніж в МЦС.

Питома енергія елементів може досягати 120 Вт·год/кг.

Нормований внутрішній опір знаходиться в межах 0,4; 1,0 та 2,0 Ом·А·год при температурі відповідно 20, -20 та -40 °С і зростає по мірі розряду елемента.

Збереження елементів залежить від температури навколишнього середовища і складає для елементів виготовлених в Росії – 12 – 24 місяці, в країнах Азії (крім Японії та Гонконгу) – 24 місяці, в Японії, США та Європі – до 60 місяців.

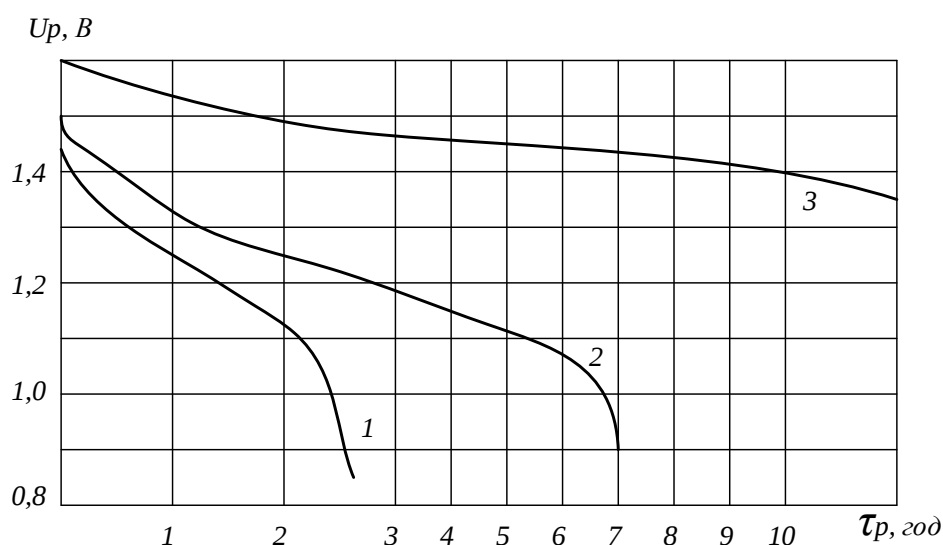


Рис. 2.6 – Розрядна крива МЦЛ елемента типорозміру 322 при різних струмових навантаженнях: 1 – 250 мА, 2 – 150 мА, 3 – 20 мА.

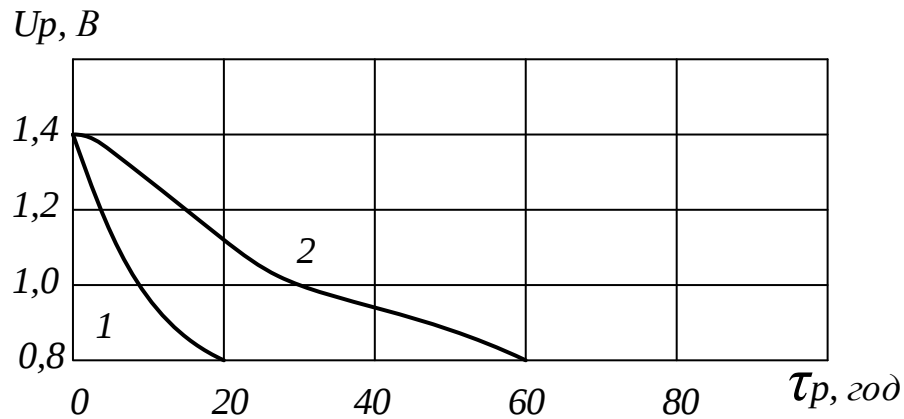


Рис. 2.7 – Розрядна криві МЦС (1) та МЦЛ (2) елементів при температурі 20 С та струмовому навантаженні 0,25А.

Література до теми 2.1.

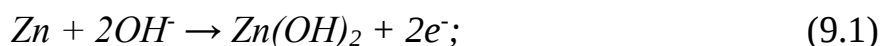
1. Байрачний Б. І. Технічна електрохімія: підручник для вищ. навч. закл. за напр. підготовки: «Технічна електрохімія» Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут».- Харків.: Прапор, 2003.
2. Горбачов А. К. Технічна електрохімія: підручник для вищ. навч. закл. за напр. підготовки: «Технічна електрохімія». Під ред. Б. І. Байрачного. – Харків .: Прапор, 2002.
3. Бутько В.І. Перетворення та акумулювання енергії відновлюваних джерел: Курс лекцій [Електронний ресурс]: Навч. посіб. для студ. спец. 141 «Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка», - Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. – 148с. Доступ : <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/45609>.

Тема 2.2. Срібно-цинкові (СЦ) та ртутно-цинкові (РЦ) елементи.

Лекція 9. Загальна характеристика срібно-цинкових (СЦ) та ртутно-цинкових (РЦ) елементів. Катодні та анодні процеси срібно-цинкового елементу. Будова СЦ елементів. Теорія та електричні характеристики РЦ елементів. Будова РЦ елементів.

Електрохімічна система РЦ елементів та стумоутворюючі реакції

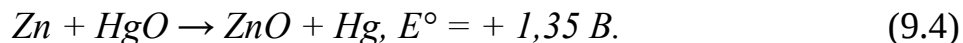
РЦ елементи були запропоновані ще в 1884 р. Кларком. Однак практичного застосування отримали після робіт Рубена, який розробив герметичну дискову конструкцію. Відновником в ртутно-цинковому елементі служить цинк, окисником – оксид ртуті, електролітом – розчин лугу. Через невеликий об'єм розчину лугу окислення цинку йде практично без переходу іонів цинку в розчин:



Оксид ртуті відновлюється до металічної ртуті:



Відповідно струмоутворююча реакція має вигляд:



Цинковий електрод амальгамують, тому корозія цинку дуже мала.

В РЦ елементі в якості аноду використовують порошкоподібний цинк високої чистоти, а в активну масу аноду вводять ртуть (до 10% по масі). Застосування чистого цинку та його амальгування практично виключає корозію аноду.

Активна маса катоду містить дрібнокристалічний порошок червоного оксиду ртуті (3 – 10% по масі), графіт та диспергатор. В деякі РЦ елементи додають диоксиду марганцю (3 – 30% по масі) для підвищення НРЛ ХДС до 1,4 В.

В якості електроліту застосовують розчин KOH (30 – 40% по масі) або NaOH та до 7% ZnO . NaOH застосовується в ХДС, які працюють при невисоких струмах та кімнатній чи більш високій температурі. При понижених

температурах застосовують розчин *КОН*. Електроліт знаходиться в порах сепаратору, що складається із декількох шарів лужно стійкого паперу або картону.

Конструкції ХДС

В дисковому РЦ елементі (рис. 2.8) активна маса позитивного електроду запресована в стальний корпус, а цинковий порошок – в стальну кришку, яка всередині покрита шаром олова. Електроди розділяються декількома шарами сепараторів, просочених розчином електроліту. Елемент герметизується за допомогою резинові або пластмасові прокладки, здатної пропускати водень у випадку корозії цинку.

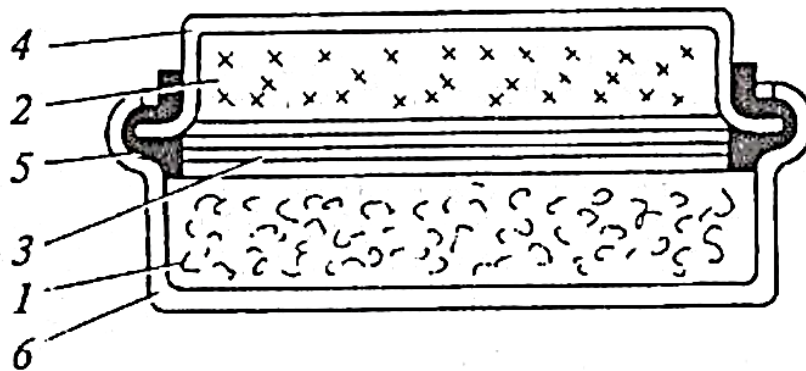


Рис. 2.8 – Схема дискового РЦ – елементу: 1 – позитивний електрод; 2 – негативний електрод; 3 – сепаратор, просочений електролітом; 4 – кришка; 5 – герметизуюча прокладка; 6 – корпус.

Циліндричний РЦ елемент (рис. 2.9) має ті ж самі компоненти, що і дисковий. Принципово відрізняється від дискового елемента тільки своєю формою.

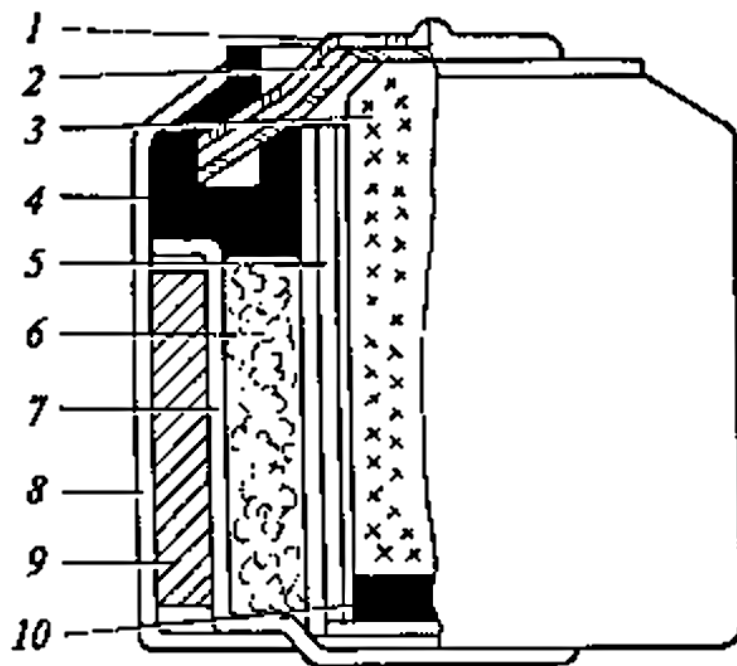


Рис. 2.9 – Схема циліндричного РЦ елементу: 1,2 – внутрішня та зовнішня кришки; 3 – негативний електрод; 4 – герметизуючи прокладка; 5 – сепаратор; 6 – позитивний електрод; 7 – внутрішній корпус; 8 – зовнішній корпус; 9 – паперова прокладка, 10 – гумовий ущільнювач

Параметри ХДС

Розрядна напруга при 20 °С знаходиться в діапазоні 1,25 – 1,3 В, кінцева напруга – 0,9 - 1,1 В.

Питома енергія приблизно 100 – 120 Вт · год / кг.

Втрати ємності при температурі 20 °С протягом 3 – 5 років становить 10 – 20%, а при температурі 40 °С – 20% за рік.

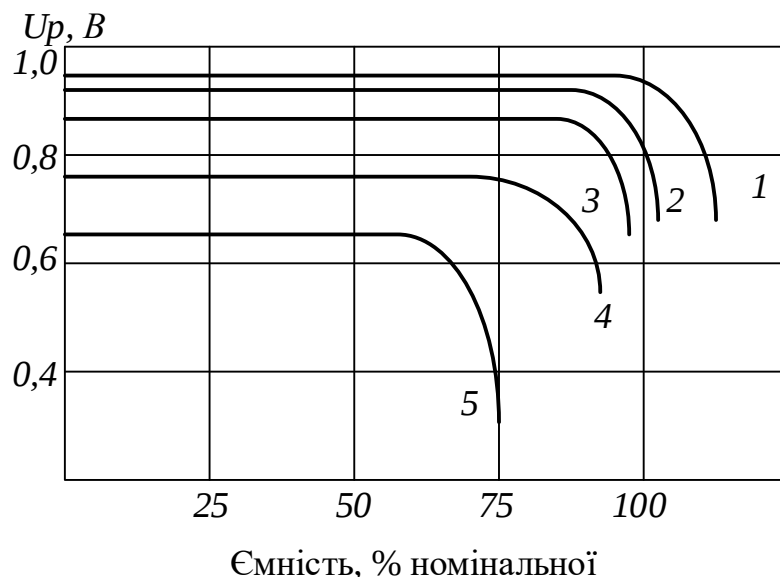
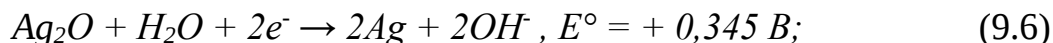


Рис. 2.10 – Розрядна характеристика РЦ елемента.

Електрохімічна система СЦ та струмоутворюючі реакції

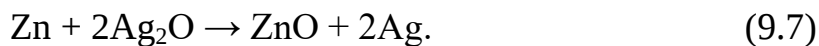
В якості позитивного електроду застосовують оксиди срібла AgO та Ag_2O . Реакція відновлення цього оксиду двоступінчата:



Двоступінчатий розряд катоду і відповідно елемента небажаний у випадку, коли необхідна постійна напруга ХДС. Тому активну масу виготовляють або на основі Ag_2O , або ж із AgO з повним або частковим відновленням (на стороні обернених до сепаратору) його до Ag_2O . Додавання AgO в катод обумовлене низькою електричною провідністю Ag_2O .

Анодний процес в СЦ – елементі аналогічний процесу в РЦ – елементі.

Струмоутворюючу реакцію можна представити у вигляді рівняння:



Конструкції ХДС

СЦ елементи випускають дискової форми (гудзикової або монетної) форми (рис. 2.11). Конструкція СЦ елемента близька до конструкції дискових РЦ елементів, але має особливу герметизацію. Активна маса негативного електроду, що складається із порошку цинку, ртуті та гелеподібного електроліту, запресовується в позолочену або покриту оловом стальну кришку.

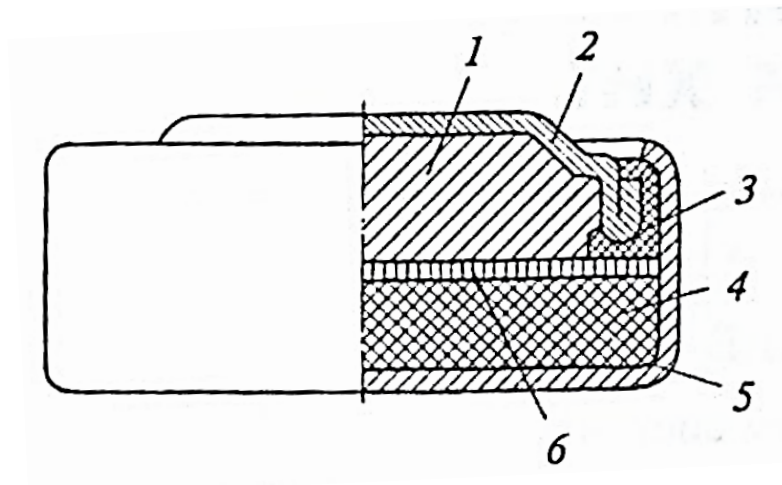


Рис. 2.11 – Конструкція дискового СЦ елементу: 1 – негативний електрод; 2 – кришка; 3 – герметизуючи прокладка; 4 – позитивний електрод; 5 – корпус; 6 – сепаратор з електролітом

Активна маса позитивного електроду складається із Ag_2O , графіту (1 – 3% масової долі) та інших добавок. Активна маса запресовується в нікельований сталевий корпус. Між анодом та катодом знаходиться сепаратор. В якості електроліту застосовують 20 – 40% розчин KOH або $NaOH$ з додаванням оксиду цинку. Електроліт просочує пористий сепаратор. В елементах застосовується спеціальне ізолююче кільце, що забезпечують надійну герметизацію.

Параметри ХДС

Елементи мають полого розрядну криву. Розрядна напруга при 20 °С знаходиться в діапазоні 1,45 – 1,55 В, кінцева напруга – 1,0 В. Питома енергія приблизно 100 – 120 Вт · год / кг. Швидкість саморозряду при температурі 20 °С складає 6 – 7% та лінійно зростає із збільшенням температури. Термін зберігання при температурі 20 °С становить 3 – 5 років. Параметри СЦ елементів.

Література до теми 2.2.

1. Байрачний Б. І. Технічна електрохімія: підручник для вищ. навч. закл. за напр. підготовки: «Технічна електрохімія» Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут».- Харків.: Прапор, 2003.
2. Горбачов А. К. Технічна електрохімія: підручник для вищ. навч. закл. за напр. підготовки: «Технічна електрохімія». Під ред. Б. І. Байрачного. – Харків .: Прапор, 2002.
3. Буди́ко В.І. Перетворення та акумулювання енергії відновлюваних джерел: Курс лекцій [Електронний ресурс]: Навч. посіб. для студ. спец. 141 «Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка», - Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. – 148с. Доступ : <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/45609>.

Тема 2.3. Повітряно-цинкові (ПЦ) та повітряно-мангано-цинкові (ПМЦ) елементи. Хімічні джерела струму з алюмінієвими та магнієвими анодами. Резервні (активовані) гальванічні елементи.

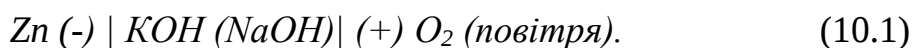
Лекція 10. Загальна характеристика ПЦ та ПМЦ елементів. Катодні та анодні процеси повітряно-цинкового та повітряно-мангано-цинкового елементів, можливі конструкції та області застосування цих системи. Резервні (активовані) гальванічні елементи. Ампульні елементи (АЕ). Водоактивовані елементи (ВЕ). Високотемпературні елементи (ВТЕ).

Повітряно-цинкові (ПЦ) та повітряно-мангано-цинкові (ПМЦ) елементи.

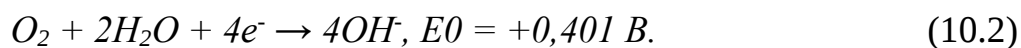
Практичне використання повітряного кисню в первинних ХДС з цинковим анодом розпочалось на початку ХХ століття в Німеччині та Франції, коли був розроблений повітряний електрод, що містить активоване вугілля. Параметри повітряно-цинкового ХДС були покращені в 30-х роках минулого століття завдяки використанню пористих повітряних електродів.

Електродні, струмоутворюючі та побічні реакції.

Електрохімічна система ХДС може бути описана наступною схемою:



В ХДС використовуються нерозчинні позитивні електроди (катоди), на яких відновлюється повітряний кисень.

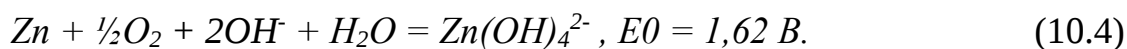


Для прискорення відновлення кисню застосовують катоди з високо розвинутою поверхнею (пористі електроди), які містять в своєму складі каталізатори реакції (діоксид марганцю, активоване вугілля, органічні макроцикли та в деяких випадках срібло).

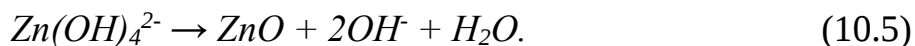
Відновником в даній системі являється цинк, який окисляється за сумарною електродною реакцією:



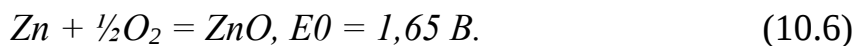
Струмоутворююча реакція в ХДС може бути представлена рівнянням:



По мірі розчинення цинку відбувається насичення розчину його іонами (цинкат-іонами), в результаті чого випадає осад оксиду цинку:



Тоді струмоутворююча реакція приймає вигляд:

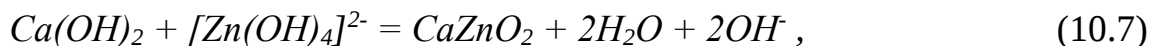


При роботі повітряно-цинкових ХДС виникають складності через корозію та пасивацію цинку, старіння електроліту та дію CO_2 та вологи повітря на поведінку ХДС. Корозія цинку протікає з виділенням водню: $\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} = \text{Zn}_2^{+} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2$. Для зниження швидкості корозії застосовують цинк високої чистоти, до якого додають невелику кількість інгібіторів корозії (свинцю, олова та іншого металу, що має високу перенапругу виділення водню), а в електроліт додають органічні інгібітори корозії.

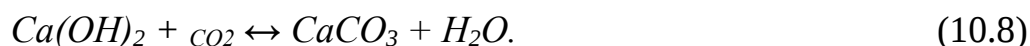
Призматичні ХДС середньої та великої ємності

ПЩ ХДС середньої та великої ємності (30-3300 А·год) випускаються призматичної форми у вигляді готових до використання або таких що потребуються активації (резервних) ХДС.

Готові до використання ХДС мають монолітні цинкові аноди, блочні або кишенькові вуглецеві катоди, прикріплені до кришки корпусу. Доступ повітря забезпечується через отвір в кришці або через виступаючий торець вугільного електроду. В якості електроліту використовують 30-40% розчин KOH або 20% розчин NaOH . На дні посудини розміщують небагато вапна, необхідного для регенерації лугу:



та зв'язування CO_2 :



Параметри

ХДС з вільним електролітом мають напругу 1,1 – 1,3 В.

Питома енергія 150 – 200 Вт·год/кг.

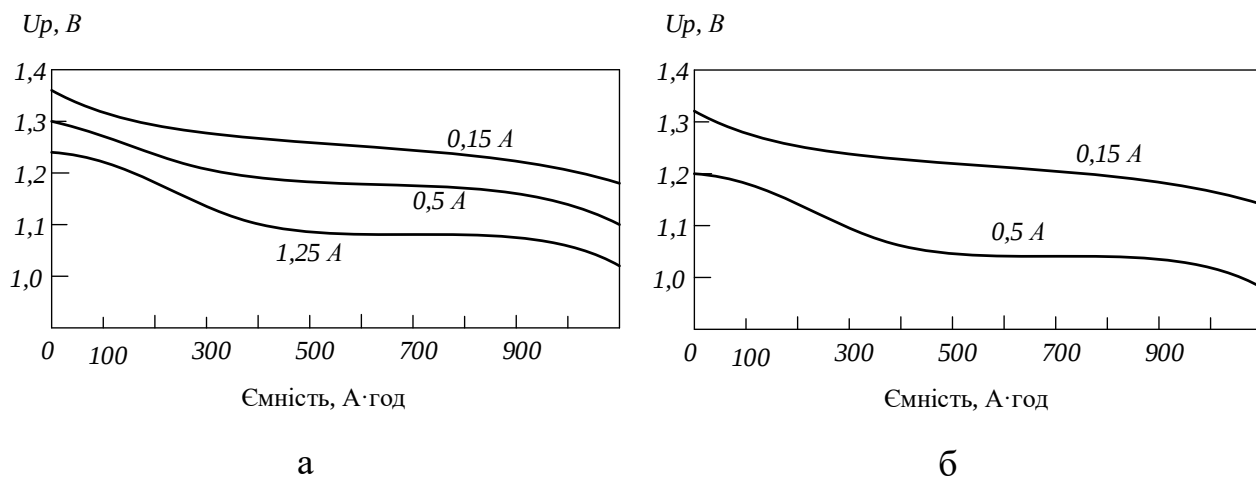


Рис. 2.12 – Типові розрядні криві повітряно-цинкових призматичних ХДС фірми Edison Carbonaire ємністю 1100 А·год при максимальному 1,25 А, середньому 0,5 А, та малому 0,15 А Струмах навантаження і температурах 20 °С (а) та - 20 °С (б).

Дискові (гудзикові) та циліндричні ХДС малої ємності представляються собою малогабаритні портативні ХДС, що випускаються в основному в дисковому (гудзиковому) варіанті (рис.2.13). Вони складаються із анодів з порошкоподібним цинком, сепаратора з електролітом (30-40% розчином KOH), тонкого катоду з каталізатором (зазвичай MnO_2), гідрофобної фторопластової пористої плівки та повітророзподільної мембрани. Анод окрім цинку містить електроліт та інгібітор корозії. Катод складається із активованого вугілля, сажі, каталізатору, фторопласту та нікелевої сітки. Повітря поступає в ХДС через отвір в кришці, який закритий плівкою до початку роботи ХДС. За допомогою спеціальної мембрани повітря рівномірно розподіляється по поверхні катоду. Пориста фторопластова плівка забезпечує доступ повітря до катоду та запобігає попаданню електроліту на тильну сторону катоду.

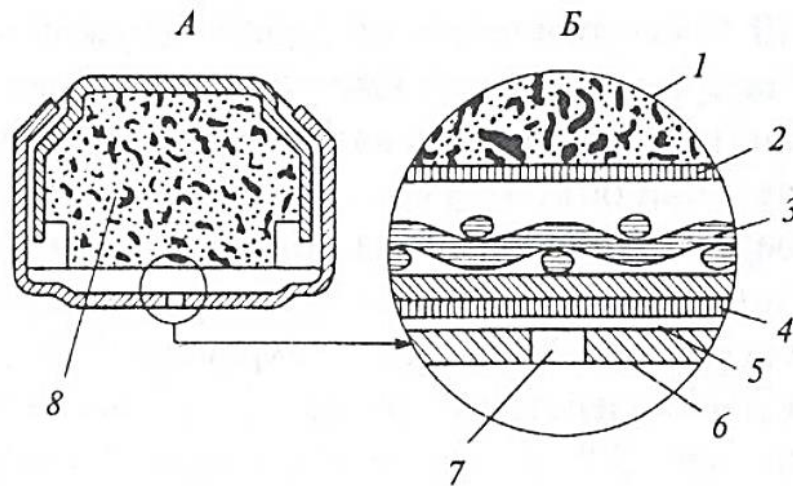


Рис. 2.13 – Схема гудзикового ПЦ ХДС фірми Duracell: А – елемент; Б – катод; 1,8 – анод; 2 – електроліт; 3 активний шар; 4 – пориста фторопластова плівка; 5 – розподільник повітря; 6 – корпус аноду; 7 – отвір для доступу повітря.

