

История электрохимии. 1. Источники тока

Общий ход истории электрохимии

Изобретение Вольта (1800) - опора работ по электролизу

Усовершенствования Вольтова столба

Другие ранние источники тока

Работы школы Фрумкина по источникам тока

**Дэви, Николсон
Карлейль:**
электролиз
воды/растворов

1800-1803

Фарадей:
законы
электролиза

1833-1834

ПРИКЛАДНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ



Растворы: 1809

Гротгус:
механизм протекания
тока через растворы

1809

1857

Клаузиус:
ионы - не только
под действием поля

1853-59, Гитторф:
числа переноса

1865, Фик:
законы диффузии

1874

**Теория
Аррениуса**

**Кольрауш,
Гейдвайлер:**
Ионное произ-
ведение воды

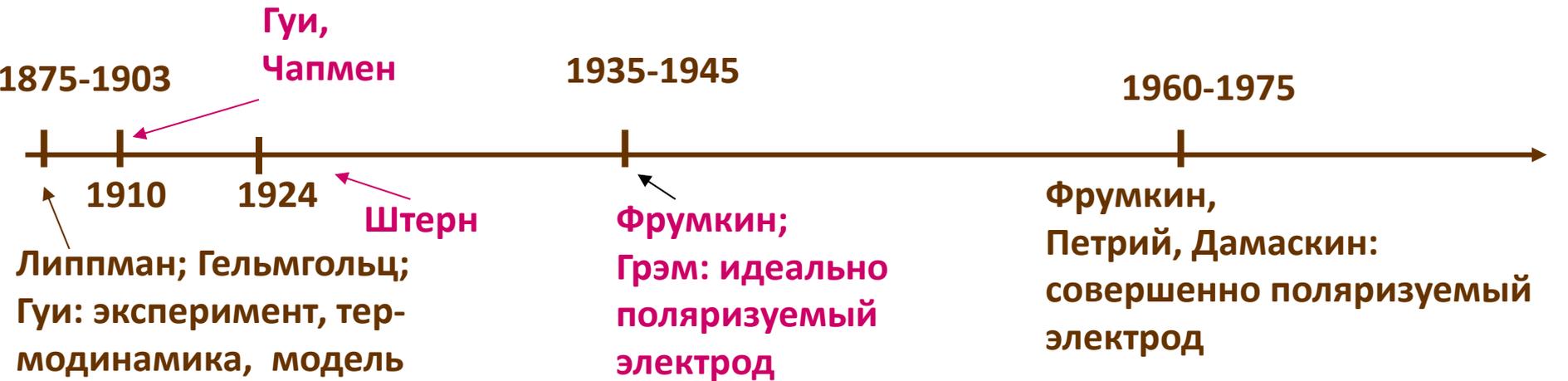
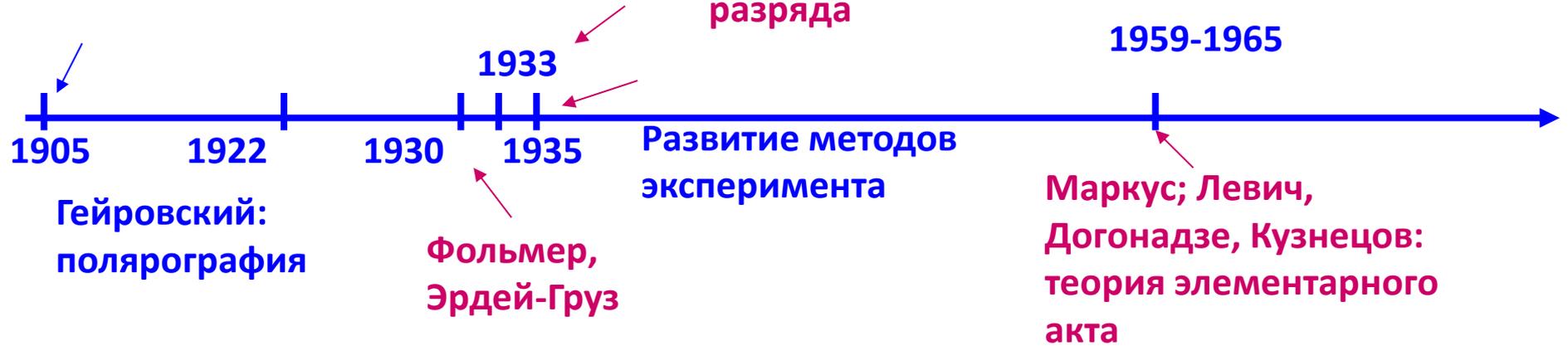
**Кольрауш: ионные
электропроводности**

