

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 423 (2017), 21 – 28

UDC 541.13

**A.B.Bayeshov¹, A.B.Srazhanova², A.K.Bayeshova³,
R.Kh.Turgumbayeva², S.S.Yegeubayeva¹**¹«D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry», Almaty, Kazakhstan;²Kazakh National Pedagogical University named after Abay, Almaty, Kazakhstan³Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstanbaveshov@mail.ru, srajani92@mail.ru, azhar_b@bk.ru, rturgumbayeva@mail.ru, salamat.egcubaeva@mail.ru**CREATION OF CHEMICAL SOURCE OF CURRENT
ON THE BASIS OF GALVANIC PAIR "LEAD-GRAPHITE"
IN SULFURIC MEDIUM**

Abstract. In this paper, the regularities of the formation of EMF and SCC between electrodes in a galvanic pair "lead-graphite" are presented. The lead electrode is immersed in a solution of sulfuric acid, and the graphite into the sulfate solution of iron sulfate (III) and the space between the electrodes is separated by the anionite membrane MA-40. The presented circuit of a galvanic cell allows the creation of a secondary chemical current source. The influence of the time duration on the change in the EMF and SCC values formed between the electrodes in the galvanic pair "lead-graphite (Fe²⁺ + -Fe³⁺)" is shown. The values of the EMF and SCC values were measured for 1 hour, in solutions with a concentration of sulfuric acid: 50 g / l, 100 g / l, 150 g / l. Thus, the optimal concentration is 100 g / l, because at a given concentration, the value of the EMF during charging remains unchanged, and the magnitude of the THC increases. According to the results of the research, it was found that the highest EMF value is 1400 mV, and SCC - 34 mA. The maximum initial value of the EMF and SCC values between the electrodes after charging (I = 0.1 A, E = 2.0 V, τ = 1 hour) of the galvanic couple in the saturated solution of ferrous sulfate is 1400 mV and 38 mA, respectively. It is shown that in the presented galvanic cell, as a result of the recovery reaction of ferric ions to iron (II) on a graphite electrode and the reaction of lead oxidation to lead sulfate (II) due to the conversion of chemical energy into electrical energy, a cheap source of electric current can be created. Since the electrode processes are reversible, such a system can operate as a battery.

Key words: electromotive force (EMF), short-circuit current (SCC), graphite and lead electrodes, lead (II) sulfate and iron (III), chemical sources of current (CSC).

УДК: 541.13

**А.Б.Баешов¹, А.Б.Сражанова², А.К.Баешова³,
Р.Х.Тургумбаева², С.С.Егеубаева¹**¹«Институт топлива катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского» АО, Алматы, Казахстан;²«Казахский Национальный Педагогический Университет им. Абая» Алматы, Казахстан;³«Казахский Национальный Университет им. Аль-Фараби» Алматы, Казахстан**СОЗДАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ИСТОЧНИКА ТОКА
НА ОСНОВЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ ПАРЫ «СВИНЕЦ- ГРАФИТ»
В СЕРНОКИСЛОЙ СРЕДЕ**

Аннотация. В настоящей работе приведены закономерности формирования ЭДС и ТКЗ между электродами в гальванической паре «свинец- графит». Свинцовый электрод погружается в раствор серной кислоты, а графит в сернокислый раствор сульфата железа (III) и пространство между электродами разделено анионитовой мембраной МА-40. Представленная схема гальванического элемента, дает возможность соз-

дания вторичного химического источника тока. Показано влияние продолжительности на изменение величин ЭДС и ТКЗ формируемых между электродами в гальванической паре «свинец – графит (Fe^{2+} - Fe^{3+}). Значения величин ЭДС и ТКЗ измерялись в течение 1 ч, в растворах с концентрацией серной кислоты: 50 г/л., 100 г/л, 150 г/л. Таким образом, оптимальной является концентрация 100 г/л, т.к. при данной концентрации значение ЭДС при зарядке остается неизменным, а величина ТКЗ увеличивается. По результатам исследований установлено, что самое высокое значение ЭДС составляет 1400 мВ, а ТКЗ - 34 мА. Максимальное начальное значение величин ЭДС и ТКЗ между электродами после зарядки ($I=0,1$ А, $E=2,0$ В, $\tau=1$ ч.) гальванической пары в насыщенном растворе сульфата железа составляют 1400 мВ и 38 мА соответственно. Показано, что в представленном гальваническом элементе в результате реакции восстановления ионов трехвалентного железа до железа (II) на графитовом электроде и реакции окисления свинца до сульфата свинца (II) за счет превращения химической энергии в электрическую, можно создать дешевый источник электрического тока. Так как электродные процессы являются обратимыми, такая система может работать как аккумулятор.