Параметри

Напруга розімкнутого кола $U_{p.k.} = 1,4$ В.

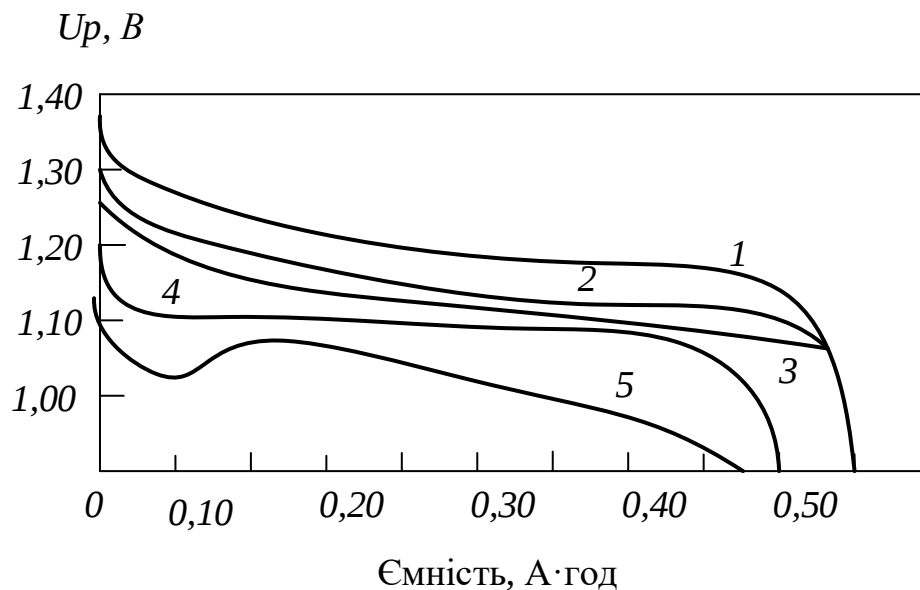


Рис. 2.14 – Розрядні криві елементу DA675 компанії Duracell при температурі 20 °С та розрядних струмах: 1 – 2 мА, 2 – 4 мА; 3 – 8 мА; 4 – 12 мА; 5 – 22 мА.

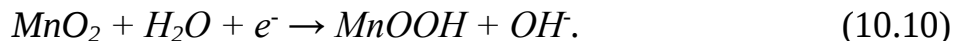
Термін дії при навантаженні складає 2-3 місяці.

Збереження ХДС при закритому «дихальному» отворі при 20 °С – 5 років і більше. Втрати ємності не перевищують 3% в рік.

Питома енергія знаходиться в межах 200 – 400 Вт·год/кг.

Повітряно-мангано-цинкові (ПМЦ) елементи

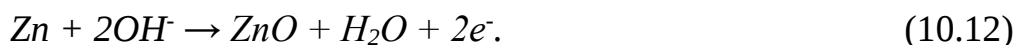
На відміну від ПЦ ХДС, в яких MnO_2 або відсутній, або слугує каталізатором відновлення кисню, а в повітряно-мангано-цинковому ХДС MnO_2 являється витратним активним компонентом. На катоді ХДС протікають дві паралельні струмоутворюючі реакції: електровідновлення кисню та електровідновлення діоксиду марганцю:



На аноді при малих навантаженнях окисляється цинк за рівняннями:



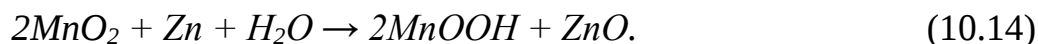
або:



При великих навантаженнях основний вклад в генерацію струму вносять реакції за участю діоксиду марганцю:



або:



Конструкція та компоненти

Елемент (рис. 2.15) розміщується в вініпластовому корпусі 3, нижня частина якого містить негативний електрод 5. Активна маса аноду складається з цинкового порошку, електроліту та інгібітору корозії. Цинковий порошок має високу ступінь чистоти. Активна маса катоду являє собою двошарову таблетку, армовану сталлю сіткою і складається з, %: MnO_2 – 35 - 40, ацетиленової сажі 20 та активованого вугілля 40 – 45. У зовнішній шар вводиться гідрофобізатор (парафін або поліетилен). Катод відділяється від аноду загушеним електролітом. Через дно корпусу виходить спіральний струмовідвід 7 негативного електроду.

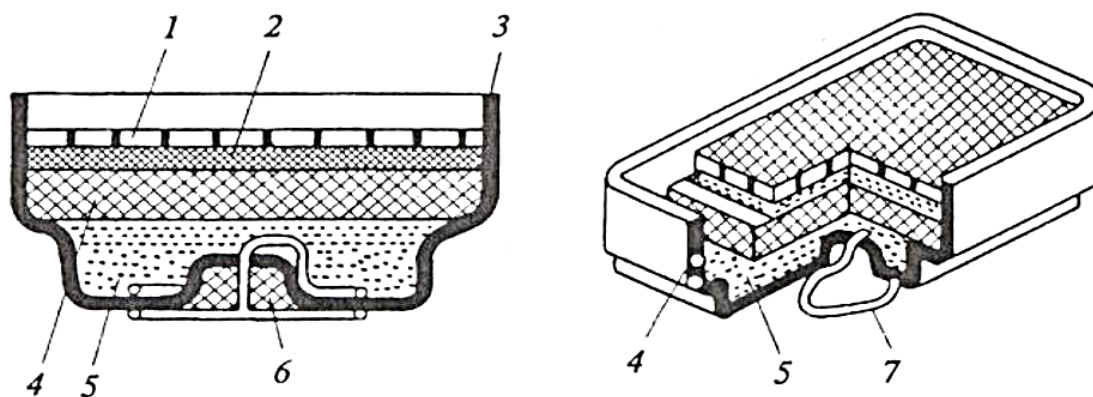


Рис. 2.15 – Схема ПМЦ ХДС: 1 – струмовідвід; 2 – позитивний електрод; 3 – корпус із вініпласта; 4 – електроліт; 5 – активна маса негативного електроду; 6 – ізолюючий шар; 7 – струмовідвід негативного електроду.

Характеристики

Стандартна розрядна напруга 1,5 В; кінцева – 0,9 В.

Діапазон температур – 10 – 40 °С.

Питома енергія батареї 150 – 200 Вт·год/кг.

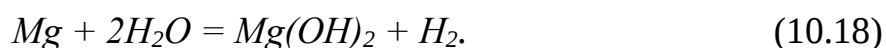
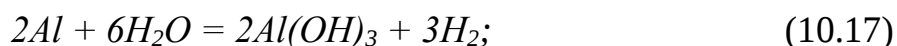
Хімічні джерела струму з алюмінієвими та магнієвими анодами

Алюміній та магній відносяться до числа найбільш розповсюджених на земній корі металів. Вони не токсичні, являються сильними відновниками, характеризуються високою питомою ємністю на одиницю маси та відносно невисокою вартістю.

В сольових ХДС з алюмінієвими та магнієвими анодами в якості електроліту використовують розчин NaCl . Хлорид-іони являються активаторами анодного розчинення алюмінію та магнію і дозволяють застосовувати нейтральний електроліт. Анодне розчинення алюмінію та магнію можна представити рівняннями:



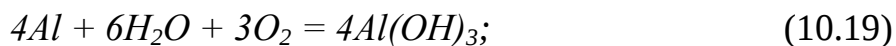
Окрім того алюміній та магній піддаються корозії:



Швидкість корозії алюмінію знижується при легуванні його невеликими добавками свинцю та галію (до 10-6 мм/ч). Швидкість корозії магнію в сольовому розчині значно менша ніж в кислому та знижується при легуванні його алюмінієм (1-2%).

Струмоутворюючі та побічні процеси

В нейтральному розчині електроліту струмоутворюючі реакції можна представити у вигляді рівнянь:



Сумарна реакція відновлення кисню на катоді може бути представлена рівнянням:



Конструкції та матеріали

Зазвичай випускаються елементи призматичної форми (рис. 2.16). Він складається із алюмінієвого або магнієвого аноду, газо дифузійного повітряного електроду та електролітної камери. В якості електроліту використовують розчин *NaCl*, що має питому електричну провідність при 18 °C 140 – 164 См/м.

Параметри ХДС

Напруга розімкнутого кола повітряно-алюмінієвого елементу знаходиться в межах 1,6 – 1,7 В.

Коефіцієнт використання алюмінію складає 70 – 90%.

Питома енергія ХДС без заміни анодів складає 80 – 150 Вт·год/кг, а при зміні анодів 200 – 400 Вт·год/кг.

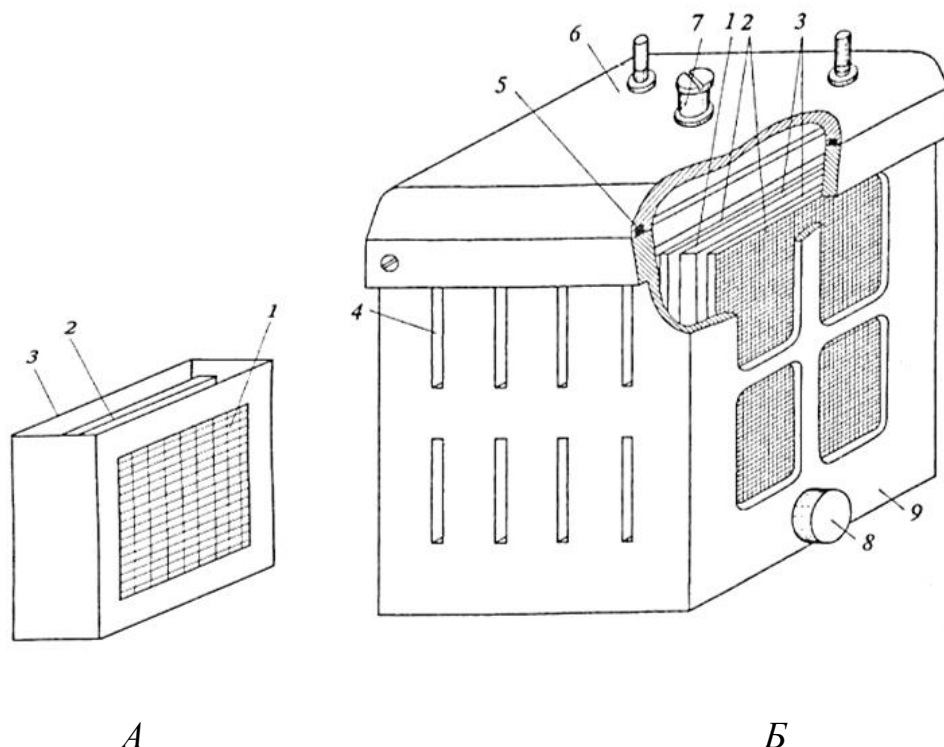


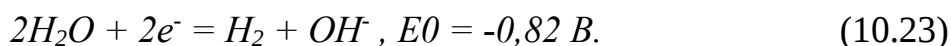
Рис. 2.16 – Зовнішній вигляд ПА ХДС: А - Схема ПА елемента: 1 – катод, 2 – анод, 3 – корпус; Б - повітряно-алюмінієва батарея: 1 – анод; 2 – катоди; 3 – електролітна камера; 4 – щілини для доступу повітря; 5 – резинова прокладка; 6 – кришка; 7 – вентиляційна пробка; 8 – зливна пробка; 9 – корпус.

Повітряно-алюмінієві елементи з лужним електролітом

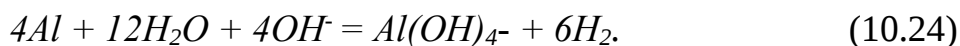
Анодне розчинення алюмінію може бути представлене наступним чином:



Разом з цим відбувається виділення водню:

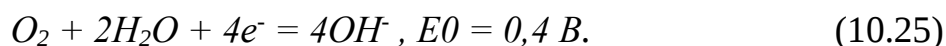


В наслідок анодного розчинення металу та катодного виділення водню відбувається корозія алюмінію:



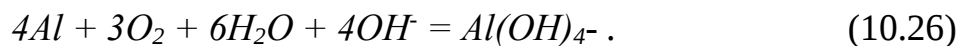
Швидкість корозії алюмінію в лужному електроліті може бути знижена легуванням його індієм (0,02 – 0,1% по масі).

Сумарна реакція відновлення кисню в лужному електроліті може бути описана наступним рівнянням реакції:



Швидкість відновлення кисню в лужному електроліті значно вища, ніж в нейтральному, і може значно збільшитись при застосуванні каталізаторів.

Сумарну струмоутворюючу реакцію в ПА ХДС з лужним електролітом можна записати як:



Конструкції та матеріали

В якості прикладу повітряно-алюмінієвої електрохімічної системи з лужним електролітом можна розглянути повітряно-алюмінієву електрохімічну енергоустановку(рис. 2.17). В якості анодів використовують алюміній високої чистоти, легований індієм. Застосовуються пластини, порошки або стружка. Порошки та стружка завантажуються між сітками в спеціальні рамки. В якості катоду слугує дво- або багат шаровий електрод, що складається із дифузійного гідрофобного шару, струмопровідної сітки та активного шару, що містить каталізатор. В якості електроліту використовують розчин КОН з концентрацією 6-8 моль/л з додаванням інгібітору. Розчин електроліту за допомогою насосу 3 поступає із батареї елементів 1 в теплообмінник 4, де охолоджується, а потім в фільтр 5 резервуара розчину 7. Відфільтрований розчин через термостат 8 та сепаратор 9 поступає в батарею елементів. Твердий осад 6 із фільтру поступає на дно резервуару 7а звідти видаляється.

Параметри

Розрядна напруга при густині струму 50-10 мА/см² (20°C) складає 1,25 – 1,4 В.

Питома енергія 180 – 300 Вт·год/кг.

Термін дії до 3 років.

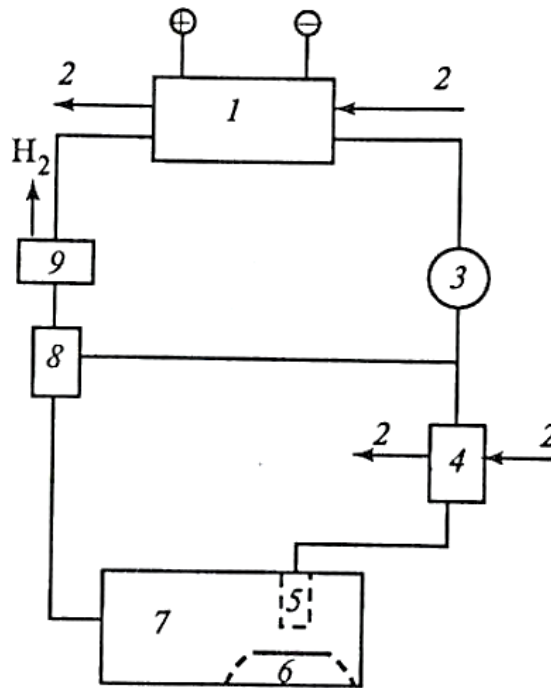
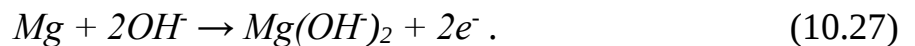


Рис. 2.17 – Принципова структурна схема повітряно-алюмінієвої електрохімічної енергоустановки: 1 – батарея повітряно-алюмінієвих елементів; 2 – повітря; 3 – насос; 4 – теплообмінник; 5 – фільтр; 6 – осад гідрооксиду алюмінію; 7 – резервуар для зберігання та регенерації розчину електроліту; 8 – термостат; 9 – сепаратор для відділення та відводу водню.

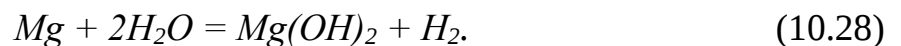
Первинні ХДС системи $Mg - MnO_2$ з сольовим електролітом (ММС)

Електродні, побічні та струмоутворюючі реакції в ХДС.

Анодна реакція протікає у відповідності з реакцією:



Магній в нейтральному розчині кородує з виділенням водню:

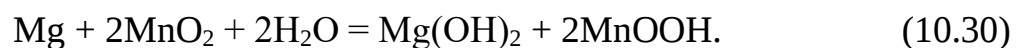


В якості інгібітору корозії використовують Li_2CrO_4 який додається в електроліт, а в катодну масу додають $BaCrO_4$.

Катодна реакція може бути представлена рівнянням:



Загальна струмоутворююча реакція описується рівнянням:



Конструкція та матеріали

Марганцево-магнієві ХДС виготовляють циліндричної конфігурації в двох конструктивних формах: звичайної та з внутрішнім анодом. Звичайна форма аналогічна формі марганцево-цинкових ХДС з сольовим електролітом. Елемент має зовнішній магнієвий стакан, що являється анодом, та внутрішній катод з графітовим центральним струмовідводом. Елемент оснащений клапаном для відводу газу при підвищених тисках. Елемент з внутрішнім анодом (рис.2.18) має два катода 1 із зовнішньої та внутрішньої сторін магнієвого циліндричного аноду 2. Анод відділяється від катоду пористим паперовим сепаратором з розчином електроліту. Катодний струмовідвід 3 знаходиться як в центрі циліндру так і утворює зовнішній циліндр елементу. Елемент поміщається в стальний лужений корпус. Магнієвий анод містить невеликі добавки алюмінію та цинку.

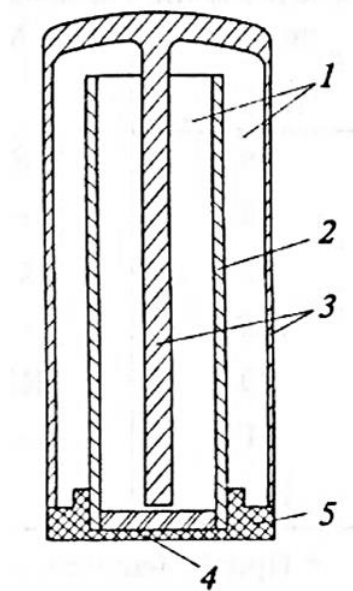


Рис. 2.18 – Схема марганцево-магнієвого циліндричного елемента з внутрішнім магнієвим анодом: 1 – катода; 2 – анод, покритий сепаратором з електролітом; 3 – струмовідвід катодів; 4 – струмовідвід аноду; 5 – дно елемента

Параметри

Напруга розімкнутого ланцюга становить 1,9 – 2,0 В.

Розрядна напруга знаходиться в межах 1,6 – 1,7 В, що на 0,3 – 0,4 В більше ніж в МЦС.

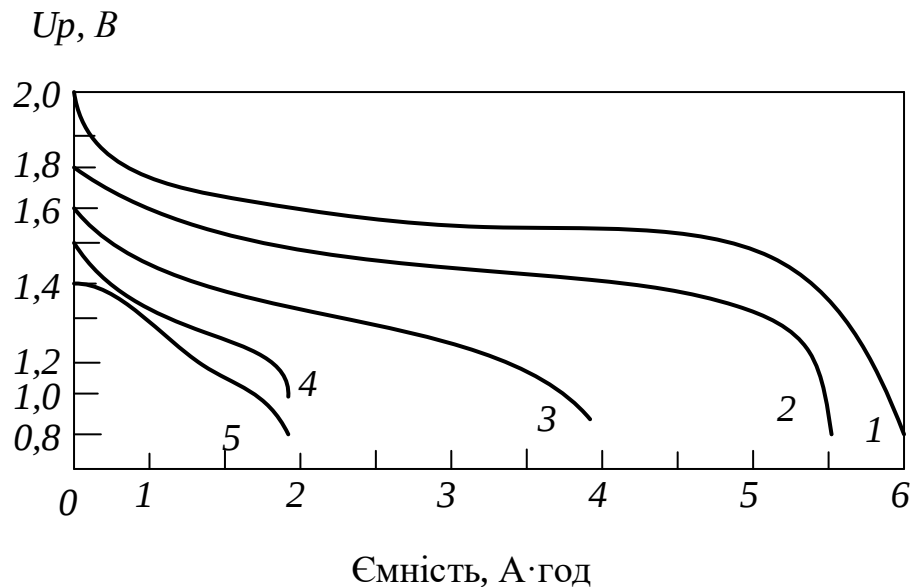


Рис. 2.19 – Розрядні криві марганцево-магнієвого (криві 1 – 4) та марганцево-цинкового елементів (крива 5) при 20 °С та струмах, мА: 13 (1), 100 (2 та 5), 200 (3) та 1200 (4).

Питома енергія ХДС складає 100 – 120 Вт·год/кг.

Саморозряд складає 2 – 4% в рік при 20 °С та 20% в рік при 55°С.

Застосовують ММС у військовій техніці, радіоприймачах та передавачах, системах навчання.

Резервні ХДС.

Первинні ХДС, які виготовляються та зберігаються в неактивованому стані та перед початком розряду активуються (приводяться в робочий стан) тим чи іншим методом, отримали назву резервних ХДС. Основними перевагами резервних ХДС вважають:

- можливість тривалого зберігання в неактивованому стані;
- відносно короткий термін розряду;
- має високі значення питомої потужності;
- використання енергоємних та високоактивних реагентів.

В залежності від способу активації всі резервні ХДС розділяють на чотири типи:

- водоактивуючі ХДС – це первинні джерела струму, які зберігаються в сухому стані і активуються природною водою (прісною або морською).
- ХДС, що активуються розчином електроліту (ампульні ХДС) – це сухо заряджені електричні батареї одноразової дії у яких електроліт до використання зберігається в ампулах окремо від джерел струму та заливається безпосередньо перед початком їх використання.
- газоактивуючі ХДС – це первинні ХДС, які активуються або газоподібним або рідким аміаком.
- теплові батареї – це резервні ХДС, в яких активація (приведення в дію) досягається нагріванням електроліту до температури вище точки його кипіння.

Параметри резервних ХДС

В залежності від типу ХДС розрядна напруга змінюється в межах від 1,3 до 3,5 В.

Питома енергія змінюється в широкому діапазоні від 10 до 150 Вт·год/кг, що пояснюється типом резервного ХДС.

Тривалість розряду може змінюватись від декількох секунд до декількох днів, що пояснюється типом ХДС.

Література до теми 2.3.

1. Байрачний Б. І. *Технічна електрохімія: підручник для вищ. навч. закл. за напр. підготовки: «Технічна електрохімія» Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут».* - Харків.: Прапор, 2003.
2. Горбачов А. К. *Технічна електрохімія: підручник для вищ. навч. закл. за напр. підготовки: «Технічна електрохімія».* Під ред. Б. І. Байрачного. – Харків .: Прапор, 2002.
3. Бודько В.І. *Перетворення та акумулювання енергії відновлюваних джерел: Курс лекцій [Електронний ресурс]: Навч. посіб. для студ. спец. 141 «Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка», - Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. – 148с. Доступ : <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/45609>.*

Тема 2.4. Літієві гальванічні елементи (ЛЕ). Головні та побічні електродні процеси. Особливості конструкції та технології виробництва. Параметри та характеристики літієвих первинних елементів.

Лекція 11. Коротка історична довідка розвитку літієвих гальванічних елементів. Струмоутворюючі реакції. Електричні характеристики літієвих елементів. Будова літієвих елементів. Переваги літієвих гальванічних елементів у порівнянні з іншими гальванічними елементами.

Перші зразки елементів з літієвим анодом з'явилися в 60-х роках минулого століття, а вже у 70-х роках було налагоджене їх широкомасштабне виробництво. Робота джерел струму з літієвим анодом базується на двох положеннях:

- Використовуються неводні апротонні електроліти;
- Самочинне покриття поверхні літієвого аноду пасивною плівкою, що володіє властивостями твердого електроліту з провідністю по іонам Li^+ (така плівка не перешкоджає анодному розчиненню літію, але запобігає взаємодії аноду з електролітом, тобто запобігає корозії літію).

Електрохімічні процеси на поверхні електродів.

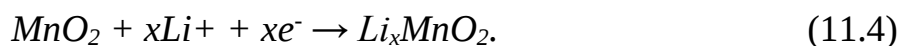
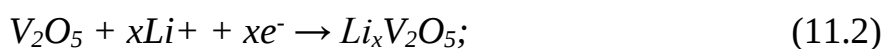
Анодний процес. Анодне розчинення літію, що в загальному можна описати рівнянням:



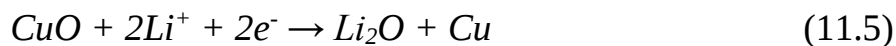
в апротонних електролітах протікає з достатньо великою швидкістю.

Катодний процес в первинних літієвих джерелах струму визначається природою катодного матеріалу. У всіх випадках він являє собою складний багатостадійний процес.