1887

1894



Табель:
зависимость тока от
потенциала электрода



Строение заряженной
межфазной границы

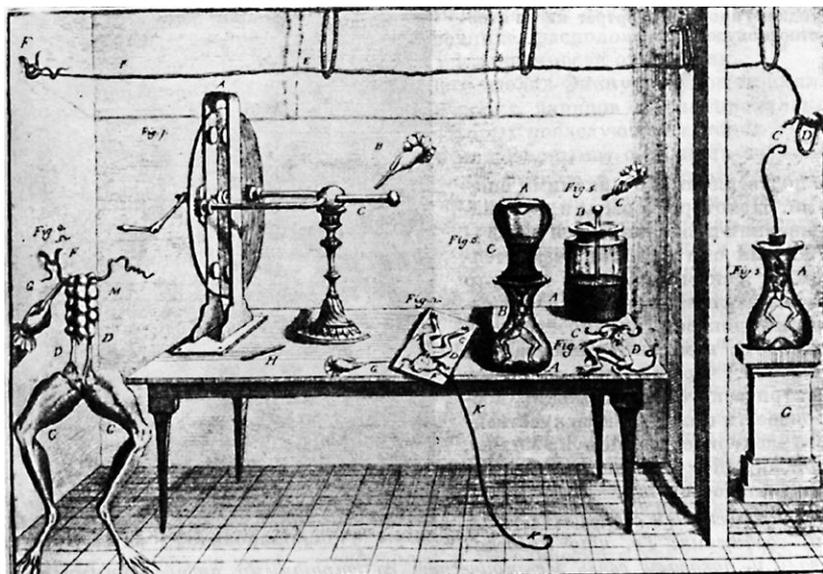
РОЖДЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИИ КАК НАУКИ