Ключевые слова: электродвижущая сила (ЭДС), ток короткого замыкания (ТКЗ), графитовый и свинцовый электроды, сульфат свинца (II) и железа (III), химические источники тока (ХИТ).

Химические источники тока (ХИТ) - приспособления, в которых энергия окислительно-восстановительной реакции преобразуется в электрическую. Другие их названия – электрохимический элемент, гальванический элемент, электрохимическая ячейка. Принцип их действия заключается в следующем: в результате протекания окислительно-восстановительных реакций на электродах происходит формирование электродвижущей силы (ЭДС) между электродами [1-5].

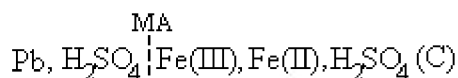
Действие химических источников тока основано на протекании при замкнутой внешней цепи пространственно-разделённых электродных процессов: на отрицательном аноде восстановитель окисляется, образующиеся свободные электроны переходят по внешней цепи к положительному катоду, создавая разрядный ток, где они участвуют в реакции восстановления окислителя. Таким образом, поток отрицательно заряженных электронов по внешней цепи идет от анода к катоду, то есть от отрицательного электрода (отрицательного полюса химического источника тока) к положительному. Это соответствует протеканию электрического тока в направлении от положительного полюса к отрицательному, так как направление тока совпадает с направлением движения положительных зарядов в проводнике [6-9].

В настоящее время существует очень большое количество типов аккумуляторов: свинцовые сернокислые, никель-кадмиевые (Ni-Cd), металловоздушные, литий-ионные (Li-ion), литий-полимерные (Li-pol), никель-металлогидридные (Ni-MH) и др. [10,11].

Химические источники тока используются во всех областях техники и народного хозяйства. Количество элементов и аккумуляторов, изготавливаемых ежегодно во всем мире, исчисляется миллиардами. При одновременном их включении можно было бы получить электрическую мощность, сравнимую с мощностью всех электростанций мира (около 109 КВт). В отличие от непрерывно работающих электростанций, химические источники тока работают кратковременно, с перерывами и самое главное - автономно [12-18].

Ранее нами был разработан ряд химических источников тока [19-22]. В данной работе представлены результаты новых экспериментальных данных, являющихся основой для изготовления вторичных химических источников тока на основе свинцовых и графитовых электродов, погруженных в раствор серной кислоты.

Исследования проводились в электрохимической ячейке, электродные пространства разделены анионитовой мембраной – МА-40. В одном пространстве электролизера находится графитовый электрод, погруженный в насыщенный раствор соли трехвалентного железа. А во второй части электролизера свинцовый электрод, погруженный в раствор серной кислоты 100 г/л. Данную гальваническую пару можно представить следующим образом:



Исследованы условия формирования электродвижущей силы (ЭДС) и тока короткого замыкания (ТКЗ) в этой системе.

В исследуемой гальванической системе графитовый электрод ($S=3,8 \text{ см}^2$), погруженный в насыщенный раствор $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ является положительно заряженным электродом – плюсом, а электрод – «свинец» - минусом. Эксперименты проводились на установке, представленной на рисунке 1. Электроды были присоединены к вольтметру и, таким образом, постоянно измеряли величины электродвижущей силы (ЭДС), а через определенное время (10 мин.) электроды присоединяли к миллиамперметру и определяли значения тока короткого замыкания (ТКЗ). Свинцовый электрод погружен в раствор серной кислоты.