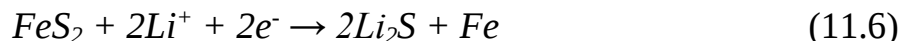
При розряді твердих катодів первинним у всіх випадках являється процес десольватації іону літію та його занурення в кристалічну решітку з одночасним пониженням валентності металу-окисника:



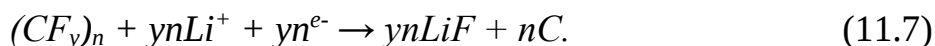
Якщо об'єм елементарної комірки кристалічної решітки катодного матеріалу малий, то занурення іону літію супроводжується руйнуванням кристалічної решітки, а продуктами катодного процесу стають сполуки літію в суміші з відновленою формою, частково з металом. Так, наприклад, протікає катодний процес на електроді із оксиду міді:



або із дисульфідом заліза:

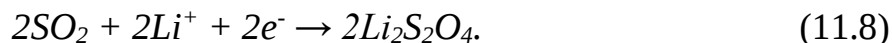


При відновленні фторованого вуглецю по аналогічній схемі утворюються елементарний вуглець та фторид літію:



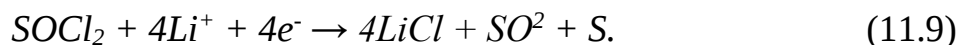
У всіх елементах з твердими катодами, за виключенням елементів літій-йодної системи, в якості електролітів використовують розчини солей літію в апротонних, зазвичай змішаних розчинниках.

При катодному відновленні діоксиду сірки утворюється дионіт літію за реакцією:

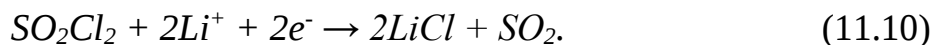


Електролітами для елементів системи літій-діоксид сірки застосовують розчин броміду літію (LiBr) або солі з більш складними аніонами (LiAlCl_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4) в суміші діоксиду сірки з ацетонітрилом.

Відновлення тіонілхлориду наближено можна описати наступним рівнянням:



Сульфурілхлорид відновлюється за рівнянням:



У всіх випадках основним продуктом реакції є речовини, що практично нерозчинні в електроліті і які випадають в осад в порах катоду.

Конструкція

Головна особливість всіх без виключення типів літієвих елементів являється їх абсолютно надійна герметичність. Навіть маленька розгерметизація

літієвого елементу призведе не тільки до витікання електроліту та його негативного впливу на апаратуру, але і до попадання повітря та парів води в елемент та повним його виходом із ладу. Крім цього підвищується ймовірність пожежо- та вибухонебезпечності. Останнім часом все більше фірм випускають літієві елементи більш оригінальної конструкції, що не допускає їх монтаж в апаратуру, розраховану на використання, наприклад, МЦЛ. Тому крім традиційних циліндричних та дискових форм літієві елементи випускають призматичної форми. Традиційні елементи циліндричної та дискової конфігурації досить часто мають нестандартні виводи – у вигляді голкоподібних штирів, плоских пелюстків, що передбачають впаювання елементів в схему (рис.2.20).

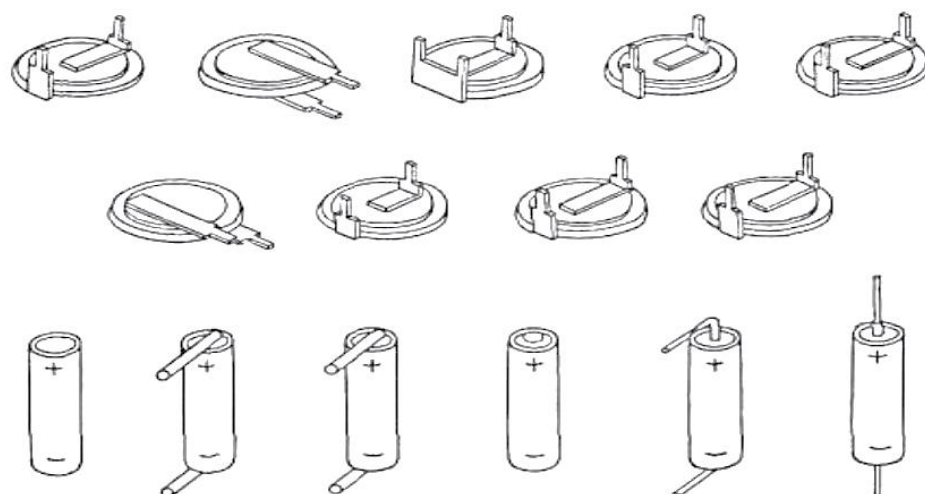


Рис. 2.20 – Приклади конструктивного виконання виводів літієвих елементів.

Конструктивні типи літієвих елементів визначаються загальними правилами: для експлуатації при підвищених струмових навантаженнях призначаються елементи з тонкими електродами, в основному рулонної конструкції, для отримання максимальної питомої енергії використовують набивні елементи (рис.2.21). Як правило, одиничні літієві елементи мають ємність від 0,05 до 20 А·год.

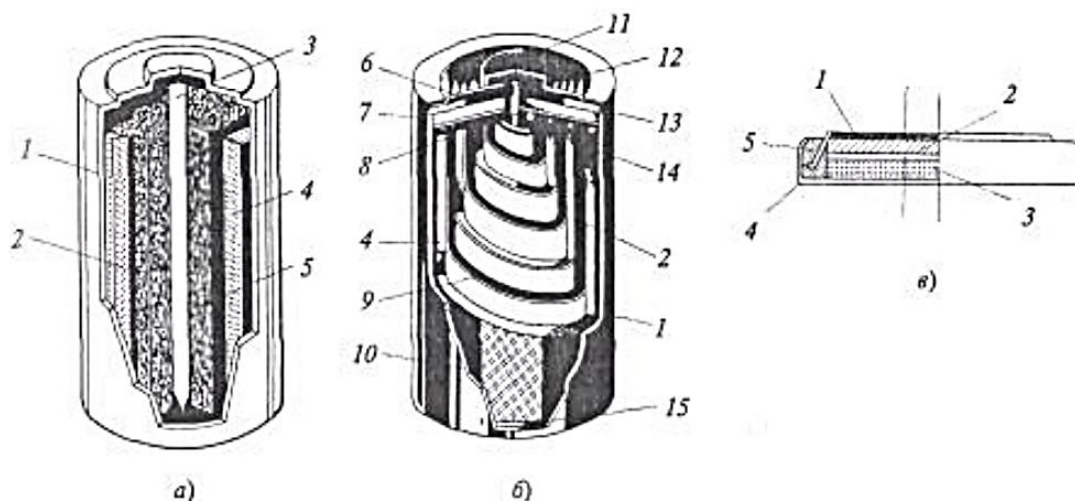


Рис. 2.21 – Приклади конструкцій первинних літієвих елементів. а – набивна конструкція; б – рулонна конструкція; в – дискова конструкція; 1 – корпус із нержавіючої сталі; 2 – сепаратор з електролітом; 3 – струмовідвід; 4 – літієвий анод; 5 – катод із вуглецевого матеріалу; 6 – плавкий запобіжник; 7 – кишка із нержавіючої сталі; 8 – нікелевий струмовідвід; 9 – катод; 10 – анодна сітка; 11 – кришка струмовивід; 12 – ущільнювач; 13 – прокладка; 14 – вузол герметизації; 15 – ізолятор.

Всі операції по виготовленню літієвих анодів проводяться в герметичних боксах з атмосферою аргону, що пояснюється високою активністю літію з водою та повітряним киснем. Операції по виготовленню катодів та електролітів можна проводити в сухих кімнатах, оскільки їх складові пасивно відносяться до вологи та кисню що знаходиться в повітрі.

Літієві аноди виготовляють із тонких листів (стрічок), які накачують або напресовують на струмовідводи із сіток або пластин міді, нержавіючої сталі або нікелю.

Позитивні електроди виготовляють пресуванням, намазуванням або іншим методом нанесення активної маси на струмовідвід. В якості електропровідних добавок використовують виключно вуглецеві матеріали – сажу, графіт, вуглецеві нановолокна.

Різнойменні електроди у всіх елементах з рідким електролітом розділяються сепаратором.

Параметри

Середня розрядна напруга складає 3 В. Всі літєві елементи характеризуються пологими розрядними кривими що говорить про постійність розрядної напруги. Вихід системи від напруги розімкнутого кола до напруги розряду може складати декілька хвилин.

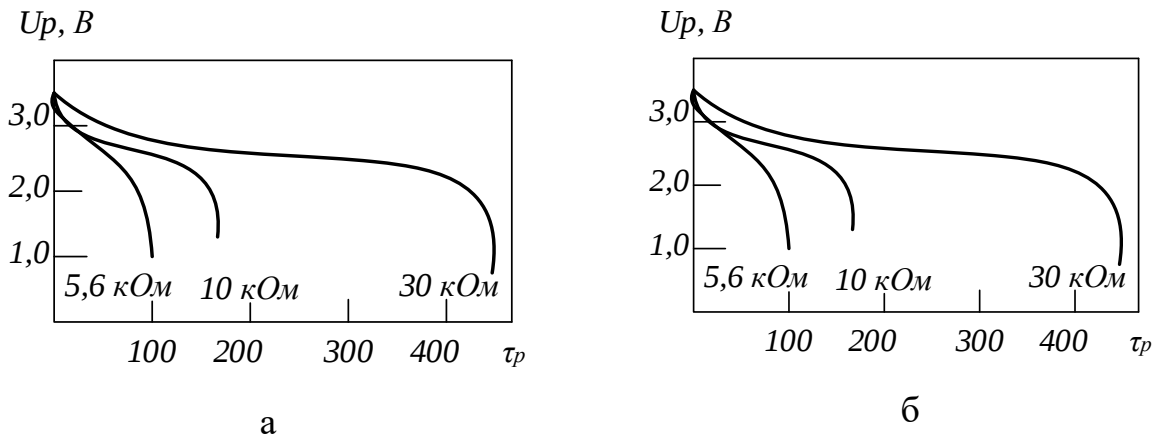


Рис. 2.22 – Розрядні криві дискових елементів системи:

а – $Li-MnO_2$; б – $Li-CF_x$.

Максимальні значення питомої енергії досягають 600 Вт·год/кг.

Робочий інтервал температур знаходиться в межах від – 60 до + 70 °С.

Втрата ємності за рахунок саморозряду складає 0,5 – 3 % в рік.

Термін зберігання від 5 до 15 років.

Література до теми 2.4.

1. Байрачний Б. І. Технічна електрохімія: підручник для вищ. навч. закл. за напр. підготовки: «Технічна електрохімія» Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут».- Харків.: Прапор, 2003.
2. Горбачов А. К. Технічна електрохімія: підручник для вищ. навч. закл. за напр. підготовки: «Технічна електрохімія». Під ред. Б. І. Байрачного. – Харків .: Прапор, 2002.
3. Бודько В.І. Перетворення та акумулювання енергії відновлюваних джерел: Курс лекцій [Електронний ресурс]: Навч. посіб. для студ. спец. 141 «Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка», - Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. – 148с. Доступ : <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/45609>.

РОЗДІЛ 3. ПАЛИВНІ ЕЛЕМЕНТИ

Тема 3.1. Паливні елементи (ПЕ) або електрохімічні генератори енергії (ЕХГЕ).

Лекція 12. Загальна характеристика, класифікація та розвиток їх виробництва. Принципова схема киснево-водневого паливного елементу. Особливості будови протон-обмінних (РЕМ) та твердо-окисних (SOFC) паливних елементів.

Перші зразки паливних елементів були створені ще в 1839 році англійським вченим У. Грове. Принцип дії цього елементу полягав у постійному окисненні водню на одному із платинових електродів, зануреному в електроліт. Кінцевим результатом електрохімічної реакції між киснем та воднем було утворення води з одночасним утворенням електрорушійної сили, величина якої досягала 1 В.

В 1958 р. в Англії Ф. Бекон створив першу воднево-кисневу установку потужністю 5 кВт, але вона була громіздкою через використання високого тиску газів (2...4 МПа).

З 1955 р. в США К. Кордеш розробляв низькотемпературні воднево-кисневі паливні елементи. В них використовувались вугільні електроди з платиновим каталізатором. В цей же час в Німеччину Е. Юст працював над створенням не платинових каталізаторів для ПЕ.

Після 1960 року були створені демонстраційні та рекламні зразки. Перше практичне застосування ПЕ знайшли на космічних шатлах «Джеміні» та «Аполлон».

Важливість вирішення проблеми паливного елементу полягає в тому, що на відміну від хімічних джерел енергії, ресурс роботи яких залежить від кількості закладених активних речовин, паливні елементи можуть працювати стільки часу, скільки будуть підводитись речовини, необхідні для їхньої роботи (в найпростішому випадку водень та кисень). Тобто паливні джерела струму можна

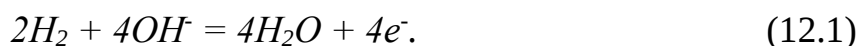
віднести до генераторів, аналогічних по своїй дії тепловим машинам, де спалюється паливо для отримання механічної енергії.

Здатність перетворювати безпосередньо енергію палива в електричну енергію являється найважливішою особливістю паливних елементів, оскільки теоретичний коефіцієнт корисної дії таких систем може досягати 100 %, ККД досягнутий в сучасних паливних елементах уже сягає 60 -70 %. При цьому необхідно пам'ятати, як парова або газова турбіна, не перевищує 40 %, не кажучи вже про двигуни внутрішнього згорання та парові машини ККД яких складає відповідно 30 та 20 %.

Біохіміки встановили, що біологічний воднево-кисневий паливний елемент «вмонтований в кожную живу клітину».

Крім того паливні елементи характеризуються досить високими питомими характеристиками. Н-д, величина питомої енергії воднево-кисневого елемента для режиму тривалого використання може досягати 1000 Вт · год / кг, в той час як найкращі зразки гальванічних елементів та акумуляторів по питомій енергії не перевищують 600 Вт · год / кг. Якщо при цьому врахувати, що паливні елементи не виділяють шкідливих речовин і можуть працювати протягом тривалого часу, то цілком зрозуміло чому на сьогоднішній день їм приділяється стільки уваги в сучасних науково-дослідних роботах.

Принцип дії паливного елемента полягає в тому, що при пропусканні кисню та водню через пористі трубки, що знаходяться в ємності з лужним електролітом, відбувається з'єднання атомів водню з гідроксильними групами OH^- , що утворюються при розпаді електроліту, наприклад KOH , на іони K^+ та OH^- . При цьому утворюється вода та звільняються електрони.



В цей же час на позитивному електроді відбувається з'єднання кисню з водою з утворення гідроксильних груп OH^- за реакцією:



Окрім водню в якості негативного електроду в паливному елементі можна використовувати любий вуглеводень – метан, водяний пар, природний газ,

етилловий спирт, монооксид вуглецю (CO). Позитивним електродом слугує кисень або повітря, інколи використовують сильні окисники.

Принцип роботи паливного елемента (рис. 3.1) полягає в тому, що електрони накопичені в трубці, що являється негативним електродом, направляються в зовнішній ланцюг та кисневий позитивний електрод, в результаті чого по зовнішньому колу починає протікати електричний струм. Таким чином, кисень безперервно поповнює розчин гідроксильними іонами, а водень підтримує необхідну кількість води в електроліті.

Електрохімічний процес, що протікає в паливному елементі, протилежний процесу електролітичного розкладу води, де при пропусканні підведеного ззовні струму через розчин електроліту відбувається утворення водню та кисню.

В даний час розроблена велика кількість паливних елементів, що відрізняються принципом дії та конструктивним виконанням. У відповідності з прийнятою в електрохімії класифікацією паливні елементи можуть бути розбиті на чотири групи:

I – низькотемпературні елементи з робочою температурою до $100\text{ }^{\circ}\text{C}$;

II – середньотемпературні елементи з робочою температурою від 100 до $300\text{ }^{\circ}\text{C}$;

III – високотемпературні елементи з робочою температурою від 300 до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$;

IV – регенеративні або редокс-елементи.

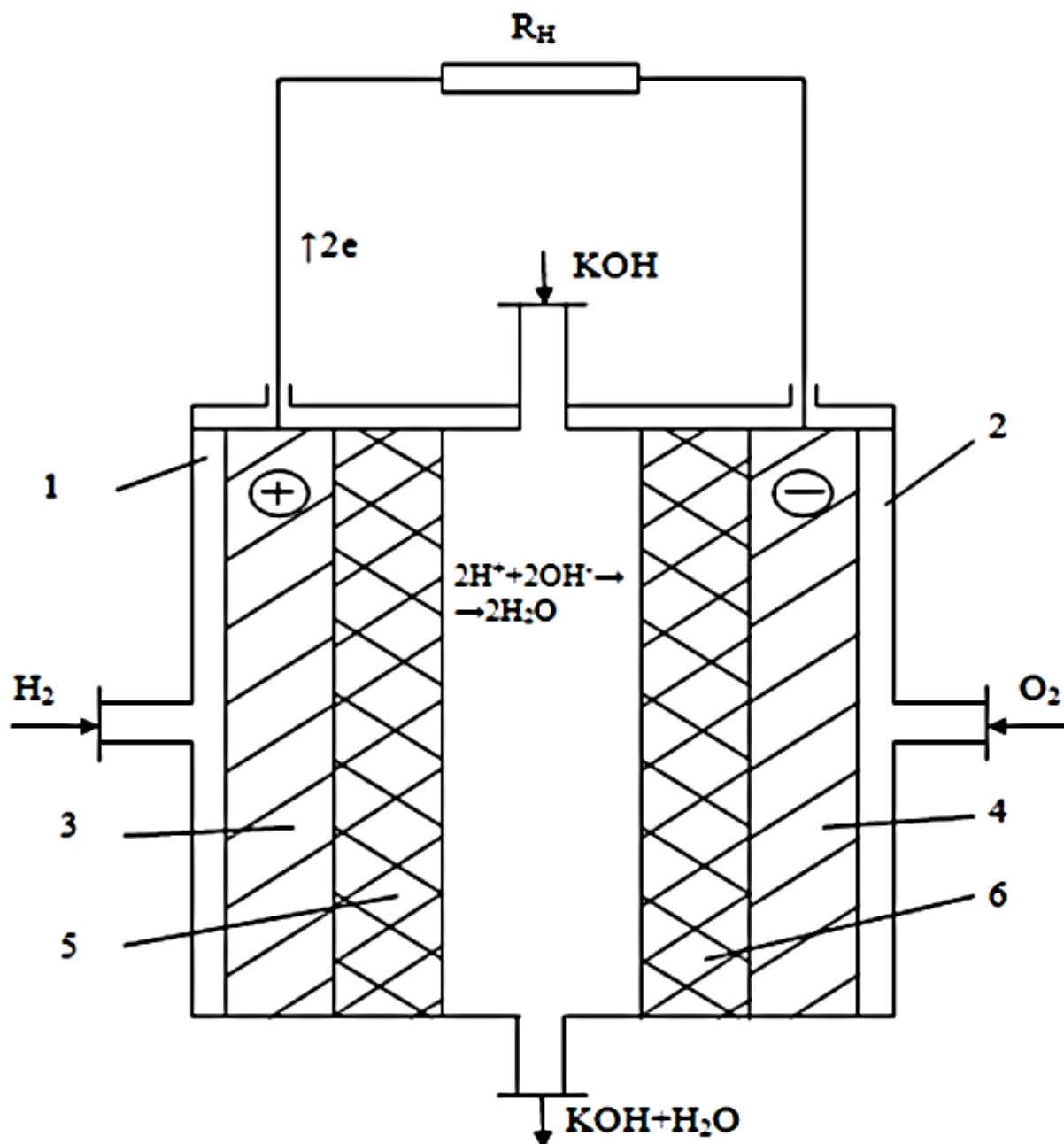


Рис. 3.1 – Принципова схема воднево-кисневого паливного елементу: 1,2 – воднева та киснева камери; 3,4 – нікелеві анод та катод; 5,6 – азбестові мембрани

До низькотемпературних паливних елементів відноситься ряд воднево-кисневих елементів з лужним електролітом. За принципом дії вони практично не відрізняються від описаної вище системи. Важливою проблемою, від вирішення якої залежить промислова реалізація елементів цього типу, це створення високопористого вугільного електроду, розрахованого на високі густини струму.

Інші типи низькотемпературних паливних елементів мають металокерамічні пористі електроди, а електролітом просочуються прокладки між електродами.

Батарея, складена із елементів даного типу була встановлена на американському космічному кораблі «Джеміні». Потужність батареї складала 2 кВт при ККД 60%. В якості палива застосовувався рідкий водень, а в якості окисника – рідкий кисень. Утворена під час роботи вода виводилась в колектор та використовувалась екіпажем в якості питної.

В батареї для підводних човнів, що виготовляється в Швеції, замість рідкого водню, зберігання якого супроводжується рядом технічних складностей, використовують рідкий аміак, який можна зберігати в тонкостінних балонах.

В інших низькотемпературних паливних елементах використовують в якості палива метанол, гідразин, металічний натрій. Такі батареї розробляються провідними фірмами Швеції, США та Німеччини потужністю від 10 Вт до 3 кВт та густиною струму до 200 мА/см^2 .

До середньотемпературних паливних елементів відносять широко відомий елемент Бекона з пористими електродами, конструкція якого забезпечує хорошу іонну провідність електродними матеріалами – воднем та киснем – та електролітом KOH , одночасно перешкоджаючи їх змішуванню або витісненню. Елемент працює при температурі 200°C . На цьому принципі в США розроблені паливні елементи що видають густину струму до 250 мА/см^2 .

В батареї розробленій для проекту «Аполлон», потужністю 3 кВт, утворена в процесі електрохімічного окислення водню вода використовувалась космонавтами в якості питної. Електролітом в батареї слугував розплавлений 75% розчин KOH .

В інших елементах даної групи, де в якості електроліту використовується ортофосфорна кислота, можливе використання в якості палива парів спирту та вуглеводнів, що значно спрощує конструкцію батареї та її експлуатацію оскільки відпадає необхідність в тиску при подачі палива.

Високотемпературні паливні елементи приваблюють увагу інженерів та вчених принциповою можливістю використання в них в якості палива не тільки

водню, але й вуглеводнів, CO , метилового спирту, природного газу, аміаку та навіть твердого палива – коксу, деревного вугілля, лампової сажі. В якості електродів у високотемпературних елементах використовують платину, срібло, оксид цинку. Електроліти елементів даного типу представляють або розплавлені карбонати лужних металів, наприклад Na_2CO_3 , або так звані тверді електроліти, що складаються із спеченої суміші церію, цирконію, лантана, або їх виготовляють у вигляді керамічних пористих пластин просочених розплавленими карбонатами. В даних системах електроліти мають забезпечувати хорошу іонну провідність у напрямку катод – анод для іонів кисню та не допускати електронної провідності.

В зразках паливних елементів, що працюють на вуглеводневому паливі, вдалось досягнути високу густину струму – біля 150 мА/см^2 при терміні дії елементу 1500 годин. Високотемпературні елементи можуть знайти своє застосування в апаратурі з обмеженим терміном дії, але основне їх призначення в енергетиці майбутнього – пряме перетворення енергії твердих палив в електричну з високим ККД.

Регенеративні або редокс-елементи відрізняються від описаних вище здатністю відновлювати активні речовини, витрачені на утворення електричного струму. Регенерація активних речовин може проводитись різними методами, але найбільш розповсюдженою вважається хімічна регенерація.

Процес струмоутворення в таких елементах зводиться до відновлення іону високовалентної речовини аноліту та окислення іону католіту із низького валентного стану у високий валентний стан.

Редокс-елементи працюють при нормальній температурі, що являється їх позитивною якістю. Крім того, тепло що вони генерують може бути використане в самому елементі для забезпечення процесу регенерації, тоді як в інших елементах необхідний додатковий підвід тепла ззовні.

Паливні елементи поряд з властивими їм перевагами – високим ККД, безшумністю роботи, відсутністю шкідливих виділень під час роботи та відносно високим терміном дії – мають і недоліки – необхідність застосування

вибухонебезпечних сумішей, великі габарити балонів для зберігання палив та окисників, великі габарити самої установки.

Цілком можливе використання паливних елементів в електромобілях, про що свідчать розробки провідних світових автомобільних компаній.

Література до теми 3.1.

- 1. Байрачний Б. І. Технічна електрохімія: підручник для вищ. навч. закл. за напр. підготовки: «Технічна електрохімія» Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут».- Харків.: Прапор, 2003.*
- 2. Горбачов А. К. Технічна електрохімія: підручник для вищ. навч. закл. за напр. підготовки: «Технічна електрохімія». Під ред. Б. І. Байрачного. – Харків .: Прапор, 2002.*
- 3. Буди́ко В.І. Перетворення та акумулювання енергії відновлюваних джерел: Курс лекцій [Електронний ресурс]: Навч. посіб. для студ. спец. 141 «Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка», - Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. – 148с. Доступ : <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/45609>.*
- 4. Нетрадиційні електрохімічні системи перетворення енергії. Монографія. Кузмінський, Колбасов, Тевтуль, Голуб. – К.: Академперіодика, 2002.*

РОЗДІЛ 4. ВТОРИННІ ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ

4.1. Хімічні джерела енергії другого роду. Загальна характеристика, класифікація та розвиток їх виробництва. Саморозряд та зберігання хімічних джерел енергії другого роду. Вимоги по їх експлуатації.

Лекція 13. Хімічні джерела енергії другого роду. Загальні відомості. Розвиток виробництва акумуляторних батарей. Загальна характеристика та їх класифікація. Саморозряд та зберігання хімічних джерел енергії другого роду. Вимоги до конструкції типових апаратів та до умов експлуатації.

Перший працюючий акумулятор був створений в 1859 році французьким винахідником Р. Г. Планте. Запропонований ним акумулятор складався із двох спірально згорнутих і розділених сепаратором листків свинцю, занурених в розчин сірчаної кислоти. Після деяких вдосконалень акумулятори були запущені у виробництво в 1880-х роках. В кінці XIX – на початку XX віків були отримані та запатентовані лужні акумулятори.