**Луиджи (Алоизий)
Гальвани (1737-1798)**

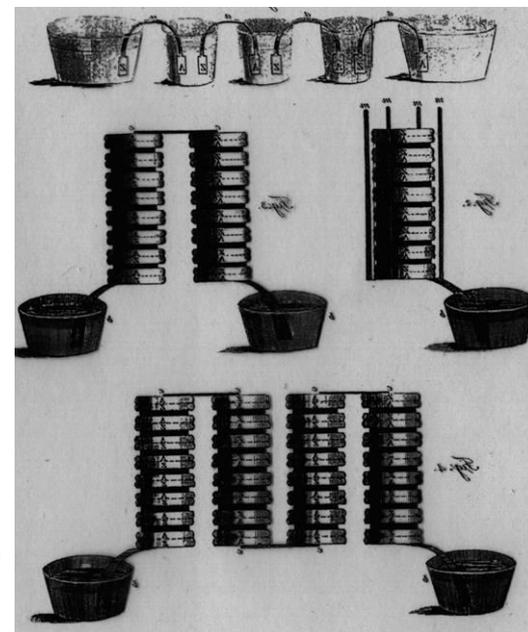


**Алессандро Вольта
(1745-1827)**



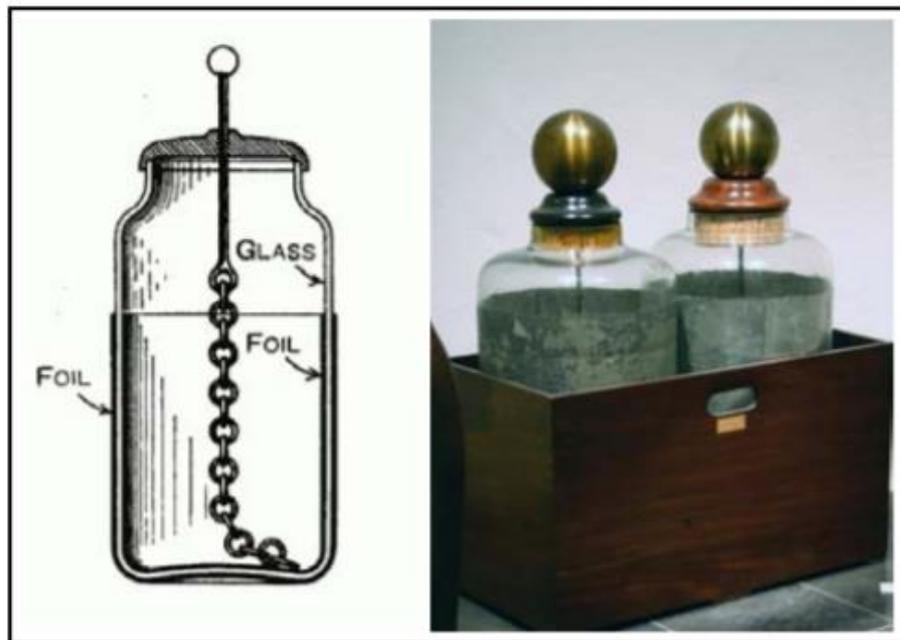
1791
←

1797-1800
→

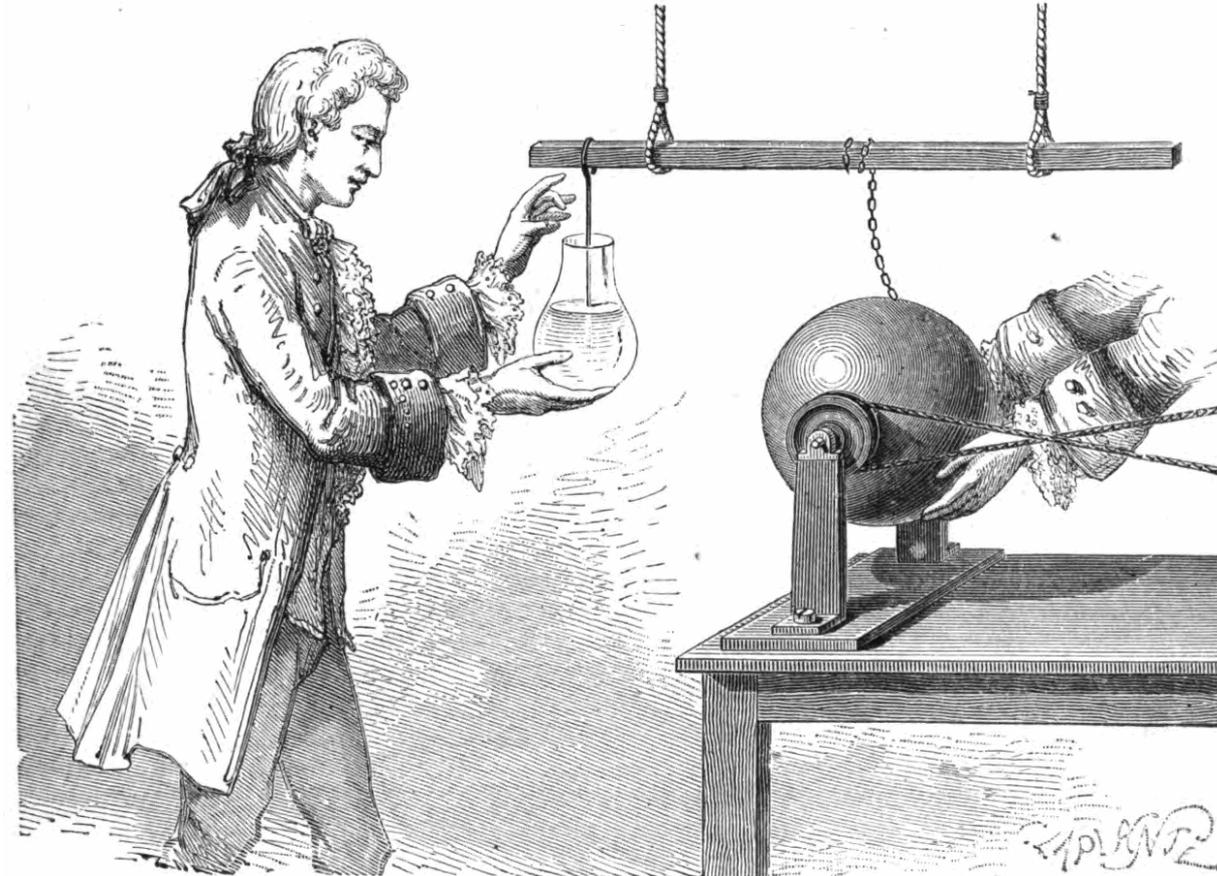




До конца XVII века единственным доступным источником электричества была Лейденская банка, изобретенная П. Мушенбруком



Petrus van Musschenbroek (1692-1761)



1745-46, Leyden jar/phial
(Лейденская банка):
Petrus van Musschenbroek (1692-1761)
при участии Andreas Cunaeus;
Proc. Acad. Royale Sci. (Paris) 65 (1746) 4-6.

Емкость лейденской банки
< 1 наноФарады

Современные конденсаторы