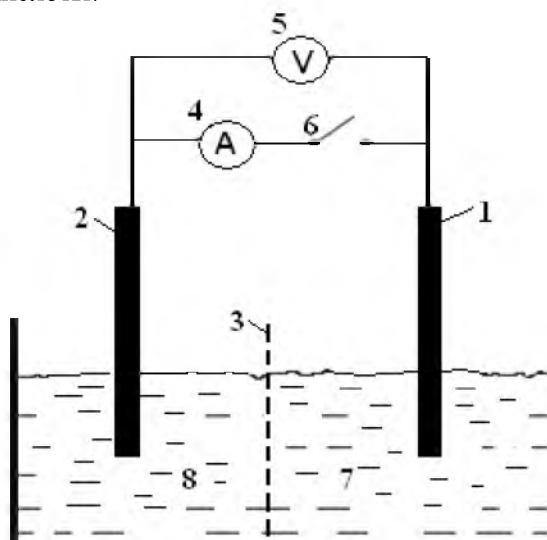


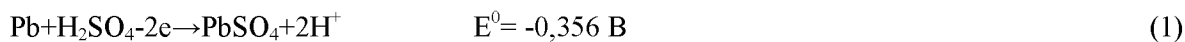
Рисунок 1 - Схема установки для исследования формирования ЭДС в гальванической паре: свинец – графит ($\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$)

1 - свинцовый электрод; 2 - графитовый электрод; 3 - анионитовая мембрана МА-40; 4 - миллиамперметр; 5 - вольтметр; 6 - ключ для измерения ТКЗ между электродами (1-2); 7 - 100 г/л раствор серной кислоты; 8 - насыщенный раствор $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3+100 \text{ г/л H}_2\text{SO}_4$;

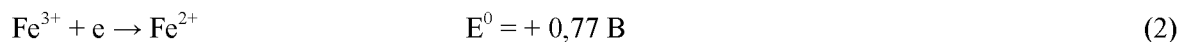
Проводили измерение величин ЭДС и ТКЗ между электродами в вышеуказанной гальванической паре от продолжительности (τ).

На рисунке 2 показан характер изменения значения величин ЭДС и ТКЗ без нагрузки в течение от 10-60 минут. По результатам исследований установлено, что самое высокое значение ЭДС равно 1400 мВ (но сразу же падает до 1100 мВ), а максимальное значение ТКЗ 34 мА в начале эксперимента. В течение 1 часа значение ЭДС уменьшается до 1060 мВ, а значение ТКЗ до 22 мА.

На поверхности свинцового электрода устанавливается потенциал системы $\text{Pb} \leftrightarrow \text{PbSO}_4$ и при разрядке происходит реакция его окисления по реакции:

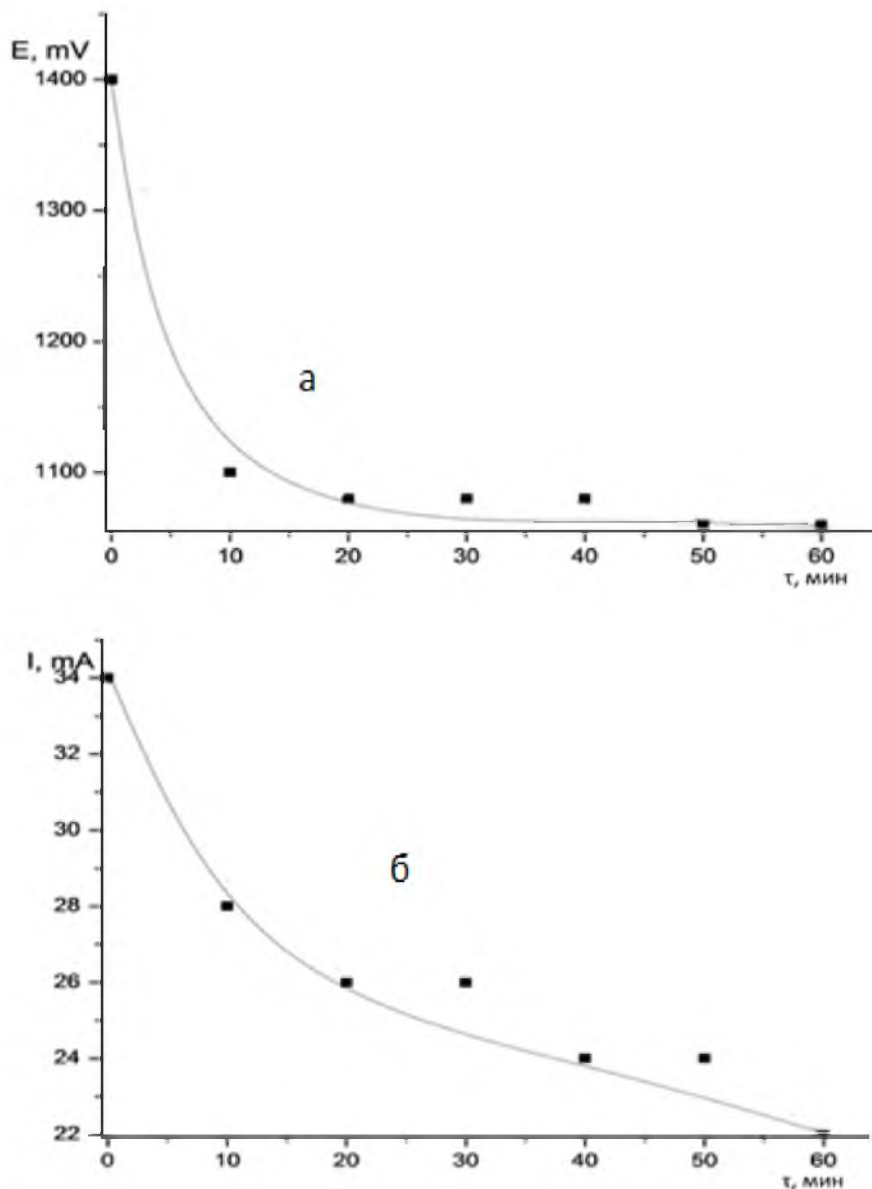


На графитовом электроде устанавливается red-ox потенциал системы $\text{Fe(III)} \leftrightarrow \text{Fe(II)}$ и при разрядке ионы трехвалентного железа восстанавливаются до двухвалентного состояния:



Теоретически рассчитанная максимальная величина ЭДС вышеуказанной гальванической системы равна 1,126 В.

$$E = 0,77 - (-0,356) = 1,126 \text{ В}$$



$\text{H}_2\text{SO}_4 - 100 \text{ г/л}, t - 25 \text{ }^\circ\text{C}.$

Рисунок 2 - Изменение величины ЭДС (а) и ТКЗ (б) в гальванической паре «свинец – графит ($\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$)» от времени

После полного завершения эксперимента электроды гальванической пары в течение 1 часа заряжались путем поляризации при $I=0,1 \text{ А}, E=2,0 \text{ В}, \tau=1 \text{ ч}.$

При поляризации основные окислительно-восстановительные реакции (1) и (2), между электродами гальванической пары протекают в обратном направлении, при этом т.е. сульфаты свинца восстанавливаются до свинца, а железо (II) окисляется до трехвалентного состояния. Таким образом, показана возможность применения представленной нами гальванической пары для изготовления химического источника тока – аккумулятора.

На рисунке 3 представлены кривые, показывающие характер изменения значений величин ЭДС (а) и ТКЗ (б), полученных после зарядки электродов в исследуемой гальванической паре от продолжительности. Как показывает кривая, после зарядки самое высокое значение ЭДС составляет 1400 мВ, а максимальное значение ТКЗ равно 38 мА в начале эксперимента. В течение 1 часа величина ЭДС уменьшается до 1100 мВ, а значение ТКЗ до 20 мА.