Об'єм виробництва акумуляторів щорічно зростає на 7 – 10 %, на сьогоднішній день світовий ринок акумуляторів оцінюється в 40 млрд. \$. Особливо бурхливий ріст спостерігається у виробництві акумуляторів, що використовуються в стільникових телефонах, комп'ютерній техніці та інших портативних системах.

Класифікація вторинних ХДС

Акумулятори та акумуляторні батареї (АБ) класифікуються по різним признакам: по виду енергії для заряду, особливостям роботи, кількості зарядно-розрядних циклів, типу електроліту, температурі, призначенні та ін.

По виду енергії для заряду розрізняються:

- Електрично та перезаряджувані ХДС;
- Механічно перезаряджувані ХДС.

По кількості зарядно-розрядних циклів вторинні ХДС розділяють на:

- Акумулятори;

- Перезаряджувані ХДС (витримують невелику кількість циклів).

По типу електроліту вторинні ХДС розділяють на:

- З кислотним ел-том;
- З лужним ел-том;
- З неводним ел-том;
- З полімерним ел-том;
- З розплавленим ел-том;
- З твердим ел-том.

По конструкції акумулятори бувають:

- Негерметичні;
- Герметизовані (з клапаном);
- Герметичні (не відбувається накопичення газів).

По виробництву акумулятори бувають:

- Промислового виробництва;
- Дослідне виробництво;
- Розроблюване виробництво.

Типи вторинних ХДС

1. Свинцеві акумулятори та АБ.
2. Нікель-кадмієві (НК) акумулятори та АБ.
3. Нікель-залізні (НЗ) акумулятори та АБ.
4. Нікель-металогідридні (НМ) акумулятори та АБ.
5. Сібно-цинкові (СЦ) та срібно-кадмієві (СК) акумулятори та АБ.
6. Нікель-водневі (НВ) акумулятори та АБ.
7. Літій-іонні акумулятори та АБ.
8. Літій-полімерні акумулятори.

Характеристики вторинних ХДС

Середня розрядна напруга змінюється від 1,25 В до 3,5 В.

Ресурс роботи акумуляторів змінюється від 250 до 1000 циклів.

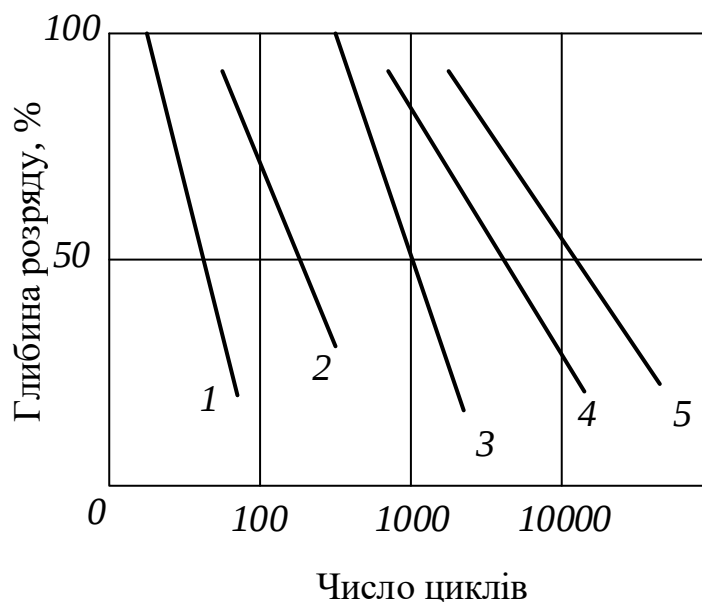


Рис. 4.1 – Залежність кількості зарядно-розрядних циклів від глибини розряду:

1 – марганцево-цинкові перезаряджувані ХДС, 2 – нікель-цинковий акумулятор, 3 – свинцевий акумулятор, 4 – нікель-кадмієвий акумулятор, 5 – нікель-водневий акумулятор

Література до теми 4.1.

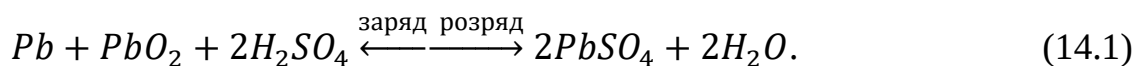
1. Байрачний Б. І. Технічна електрохімія: підручник для вищ. навч. закл. за напр. підготовки: «Технічна електрохімія» Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут».- Харків.: Прапор, 2003.
2. Горбачов А. К. Технічна електрохімія: підручник для вищ. навч. закл. за напр. підготовки: «Технічна електрохімія». Під ред. Б. І. Байрачного. – Харків .: Прапор, 2002.
3. Кузьмінський Є. Нетрадиційні електрохімічні системи перетворення енергії / Є. Кузьмінський, Г. Колбасов, Я. Тевтуль, Н. Голуб. – К.: Академперіодика, 2002. – 181с.
4. Будько В.І. Перетворення та акумулювання енергії відновлюваних джерел: Курс лекцій [Електронний ресурс]: Навч. посіб. для студ. спец. 141 «Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка», - Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. – 148с. Доступ : <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/45609>.

**Тема 4.2. Загальні відомості про свинцево-кислотні акумулятори.
Електродні процеси при розряді та заряді.**

*Лекція 14. Загальні відомості про свинцево-кислотні акумулятори.
Теорія свинцевого акумулятору. Процеси при розряді та заряді та хід
зарядних та розрядних кривих свинцевих акумуляторів. Електричні
характеристики. Пасивація електродів та боротьба з нею. Залежність
ємності акумулятора при розряді від температури та густини струму.
Конструкція та виробництво свинцевих акумуляторів. Термін дії свинцево-
кислотних акумуляторних батарей. Електроліт. Експлуатація свинцевих
акумуляторів.*

З моменту створення (1858 р.), свинцеві акумулятори та батареї стали масовими ХДС. Володіючи відносно високою питомою потужністю, ці акумулятори знаходять різне практичне застосування. На базі свинцевих акумуляторів комплектується більшість стаціонарних та значна частина вагонних, тепловозних та тягових батарей. До традиційних областей використання свинцевих акумуляторів в останнє десятиліття додалися автономні електростанції, занурю вальні підводні апарати, електромобілі, побутова оргтехніка.

Основний струмоутворюючий процес у відповідності із загальноприйнятою теорією подвійної сульфітації в свинцевому акумуляторі описується наступним рівнянням:



Як правило, при розряді розчин електроліту розбавляється. Для розрахунку ЕРС (E_{EPC}) використовується рівняння:

$$E_{EPC} = E_{EPC}^0 + \frac{2,203 \cdot R \cdot T}{F} \lg \frac{a_{H_2SO_4}}{a_{H_2O}} \quad (4.1)$$

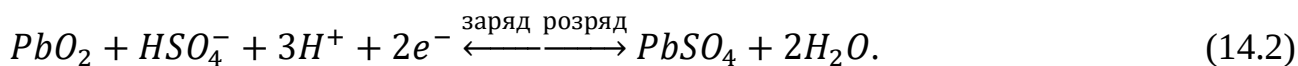
де E_{EPC}^0 – стандартне значення ЕРС ($E_{EPC}^0 = 2,041$ В; $a_{H_2SO_4}$ - активність сірчаної кислоти; a_{H_2O} - активність води.

Залежність ємності акумулятору від температури визначається виразом:

$$C_{t_1} = \frac{C_{t_2}}{1 + \alpha(t_2 - t_1)} \quad (4.2)$$

де α – температурний коефіцієнт ємності. Для практичних розрахунків можна приймати $\alpha = 0,01$.

Позитивний електрод. Рівняння реакції, що протікає на позитивному електроді свинцевого акумулятору, виражається наступним рівнянням:

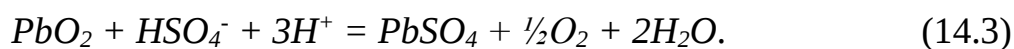


Активна маса позитивного електроду складається в основному із диоксиду свинцю, який може існувати в двох кристалічних модифікаціях: ромбічній (α - PbO_2) та тетрагональній (β - PbO_2). Діоксид свинцю володіє високою електричною провідністю, що прирівнюється із електричною провідністю металів. Влив типу кристалічної модифікації PbO_2 на опір залежить від об'ємної концентрації PbO_2 . Опір α - PbO_2 вищий, ніж β - PbO_2 , до відносної об'ємної концентрації оксиду, рівній 42%. При більш щільних осадах відношення ρ_α/ρ_β змінюється на протилежне. Середні значення диоксиду свинцю складають відповідно:

$$\rho_{\alpha-PbO_2} = 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{м}, \rho_{\beta-PbO_2} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{м} \quad (4.3)$$

Опливання позитивної активної маси електродів намазного типу вважається однією із причин, що обмежують термін дії свинцевих акумуляторів. Найбільш ефективним методом боротьби з явищем опливання являється введення в електродну масу зв'язуючих речовин. Найбільш ефективними зв'язуючою добавкою є водні суспензії фторопластів в поєднанні з полімерними волокнами.

Основна реакція саморозряду позитивного електроду протікає за схемою:

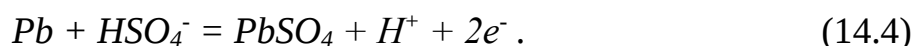


Швидкість саморозряду діоксид-свинцевого електроду визначається перенапругою виділення кисню. Відносно низька перенапруга виділення кисню на α - PbO_2 зумовлює підвищену швидкість самочинного відновлення цієї модифікації. Саморозряд β - PbO_2 протікає вдвічі повільніше ніж α - PbO_2 . Великий вплив на швидкість саморозряду позитивного електроду мають домішки в електроліті іонів заліза та хлору. При концентрації заліза в електроліті > 100 мг/л

значно знижується перенапруга виділення кисню, а при вмісті хлорид-іону рівному 200 мг/л термін дії акумуляторів зменшується вдвоє.

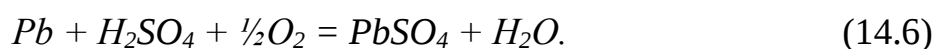
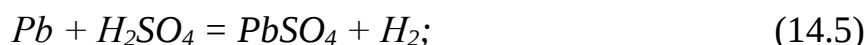
Корозія струмовідводів позитивних електродів обмежує термін дії свинцевих акумуляторів. Застосування більш тонких електродів в сучасних конструкціях акумуляторів ще більше загостило проблему підвищення корозійної стійкості матеріалів струмовідводів. Головна причина корозійного руйнування струмовідводів це термодинамічна нестійкість свинцю та його сплавів в умовах роботи позитивного електроду, коли свинець намагається перейти в сполуки з різними ступенями окислення. До числа елементів, що сповільнюють корозію, відносяться: миш'як, срібло, мідь, кобальт, селен, телур, талій.

Негативний електрод. Основний процес, що протікає на негативному електроді, описується рівнянням:



Сульфат свинцю, що утворюється в процесі розряду практично не розчиняється в результаті чого відбувається пасивація поверхні свинцю. Крім цього $PbSO_4$ володіє високим електричним опором (10^{12} Ом·м).

Саморозряд свинцевого електроду в основному визначає саморозряд акумулятору в цілому. Механізм саморозряду негативного електроду визначається наступними реакціями:



Саморозряд свинцевого електроду визначається в основному домішками металів, що входять до складу позитивних струмовідводів, які анодно розчиняються та електролітично осідають на свинцевому електроді. Крім того, швидкість виділення водню із свинцевого акумулятору зростає на 12% при збільшенні температури на 1°C. Значний вплив на саморозряд негативного електроду має хлор та залізо.

Для зниження саморозряду свинцевих акумуляторів застосовують поверхнево-активні інгібітори. Їхня дія зводиться до підвищення перенапруги

виділення водню на свинцю та металічних домішках, що накопичуються на електроді в процесі експлуатації. Найбільш поширеним інгібітором корозії свинцевого електроду являється α -нафтол, що дозволяє в 2-3 рази знизити саморозряд даного електроду та швидкість виділення водню.

Сульфітація негативних електродів являється однією із основних причин передчасного виходу з ладу свинцевих акумуляторів. Частіше за все це відбувається через невмілу експлуатацію акумуляторів. Під сульфітацією розуміють такий стан електродів, при якому їх ємність не відновлюється, незалежно від того скільки б ми не пропускали струм заряду. Основними причинами сульфітації негативних електродів являється тривале зберігання акумуляторів в розрядженому стані, систематичне недозарядження акумуляторів, підвищена густина та підвищена температура електроліту, короткі замикання, забруднення електроліту. Одним із методів лікування акумулятору від сульфітації є заміна електроліту на дистильовану воду та проведення заряду малими струмами. В кінці заряду електроліт коректуються сильною кислотою.

Електролітами в свинцевих акумуляторах слугують розчини сірчаної кислоти високої ступені чистоти. Електроліти для сучасних стаціонарних акумуляторів та акумуляторів спецпризначення готують із сірчаної кислоти марки «ч» та дистильованої води. Оскільки густина електролітів залежить від температури, її значення приводять до нормованих значень (нормовані значення зазвичай відповідають 15, 20 та 30°C). Формула для розрахунку густини електроліту при різних температурах має наступний вигляд:

$$\rho_t = \rho_{15} - k_p(t - 15), \quad (4.4)$$

де ρ_t – густина електроліту при виміряній температурі; ρ_{15} – густина, віднесена до 15°C; k_p – температурний коефіцієнт, який в інтервалі температур 10 – 30°C складає 0,0007 (г/см³)/°C для розчину густиною 1,22 г/см³. Наближено можна вважати, що при розряді на кожен 1 А·год ємності відбувається зменшення об'єму електроліту на 1 см³, а при заряді його об'єм відповідно збільшується.

В якості сепараторів використовують пористі полімерні перегородки, що слугують для фізичного розділу різнополярних електродів, запобігаючи їх прямому контакту. При цьому вони являються одним із основних елементів конструкції свинцевого акумулятору. Крім вище згаданого сепаратори запобігають надмірному набуханню негативних електродів, та зменшують опливання позитивної активної маси. Сепаратори мають володіти: високою хімічною стійкістю, достатньою механічною міцністю та еластичністю, мінімальним електричним опором, високим змочуванням електролітом, доступністю та дешевизною вихідного матеріалу та мінімальним вмістом домішків в ньому.

Стартерні батареї

Стартерні акумуляторні батареї призначені для запуску двигунів та живлення електричного устаткування автомобілів, автобусів, тракторів, катерів та інших машин. Батареї класифікують:

- по основним параметрам (па номінальній напрузі: на 6- та 12- вольтові та номінальній ємності);
- по конструктивно-функціональному признаку:
 - Батареї звичайної конструкції (в моноблоці з комірковими кришками та перемикачами над кришками);
 - Батареї із спільною кришкою (в моноблоці із спільною кришкою та перемичками під кришкою);
 - Не обслуговувані батареї (батареї із спільною кришкою, що не потребують догляду в процесі експлуатації) – залиті електролітом і повністю зарядженні або сухо зарядженні.

Характеристики.

Напруга через 30 с розряду 9 В;

Тривалість розряду 2,5 хв;

Кінцева напруга на виводах – 6 В.

Витримують переривчасті розряди струмом не більше 1700 А протягом чотирьох періодів (5 с – розряд, 10 с – пауза).

Термін зберігання стартерних батарей складає не менше 36 місяців.

Середній термін дії: звичайних стартерних батарей – не менше 12 місяців при напрацюванні транспортного засобу в межах цього терміну не більше 150 тис. км пробігу або 24 міс. при напрацюванні не більше 90 тис. км пробігу або 3000 мото-годин; для необслуговуваних батарей не менше 48 міс. при напрацюванні транспортного засобу не більше 100 тис. км пробігу або 4000 мото-годин.

Саморозряд при бездіяльності < 7% протягом 14 діб, а після без дії – 10 % протягом 21 доби. Вузли пайки стартерних батарей витримують переривчасті розряди струмом не більше 1700 А протягом чотирьох періодів (5 с – розряд, 10 с - пауза).

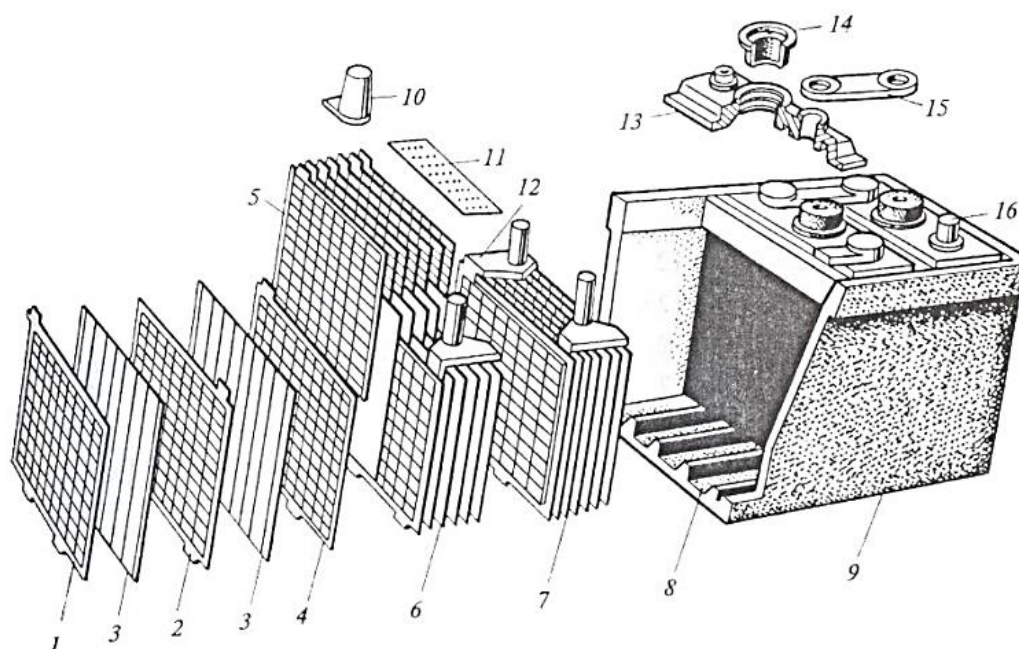


Рис. 4.2 – Схема пристрою стартерної АБ: 1 – крайній негативний електрод; 2 – позитивний електрод; 3 – сепаратор; 4 – негативний електрод; 5 – напівблок негативних електродів; 6 - напівблок позитивних електродів; 7 – блок електродів; 8 – опорна призма; 9 – моноблок; 10 – борн; 11 – запобіжний щиток; 12 – місток; 13 – кришка акумулятору; 14 – вентиляційна пробка; 15 – міжелементні з'єднання; 16 – полюсовий вивід.

Стационарні акумулятори та батареї. Ці акумулятори знаходяться в повністю зарядженому режимі і готові в будь-який момент прийняти на себе

струмове навантаження. Стан постійного зарядження підтримується постійними або періодичними підзарядками. Стаціонарні акумулятори широко використовуються на теплових та атомних електростанціях, гідроелектростанціях, електричних підстанціях, у вітрових та сонячних енергоустановках, в системах автоматизації керування. Використовуються також для електрооснащення окремих приміщень, метеорологічних та ретрансляційних станцій, систем катодного захисту газопроводів.

Основні вимоги, що ставляться до стаціонарних акумуляторів:

1. висока надійність та довговічність;
2. низький саморозряд;
3. мале обслуговування;
4. тривалість розряду в установках безперебійного живлення від декількох хвилин до декількох годин;
5. порівняно низька вартість;
6. високі струми розряду в пікових та імпульсних режимах;
7. висока точність підтримки напруги при постійному підзаряді.

Існує три основних типи свинцевих свинцевих стаціонарних акумуляторів: поверхнево-коробчаті, панцирні та намазні.

Поверхнево-коробчаті акумулятори. В даних акумуляторах використовуються поверхневі позитивні та коробчасті негативні пластини (рис.4.3).

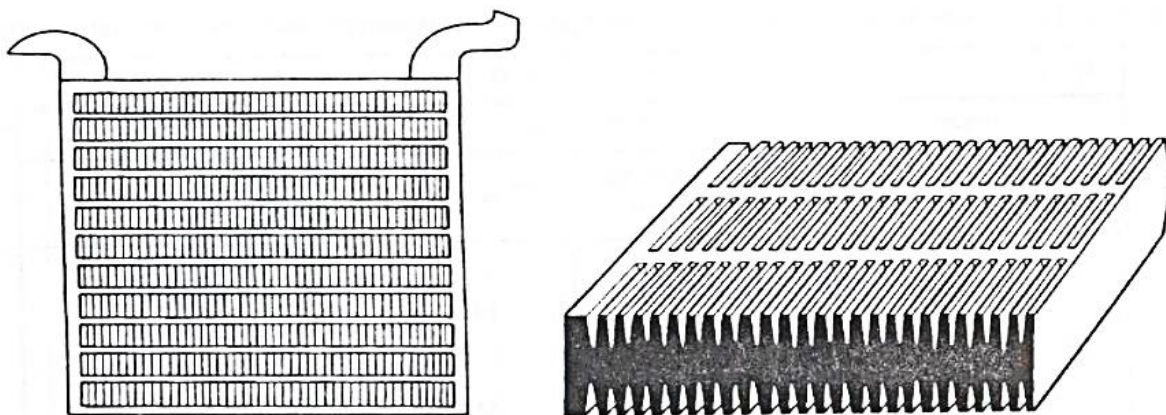


Рис. 4.3 – Поверхнева позитивна пластина та її розріз

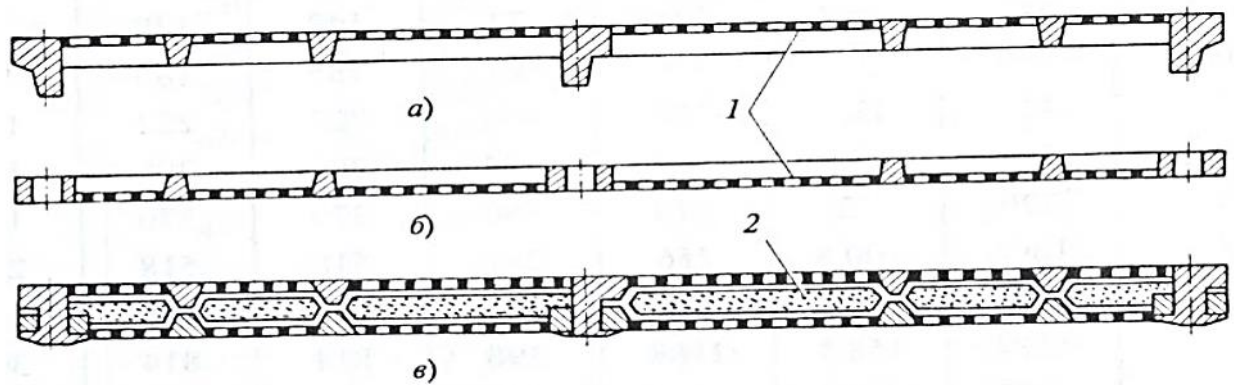


Рис. 4.4 – Розріз коробчатої негативної пластини: а) штифтова частина решітки; б) дірчата частини решітки; в) головна пластина; 1 – перфоровані свинцеві листи; 2 – активна маса.

Акумулятори з панцирними електродами. В даних акумуляторах використовуються трубчасті позитивні електроди та намазні негативні. Панцирний електрод складається із штирової гребінки 1, що відливається разом із струмоведучою рамкою 4, та вушком із свинцево-сурьмяного сплаву. На штирі гребінки надіваються панцирні трубки 2 круглого або овального розрізу із тканого матеріалу. Простір між штирями та трубкою заповнено активною масою 3. Для покращення фіксації штирів останні мають приливи 5 по всій висоті. Знизу панцирний електрод закривається пластмасовою гребінкою 6.

Термін дії панцирних електродів складає 15-20 років.

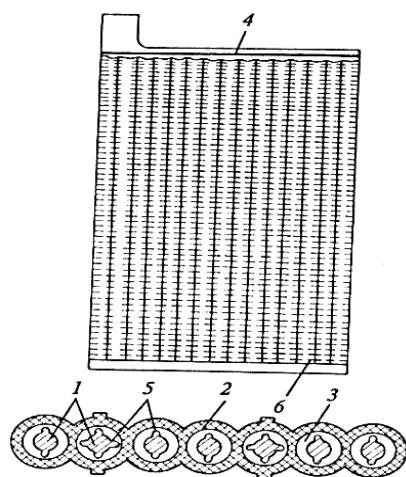


Рис. 4.5 – Конструкція панцирного електроду

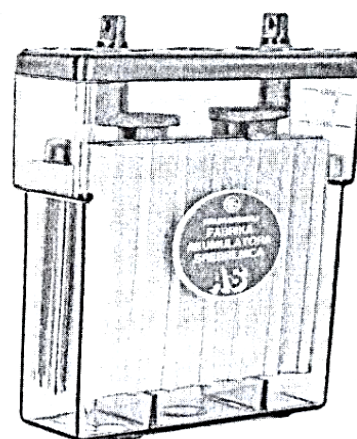


Рис. 4.6 – Загальний вигляд акумулятору типу СН

Акумулятори з намазними електродами. Стаціонарні акумулятори з намазними електродами відрізняються від інших акумуляторів більшою товщиною електродів. Термін дії стаціонарних акумуляторів з намазними електродами складає 10-15 років.