Proc. IEEE 106 (2018) 496-503,
DOI: 10.1109/JPROC.2018.2795846

В этой статье – про батареи из лейденских банок и разряды, которые производили с их помощью.

В том числе – про эксперименты, которые производил Бенджамин Франклин – один из основателей США.

*Голландский художник
Charles Amedee Philippe van Loo
(1777)*

«Животное электричество» («электрические рыбы»)



Эксперименты **Луиджи Гальвани** (1737-1798)

с мышечной тканью:

Luigi GALVANI,

De viribus electricitatis in motu musculari commentarius. Bologna:, 1791.



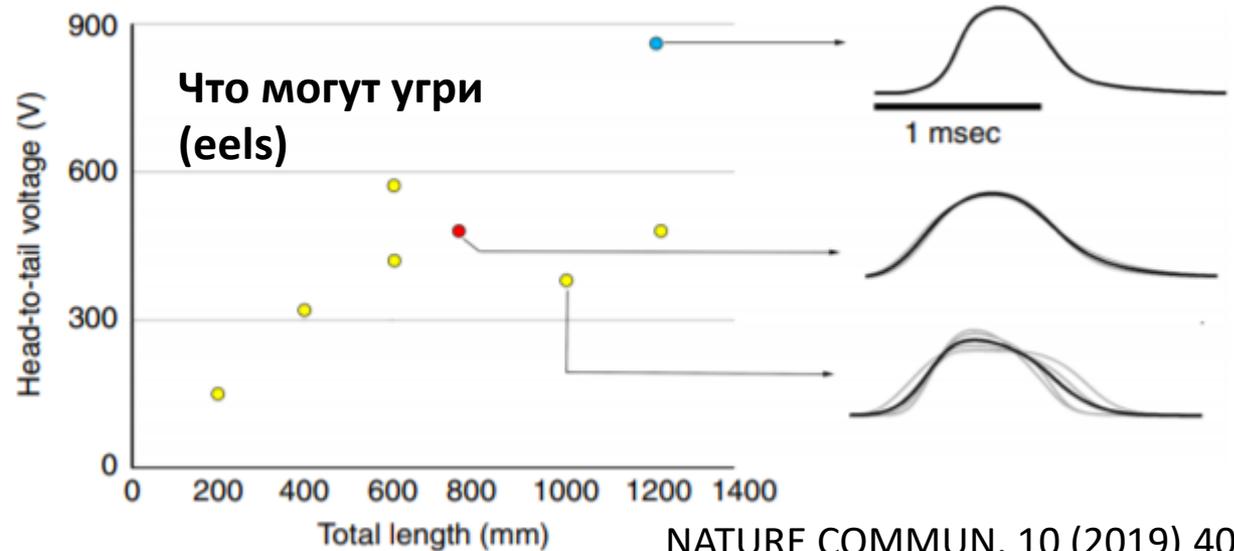
Electrophorus voltai
High-voltage EOD to 860 V



