

Контактно-нейтрализационный механизм действия гальванического источника тока

*С.С. Волков^{1,2}, Н.Л. Пузевич¹, Ю.Е. Дмитриевский², С.В. Николин², А.С. Сафошкин²,
А.Б. Дюбуа²*

¹Рязанское высшее воздушно-десантное командное училище
(военный институт) им. генерала армии В.Ф. Маргелова, г. Рязань,

²Рязанский государственный радиотехнический университет, г. Рязань

Механизм действия химических источников тока объясняется протеканием электрохимических реакций на поверхностях электродов. Реакция на отрицательном электроде протекает с выделением электронов, а реакция на положительном электроде с поглощением электронов. В результате этих реакций образуется электрический ток во внешней цепи. Электродвижущая сила как разность электрических потенциалов между электродами объясняется «электродными потенциалами», образующимися исходно на электродах, помещенных в раствор электролита.

Выполненные в Рязани (НИТИ) исследования по определению состава одного внешнего моноатомного слоя поверхности электродов свинцово-кислотных аккумуляторных батарей показали, что предполагаемых сульфатов свинца на поверхностях активной массы положительных и отрицательных электродов, как следствие предполагаемых поверхностных электрохимических реакций, создающих электронный обмен электродов с электролитом, указывающих на химический механизм работы аккумулятора, не обнаружены. Предполагаемая по общепринятому химическому механизму сульфатация поверхностей электродов составляет единицы процентов по истечении ресурса работы аккумулятора и является процессом постепенно нарастающим, необратимым и не связанным с токообразованием. Исследования элементного состава поверхностей электродов на моноатомном и мономолекулярном уровне выполнены разработанном в НИТИ физико-аналитическом оборудовании по методам спектроскопии обратно рассеянных ионов низких энергий, вторично ионной масс-спектропии и оже-электронной спектроскопии, оснащенной хорошо отработанными достоверными методиками анализа внешних моноатомных слоев поверхности.

Исследованиями контактной разности потенциалов между разными материалами на воздухе, с диэлектриками, с сегнетоэлектриками и с электролитами нами установлено, что электрический ток в гальваническом элементе образуется в результате контактных явлений. Электродвижущей силой при этом являются силы электронного сродства, образующиеся на границе раздела между электродами или распределено по границам раздела промежуточных между электродами материалов по закономерностям контактной разности потенциалов.

Нами показано экспериментально наличие электрического тока в процессе образования контактной разности потенциалов между двумя электрически нейтральными электродами. Полная величина перешедшего заряда из одного электрода в другой определяется емкостными характеристиками системы. Если взять конденсатор с нейтральными электродами из разных материалов и соединить их внешние поверхности проводником, то по проводнику протечет ток образования электростатической контактной разности потенциалов. Количество переходящих электронов из электрода с малой энергией связи электронов в электрод с большой энергией связи определяется электрической емкостью конденсатора, образуемого электродами с разными работами выхода. Для воздушного конденсатора эта емкость мала, и ток образования контактной разности потенциалов измерить не удастся. При размещении между пластинами конденсатора из разных материалов диэлектрика или лучше сегнетоэлектрика ($\epsilon > 100000$) ток зарядки пластин до контактной разности потенциалов возрастает до измеряемой величины, но имеет спадающий характер. Если при образовании контактной разности потенциалов зарядку каким либо образом убирать, то переход электронов продолжится и ток между электродами будет постоянной величины. Такой процесс осуществляется размещением электродов с разной работой выхода в электролите. При замыкании нейтральных пластин такого конденсатора электроны электрода с малой работой выхода (назовем его «отрицательным») переходят в электрод с большой работой выхода (назовем его «положительным»). Электроны образуют в соединительном проводнике ток. При этом «отрицательный электрод» с уходом электронов зарядится положительно, а