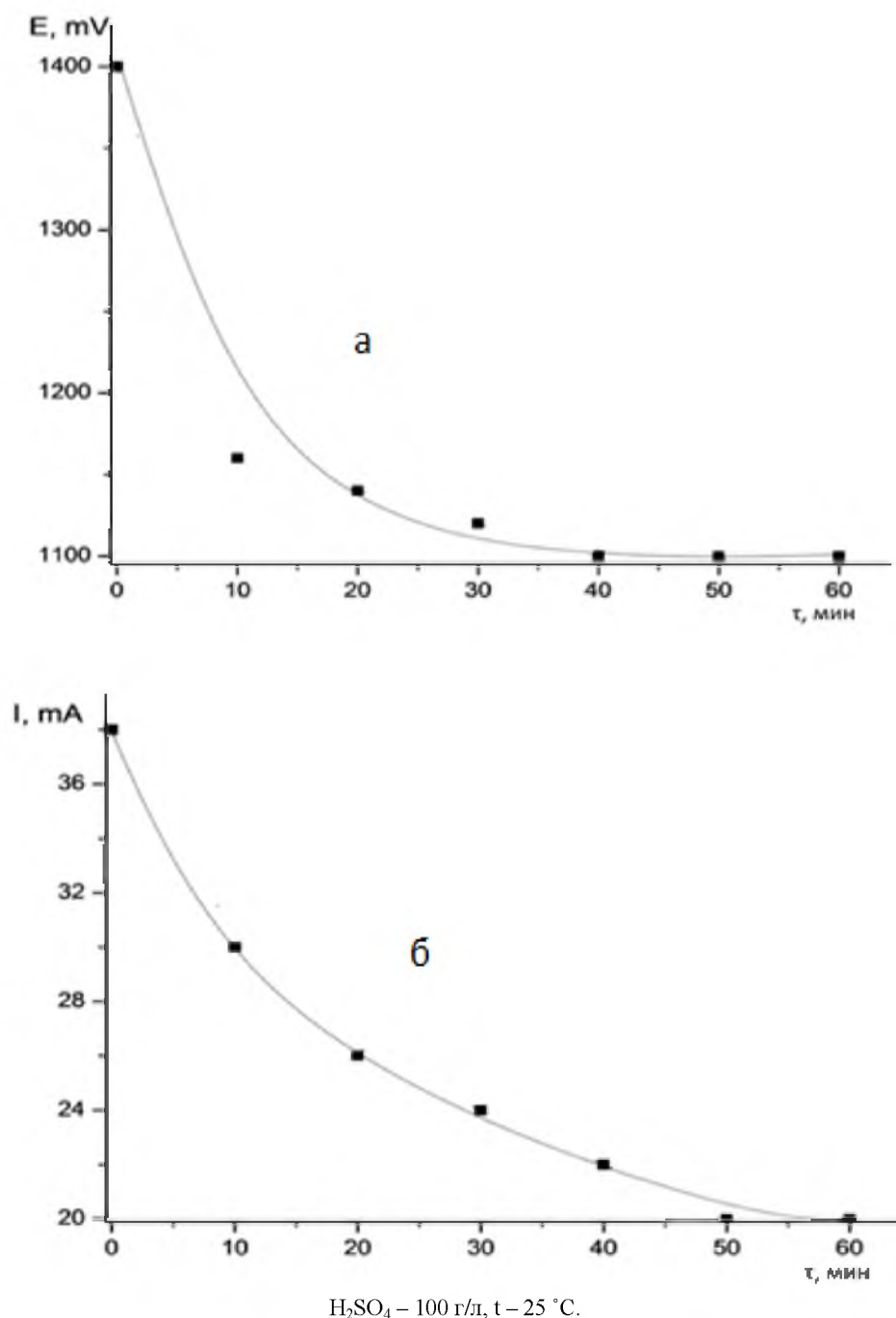


Рисунок 3 - Изменение величины ЭДС (а) и ТКЗ (б) после зарядки при: $I = 0,1$ А, $E = 2,0$ В, $\tau = 1$ ч. в гальванической паре «свинец – графит (Fe^{2+} - Fe^{3+})» от времени

На рисунке 4 представлены зависимости, иллюстрирующие изменение значений величин ЭДС (а) и ТКЗ (б) при варьировании концентрации раствора серной кислоты в гальванической паре «свинец – графит (Fe^{2+} - Fe^{3+})». В соответствии с результатами выбрали оптимальный вариант, после зарядки самое высокое значение ЭДС составляет 1400 мВ, а максимальное значение ТКЗ равна 38 мА. В течение 1 часа величина ЭДС уменьшается до 1100 мВ, а значение ТКЗ до 20 мА. Превращение химической энергии в электрическую прекращается в течение 3 суток.