Electrophorus electricus
High-voltage EOD to 480 V



Electrophorus varii
High-voltage EOD to 572 V



NATURE COMMUN. 10 (2019) 4000

DOI: 10.1109/JPROC.2018.2795846

ALOYSII GALVANI
DE
VIRIBUS ELECTRICITATIS
IN
MOTU MUSCULARI.

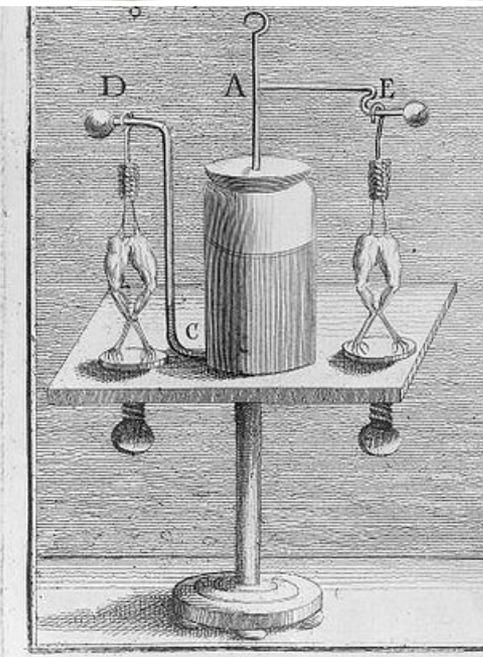
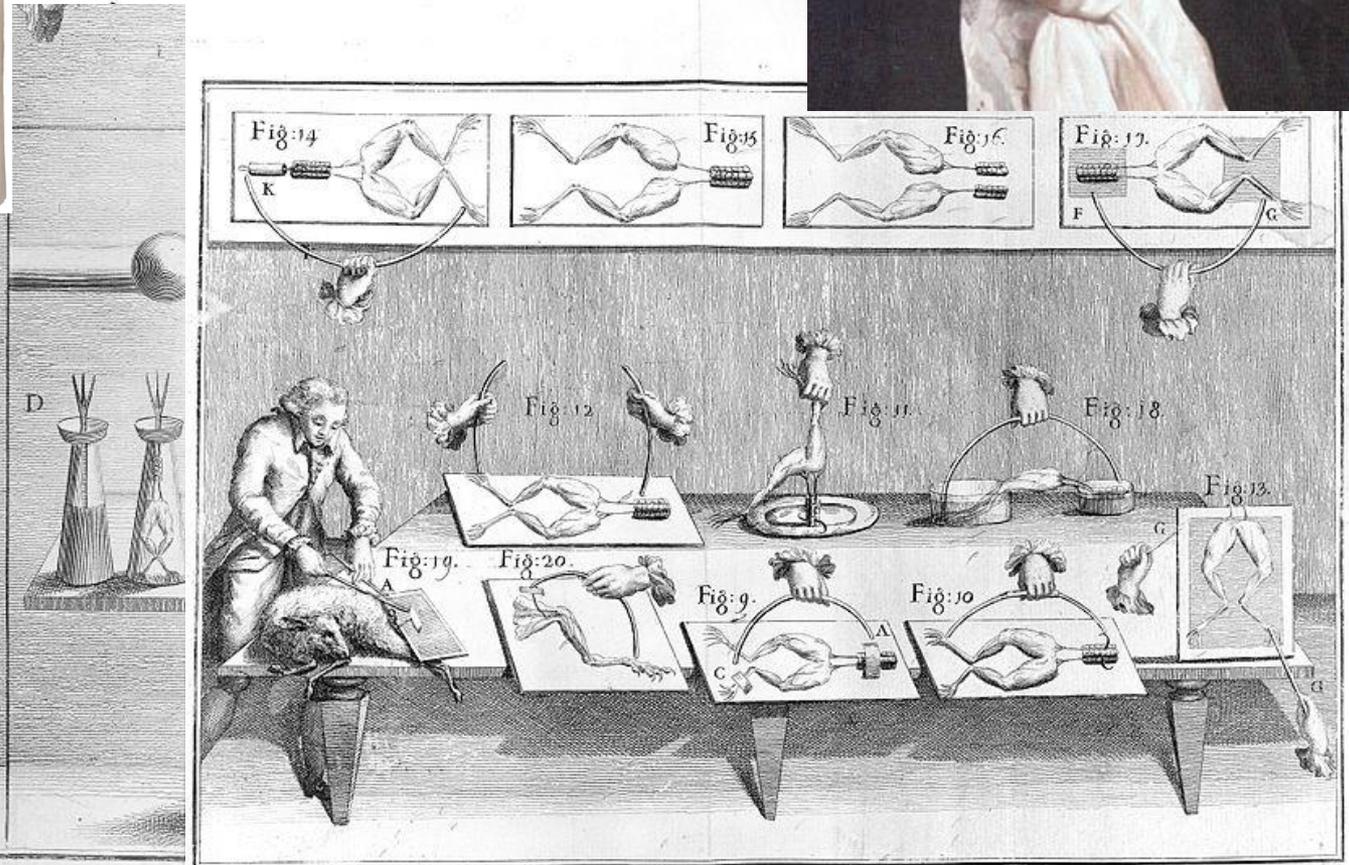