Малообслуговувані акумулятори. Такі акумулятори отримали назву гібридних. В якості електроліту використовується загущений за допомогою аеросилу розчин сірчаної кислоти. Такі акумулятори не потребують доливання води на протязі всього терміну експлуатації.

Тягові акумулятори. Являються основним джерелом електроенергії для живлення електродвигунів машин підлогового безрельсового електрофікованого транспорту (електрокарів, електропогрузчиків, штабелерів та електровізків). Ємність таких батарей в основному складає від 210 до 560 А·год. Можуть працювати в інтервалі температур $-40 \div +40$ °С. Термін дії знаходиться в межах 2 років при напрацюванні від 500 до 1200 циклів.

Оскільки тягові акумуляторні батареї піддаються глибоким розрядам, для запобігання сульфітації негативних пластин періодично (1 раз в 6 міс.) проводяться лікувальні цикли.

Тепловозні акумуляторні батареї. Призначені для роботи в стартерному режимі для запуску дизелів тепловозів від тягового генератору, а також для живлення ланцюгів керування, освітлення та допоміжного навантаження при непрацюючому дизелі.

Середньодобовий саморозряд зарядженої батареї при 25 ± 10 °С не перевищує 1%. Батареї витримують перезаряд струмом 45 А протягом 4 циклів по 100 годин безперервно в кожному циклі. Мінімальне напрацювання – 170 циклів. Експлуатаційний термін дії – 4 роки. Термін зберігання сухо зарядженої батареї – 3 роки. Безвідмовність роботи 99 %.

Мотоциклетні акумуляторні батареї. Призначені для живлення систем запалювання мотоциклів та моторолерів. Номінальна напруга складає 12 та 6 В. По конструктивним признакам розділяють на: АБ звичайної конструкції; АБ із спільною кришкою та перемичками через перегородки моноблоку. По

функціональним признакам розділяють на: стартерні (пуск двигуна за допомогою стартера та живлення інших споживачів електричного струму); нестартерні (призначені для живлення споживачів електричного струму).

Мінімальне напрацювання стартерних АБ 100 циклів, нестартерних – 120 циклів. Батареї експлуатуються до зниження ємності на 40 % від номінальної. Тривалість стартерного розряду забезпечується не менше 1 хв при 25 ± 1 °С. Мінімальний термін служби при експлуатації 18 міс., при цьому пробіг транспортних засобів не повинен перевищувати 20 000 км. Термін зберігання – 2 роки, а мінімальний термін зберігання сухо зарядженої АБ – 12 міс.

АБ для електромобілів. Електромобіль вперше з'явився раніше звичайного автомобіля. Однак інтенсивний розвиток їх розпочався лише в 70-роках минулого століття. На просторах колишнього СРСР роботи по розвитку електромобілів були розпочаті в 1974 році. Був створений 24- вольтовий модуль свинцевої АБ ємністю 100 А·год з питомою енергією 40 Вт·год/кг. На сьогоднішній день в світі провідними автомобільними компаніями створено величезну кількість електромобілів. А в якості АБ використовуються літєві системи, що мають невелику масу та дають високі питомі показники. В ботанічному саду при НАНУ для транспортних цілей та з метою підтримки екологічності в ботсаду використовуються два електроцикли. Однієї підзарядки свинцевих АБ вистачає на 60 км пробігу.

Література до теми 4.2.

1. Байрачний Б. І. *Технічна електрохімія: підручник для вищ. навч. закл. за напр. підготовки: «Технічна електрохімія» Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут».*- Харків.: Прапор, 2003.
2. Горбачов А. К. *Технічна електрохімія: підручник для вищ. навч. закл. за напр. підготовки: «Технічна електрохімія».* Під ред. Б. І. Байрачного. – Харків .: Прапор, 2002.
3. Будько В.І. *Перетворення та акумулювання енергії відновлюваних джерел: Курс лекцій [Електронний ресурс]: Навч. посіб. для студ. спец. 141 «Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка», - Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. – 148с. Доступ : <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/45609>.*
4. *Нетрадиційні електрохімічні системи перетворення енергії. Монографія.* Кузмінський, Колбасов, Тевтуль, Голуб. – К.: Академперіодика, 2002.

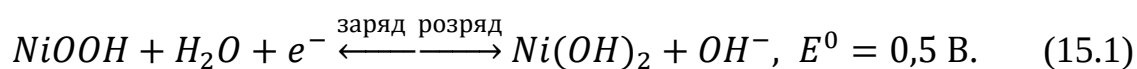
Тема 4.3. Загальні відомості лужних нікель-залізних та нікель-кадмієвих акумуляторних батарей. Електродні процеси при розряді та заряді. Електроліт для лужних акумуляторів. Термін дії лужних акумуляторних батарей.

Лекція 15. Загальні відомості. Різновид лужних нікель-залізних та нікель-кадмієвих акумуляторних батарей. Процеси при заряді та розряді окисно-нікелевого електроду. Процеси при заряді та розряді залізного електроду. Процеси при заряді та розряді кадмієвого електроду. Електрорушійна сила лужних акумуляторних батарей. Хід розряду та заряду лужних акумуляторів в залежності від температури та густини струму. Електроліт для лужних акумуляторів. Основні характеристики лужних акумуляторних батарей. Термін дії та догляд за лужними акумуляторними батареями. Особливості їх експлуатації.

Нікель кадмієві та нікель залізні акумулятори відомі з 1900 року. Патент на нікель кадмієві акумулятори отримав Юнгнер, а на нікель залізні – Едісон. Активний матеріал позитивних пластин, склад електроліту та деякі особливості пристрою однакові для обох типів акумуляторів. Однак склад активної маси негативних пластин відрізняється.

Нікель кадмієві та нікель залізні акумулятори знайшли широке застосування в портативних пристроях, космічній, військовій та побітовій техніці. При експлуатації герметичних акумуляторів не відбувається виділення газів та електроліту, вони можуть працювати в будь-якому положенні, але потребують автоматичного захисту від перезаряду та пере розряду, оскільки при порушенні режимів експлуатації може порушитись їх герметичність.

Процеси і особливості окисно-нікелевих електродів. Основну струмоутворюючі реакцію виражають наступним рівнянням:

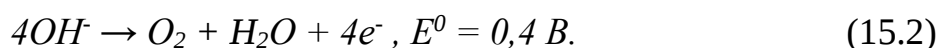


Механізм реального процесу ще більш складний, що пояснюється твердофазним характером процесу, існуванням β - та γ -модифікацій NiOOH та

утворенням при заряді оксидів з більш високим ступенем окислення нікелю, ніж + 3.

Електропровідність гідрооксиду $NiOOH$ значно вища електропровідності $Ni(OH)_2$, тому $NiOOH$ відновлюють не більше чим на 80%. Крім того для зниження електричного опору в активну масу додають графіт.

Утворені вищі оксиди нікелю постійно розкладаються з виділенням кисню, що пояснює високу швидкість саморозряду свіжозарядженого електроду. Крім того, утворення вищих оксидів нікелю призводить до підвищення напруги розірваного кола акумуляторів. Після отримання електродом деякої кількості електрики (при кімнатній температурі приблизно половини зарядної ємності) на електроді починає виділятися кисень за реакцією:



Сприятливий вплив на характеристики (ємність та ресурс) електроду виявляє додавання в електроліт $LiOH$, який підвищує перенапругу виділення кисню та відповідно глибину заряду, а також сприяє збереженню дрібнодисперсної структури активної маси. Ємність та ресурс підвищують активуючі добавки барію та кобальту.

Типи електродів. Оксидно-нікелеві електроди в серійному виробництві випускаються в трьох конструктивних модифікація: ламельні, безламельні спечені (металокерамічні) та пресовані.

Ламельні електроди являють собою набір з'єднаних між собою перфорованих коробочок (ламелей), виготовлених із тонкої (товщина 0,1 мм) нікельованої сталльної стрічки. Товщина ламелей позитивних електродів складає 2,4 – 4,7 мм. Ламелі призначені для підтримки активної маси у вигляді електроду, відводу та підводу струму. Різновидом ламельних електродів являються трубчасті електроди, що складаються із набору з'єднаних між собою трубок, виготовлених із перфорованої сталльної ламельної стрічки, розміщених перелельними рядами та закріплених в металічних рамках.

Активна маса ламельних електродів містить % (по масі): $CoSO_4$ – 2-5 або $BaSO_4$ – 2-3, природний лускоподібний графіт – 18-20 і решта $Ni(OH)_2$. До

переваг ламельних електродів відносять: великий термін дії, механічна міцність, можливість механізації системи та відносно невисокі затрати на виготовлення. Однак вони заряджаються і розряджаються при відносно невисоких струмах.

Спечені (металокерамічні) електроди складаються із пористої (з пористістю не менше 70%) металокерамічної основи, в порах якої знаходиться активна маса. Товщина таких електродів складає 1 – 2,3 мм, пористість 80-85% та радіус пор 5-20 мкм. Спечені електроди мають більш високу електричну проникність та питому ємність, можуть розряджатись та заряджатись при більш високих швидкостях і в більш широкому діапазоні температур, однак вони дорожчі за ламельні електроди і мають відносно невеликий ресурс. Крім того у них вища швидкість саморозряду.

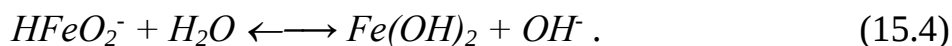
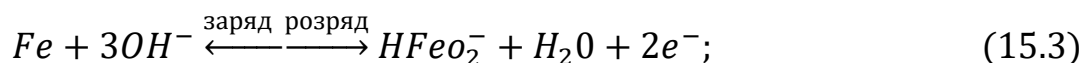
Пресовані електроди отримують методом пресування під тиском 35- 60 МПа активної маси на сітку або стальну перфоровану стрічку. Активна маса складається із гідрооксиду нікелю (+2), гідрооксиду кобальту (3-6%), графіту (16-23%) та зв'язуючого компоненту (розчин натрієвої солі карбоксиметилцелюлози, що містить 5 г/л КОН). Товщина утворених пластин складає 0,8-1,8 мм.

Пресовані електроди мають високу питому енергію та меншувартість в порівнянні з спеченими електродами, можуть працювати при низьких температурах, але характеризуються меншим ресурсом.

Нікель-залізні акумулятори. В країнах СНД нікель-залізні акумулятори та батареї використовуються як тягові для живлення електродвигунів напільного та підземного електричного транспорту.

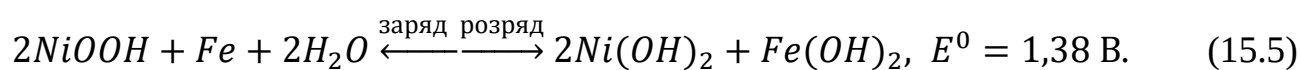
Процеси. Електроди та електроліт. Електрохімічна система нікель-залізного акумулятору складається із окисно-нікелевого та залізного електродів і розчину лугу. Вихідним матеріалом для виготовлення негативного електроду нікель-залізного акумулятору можуть бути оксиди заліза – гематит Fe_2O_3 та магнетит Fe_3O_4 і термічно відновлене залізо.

Негативний електрод. Реакції що протікають на негативному електроді описуються рівнянням:



Обидва ці процеси протікають з достатньо великою швидкістю, перший – через малу величину водневої перенапруги на залізному електроді, другий – внаслідок незначної перенапруги іонізації кисню. По даним С. А. Розенцвейга, саморозряд залізного електроду складає приблизно 40% за місяць для чистих матеріалів та доходить до 80 % для технічного заліза.

Загальна реакція при роботі нікель-залізного акумулятору може бути записана у наступному вигляді:



У відповідності із законом Фарадея на 1 А·год теоретично необхідно 3,6 г $Ni(OH)_2$ (або біля 2,2 г нікелю) та 1,04 г заліза. Практично закладають на 1 А·год в акумуляторах серійного виробництва: 4 г нікелю, тобто 55% використання (в сучасних акумуляторах 3,5 г, тобто 63% використання); 6 г заліза, тобто 17,3% використання.

В транспортних лужних акумуляторах в якості негативних електродів використовують електроди ламельної та безламельної конструкції. Активна маса залізного електроду з високими коефіцієнтом використання активного компоненту може бути отримана тільки із досить чистої оксидно-залізної сировини. Попадання в електродну масу сотих часток проценту Al , Mn , Mg , Ca , Ti , Cr та деяких інших елементів викликає зниження коефіцієнту використання заліза на одиниці проценту.

Позитивний електрод. В нікель-залізному акумулятору масове застосування отримали електроди ламельної конструкції.

Сепаратори. Найбільш відомим сепараторами, що використовуються в світовій практиці при виробництві лужних акумуляторів, є: ебонітові палочки; шнуровий сепаратор із резини або пластифікованого полівінілхлориду, який наноситься на електрод механічно або методом екструзії; сітчасті сепаратори із поліетилену з додатковим захистом ребер електроду, а також сепаратори із полівінілхлоридної плівки.

Електроліт. Вихідним розчином для електроліту акумуляторів являються розчини $NaOH$ або KOH . Електроліти, що використовуються в лужних акумуляторах Російського виробництва відрізняються від електролітів, що використовуються провідними світовими виробниками. В Росії використовуються електроліти на основі $NaOH$ з додаванням 5 – 10 г/л $LiOH$. Застосування натрієвого електроліту та літієвої добавки пов'язане з їхнім сприятливим впливом на оксидно-нікелевий електрод в умовах підвищеної температури.

Провідні закордонні фірми застосовують для лужних електролітів виключно калієвий електроліт з додавання гідрооксиду літію. Це пояснюється тим, що калієвий електроліт марок ЧДА та ХЧ містять значно менше домішок та відповідають застосовуваній активній масі.

Зниження концентрації лугу в електроліті викликають карбонати, що накопичуються в працюючих лужних акумуляторах. Найбільш надійним методом запобігання карбонізації є застосування вентиляційної пробки. Зниження інтенсивності карбонізації досягається використанням неокисляючихся графітів в позитивній активній масі.

Характеристики. Номінальна напруга нікель-залізного акумулятору складає 1.2 В.

Нормований опір НЗ акумуляторів 0,2 – 0,5 Ом·А·год.

При правильній експлуатації акумулятори можуть працювати від 1000 до 1500 циклів, якщо температура електроліту не перевищує 45 °С.

В режимі постійного підзаряду можуть залишатись працездатними 10-12 років.

Питома енергія 45-65 Вт·год/л.

Віддача по енергії 47 %.

Нікель-кадмієві акумулятори

За промисловим призначенням розділяють на: • Тягові для живлення тягових електродвигунів.

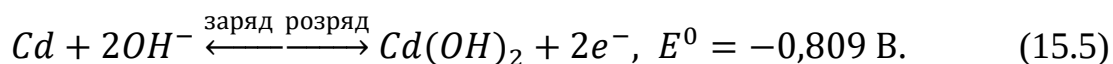
• Стартерні для запуску потужних двигунів внутрішнього згорання.

- Стаціонарні для живлення систем безперебійного електропостачання.

Процеси та особливості

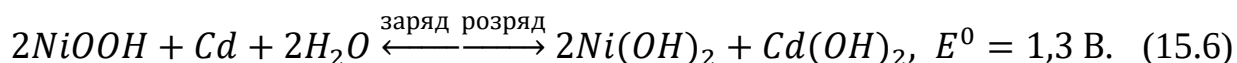
В якості позитивного електроду в НК акумуляторі використовується оксидно-нікелевий електрод.

Негативним електродом слугує кадмієвий електрод, на якому процеси заряду та розряду можуть бути описані наступним рівнянням:



Стаціонарний потенціал кадмієвого електроду в лузі на 15-20 мВ позитивніший рівноважного водневого електроду в такому самому середовищі. Відповідно, кадмієвий електрод не схильний до самочинного розчинення у вказаному середовищі з виділенням водню. Саморозряд кадмієвого електроду спричинений його окисленням киснем.

Загальна струмоутворюючі реакція описується наступним рівнянням:



В порівнянні з НЗ акумулятором НК має нижче значення саморозряду, тому він є незамінним в системах з тривалим зберіганням батарей в зарядженому стані. НК має менше газовиділення як при зберіганні, та і при експлуатації. НК мають більш широкий робочий інтервал температур від - 50 до + 60 °С. Має більш високу віддачу по енергії через більш низький коефіцієнт перезаряду, а відповідно і меншу витрату електроліту.

Негативний електрод. По технології виготовлення кадмієвий електрод розділяють на ламельний та безламельний.

Ламельні електроди кадмієвого електроду не відрізняються від ламельних залізних та оксидно-нікелевих електродів. В якості активної маси використовується суміш оксиду кадмію CdO та штучного оксиду заліза Fe_2O_3 у співвідношенні кадмію до заліза як 2,7:1 або 1:1 в залежності від умов експлуатації. теоретично на 1 А·год електрики повинно витрачатись 2,1 г кадмію. Практично в акумулятор на дану кількість електрики закладається 3,5-4 г кадмію.

Безламельні кадмієві електроди виконуються в різних конструктивно-технологічних варіантах. Найбільш поширеними безламельними електродами вважаються металокерамічні, пластифіковані та металовойлочні.

Сепаратори. В НК акумуляторах застосовуються такі ж самі сепаратори як і в НЗ акумуляторах, а також мікропористі лугостійкі сепаратори на основі полівінілхлориду, поліетилену.

Електроліт. В НК акумуляторах використовуються натрієві та калієві електроліти. Проте калієвому електроліту віддають перевагу при більш низьких та більш високих температурах. НК акумулятори можуть працювати при мінімальному об'ємі електроліту, що забезпечує змочування поверхні електродів.

Характеристики.

Напрацювання НК акумуляторів може складати при правильній їх експлуатації від 1000 до 3000 циклів заряд-розряд.

Питома енергія в середньому змінюється від 20 до 30 Вт·год/кг.

Можуть бути працездатними при правильній експлуатації та постійному підзаряді від 10 до 30 років.

Номінальна напруга при заряді постійним струмом складає 1,45 – 1,55 В.

Віддача по ємності 80%.

В загальному про лужні НЗ та НК акумулятори можна сказати, що вони мають:

1. високий ресурс;
2. повне відновлення характеристик після перенавантажень по заряду і розряду шляхом зрівнювального зарядно-розрядного циклу;
3. відносно невисокий саморозряд у НК акумуляторів, що дозволяє використовувати їх в якості резервних збережуваних джерел струму без підзаряду;
4. простоту обслуговування при будь-якому застосуванні;
5. високу стійкість до механічних навантажень завдяки специфічним конструкціям електродів;

6. малу витрату електроліту (води) в НК акумуляторі.

НК герметичні акумулятори та батареї.

При експлуатації герметичних акумуляторів не відбувається виділення газів та електроліту і вони можуть працювати в будь-якому положенні, але потребують автоматичного захисту від перезаряду та перерозряду, оскільки може порушитись їх герметичність.

Електродні процеси описуються такими ж реакціями як і звичайні НК акумулятори.

Конструкції акумуляторів.

Герметичні акумулятори виготовляються в металічних корпусах призматичної, циліндричної та дискової форми. Герметизують циліндричні та дискові акумулятори шляхом обпалювання (завальцовки) поліамідної або вініпластової прокладки між зигом корпусу та кришки. Ущільнення борнів призматичних акумуляторів проводиться за допомогою резинових кілець у вигляді тору овального розрізу.

В якості сепараторів використовуються тканини та неткані матеріали (волок, фетри) із полівінілхлориду, поліпропілену, поліаміду, капрону та ін. Призматичні акумулятори у більшості випадків містять спечені позитивні електроди. Якщо не потребується високого ресурсу, то використовуються пресовані позитивні електроди.

В якості електроліту використовують 20 – 40 % розчини KOH з додаванням $LiOH$. Конкретний склад електроліту вибирається в залежності від температури при експлуатації.

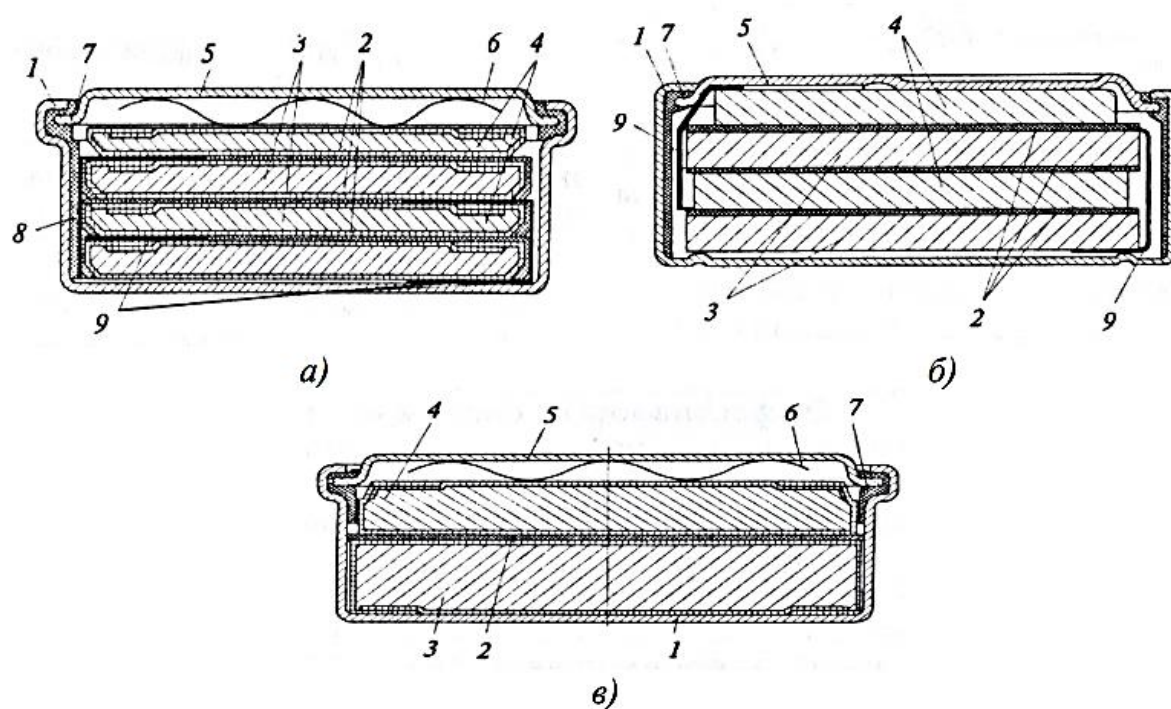


Рис. 4.7 – Схема герметичного дискового НК-аккумулятору: а – буртиковий чотирьохелектродний; б – буртиковий двохелектродний; в – безбуртиковий чотирьохелектродний; 1 – корпус; 2 – сепаратор; 3 – позитивний електрод; 4 – негативний електрод; 5 – кришка; 6 – пружина; 7 – ущільнювальна прокладка; 8 – ізолююча прокладка; 9 – струмовідвід.

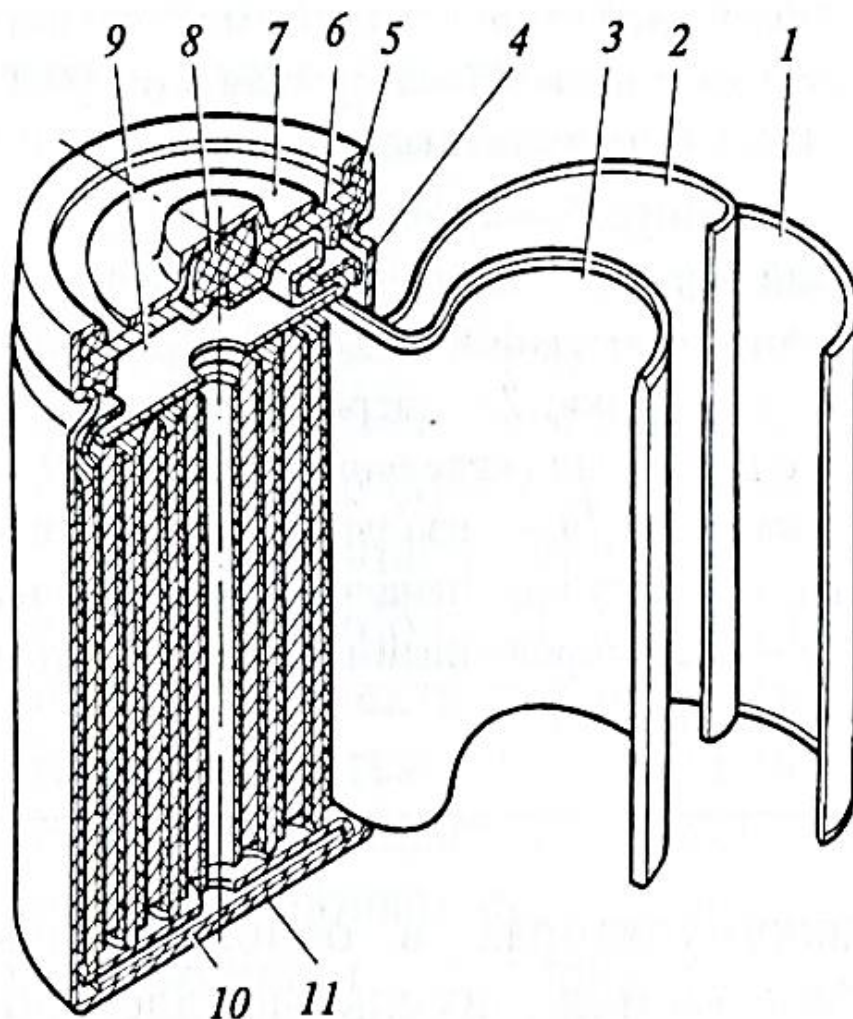


Рис. 4.8 – Герметичний циліндричний НК-акумулятор з рулонними електродами: 1 – негативний електрод; 2 – сепаратор; 3 – позитивний електрод; 4 – ізоляційний ковпачок; 5 – ущільнювальна прокладка; 6 – кришка акумулятору; 7 – кришка клапану; 8 – запобіжний клапан; 9 – позитивний мостик; 10 – негативний мостик; 11 – корпус акумулятору.