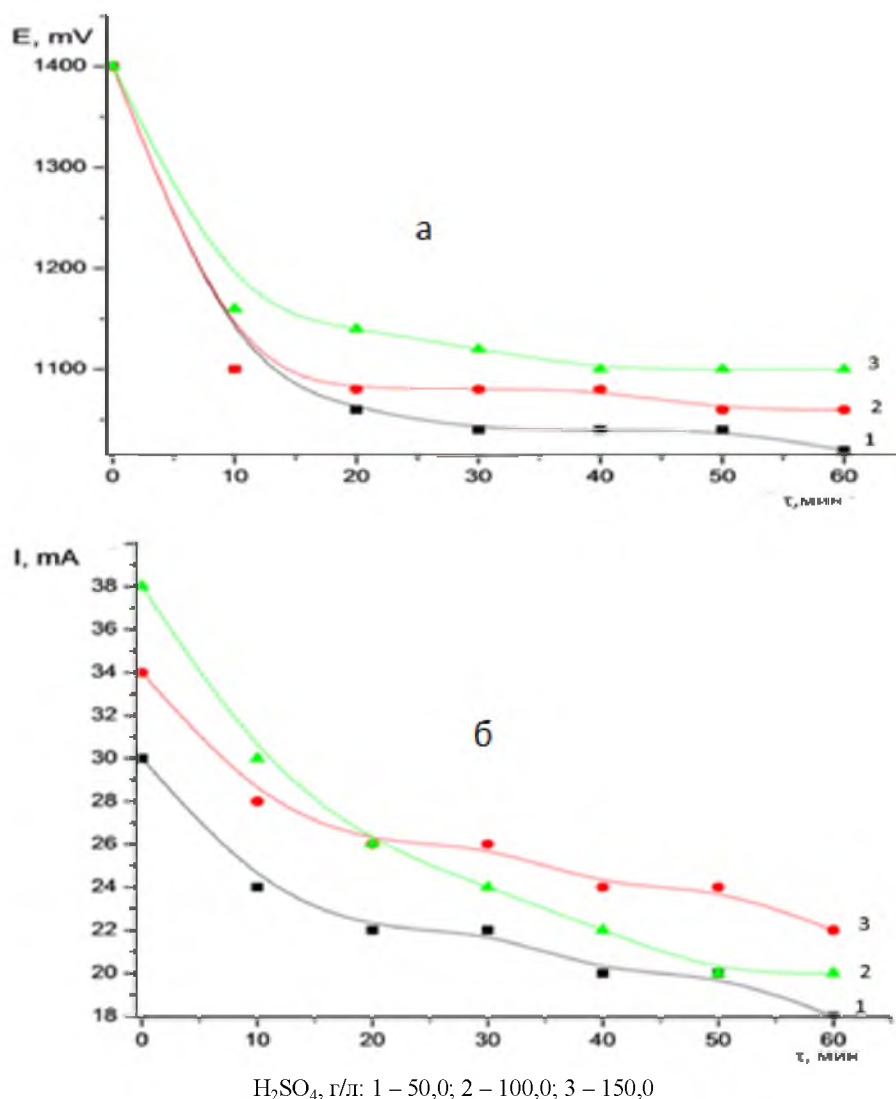


Рисунок 4 - Изменение величины ЭДС (а) и ТКЗ (б) в зависимости от концентрации серной кислоты в гальванической паре «свинец – графит (Fe²⁺-Fe³⁺)»

Таким образом, в представленном нами гальваническом элементе в результате легкообратимых реакций окисления (1) на свинцовом электроде и реакции восстановления (2) на графитовом электроде происходит превращение химической энергии в электрическую, и наоборот. На основе этих процессов можно создать дешевый и доступный вторичный химический источник тока, который можно применять в лаборатории в качестве химических источников тока – аккумуляторов. Установлены максимальные значения ЭДС 1400 мВ, и ТКЗ – 38 мА гальванической пары. Таким образом, нами впервые показана возможность создания химического источника тока на основе гальванической пары «свинец – графит(сульфат железа (III) и железа (II))» в пространствах электрохимической ячейки разделенных между собой анионитовой мембраной для получения электрического тока – аккумулятора.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Химический источник тока // Большая Советская энциклопедия. 3-е изд., 1969–1978.
- [2] Дасоян М. А. Химические источники тока: справочное издание. 2-е изд. - Л.: Энергия, 1969. - 587 с.
- [3] Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. М.: Энергоиздат, 1981. 360 с.
- [4] Коровин Н.В. Новые химические источники тока. М.: Энергия, 1979. 194 с.