«положительный электрод» с приходом электронов зарядится отрицательно. В электролите ионы оказываются в электрическом поле электродов. Положительные ионы будут перемещаться к «положительному электроду», заряженному отрицательно и в результате поверхностной нейтрализации будут компенсировать отрицательную заряженность электрода. Отрицательные ионы будут двигаться к «отрицательному электроду», заряженному положительно и тоже компенсируют зарядку электрода. Процессы зарядки электродов и нейтрализация заряда ионами электролита приходят автоматически в равновесное состояние, и ток во внешней цепи окажется постоянной величины во времени. Заряженность электродов составляет очень малую величину из-за высокой проводимости электролита и большой скорости нейтрализации ионов на поверхностях электродов. В свинцовых аккумуляторах начальный спад напряжения составляет около 0.1 В на один аккумулятор. Полное количество протекающего во внешней цепи заряда будет определяться количеством заряда ионов электролита. По исчерпанию ресурса ионов в электролите ток резко упадет.

Кроме вопроса об электродвижущей силе в источнике возникает вопрос о силе, которая движет электроны в электрической цепи по всему контуру. При нейтральных электродах электрического поля в проводниках нет. Как известно, электрическое поле не проникает в проводник и при приложении электрического поля из-за большой концентрации электронов, а избыточные заряды располагаются только на поверхности.

Мгновенная передача силового действия электродвижущей силы с границы раздела электродов по контуру со скоростью электромагнитных процессов указывает на прямое кулоновское взаимодействие электронов проводимости друг с другом. Такое взаимодействие между электронами при расстоянии между ними в среднем 3 \AA возможно только при посредничестве атомов решетки по следующей схеме. Валентные электроны проводимости металла не отрываются от атомов, а находятся при атомах. Средняя энергия связи электронов составляет около 4 эВ, а внешние возбуждающие факторы имеют энергии в пределах $3/2 kT$ (0,03 эВ). Электроны движутся по орбитам согласованно с электронами соседних атомов. Сжимаемость или растягиваемость электронных оболочек можно оценить по механической твердости металла. Потенциалы взаимодействия электронов и атомов (ионов) жесткие.

Всякое силовое действие на валентный электрон в такой системе передается на всю подвижную, но несжимаемую электронную подсистему. Это обеспечивается силовой связью валентного электрона с атомом. В такой модели протекания электрического тока силовое воздействие электродвижущей силы, возникающей на границе раздела, передается по жесткой подвижной электронной подсистеме по всему контуру независимо от его геометрических размеров. Так как средняя скорость электронов при максимальных плотностях тока небольшая и составляет порядка 50 микрон/с, то при такой дрейфовой скорости электрон проходит расстояние в размер атома за 10^{-6} с. При частоте оборотов электрона вокруг ядра 10^{12} об/с процесс протекания тока будет выражаться в переходе электрона от атома к атому через 10^6 оборотов вокруг атома. Из простой оценки следует, что при протекании электрического тока состояние атомной решетки остается стационарным. Зарядовые флуктуации составляют в пределах 10^{-6} доли. Энергетическое, силовое воздействие электронов при переходе от атома к атому на решетку оказывается существенным, равным силе воздействия электрического тока, протекающего через проводник.

Выводы.

1. В гальваническом элементе электродвижущую силу образуют силы сродства, возникающие на контакте двух разнородных проводников (металлов) и создающие контактную разность электростатических потенциалов. Величина электродвижущей силы определяется разностью работ выхода электронов, то есть разностью энергий связи электронов проводимости.

2. Ток гальванического элемента вызван силами сродства, создается кулоновскими силами взаимодействия валентных орбитальных электронов и атомов решетки и поддерживается на постоянном уровне нейтрализацией ионов электролита на электродах.

3. Ток в электролите направлен от отрицательного электрода, заряженного электростатически положительно к положительному электроду, заряженному электростатически отрицательно и является результатом процесса образования контактной разности потенциалов.

4. Зарядовая емкость гальванического элемента определяется полным зарядом ионов раствора электролита.