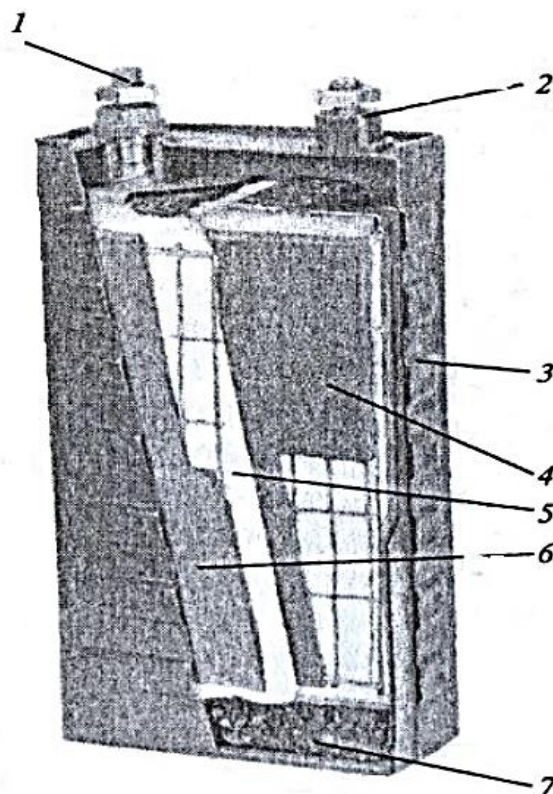


Рис. 4.9 – Призматичний герметичний НК-акумулятор: 1 – позитивний борн; 2 – негативний борн; 3 – корпус; 4 – позитивний електрод; 5 – сепаратор; 6 – негативний електрод; 7 – кисневий (вугільний) електрод.

Література до теми 4.3.

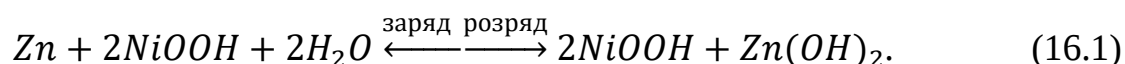
1. Байрачний Б. І. Технічна електрохімія: підручник для вищ. навч. закл. за напр. підготовки: «Технічна електрохімія» Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут».- Харків.: Прапор, 2003.
2. Горбачов А. К. Технічна електрохімія: підручник для вищ. навч. закл. за напр. підготовки: «Технічна електрохімія». Під ред. Б. І. Байрачного. – Харків .: Прапор, 2002.
3. Бודько В.І. Перетворення та акумулювання енергії відновлюваних джерел: Курс лекцій [Електронний ресурс]: Навч. посіб. для студ. спец. 141 «Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка», - Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. – 148с. Доступ : <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/45609>.

Тема 4.4. Загальні відомості літєвих, літій-іонних та літій-іон-полімерних акумуляторних батарей. Особливості електродних процесів при розряді та заряді системи. Переваги та недоліки їх експлуатації.

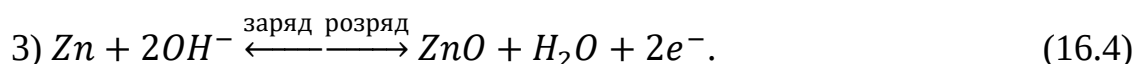
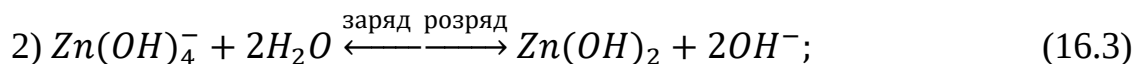
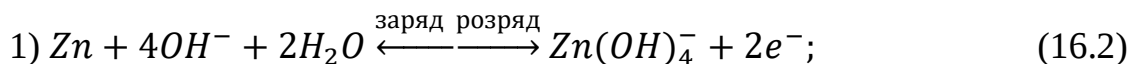
Лекція 16. Загальні відомості. Різновид нікель-цинкових, срібно-цинкових та срібно-кадмієвих акумуляторних батарей. Особливості електродних процесів при заряді та розряді НЦ акумуляторів. Особливості електродних процесів при заряді та розряді СЦ акумуляторів. Особливості електродних процесів при заряді та розряді СК акумуляторів. Термін дії та догляд за акумуляторами.

Нікель-цинкові (НЦ) акумулятори по питомим масовим та об'ємним параметрам серед відомих систем знаходяться на другому місці після срібно-цинкових джерел струму. Їхніми перевагами вважається велика потужність та максимальна для лужних акумуляторів розрядна напруга, стабільна у великому інтервалі навантажень. По своїм параметрам вони переважають НК-акумулятори та мають меншу вартість. НЦ-акумулятори являються перспективними джерелами струму для силових установок, транспортних засобів та портативної апаратури.

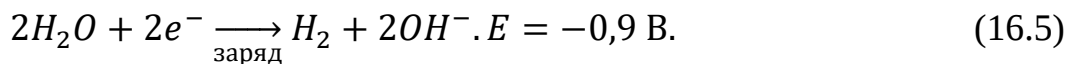
Реакції. НЦ-система має вигляд $Zn / KOH / NiOOH$. При зарядах і розрядах протікає сумарна реакція:



Реакції на негативному електроді можуть протікати по трьом механізмам:



Стаціонарний потенціал цинкового електроду визначається концентрацією гідроксидних іонів, в 6-8 молярних розчинах КОН він знаходиться в межах від -1,35 до -1,4 В. При таких значеннях заряд цинкового електроду супроводжується виділенням водню за реакцією:



Реакції, що протікають на оксидно-нікелевому електроді, такі самі як і в НК-акумуляторах. При заряді реакція:



супроводжується виділенням кисню:



Негативний електрод. В НЦ акумуляторах застосовуються негативні електроди з пористою активною масою, працездатні при розрядах в широкому інтервалі густин струму. Активна маса складається із високодисперсних порошків оксиду цинку, а також інгібіторів (*Hg, Pb, Cd, In*, та ін.) та поверхнево-активних добавок. Електроди мають пористість 60-70 % та площу внутрішньої поверхні до 0,5 м²/г.

Позитивний електрод. Процеси, що протікають на позитивному електроді, ускладнені наявністю тетраоксцінкат-іонів, які утворюються на негативному електроді. Заряд акумуляторів супроводжується хімічною реакцією розкладу в порах ОНЕ цинкатного комплексу, що частково компенсує виникаючий дефіцит гідроксильних іонів.

Процеси розряду ОНЕ в цинкатних розчинах приводять до підвищення концентрації іонів OH^- в порах і супроводжуються хімічним розчиненням в ньому гідрооксиду цинку. Встановлено, що 20-25 % загальної кількості цинку, що знаходився в негативному електроді, накопичується на позитивному електроді.

Типи та параметри НЦ-акумуляторів. У відповідності з умовами, необхідними для роботи цинкового електроду, по конструктивному оформленню вони розділяються на два типи: акумулятори з ущільненим блоком електродів та акумулятори з вільною зборкою. Акумулятори першого типу володіють підвищеною питомою енергією, працездатні в жорстких умовах експлуатації та мають промислове виробництво. Основний недолік – обмежений термін експлуатації. У акумуляторів з вільною зборкою електродів передбачають проведення заряду при перемішуванні електроліту (вібрація цинкового

електроду) та періодична зміна електроліту. Акумулятори з вільною зборкою електроду мають великий циклічний ресурс (до 1000 циклів), але в зв'язку з пониженою питомою енергією та складністю в обслуговуванні не мають промислового виробництва.

Перевагою НЦ-аккумуляторів також є можливість швидкого заряду: за 1-1,5 год їм можна надати до 50 % номінальної ємності, а за 3 – 8 год – 80 % і більше, а також повільне зниження напруги в процесі розряду в широкому інтервалі струмів. Вони допускають тривалі перерви в розряді і не пошкоджуються при переполюсовці.

Акумулятор працездатний в інтервалі температур від -40 до + 50 °С. Працездатність НЦ аккумуляторів при понижених температурах обмежується пасивацією цинкового електроду.

НЦ аккумулятори володіють високим ККД по напрузі – 90 %, по ємності – 88-95 %, по енергії – 85-88 %.

НЦ аккумулятори мають відносно невеликий ресурс роботи, що обмежує його практичне застосування. При необхідності забезпечення максимальної питомої енергії при нормованих струмах розряду термін дії може складати 50-60 циклів. При середніх нормованих струмах розряду ресурс складає 200-500 циклів.

Відмови в роботі можуть бути пов'язані з утворенням шунтуючих мостів при проростанні дендритів цинку через сепаратори, що призводить до протікання струму.

Питома енергія НЦ аккумулятора складає 80 Вт·год/кг.

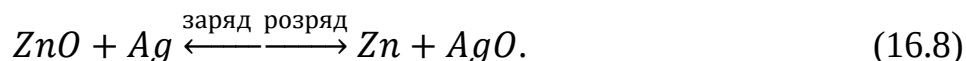
Вартість 1 А·год енергії знаходиться в межах 0,5-1,5 \$ США.

Срібно-цинкові аккумулятори

Срібно-цинкові СЦ аккумулятори по енергоємності займають перше місце серед джерел струму з водним електролітом. Вони здатні забезпечувати енергією до 140 Вт·год/кг при теоретичній питомій енергії 465 Вт·год/кг та віддавати велику потужність за короткий час (6-10 хв) в широкому інтервалі температур.

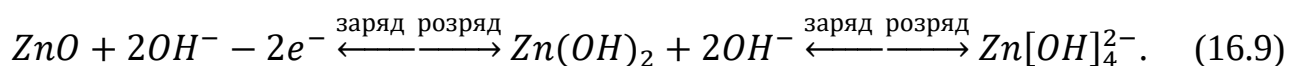
Розроблені в Франції в 1943 році професором Н. Андре, якому вперше вдалось створити на основі цієї системи зворотно працююче джерело струму, використавши в якості сепаратору целофан. Масове виробництво розпочалося в 1948 році в США фірмою Yardney Technical Product, а потім розповсюдилось на весь світ.

Реакції. Срібно-цинкова система має позначення $Zn / KOH / AgO$. Сумарна реакція описується рівнянням:

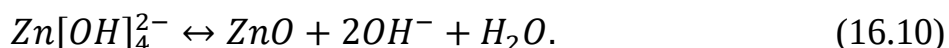


Реакції протікають зворотно тільки в обмеженому об'ємі електроліту, що зумовлено макрокінетикою процесів на пористому цинковому електроді.

При розряді на негативному електроді спочатку проходить розчинення цинку з утворенням цинкатних іонів – первинний процес, який протікає в дві стадії:



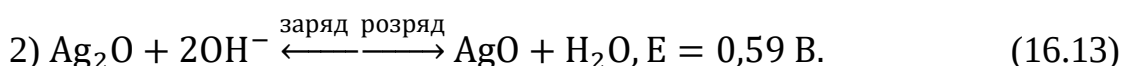
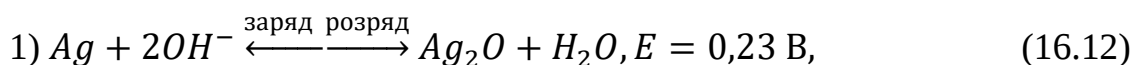
Процес супроводжується зниженням концентрації гідрооксидних іонів OH^- та накопиченням комплексних цинкатних іонів $Zn[OH]_4^{2-}$. При подальшому зниженні концентрації іонів OH^- в порах електроду створюється перенасичення електроліту по іонам цинку. В результаті чого комплекс розкладається з осадженням ZnO та регенерацією іонів OH^- . Це вторинний процес, що зумовлює зворотну роботу електроду:



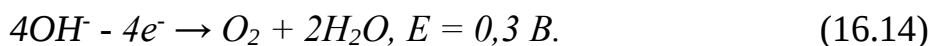
Поруч з основними реакціями на цинковому електроді відбувається процес відновлення води з виділенням водню:



На позитивному електроді при заряді послідовно протікають реакції: спочатку утворюється оксид срібла із ступінню окислення +1 Ag_2O , а потім йде процес до окислення срібла до +2 з утворенням AgO :



Потенціал оксиду срібла (+2) позитивні ший потенціалу виділення кисню, тому друга реакція супроводжується побічним процесом з виділенням кисню:



Негативний електрод. Активний матеріал негативного електроду в більшості випадків являє собою суміш високодисперсних порошків оксиду цинку та металічного цинку, а для сухо заряджених акумуляторів – металічний цинк у вигляді розтягнутої сітки або губки, осадженої із лужних розчинів на підкладку. Зважаючи на схильність цинку до дендритоутворення, що проростають через сепаратори, велике значення має правильний підбір ПАР, здатних адсорбуватись на цинку в лужному середовищі, перешкоджаючи при цьому росту дендритів цинку та збільшенню частинок активної маси.

Позитивний електрод. Активним матеріалом позитивного електроду являються як срібло у вигляді дисперсного порошку, так і оксид срібла (І), отримані різними методами.

Характеристики.

Ресурс СЦ акумуляторів дещо обмежений: для тривалих режимів 80- 100 циклів, для середніх режимів 50-60 циклів, коротко зарядний режим режимів 10-20 циклів при $3-5C_{\text{ном}}$ та 6-8 циклів при $10C_{\text{ном}}$.

Термін зберігання : в сухому вигляді до 5 років; в залитому розрядженому стані при температурі 20-25 °С до 12 місяців; в залитому зарядженому стані в діапазоні температур 25-50 °С від 5 до 100 діб.

Питомі електричні параметри СЦ акумуляторів в 2-4 рази перевищують параметри кращих акумуляторів інших систем з водним електролітом.

Заряд акумулятору проводять протягом 10-20 годин.

Вартість 1 А·год енергії знаходиться в межах від 1,5 до 4 \$ США.

Ємність акумуляторів може знаходитись в межах від 1,5 до 400 А·год.

Срібно-кадмієві акумулятори

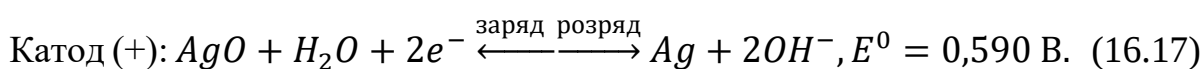
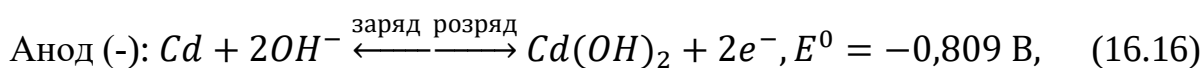
Срібно-кадмієві акумулятори (СК) по конструкції та протікаючим реакціям являються аналогами СЦ акумуляторів. Переваги СК перед НК та СЦ полягають в більш тривалому зберіганні в зарядженому та розрядженому станах.

Значною перевагою СК є практична відсутність газовиділення при зарядах та розрядах, а також при їх зберіганні. Тому вони отримали практичне застосування в космічних об'єктах як герметичні джерела струму, що не потребують встановлення клапанів та датчиків тиску.

Струмоутворюючі реакції. СК система має вигляд $Cd / KOH / AgO$. При заряді і розряді протікає наступна сумарна реакція:



Реакції на електродах протікають по наступним реакціям:



Крім основних на негативному електроді може протікати реакція виділення водню.

Негативний електрод. В СК акумуляторах використовуються електроди аналогічні там, що застосовуються в НК акумуляторах. Активна маса складається із оксиду кадмію з додаванням гідрооксиду нікелю (II) та поверхнево-активних речовин ПАР.

Позитивний електрод. Позитивний електрод виготовляють із порошків срібла, що відрізняються розмірами частинок та пор як у вихідному стані, так і після виготовлення електроду.

Конструкція. Акумулятори складаються із встановленого в поліамідний корпус блоку позитивних та негативних електродів, розділених комбінованим сепаратором. Електроди виготовляють методом пресування або вальцування активної маси на основу із розтяжкою срібної фольги (срібний електрод) та із мідної посіченої фольги (кадмієвий електрод).

Характеристики.

Напруга розімкнутого кола 1,4 В

Середня напруга розряду 1,05 В

Струми розряду від 3 до 30 А

Робочий інтервал температур -40 +50 °С.

Термін зберігання 10 років

Ресурс 300 -500 циклів.

Питома енергія від 39 до 53 80 Вт·год/кг

Література до теми 4.4.

1. Байрачний Б. І. Технічна електрохімія: підручник для вищ. навч. закл. за напр. підготовки: «Технічна електрохімія» Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут».- Харків.: Прапор, 2003.
2. Горбачов А. К. Технічна електрохімія: підручник для вищ. навч. закл. за напр. підготовки: «Технічна електрохімія». Під ред. Б. І. Байрачного. – Харків .: Прапор, 2002.
3. Бודько В.І. Перетворення та акумулювання енергії відновлюваних джерел: Курс лекцій [Електронний ресурс]: Навч. посіб. для студ. спец. 141 «Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка», - Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. – 148с. Доступ : <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/45609>.

Тема 4.5. Загальні відомості метало-гідридних акумуляторних батарей. Особливості електродних процесів при розряді та заряді системи. Переваги та недоліки метало-гідридних акумуляторів.

Лекція 17. Загальні відомості. Різновид літієвих акумуляторних батарей та їх принципові схеми. Електродні процеси при заряді та розряді літієвих акумуляторів. Переваги та недоліки літієвого акумулятору. Термін дії та особливості його експлуатації.

Первинні елементи з літієвим анодом з'явилися на початку 70-х років минулого століття. Хімія вторинних елементів з апротонним електролітом дуже близька до хімії первинних елементів з твердим катодом. І в тих і в інших елементах при розряді протікають одні і ті ж процеси – анодне розчинення літію на негативному електроді та катодне занурення літію в кристалічну решітку матеріалу позитивного електроду. При заряді вторинного елементу електродні процеси повинні протікати в зворотному напрямку. Вже в кінці 70-х були знайдені матеріали для позитивного електроду, на яких катодне занурення (інтеркалювання) та анодна екстракція (деінтеркалювання) літію протікають практично зворотно. Прикладами таких сполук є дисульфід титану та дисульфід молібдену.

Процеси на електродах.

Металічний електрод. Анодне розчинення літію при розряді описується рівнянням:



При заряді на негативному електроді протікає зворотній процес – катодне осадження літію:



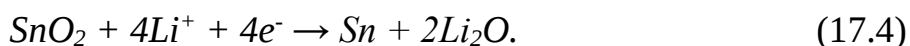
Як анодний так катодний процеси можуть протікати з досить великою швидкістю. Слід відмітити що літію не притаманний процес саморозряду через його здатність утворювати тонку пасивну плівку.

Літій-іонний електрод. У всіх літій-іонних акумуляторах, що комерційно випускаються, негативний електрод виготовляється із вуглецевих матеріалів. Інтеркаляція літію в вуглецеві матеріали являє собою складний процес, механізм і кінетика якого в значній мірі залежать від природи вуглецевого матеріалу та природи електроліту.

При інтеркаляції літію в добре виражені графітові структури можна отримати термодинамічно стабільні сполуки LiC_6 . Рівняння інтеркаляції-деінтеркаляції зазвичай має вигляд:



Починаючи з 1997 року увагу багатьох дослідників та науковців було направлено на створення негативних електродів літій-іонних акумуляторів, що базувались не на вуглецевих матеріалах, а на оксидах олова. В цьому випадку літій занурюється не в оксид, а в металічне олово, яке утворюється при початковій катодній поляризації:



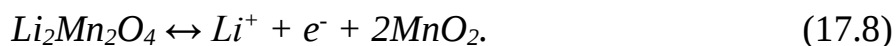
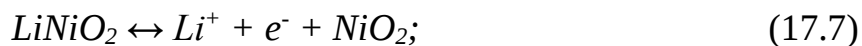
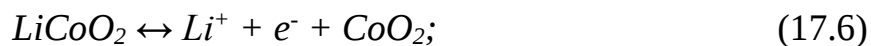
Подальше занурення літію в олово протікає аналогічно його зануренню в графіт:



Але на відміну від занурення в вуглець показник x в даному випадку може бути достатньо великим – до 4,4. При $x = 4,4$ теоретична питома ємність олов'яного електроду складає 991 А·год/кг. Такі високі значення теоретичної питомої ємності пояснюють підвищений інтерес вчених до такого активного матеріалу.

Позитивні електроди. Якщо в первинних літієвих елементах використовують різні активні матеріали для позитивного електроду, то в літієвих акумуляторах вибір матеріалу позитивного електроду обмежений. Позитивні електроди літій-іонних акумуляторів виготовляють виключно із літієвих оксидів кобальту або нікелю, а також із літій-марганцевих шпінелей.

Робота електроду зводиться до деінтеркаляції при заряді акумулятору та до інтеркаляції літію при розряді:



Конструкція і технологія виготовлення літєвих акумуляторів близька до первинних літєвих елементів. Переважна більшість літій-іонних акумуляторів випускається в призматичних варіантах, оскільки головне призначення таких акумуляторів – забезпечення роботи стільникових телефонів та ноутбуків. Крім того випускаються також літій-іонні акумулятори рулонної та касетної конструкції.

Параметри.

Розрядна напруга 3,5 – 3,7 В.

Ресурс 500 – 1000 циклів

Питома енергія 100 – 150 Вт·год/кг

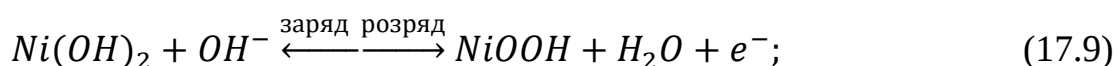
Саморозряд 6-10 % в рік

Діапазон робочих температур -20 + 60 °С.

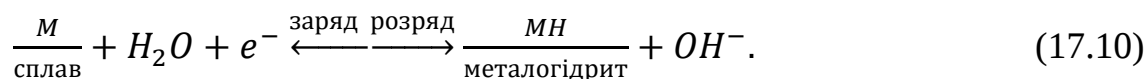
Роботи по створенню нікель-металогідридних акумуляторів розпочались в 50-х роках минулого століття. Перший НМ акумулятор, в якому в якості основного матеріалу металогідридного електроду використовувався сплав $LiNi_5$, був запатентований Віллом в 1975 році. Але промислове використання НМ акумуляторів розпочалось тільки в середині 80-х років після створення сплаву $Li-Ni-Co$, який дозволяє зворотно адсорбувати водень на протязі більше 100 циклів. Згідно проведених досліджень в 2000 році об'єм випуску НМ-акумуляторів (1325 млн.шт.) практично зрівнявся з випуском НК-акумуляторів (1360 млн.шт.). Лідером по виробництву НМ-акумуляторів в 2000 році являлась японська компанія SANYO (56 %).

Срумоутворюючі та побічні процеси. В прощеному вигляді електродні реакції, що протікають в НМ-акумуляторі, можна представити наступними реакціями:

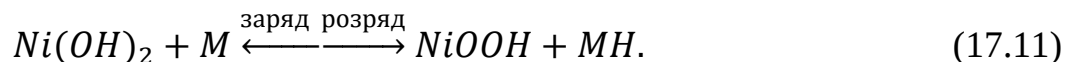
Позитивний електрод (катод):



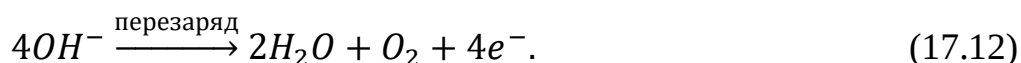
Негативний металогідридний електрод (анод):



Загальна струмоутворююча реакція в НМ-акумулятор має вигляд:



В кінці заряду акумулятору на позитивному електроді (при перезаряді) протікає побічна реакція виділення кисню:



Виділення кисню починається після отримання оксидно-нікелевим електродом 70-80 % ємності. Кисень через пористий сепаратор досягає негативного електроду і відновлюється на ньому:

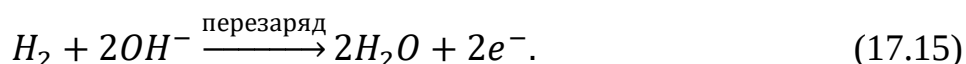


Реакції в яких утворюється та відновлюється кисень реалізують замкнутий кисневий цикл та забезпечують стабілізацію тиску в герметичному НМ-акумуляторі при його перезаряді.

При заряді після вичерпання ємності позитивного електроду (при перезаряді) на ньому протікає побічна реакція виділення водню:



Водень через пористий сепаратор досягає позитивного електроду і окислюється на ньому:



Реакції в яких утворюється та окислюється водень реалізують замкнутий водневий цикл при перерозряді (при переполнюванні) НМ-акумулятору.

Конструкції НМ-акумуляторів. Конструктивне виконання НМ-акумуляторів дуже схоже на конструкції НК-акумуляторів. Це пов'язано з тим, що в цих акумуляторах утворюються близькі за значенням тиски газів всередині

корпусу, використовується близький за складом лужний електроліт та однакові конструкції окисдно-нікелевого електроду.