- [5] Electrochemical Power Sources / Ed. M. Barak. Inst. Elec. Eng., 1980. 498 p.
- [6] ВайнелД. В., Аккумуляторные батареи, пер. Сангл., 4 изд., М. - Л., 1960; The Primary Battery, ed. G. W. Heise, N. C. Cahoon, v. 1, N. Y. - L., 1971.
- [7] Варыпаев В.Н., Дасоян М.А., Никольский В.А. Химические источники тока. – М.: Высшая школа, 1990. – 240 с.
- [8] Львов А.Л. Химические источники тока // Соросовский Образовательный Журнал. – 1998. - № 4. – С. 45-49.
- [9] Романов В.В., Хапшев Ю.М. Химические источники тока. – М.: Сов. радио, 1978. – 264с.
- [10] Lithium batteries: science and technology. Edited by Gholam-Abbas Nazri, Gianfranco Pistoia. Boston-KluwerAcademicPublishers, 2004. - 708 p.
- [11] Мощь альтернативы: литий-воздушные аккумуляторы - новое слово в хранении энергии // Нанометр. www.nanometer.ru/2009/05/28/12434858982414_155668.html (дата обращения: 02.08.2010).
- [12] Шпак И.Г. Химические источники тока. – Саратов: СГТУ, 2003. – 95 с.
- [13] Лебедев О.А. Химические источники тока. – СПб.: ЛЭТИ, 2002. – 55 с.
- [14] Гинделис Я.Е. Химические источники тока (курс лекций). – Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1984. – 174 с.
- [15] Ковалев В.З. Химические источники тока. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2005. – 66 с.
- [16] Кромптон Т. Первичные источники тока. – М.: Мир, 1986. – 326 с.
- [17] Абакумова Ю.П. Химические источники тока. - СПб: СПбГУПС, 2004. – 26 с.
- [18] Томилин А.Н. Мир электричества. – М.: Дрофа, 2004. – 304 с.
- [19] Иннов. патент № 22448 РК. Химический источник тока / Баешов А.Б., Асабаева З.К., Баешова С.А., Баешова А.К., Тойшибекова Г.С.; опубл. Бюл. № 4, 2010.
- [20] Баешов Ә., Баешова А.К., Қоңырбаев А., Дәулетбаев А. «Темір-графит» гальваникалық жұбындағы электр қозғалыс күштің түзілуі // Известия НАН РК. Серия химии и технологии. – 2012. – № 5. – 12-16-бб.
- [21] Баешов Ә.Б., Мусина З.М., Қоңырбаев А.Е. Темір және графитті қолдану арқылы химиялық ток көздерін жасау // Известия НАН РК. Серия химии и технологии. – 2013. – № 3. – 40-43-бб.
- [22] Иннов. Патент № 26304 РК. Химический источник тока / Баешов А.Б., Конурбаев А., Баешова А.К., Журинов М.; опубл. Бюл. № 10, 2012.

REFERENCES

- [1] Chemical source of current. *The Great Soviet Encyclopedia. 3rd ed., 1969-1978.* (in Russ).
- [2] Dasoyan MA Chemical sources of current: reference edition. 2 nd ed. - L.: Energy, **1969**, 587 p. (in Russ).
- [3] Bagotsky VS, Skundin AM Chemical sources of current. *Moscow: Energoizdat, 1981*, 360 p. (in Russ).
- [4] NV Korovin New chemical sources of current. *Moscow: Energia, 1979*, 194 p. (in Russ).
- [5] Electrochemical Power Sources. *Ed. M. Barak. Inst. Elec. Eng., 1980*, 498 p. (in Eng).
- [6] Weineld. V., *Accumulator batteries, trans. Sangl., 4th ed., M. - L., 1960; The Primary Battery*, ed. G. W. Heise, N. C. Cahoon, v. 1, N. Y. - L., **1971**. (in Eng).
- [7] Varypayev VN, Dasoyan MA, Nikolsky VA Chemical sources of current, *Moscow: Higher School, 1990*, 240 p. (in Russ).
- [8] AL Lvov Chemical sources of current. *Soros Educational Journal, 1998*, 4, 45-49. (in Russ).
- [9] Romanov V.V, Khashev Yu.M. Chemical sources of current. *Moscow: Sov. Radio, 1978*, 264p. (in Russ).
- [10] Lithium batteries: science and technology. Edited by Gholam-Abbas Nazri, Gianfranco Pistoia. *Boston-KluwerAcademicPublishers, 2004*, 708 p. (in Eng).
- [11] The power of the alternative: lithium-air batteries-a new word in energy storage. *Nanometr.-www.nanometer.ru/2009/05/28/12434858982414_155668.html* (date of the appeal: 02.08.**2010**). (in Russ).
- [12] Shpak I.G. Chemical sources of current. - *Saratov: SSTU, 2003*, 95 p. (in Russ).
- [13] O. A. Lebedev. Chemical sources of current. *SPb.: LETI, 2002*, 55 p. (in Russ).
- [14] Gindelis Ya.E. Chemical sources of current (course of lectures). *Saratov: Publishing house of the Saratov University, 1984*, 174 p.(in Russ).
- [15] V.V. Kovalev Chemical sources of current. *Omsk: Izd-voOmGTU, 2005*, 66 p. (in Russ).
- [16] Crompton, T. Primary sources of current. *Moscow: Mir, 1986*, 326 p. (in Russ).
- [17] Abakumova Yu. P. Chemical sources of current. *SPb.: SPbGUPS, 2004*, 26 p. (in Russ).
- [18] Tomilin A.N. The world of electricity. *Moscow: Drofa, 2004*, 304 p. (in Russ).
- [19] Innov. patent 22448RK. Chimijeskie istojniki toka. Baeshov A.B., Asabaeva Z.K., Baeshova S.A., Baeshova A.K.; opubl.bul. N 4, **2010**.
- [20] Baeshov A., Baeshova A.K, Konyrbaev A.. *Dokl. Akad. Nauk. 2012*, 5, 12-16 (in Kaz).
- [21] Baeshov A.B., Mussina Z.M., Konyrbaev A.E. *Dokl. Akad. Nauk. 2013*, 3, 40-43 (in Kaz).
- [22] Innov. patent 26304 RK. Chimijeskie istojniki toka. Baeshov A.B., Konurbaev A., Baeshova A.K., Zhurinov M.; opubl. Byul. N 10, **2012**.