НМ-акумулятори випускаються різних конструкцій: дискові, циліндричні, призматичні. *Дискові НМ-акумулятори* мають буртикову та безбуртикову конструкцію корпусу, аналогічні НК-акумуляторам. Буртикова конструкція корпусу дозволяє отримати на 20-30% вищу ємність акумулятору при збереженні габаритних розмірів за рахунок великого об'єму акумулятору. Найбільш розповсюдженим серед НМ-акумуляторів є акумулятори циліндричної форми (рис. 17.1).

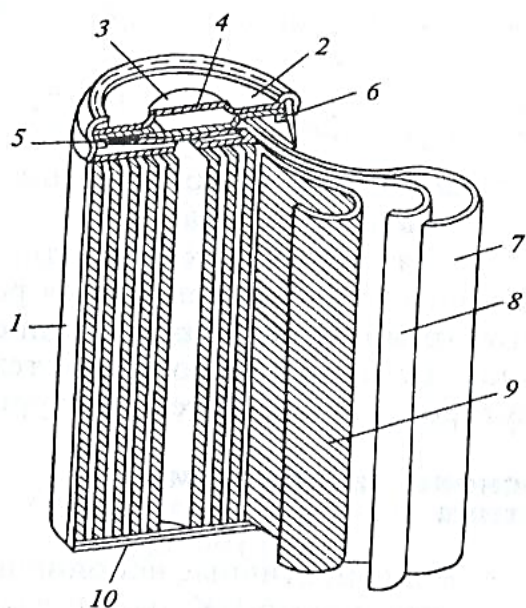


Рис. 17.1 – Циліндричний НМ-акумулятор: 1 – корпус, 2 – кришка, 3- ковпачок клапану, 4- клапан, 5 – колектор позитивного електроду, 6 – ізоляційне кільце, 7 – негативний електрод, 8 – сепаратор, 9 – позитивний електрод, 10 – ізолятор.

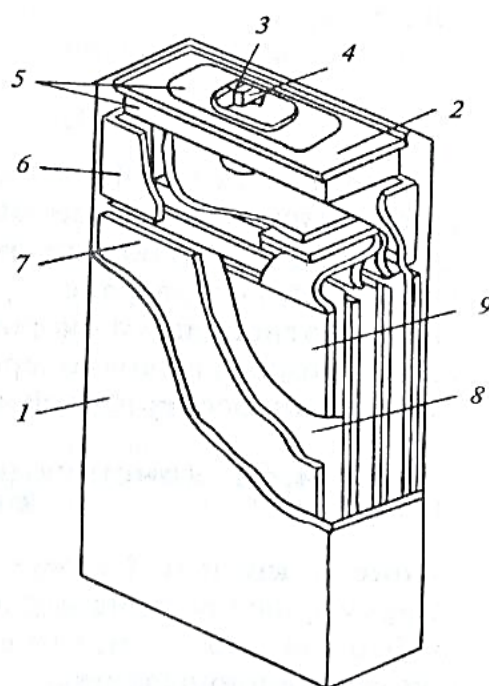


Рис. 17.2 – Призматичний НМ-акумулятор: 1 – корпус, 2 – кришка, 3- ковпачок клапану, 4- клапан, 5 – ізоляційна прокладка, 6 – ізолятор, 7 – негативний електрод, 8 – сепаратор, 9 – позитивний електрод.

Позитивний та негативний електроди, розділені сепаратором, скручені у вигляді рулону, який вставлений в корпус та закритий герметизуючою кришкою з прокладкою. Кришка має запобіжний клапан, який спрацьовує при тиску 2-4 МПа у випадку неправильної експлуатації акумулятору.

В призматичних НМ-акумуляторах (рис. 17.2) позитивні та негативні електроди розміщені по чергово, а між ними розміщується сепаратор. Блок електродів вставлений в металічний або пластмасовий корпус та закритий герметизуючою кришкою. На кришці зазвичай встановлюється клапан або датчик тиску.

В НМ-акумуляторах використовується лужний електроліт, що складається із КОН (6-8 моль/л) з додаванням 10-30 г/л LiOH. В якості сепаратору в НМ-акумуляторах використовується нетканий поліпропілен та поліамід товщиною 0,12 – 0,25 мм, оброблені змочувачем.

Позитивний електрод. В НМ-акумуляторах застосовуються позитивні окисно-нікелеві електроди, аналогічні тим, що використовуються в НК-акумуляторах.

Негативний електрод. Практичне застосування в НМ-акумуляторах знайшли п'ять конструкцій негативного металогідридного електроду:

- ламельна, коли порошок водневоадсорбуючого сплаву із зв'язуючою речовиною або без неї запресований в нікелеву сітку;
- пінонікелева, коли паста зі сплавом та зв'язуючою речовиною, вводиться в пори пінонікелевої основи, а потім сушиться та пресується (вальцується);
- фольгова, коли паста зі сплавом та зв'язуючою речовиною наноситься на перфоровану нікелеву або сталеву нікельовану фольгу, а потім сушиться та пресується;
- вальцована, коли порошок активної маси, що складається зі сплаву та зв'язуючої речовини, наноситься вальцуванням (прокаткою) на розтягну нікелеву решітку або мідну сітку;
- спечена, коли порошок сплаву напресовується на нікелеву сітку а потім спікається в атмосфері водню.

Характеристики.

Напруга розімкнутого кола 1,318 В.

Середній ресурс роботи НМ-акумуляторів 500-1000 циклів. Деяким фірмам вдалось досягти (VARTA, SANYO, PANASONIC) ресурсу роботи 2000-2500 циклів та терміну дії 3-5 років.

Мінімальне збереження складає 1 рік.

Робочий інтервал температур -40 +50 °С.

Питома енергія до 72 Вт·год/кг.

Література до теми 4.5.

1. Байрачний Б. І. Технічна електрохімія: підручник для вищ. навч. закл. за напр. підготовки: «Технічна електрохімія» Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут».- Харків.: Прапор, 2003.
2. Горбачов А. К. Технічна електрохімія: підручник для вищ. навч. закл. за напр. підготовки: «Технічна електрохімія». Під ред. Б. І. Байрачного. – Харків .: Прапор, 2002.
3. Будько В.І. Перетворення та акумулювання енергії відновлюваних джерел: Курс лекцій [Електронний ресурс]: Навч. посіб. для студ. спец. 141 «Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка», - Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. – 148с. Доступ : <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/45609>.

РОЗДІЛ 5. ВОДНЕВА ЕНЕРГЕТИКА

Тема 5.1. Воднева енергетика

Лекція 18. Вступ до водневої енергетики. Характеристики водню як енергоносія. Виробництво водню. Зберігання та транспортування водню. Застосування водню в нетрадиційній енергетиці. Електролізер-акумулятор

Вступ до водневої енергетики

Особливо важливим напрямом розвитку нетрадиційної енергетики є воднева енергетика, яка займається вирішенням проблем, пов'язаних з застосуванням водню як енергоносія і акумулюючого середовища. Для комбінованих енергосистем на основі НВДЕ водень як енергоносіє дає можливість створювати довготривалі міжсезонні запаси енергії.

Універсальність водню як енергоносія дозволяє прогнозувати в майбутньому виділення водневої енергетики як окремої галузі нетрадиційної енергетики. Створення українськими і датськими вченими та виробниками першої в Європі вітроводневої станції та впровадження її в Фолькицентрі (Данія) є реальною основою для розвитку цієї надзвичайно перспективної екологічно чистої галузі енергетики.

Як показують прогнози, очікується рівновага між вартістю водню, одержаного за рахунок, наприклад, енергії Сонця та сучасними закупівельними цінами на водень, що отримувався із вуглецеводневої сировини. Відповідно до прогнозів, викладених в доповіді "Водень як паливо" (Нью-Йорк, США), економічна вартість переходу на водень до 2000 року не буде надзвичайно високою, якщо враховувати екологічні фактори.

Сучасні дослідження показують, що водень може перекрити до 85% всіх енергетичних потреб в секторі індустрії і 92% потреб побутового сектору і сектору індивідуальних споживачів. Він може замінити природний газ для побутових потреб, бензин - в двигунах внутрішнього згорання, спеціальні види пального - в ракетній техніці, ацетилен - в процесах зварювання металів, кокс - в металургійних процесах, метан - в паливних елементах.

При розгляді стану водневої промисловості ФРН, електроліз води на основі використання сонячної енергії є найбільш перспективним методом виробництва водню в великих масштабах на сучасному рівні техніки. В ФРН реалізується ряд проектів геліоводневих комплексів. Загальна вартість комплексу 2 Надбургформ-Вальд становить 133 млн. марок, до його складу входять сонячні батареї, електролізери різних типів, газові котли, установки з паливними елементами різних типів, холодильна абсорбційна установка, заправка рідким воднем для експериментальних автомобілів. Метою проекту є проведення досліджень для вироблення критеріїв широкомасштабного виробництва водню як альтернативного палива. Фірма Solar Wasser Stoff Bayern (Німеччина) реалізує проект промислової установки для вироблення теплової та електричної енергії, де первинним джерелом енергії є сонячна енергія, енергоносіє - водень. Електролізери мають нетрадиційну конструкцію, питомі витрати на 1 м³ водню - 4,15-4,5 кВт.год, ККД - 80-85%. Продуктивність установки по водню 50000 м³ /рік.

В Швейцарії впроваджено ряд комбінованих енергетичних установок для жилих будинків. Електроенергія, вироблена сонячною установкою, використовується для побутових проблем, для зарядки електрохімічних акумуляторів та в електролізері для отримання водню. Водень зберігає енергію і, при потребі, використовується в газовій плиті, миючій машині та для заправки автомобіля. Запас водню в баку автомобіля при швидкості 90 км/год достатній для 100 км пробігу. Витрати на сонячну та водневу установку становлять 500000 франків, комплектуючі елементи енергосистеми поставляються з США, Бельгії і Японії.

Створено проект спорудження в Сахарі на площі 1400 км² сонячної електростанції для виробництва водню електролізом води і подачі його по трубопроводу діаметром 1,4 м через Середземне море в Італію та Швейцарію, вартість проекту - 220 млрд. швейцарських франків.

В програмі "Euro-Quebec" розглядаються технічні рішення варіантів виробництва, транспорту та використання водню. Відповідно проекту в Канаді,

в гирлі ріки Св. Лаврентія, для одержання водню використовується ГЕС потужністю 100 МВт (830 млн.кВт.год в рік), що дасть 21-24 тис.м³ Н₂ за годину (170 млн. м³ Н₂ в рік). Водень доставлятиметься в Європу морським 3 шляхом в криогенних танках об'ємом 3600 м³, судно доставляє 15 тис. м³ рідкого водню. Для реалізації проекту є всі необхідні технічні рішення, фінансування становить 1 млрд. марок ФРН.

За останні 10-25 років активні розробки по водневій енергетиці проводились більше як в 30 країнах світу, в тому числі в США, ФРН, Японії, країнах ЕЕС, Китаї. В США, ФРН і Японії на реалізацію національних програм по водневій енергетиці щорічно виділялось по 150-200 млн.дол.США.

В даний час за кордоном створено ряд повномасштабних демонстраційних і дослідно-промислових установок, що діють на основі нових технологій отримання водню, його очистки, акумулювання, транспортування і використання в окремих галузях: енергетиці, металургії, нафтопереробці, хімічній промисловості, автотранспорті та інших.

Будуються дослідні установки для отримання водню з використанням сонячної енергії (електролізний газоподібний водень) - "сонячний водень" - в Німеччині, Саудівській Аравії та інших країнах. Найбільш потужною установкою є установка в Ер-Ріяді (Саудівська Аравія, 1991р.), яка при потужності фотоелектричної станції в 550 кВт виробляє 279 м³ /добу водню, який використовується як паливо в автомобілях.

За програмою "Екологічно чиста енергетика" передбачається розробка і освоєння нових високоефективних методів виробництва водню із води та нетрадиційних ресурсів, а також використання водню в енергетиці. Одним із перспективних проектів вважається створення високоефективного воднелужного електролізера з модернізованими діафрагмами з продуктивністю по водню до 500 нм³ /год, питомими втратами електроенергії не вище 4,2 кВт.год/нм³ водню при забезпеченні чистоти водню не менше 99,8% .

За цією програмою планується створення автономної екологічно чистої водневої енергетичної установки потужністю до 30 кВт (теплова потужність до

200 кВт) на базі відновлювальних джерел енергії (вітрові енергоустановки, сонячні теплові перетворювачі) для комплексного енергозабезпечення 4 автономних об'єктів. До складу комплексної системи входять акумулятори водню на базі гідридів інтерметалідів з ємністю по водню до 10 кг, теплові акумулятори (водяні, металогідридні і на базі фазоперехідних теплоакумуючих матеріалів з питомою енергоємністю до 40 кДж/кг). Електролізер з продуктивністю по водню 6-10 м³/год, вторинні перетворювачі енергії - водневий двигун внутрішнього згорання або газотурбінна установка вважаються перспективними для використання у віддалених районах Російської Федерації для створення комфортних комунально-побутових умов.

Для демонстрації можливості використання водню як палива для мі-ського комплексного транспорту ЕС фінансує разом з урядом канадської провінції Квебек біля 30 приватних компаній (в тому числі Air Liquide Tussen і Deutsche Aerospace), що розробляють автобуси, які працюють на рідкому водні. Продукти згорання цих двигунів не мають у своєму складі СО, а кількість NO_x в викидах в 28 разів менше, ніж у дизельних двигунів. Автобус може проходити 400 м за 44с замість 38с на дизельному двигуні; вартість 1 км пробігу приблизно на 30% вища, ніж у традиційних автобусів. Автономність становить поки що 70 км, однак є передумова для збільшення цієї характеристики до 300 км.

Нові розробки по підвищенню ефективності та здешевленню проведення процесів в галузі одержання та зберігання водню, а також в галузі використання відновлюваних джерел як первинних джерел енергії, стимулюватимуть створення різних проектів з використанням водню, як енергоносія. Великий інтерес можуть представляти проекти по великомасштабному виробництву водню для віддалених районів з високим енергетичним потенціалом відновлювальних джерел. В даному випадку можна говорити про конкурентність таких енергосистем в порівнянні з традиційними; це обумовлено тим, що транспорт водню на далекі відстані дешевше, ніж транспорт електроенергії. Крім того, виключаються витрати, пов'язані з "піковою електроенергією" - водень витрачається по мірі необхідності. 5 Ефективним також є проекти невеликих

потужностей для автономних об'єктів і будівель, які включають в себе енергопостачання для побутових потреб та заправку автотранспорту.

В Україні науково-дослідні роботи по акумулюванню, зберіганню і використанню водню проводяться в Інституті електродинаміки НАН України, по застосуванню водню як палива в автотранспорті - в Харківському Інституті проблем машинобудування.

Характеристики водню як енергоносія

Характеристики акумуляторів енергії, в основному, визначаються характеристиками енергоносіїв. Енергоносіє повинен легко накопичувати енергію, бути зручним в транспортуванні, використанні, екологічно чистим та енергоємним. Водень в повній мірі відповідає всім цим вимогам.

З енергетичної точки зору водень - єдина альтернатива нафті і природному газу. Це пояснюється такими факторами:

- ◆ запаси водню в вигляді води на нашій планеті практично невичерпні;
- ◆ водень має високу теплоту згорання, в кілька разів вищу, ніж у природних газів;
- ◆ водень, як паливо, може бути використаний для одержання теплової і електричної енергії, а також в будь-якому типі двигунів;
- ◆ водень - екологічно чисте паливо, основним продуктом його згорання є водяна пара, яка зволожує атмосферу.

Все ширше розглядається можливість використання водню як енергоносія майбутнього для вирішення важливих енергетичних і екологічних проблем і зменшення ризику, пов'язаного із збагаченням атмосфери CO_2 . Методи одержання, зберігання, транспортування, розподілу та використання водню достатньо широко вивчені і використовуються в промисловості, основною задачею в даний час є підвищення їх економічності, тобто зниження вартості при використанні різних видів водневих систем в промисловому масштабі.

В таблицях 5.1, 5.2 проведено порівняння складу продуктів, що утворюються при згоранні водню та метану, як одного з найбільш вживаних

органічних палив, в таблиці 5.3 - порівняння вартості вироблення та транспорту енергії в вигляді електроенергії і водню .

Таблиця 5.1 - Склад відхідного газу при спалюванні метану і водню

Спалюваний газ				Склад відхідного газу, м ³			
Формула	Об'єм, м ³	Теплота згорання		Витрати повітря на повне спалювання газу, м ³	CO ₂	H ₂ O	N ₂
		кДж/м ³	кВт.год/м ³				
CH ₄	1	38815	10,78	9,52	1	2	7,5
H ₂	1	12770	3,54	2,36	0	1	1,8
CH ₄	105	4,1868x10 ⁶	1163,0	990,6	105	210	787,5
H ₂	327	4,1868x10 ⁶	1163,0	760,6	0	327	614,5

Таблиця 5.2 - Кількість CO₂, що виділяється при спалюванні різних органічних палив.

Паливо	Склад вуглецю в паливі, %	Виділення при спаленні (т CO ₂ /т у.п)
Буре вугілля	26-40	3,38-5,22
Продукти газифікації вугілля	74	3,20 ^{1/}
Кам'яне вугілля	75	2,75
Нафта	86	2,19
Природний газ	70	1,88
Метан	75	1,63
Водень	0	0

Примітка.^{1/} - із врахуванням CO₂, що виділяється при газифікації вугілля для одержання синтетичного природного газу.

Таблиця 5.3 - Вартість енергії, виробленої та доставленої споживачу в формі електроенергії і водню.

Стаття витрат	Електроенергія дол/кВт.год	Водень дол/кВт.год
Виробництво	0,1	0,11-0,12
Система розподілу серед споживачів	0,061	0,012
Передача на 100 км	0,023	0,02
Загальна вартість	0,18	0,14-0,15

Як видно з представлених в таблицях даних, водень є єдиним паливом, при спалюванні якого не забруднюється оточуюче середовище, по вартості

вироблення та доставки до споживача водень може конкурувати в певних умовах з найбільш поширеними в даний час видами енергії. Характеристики водню, як палива, представлені в таблиці 5.4.

Таблиця 5.4 – Характеристики водню, як палива

Показник	Значення показника
Питома теплота згорання, кВт.год/кг / кВт.год/м^3 max min	33,9 / 3,55 33,3 / 3,0
Концентраційні межі займистості, %/об/	4,75
Стехіометричні відношення повітря-паливо по масі (21% O_2 , 78% N_2 , 1% Ar)	34,5
Концентраційні межі займистості в кисні %/об/	4÷95
Діапазон детонацій, %/об/ в повітрі в кисні	18÷60 15÷90
Максимальна нормальна швидкість поширення вогню, см/с	259
Температура, К вогню в повітрі при стехіометричному складі суміші самозагорання стехіометричної суміші в повітрі	2300 510

Виробництво водню

Характер і масштаби проблем при виробництві водню пов'язані з тим, що на даний час отримання основної маси водню (до 95%) проводиться на базі органічної сировини (природного газу і вугілля) із застосуванням парової конверсії метану, парокисневої конверсії, газифікації вугілля і т.д..

Результати вивчення технічних характеристик та технологічних параметрів установок виробництва водню показують, що найбільш прийнятними для вирішення задач в комплексі з відновлюваними джерелами енергії в даний час є електролізні установки, на яких водень отримують методом розкладу води.

Процес виробництва водню електролізом води вигідно відрізняється від інших методів одностадійністю і відносно простим апаратним та технологічним оформленням. Крім того, основною сировиною в даному випадку є вода - найбільш доступне і практично невичерпне джерело. Процес

електрохімічного розкладу води з використанням лужного розчину описується представленими нижче рівняннями [50].

Катодний процес:



анодний процес:



сумарний процес:



Сумарне рівняння показує, що при електрохімічному розкладі води виділяються водень і кисень в співвідношенні 2:1. Отримані гази мають високий ступінь чистоти, кількість домішок (кисню в водні і водню в кисні) не перевищує 0,1%. Електроліз води застосовується в промисловості, однак економічність і конкурентна здатність методу залежить від наявності дешевої електроенергії. Економіка процесу, в основному, залежить від вартості електроенергії. Як правило, в промисловості вартість електричної енергії становить приблизно 85% від загальних витрат на виробництво водню.

Ресурси сучасної електроенергетики недостатні для виробництва водню з метою подальшого його використання в енергетиці. Воднева енергетика займається пошуками дешевих джерел енергії для виробництва водню, зокрема відновлюваних джерел енергії, а також удосконаленням основаних на електролізі перетворювачів електроенергії в водень і навпаки.

Традиційні електролізні системи для виробництва водню мають енергоспоживання в середньому 4,8 кВт.год/нм³, що значно вище теоретичних мінімальних витрат (3 кВт.год/нм³ водню). Сучасні удосконалені електролізери лужного типу працюють при тиску 3 МПа (30 атм) і споживають 4,3÷4,6 9 кВт.год/нм³ водню, мембранні, з перегородкою, що проводить протони, та високотемпературні парові споживають 3,2 кВт.год/нм³ водню.

Основною проблемою при створенні удосконалених електролізерів лужного типу, що працюють при температурах 100÷120°C і тиску 0,1÷0,5 МПа, є створення нових електродних та сепараційних матеріалів, які можуть стабільно

функціонувати в розчинах *КОН* концентрацією 10 М. Як основу електродів використовують нікель Ренея, одержаний по оригінальній технології.

Технічні та енергетичні показники сучасних електролізерів представлено в таблицях 5.5 і 5.6.

Таблиця 5.5 - Технічні показники сучасних електролізерів

Показник	Монополярні електролізери	Біполярні електролізери	Електролізери під тиском
Густина струму, А/см ²	0,1-0,2	0,2-0,4	0,4
Напруга на секції, В	2,04-2,14	1,87-2,10	1,65-1,85
Продуктивність установки, нм ³ Н ₂ /год	до 80000	до 200000	до 25000
Потреба в енергії, кВт.год/м ³	5,0	4,3-4,6	4,5
Температура, К	350-370	350-370	380
Тиск, МПа	0,01-0,1	0,01-0,10	До 3,0

Таблиця 5.6 - Енергетичні характеристики електролізерів

Тип електролізера	Напруга на секції, В	Витрати електроенергії на 1 нм ³ Н ₂ , кВт.год	Загальний к.к.д. електролізера, %
ФВ-500 (СНГ)	2,2	5,3	55
СЕУ-20 (СНГ)	2,05	4,9	60
Demag (Німеччина)	2,05	4,9	60
	1,88	4,5	65
De Nora (Італія)	2,0	4,9	60
Lorcz (Німеччина)	1,8	4,3	70

Дуже важливий аспект водневої енергетики - вартість водню, отриманого в процесі електролізу води, що в значній мірі залежить від вартості електроенергії та вартості обладнання для виробництва водню. В вартість електролізної установки входять:

- ◆ електролізер - 55÷65% вартості;
- ◆ установка випрямлення струму (25÷32%);
- ◆ супутні агрегати (насоси, трубопроводи, теплообмінники) - 3÷6%;
- ◆ монтаж установки - 5÷9%.

В сучасній науці пропонують такі нові можливості для підвищення ефективності і здешевлення електролізу води:

- ◆ проведення електролізу при підвищених температурах (127÷ 1027оС);
- ◆ використання високого тиску;
- ◆ активація і збільшення поверхні електродів з метою зниження перенапруги та інтенсифікації процесу електролізу;
- ◆ зменшення відстані меж електродами до контакту з діафрагмою;
- ◆ використання твердих електролітів; ◆ підвищення густини струму на електродах;
- ◆ укрупнення одиничних апаратів.

Використання високотемпературного електролізера НОТ- ELLY, в якому використовується водяна пара, значно знижує вартість виробленого водню, процес проводиться при температурі 1000оС і має достатньо високий ККД, що дорівнює ~ 93%. Вже розроблені дослідні агрегати, які напрацювали багато тисяч годин з високою продуктивністю.

Через мережу “Інтернет” проведено пошук іноземних фірм-виробників нового обладнання для електролітичного отримання водню, аналіз технічних характеристик ряду електролізних установок показав, що для застосування в нетрадиційній енергетиці найбільш прийнятними є електролізери WERDER MODEL (виробник - Італія). Технічні характеристики різних типів електролізерів WERDER MODEL представлені в таблиці 5.7.

Таблиця 5.7 - Характеристики електролізерів WERDER MODEL

Технічні характеристики	P 1.5	P 2.4	M 3.6	M 5.1	M 6.6	G 10.2	G. 12
Погодинне виробництво водню, л/год	1.000	1.600	2.400	3.400	4.400	6.800	7.600
Погодинне виробництво кисню, л/год	500	800	1.200	1.700	2.200	3.400	3.800
Потужність при максимальному виході	7,4	10,5	16	20	23	38	41
Середня потужність, кВт	5,6	7,9	12	15	17	29	31
Споживання дистильованої води, л/год.	0,8	1,2	1,8	2,6	3,5	5,6	6,3
Забезпечення електроенергією, В/Гц.	380/50	380/50	380/50	380/50	380/50	380/50	380/50
Габаритні розміри, см.	L:94 P:54 H:150	L:94 P:54 H:150	L:94 P:69 H:160	L:94 P:69 H:160	L:94 P:69 H:160	L:93 P:123 H:170	L:93 P:123 H:170
Вага, Кг	265	270	340	370	380	620	640

В водневій енергетиці на сучасному рівні її розвитку розглядаються можливості використання в якості первинних джерел енергії сонячної, вітрової та гідроенергії. Розгляд енергосистем з акумулюванням водню на основі цих джерел енергії показує, що вартість генерування електроенергії в даний час ще достатньо висока, особливо це стосується сонячної енергії. Найбільш ефективним в даному випадку є використання в якості первинних джерел енергії вітрової та гідроенергії, вже розробляються і випробовуються моделі водневих енергетичних систем, в яких застосовуються ці джерела енергії.