**А.Б. Бешов¹, А.Б. Сражанова², А.К. Бешова³,
Р.Х. Турғумбаева², С.С. Егеубаева¹**

¹ Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы қ., Қазақстан;

² Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті, Алматы қ., Қазақстан;

³ Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан

**«ҚОРГАСЫН-ГРАФИТ» ГАЛЬВАНИКАЛЫҚ ЖҰБЫ НЕГІЗІНДЕ ХИМИЯЛЫҚ ҚУАТ КӨЗІН
КҮКІРТ ҚЫШҚЫЛЫ ОРТАСЫНДА ҚҰРУ**

Аннотация. Бұл жұмыста гальваникалық жұп «қоргасын – графит» электродтар арасындағы ЭҚК және ҚТТ қалыптасу заңдылықтары келтірілген. Қоргасын электроды күкірт қышқылы ерітіндісінде, ал графит темір сульфатының (III) күкірт қышқылы ерітіндісінде батырылды және электродтар арасындағы кеңістік анионитті мембрана МА-40 бөлінді. Гальваникалық элементтің ұсынылған схемасы екінші реттік химиялық ток көзін жасау мүмкіндігін береді. ЭҚК-і және ҚТТ шамасының қалыптасатын электродтар арасындағы гальваникалық жұп «қоргасын – графит (Fe²⁺-Fe³⁺)» уақытының ұзақтық өзгеру әсері көрсетілген. Маңызы бар шама ЭҚК-і және ҚТТ 1 сағат көлемінде күкірт қышқылының: 50 г/л, 100 г/л, 150 г/л концентрация ерітінділерінде өлшенді. Осылайша 100 г/л концентрациясы оңтайлы болып табылды, себебі осы шоғырлану кезінде ЭҚК мәні зарядтау кезінде өзгеріссіз қалады, ал ҚТТ шамасы артады. Зерттеу нәтижелері бойынша ЭҚК-ің ең жоғары мәні 1400 мВ, ал ҚТТ - 34 мА құрайтыны анықталды. Зарядтан кейінгі темір сульфатының қаныққан ерітіндісіндегі гальваникалық жұптың (I=0,1 А, E=2,0 м, τ=1 с.) электродтар арасындағы ЭҚК-і және ҚТТ шамасының максималды бастапқы мәні тиісінше 1400 мВ және 38-мА құрады. Келтірілген гальваникалық элементінде графит электродында темірдің (III) темір (II) ге өтуі және қоргасынның тотығу реакция нәтижесінде қоргасын (II) сульфатына өзгеру нәтижесінде арзан электр тогының көзін жасауға болады. Электродтық процестердің қайтымды болуының арқасында, бұл жүйе аккумулятор секілді жұмыс жасауы мүмкін.

Түйін сөздер: электр қозғаушы күші (ЭҚК), қысқа тұйықталу тогы (ҚТТ), графитті және қоргасынды электродтар, қоргасын (II) және темір (III) сульфаты, химиялық ток көзі (ХТК).