Зберігання та транспортування водню

Як більшість газів, водень може достатньо ефективно зберігатись в будь-якому стані. В даний час використовуються та знаходяться в стадії розробки такі форми зберігання і транспорту водню:

- ◆ газоподібний водень (газгольдери, підземні сховища);
- ◆ стиснений газоподібний водень (балони, ресивери, підземні сховища);
- ◆ зберігання водню в зв'язаному стані у вигляді хімічних сполук та гідридів металів; 12

♦ зберігання водню в рідкому стані (кріогенна форма). В таблиці 5.8 представлені питомі енергетичні характеристики різних форм зберігання водню.

Таблиця 5.8 – Питомі енергетичні характеристики різних форм зберігання водню

Спосіб зберігання	Питомий вміст водню		
	кГ/м ³	ГДж/м ³	кВт.год/м ³
Газоподібний Н ₂ , 300 К 10 МПа надл.	7,7	1,09	300
Рідкий Н ₂ , 20 К	71	9,98	2770
Твердий Н ₂ , 13 К, 0,007 МПа надл.	86	12,2	3390
Гідриди: LaNiH _{6,7}	85	12,0	3330
FeTiH _{1,95}	96	13,5	3750
MgNiH ₄	81	11,4	3170
Активне вугілля (кріогенно-адсорбційне зберігання при 78 К та 4,2 МПа надл.)	26	3,7	1030

Водень-газ зберігається в балонах (15 МПа), при цьому маса контейнеру на 1 кГ водню становить 98 кГ. Рідкий водень зберігається в Дьюарах по 6,5 кГ; маса Дьюара на 1 кГ рідкого метану становить 1,3 кГ. Маса контейнера на 1 кГ газоподібного метану в балонах при 15 МПа становить 11 кГ.

Показником порівняння різних методів зберігання водню є густина енергії. Показники різних методів зберігання водню в порівнянні з показниками зберігання еталонних палив показано в таблиці 5.9.

Таблиця 5.9 – Показники різних методів зберігання водню

Паливо	Кількість умовного палива в 1 т палива, т у.п.	Чисте паливо (1 т у.п.)		Паливо (1 т у.п.) + контейнер	
		кГ	м ³	кГ	м ³
Бензин	1,640	610	0,85	690	0,91
Нафта	1,429	705	0,79	790	0,85
Мазут	1,391	720	0,75	800	0,81
Метанол (рідина 0,1 МПа)	0,780	1280	1,61	1360	1,67
Аміак (рідина, 300 К)	0,830	1210	1,77	1930	3,30
Метанол газоподібний 15 МПа, 300 К	1,71	585	5,50	6400	7,80
Метан рідкий, 0,1 МПа	1,71	585	1,40	750	5,60
Водень газоподібний, 15 МПа, 300 К	4,1	244	18,1	23800	25,6
Водень рідкий, 0,1 МПа, 20К	4,1	244	3,5	1860	12,2
Гідриди: MgH ₂		3160	2,25	3640	3,80
MgNiH ₂		6600	4,60	7150	6,30
VH ₂		11750	2,20	12600	3,80
LaNiH ₆		21500	4,00	23350	6,70

В таблиці 5.10 приведено порівняння різних способів зберігання водню.

Таблиця 5.10 – Порівняльні характеристики способів зберігання
водню

Форма зберігання	Молекулярна маса	Густина, кг/дм ³	Вміст водню, %/мас.	Тепловий ефект реакції, кДж/моль	Режим активації	Рівновага, МПа /надлишк/ (К)	Маса водню на одиницю об'єму або маси системи зберігання		Об'єм водню на одиницю об'єму або маси системи зберігання	
					МПа (К)		кг/дм ³	кг/кг	ндм ³ /дм ³	ндм ³ /кг
H ₂ (газопод.) 15 МПа	2,02	0,00009	1,04	-	-	-	0,014	0,010	150	115
H ₂ (рідкий)	2,02	0,07	100	-	-	-	0,070	1,000	780	1100
Гідриди: LaNi ₅ H _{6,5}	439,01	2,50	1,38	30,14	6 (293)	0,25 (293)	0,035	0,014	400	153
LaNi ₅ H _{6,7}	439,21	6,74	1,54	30,14	6 (293)	0,25 (293)	0,104	0,015	1153	171
Mg(5%Ni)H ₂	29,26	1,50	7,30	33,74	-	0,6 (600)	0,110	0,073	1217	811
FeTiH ₂	105,76	5,47	1,75	64,48	6,5 (720)	1,0 (300)	0,093	0,018	1060	194

Транспортування водню по приблизній оцінці тільки на 20 - 50% дорожче транспорту природного газу. Витрати енергії при компримуванні водню для транспортування трубопроводами в стисненому стані становлять приблизно 1% перенесеної воднем енергії, а вартість транспортування дорівнює приблизно 10% вартості водню, переданого трубопроводом.

При передачі електроенергії максимальна віддаль, на яку передача за допомогою кабелю може бути економічно вигідна, становить 100 км. При передачі на більші відстані затрати можуть бути знижені, якщо енергію спочатку перетворити в водень, а потім передавати її по трубопроводу.

Питомі приведені затрати на транспорт енергії водню та інших енергоносіїв на різні відстані (в руб./т у.п. - ціни на 1990 р.) представлені в таблиці 5.11.

Таблиця 5.11 – Питомі приведені затрати на транспорт енергії водню та інших енергоносіїв на різні відстані

Енергоресурс та умови транспортування	Енергетична потужність потоку, млн. т у.п./рік	Відстань транспортування, км			
		1000	2000	3000	4000
Водень трубопроводом d = 2000 мм	64	2,9	6,1	10,1	13,7
Природний газ трубопроводом d = 2000 мм	65	1,9	4,0	6,5	8,9
Нафта трубопроводом d = 1020 мм	67	0,4	0,8	1,2	2,6
Вугілля залізницею при теплоті згорання кВт.год/кГ:					
6,98	86	1,9	4,0	5,6	7,0
5,23	64	2,5	5,3	7,5	9,4
4,07	50	3,2	6,8	9,6	12,0
Електроенергія:					
змінний струм	30	2,7	4,0	-	-
постійний струм 1100 кВ	30	-	-	5,2	6,2

Водень транспортується в різних формах - в стисненому, рідкому стані і в гідридах металів з використанням спеціально обладнаних ємностей. В промислових масштабах застосовуються в основному криогенні ємності, в яких водень знаходиться в рідкому стані, - від невеликих ємностей Дьюара до танків великого об'єму, які перевозяться автомобільним, залізничним та морським транспортом. Рідкий водень може транспортуватися на значні відстані і при цьому має перевагу за рахунок великої концентрації енергії.

Застосування водню в нетрадиційній енергетиці

На основі аналізу науково-технічної інформації та практичних доробків створено ряд моделей екологічно чистих систем виробництва, зберігання і використання водню різної енергетичної ємності в залежності від потужності енергоустановок, визначено їх енергетичні параметри, економічні показники, технічне та технологічне забезпечення і створено технічні проекти на системи акумулювання водню такої установленної потужності: 24 кВт, 84 кВт, 290 кВт,

410 кВт. Системи акумулювання універсальні і можуть бути застосовані в енергосистемах на відновлюваних джерелах енергії (вітрова, сонячна та гідросилова енергія), при цьому енергія первинних джерел енергії використовується для одержання водню на електролізних установках.

Основою роботи систем є перетворення електричної енергії, виробленої відновлюваними джерелами, в хімічну енергію водню з послідуочим використанням її споживачами у вигляді електричної і теплової енергії залежно від потреб споживачів.

Основним елементом міжсезонної системи акумулювання на основі водню, на який орієнтовано розрахунок всіх її елементів, є установка для одержання водню. В свою чергу вибір установки пов'язаний з енергетичною потужністю відновлюваних джерел енергії і знаходиться в прямій залежності від потужності електрогенеруючого обладнання.

При розгляді технічних характеристик промислових електролізних установок найбільш прийнятною для вирішення задач в комплексі з вітроелектричними установками вважалась електролізна установка по виробництву водню методом розкладу води типу СЕУ російського виробництва, які експлуатуються в даний час в промисловості, зокрема на ТЕЦ. Установка може ефективно використовуватись в енергетичних комплексах на відновлюваних джерелах енергії, причому в процесі експлуатації і проведення відповідних науково-дослідних робіт можливі деякі зміни в її конструкції та режимах роботи з метою удосконалення процесу електролізу та підвищення ККД установки. Для цього є реальні передумови - піддаються зміні режими роботи (підвищення робочих температур і тиску), заміна матеріалів електродів, зміна відстані між електродами, заміна азбестових діафрагм на діафрагми з нових матеріалів та інше. Таким чином, вибір установки СЕУ-4 в період розробки вказаних систем акумулювання не тільки забезпечував виробництво водню, але й передбачав можливість проведення науково-дослідних робіт з метою удосконалення технології одержання водню методом розкладу води.

В процесі електролізу основними продуктами є водень і кисень, в промисловості кисень часто не використовується в повній мірі. В енергокомплексі на відновлюваних джерелах кисень буде використано для одержання електричної енергії в паливних водень-кисневих елементах. Вибір системи зберігання водню залежить, в основному, від потужності енергосистеми, характеристик та вимог споживача.

У випадку використання електролізних установок невеликої потужності застосування рідкої форми зберігання недоцільно з економічної точки зору, зберігання в формі гідридів металів в великих кількостях є неможливим при сучасній технології виготовлення гідридів металів вітчизняною промисловістю. Оскільки питомі вагові характеристики систем з гідридною формою зберігання водню дуже низькі, їх можна використовувати тільки в стаціонарних установках.

Основною формою зберігання в енергосистемах невеликої потужності є стиснений водень, залежно від потреб від 10 до 150 атм.

Використання водню в комбінованій вітроенергетичній системі здійснюється в таких варіантах:

- ◆ спалювання з одержанням теплової енергії;
- ◆ перетворення в електричну енергію (мотор-генератор, паливні елементи);
- ◆ використання в автотранспорті.

Досліджені різні варіанти використання водню в теплових установках, проведені розрахунки з врахуванням ККД установок. В умовах енергокомплексу на основі ВДЕ середньої потужності буде здійснюватися спалювання водню в пальниках побутового і промислового призначення.

При використанні водню для побутових потреб використовуються плити, оснащені водневими пальниками, наприклад, уніфіковані газові плити ПГ-4 (ГОСТ 10799-77) з деякими змінами в конструкції пальників.

Для забезпечення гарячого водопостачання і опалення будинків водень спалюється із застосуванням промислових пальників.

Для забезпечення роботи мотор-генератора потужністю 100 кВт на протязі 1 години потрібно 5,5 кг або 61 нм³ водню. Запропоновано до використання в енергосистемі нову водневу установку з дизельелектричним агрегатом УДТ потужністю 12 кВт, яка за 1 годину роботи споживає 0,66 кг або 7,3 нм³ водню.

Особливий інтерес для одержання електроенергії представляють водень-кисневі паливні елементи, при цьому також вирішується проблема використання кисню, одержаного в процесі електролізу води.

В паливних елементах водень і кисень використовуються в співвідношенні дві об'ємних частини до одної відповідно.

Паливні елементи - це хімічні джерела струму, в яких активні речовини, що приймають участь в струмоутворювальній реакції, в процесі роботи безперервно подаються зовні до електродів. Паливні елементи мають велику питому потужність та високий ККД, надійні в роботі і комплектуються доступними активними матеріалами, безшумні, в процесі роботи не виділяють отруйних речовин. Вода, що утворюється в процесі реакції, може бути використана.

Для отримання 1 кВт.год електроенергії на паливному елементі необхідно витратити 0,371 нм³, або 33,12 г водню та 0,186 нм³ або 133,03 г кисню (ККД паливного елемента $\approx 0,8$, при окисленні 1 нм³ водню звільняється енергія в кількості 3,37 кВт.год).

Для застосування в енергосистемі на полігоні "Десна" було проведено випробування водень-кисневого паливного елемента, створеного в Одеському державному університеті. Паливний елемент має високий ККД (80%) і досить низьку вартість (конструкція не має в своєму складі дорогоцінних металів).

Для заправки автотранспорту розглянуто різні варіанти використання паливних сумішей і проведено розрахунок на 100 км пробігу.

1) Заправка автомобіля (вантажного) природним газом На 400 км ходу вантажного автомобіля витрачається 7-8 балонів стисненого природного газу.

Характеристика балону:

$V = 50 \text{ л}$

$P = 250$ атм, при цьому ємкість - 10 нм^3 природного газу.

На 400 км витрачається 80 нм^3 природного газу, що становить 486640 ккал або 565,5 кВт.год.

На 100 км пробігу 142 кВт.год, 2 балони.

2) Заправка бензином На 100 км 16,6 л бензину марки 76.

1 л бензину - 8,57 кВт.год.

На 100 км пробігу - 142,2 кВт.год.

3) Заправка воднем.

На 100 км пробігу - 142 кВт.год - 42 нм^3 .

1 балон - 12 нм^3 , реально - $10\text{-}11 \text{ нм}^3$ при $P = 250$ атм.

Кількість балонів - 4 шт. ємкістю 50 л

4) Заправка рідким воднем

На 100 км - 142 кВт.год

1 л р.в. - 0,07 кГ - 2,62 кВт.год.

На 100 км - 142 кВт.год - 54,2 л.

5) Заправка гідридами водню

На 100 км пробігу $\text{FeTiH}_{1,6}$, об'єм $\text{FeTiH}_{1,6}$ - 31 л

6) Заправка бензин + водень

5 ваг.% по відношенню до витрат бензину

Витрати водню - 0,45 кГ або 5 нм^3 , бензину - 8,25 кГ або 11,8 л.

Встановлено, що навіть 5%-ні добавки водню до бензину підвищують економічні показники палива (до 25%) і значно знижують шкідливі викиди в атмосферу.

Електролізер-акумулятор

Одним з перспективних методів накопичення енергії є суміщення в одній установці принципу електролізера і акумулятора водню.

Запропоновано і досліджено термоелектрохімічну систему на основі електролізу розплаву гідроксидів лужних металів, подальша взаємодія отриманих в процесі електролізу лужних металів з водою забезпечує виробництво водню і теплової енергії. На основі результатів випробувань

лабораторного макету розроблено і створено дослідний зразок термоелектроакумулятора для акумулювання електричної енергії вітроелектричних установок та фотоперетворювачів з такими робочими характеристиками:

Напруга заряду	11 В
Величина струму	1200 А
Вихід водню при розряді	3,5 м ³
Виділення тепла при розряді	24,0 кВт.год
Робоча температура	200÷300°С
Вихід водню при заряді	2,3 м ³
Вихід кисню	2,9 м ³
ККД по сплаву	К-Na 80%
Маса електроліту	50 кг
Маса лужних металів, К	6 кг
Na	4 кг
Габарити: висота	1,7 м
діаметр	0,6 м
Вага установки без допоміжного обладнання	~300 кг

Робочий цикл електролізера-акумулятора виконується в три основних етапи:

- ♦ запуск;
- ♦ акумулювання енергії (заряд);
- ♦ виробництво водню і теплової енергії (розряд).

Перед запуском (підключення струмового навантаження) електроліт (евтектична суміш гідроокисів і натрію) приводиться до робочого стану. Для цього високотемпературний теплоносіє - дифенильна суміш (ДФС) за допомогою ТЕНів нагрівається до 200° і розплавляє електроліт. При досягненні температури електроліту 180-190°С ($t_{пл.} = 170^{\circ}\text{C}$) включається струмове навантаження. ТЕНи відключаються, а робоча температура електроліту

підтримується за рахунок джоулевого тепла, що виділяється при проходженні електричного струму через електроліт.

Процесом акумулювання енергії в електролізері-акумуляторі є накопичення металічного сплаву K-Na, що проходить за рахунок електролізу розплавленої евтектики.

При цьому на катоді утворюються металічні калій і натрій, які впливають на поверхню католіту у вигляді рідкого сплаву K-Na. На аноді виділяються кисень і вода, причому на кожен 1 г-атом металу виділяється 0,5 моля води, тому теоретично ККД по сплаву дорівнює 50%. Однак при впровадженні різних конструкційних рішень (за рахунок діафрагми, різних конструкцій анодного і катодного простору і електролітів) можна досягти ККД 70÷80%. Всі процеси при заряді супроводжуються значним виділенням теплоти, яка відбирається за допомогою теплоносія і використовується для побутових і технологічних потреб.

Катодний простір електролізера-акумулятора, де зберігаються лужні метали, повністю герметичний, тому саморозряд практично не відбувається.

При необхідності отримання водню і теплової енергії в катодний простір подається вода, незалежно від того, знаходяться продукти електролізу і електроліт в розплавленому чи в застиглому стані. При цьому проходить реакція утворення водню, виділяється тепла енергія і регенерується електроліт. Для зберігання водню виготовлено двокамерний мокрий газгольдер ємністю 2 м³.

Завдяки своїй універсальності, електролізер-аккумулятор використовується як:

- ♦ накопичувач енергії із застосуванням водню як енергоносія;
- ♦ тепловий котел з використанням теплової енергії для обігріву приміщень;
- ♦ джерело електричного струму для освітлення приміщень і живлення побутових електричних приладів.

Основним призначенням термоелектрохімічного акумулятора в умовах роботи з відновлюваними джерелами енергії є вирівнювання графіку

навантажень основних споживачів енергії і використання його як резервного джерела енергії у вигляді водню та теплової енергії.

Заряд електролізера-акумулятора проводиться від вітроелектричних агрегатів та фотоперетворювачів через прилад постійного струму або через систему "трансформатор-випрямляч".

При розряді на першому етапі отримується водень і тепла енергія. На наступному етапі запропоновано використання електролізера-акумулятора, як хімічного джерела струму з отриманням електричної енергії.

Необхідно відмітити, що заряд електролізера-акумулятора проводиться тільки при наявності необхідної кількості надлишкової енергії, виробленої вітроустановками та сонячними фотоперетворювачами.

Таким чином, електролізер-акумулятор використовується для накопичення енергії в періоди низького споживання енергії (нічні години і т.д.), в періоди надлишкового вироблення енергії відновлюваними джерелами та для вироблення енергії в вигляді водню і тепла в години "пік" і при відсутності сонця та вітру.

Термоелектрохімічний акумулятор має ряд переваг в порівнянні з іншими накопичувачами енергії - високі питомі енергетичні характеристики, висока надійність, відсутність шкідливих викидів, відсутність інерційності при необхідності вироблення водню, відсутність саморозряду при довготривалому зберіганні, низькі капітальні затрати.

Невеликі габарити системи накопичення енергії досягаються накопиченням і зберіганням енергії в одній і тій же установці. Так, зберігання 1кГ водню (біля 11 нм³) забезпечує 25-30 кГ сплаву К-На. Висока надійність електролізера-акумулятора обумовлена невеликою кількістю складових елементів системи - власне накопичувач та система подачі води.

Низька інерційність системи пояснюється тим, що водень отримується практично відразу на початку проведення розряду, причому регулюється як загальна кількість виробленого водню, так і його витрати на одиницю часу (регулюванням подачі води).

Всі процеси роботи електролізера-акумулятора можуть бути автоматизовані.

Практичний доробок в галузі створення енергосистем на основі відновлюваних джерел енергії та акумуляторів енергії

В результаті науково-експериментальних досліджень, проведених в ІЕД НАН України, визначено ефективні області застосування різних типів акумуляторів енергії в нетрадиційній енергетиці, оптимальні режими експлуатації лужних нікель-кадмієвих акумуляторів і створено нові високоефективні теплоакумуючі матеріали. На їх основі розроблено і впроваджено системи акумулювання енергії відновлювальних джерел:

- система аварійного електрозабезпечення жилих та промислових об'єктів;
- система акумулювання електроенергії для вітроустановок;
- система акумулювання електричної енергії на основі водню для вітроводневої станції потужністю 100 кВт (впроваджена в Фолькицентрі, Данія).

Для стабільного і надійного енергозабезпечення споживачів НВДЕ розроблено ряд енергетичних систем із застосуванням різних комбінацій відновлюваних джерел енергії та комплексним використанням різних типів акумуляторів електричної і теплової енергії:

- автономна система енергопостачання на основі вітрових і сонячних установок, електрохімічних акумуляторів та автоматичної системи управління режимами роботи;
- комплексний енерговузол на основі вітрових і сонячних енергоустановок та систем акумулювання теплової і електричної енергії для жилих і промислових об'єктів;
- комплексний енерговузол для населеного пункту із застосуванням вітрових, сонячних енергоустановок, систем акумулювання електричної енергії, розгалуженої системи акумулювання теплової енергії та міжсезонної системи акумулювання на основі водню.

Схематичне зображення вітроводневої станції представлено на рисунку 5.1.

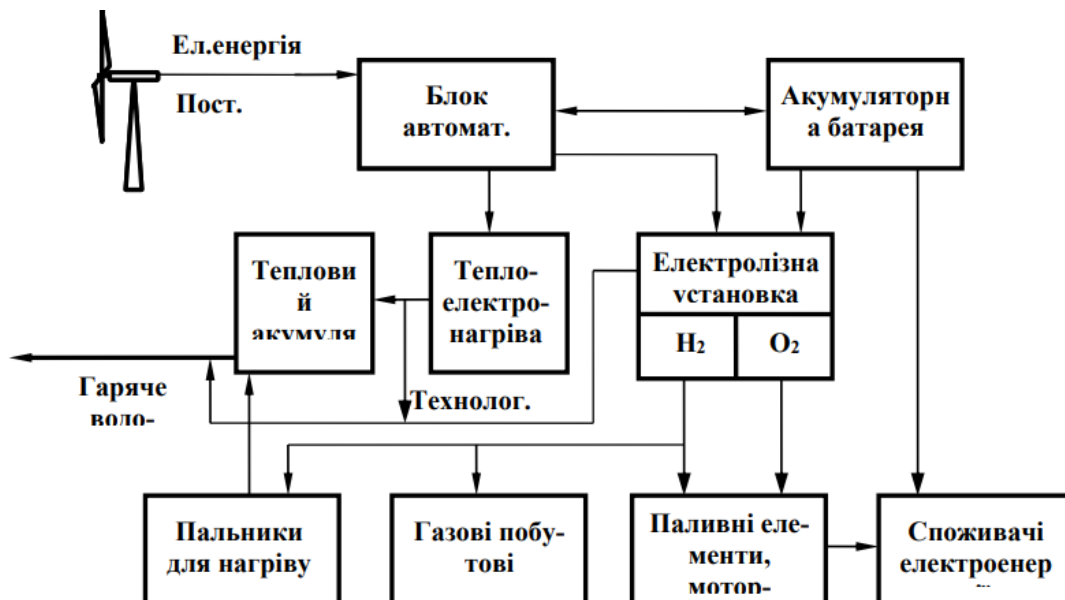


Рис. 5.1 – Схема вітроводневої станції.

Основними елементами вітроводневої станції є вітроелектричний агрегат та міжсезонна система акумулювання енергії на основі водню. Система акумулювання має у своєму складі електролізну установку СЕУ-4 (продуктивність по водню 4 нм³/год), обладнання для зберігання водню та кисню та перетворення водню в енергію необхідного споживачам виду. Для отримання електричної енергії використовуються паливні водень-кисневі елементи та мотор-генератор. Для забезпечення потреб споживачів в тепловій енергії водень спалюють в пальниках побутового та промислового призначення при деяких змінах в конструкції газових пальників.

Тепловий акумулятор служить для утилізації технологічного тепла процесу електролізу води, що значно підвищує загальний ККД системи акумулювання.

В проекті передбачено також різні варіанти використання водню та його паливних сумішей з бензином в якості палива для заправки автотранспорту.

Вітроводневу станцію подібного складу впроваджено по контракту Інститутом електродинаміки НАН України в Фолькицентрі (Данія). В процесі виготовлення системи акумулювання було проведено деякі зміни в конструкції електролізера СЕУ-4 для інтенсифікації технологічних параметрів та поліпшення екологічних умов при роботі установки. Випробування та

експлуатація на протязі 5-ти років показали ефективність застосування такого комплексу в цілому.

В результаті останніх досліджень визначено недоцільність застосування для отримання водню електролізного обладнання російського виробництва. В даний час випускаються електролізні установки з більш високими технікоекономічними показниками, зокрема електролізні установки італійського виробництва типу WERDER MODEL.

Література до теми 5.1.

- 1. Байрачний Б. І. Технічна електрохімія: підручник для вищ. навч. закл. за напр. підготовки: «Технічна електрохімія» Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут».- Харків.: Прапор, 2003.*
- 2. Горбачов А. К. Технічна електрохімія: підручник для вищ. навч. закл. за напр. підготовки: «Технічна електрохімія». Під ред. Б. І. Байрачного. – Харків .: Прапор, 2002.*
- 3. Будько В.І. Перетворення та акумулювання енергії відновлюваних джерел: Курс лекцій [Електронний ресурс]: Навч. посіб. для студ. спец. 141 «Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка», - Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. – 148с. Доступ : <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/45609>.*