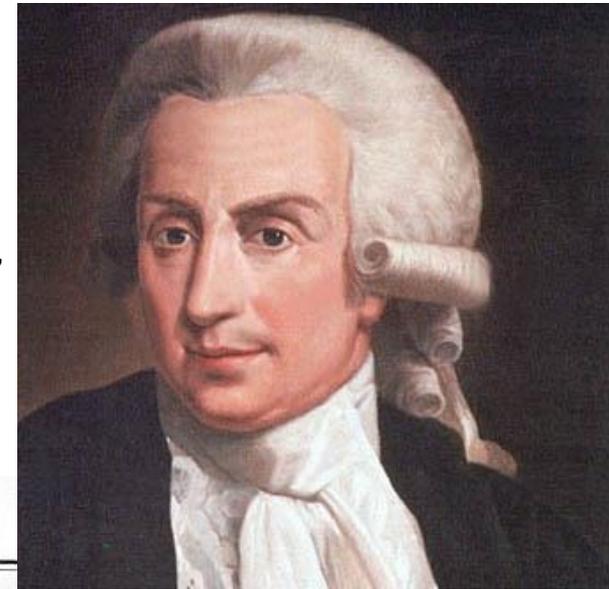
COMMENTARIUS.

BONONIÆ

Ex Typographia Instituti Scientiarum. 1791.
CUM APPROBATIONE.

Сокращения мышц наблюдались
визуально, в результате воздей-
ствия:

- «искусственного» электричества,
- атмосферного,
- **“brass hooks in their spinal
cord to an iron railing”**

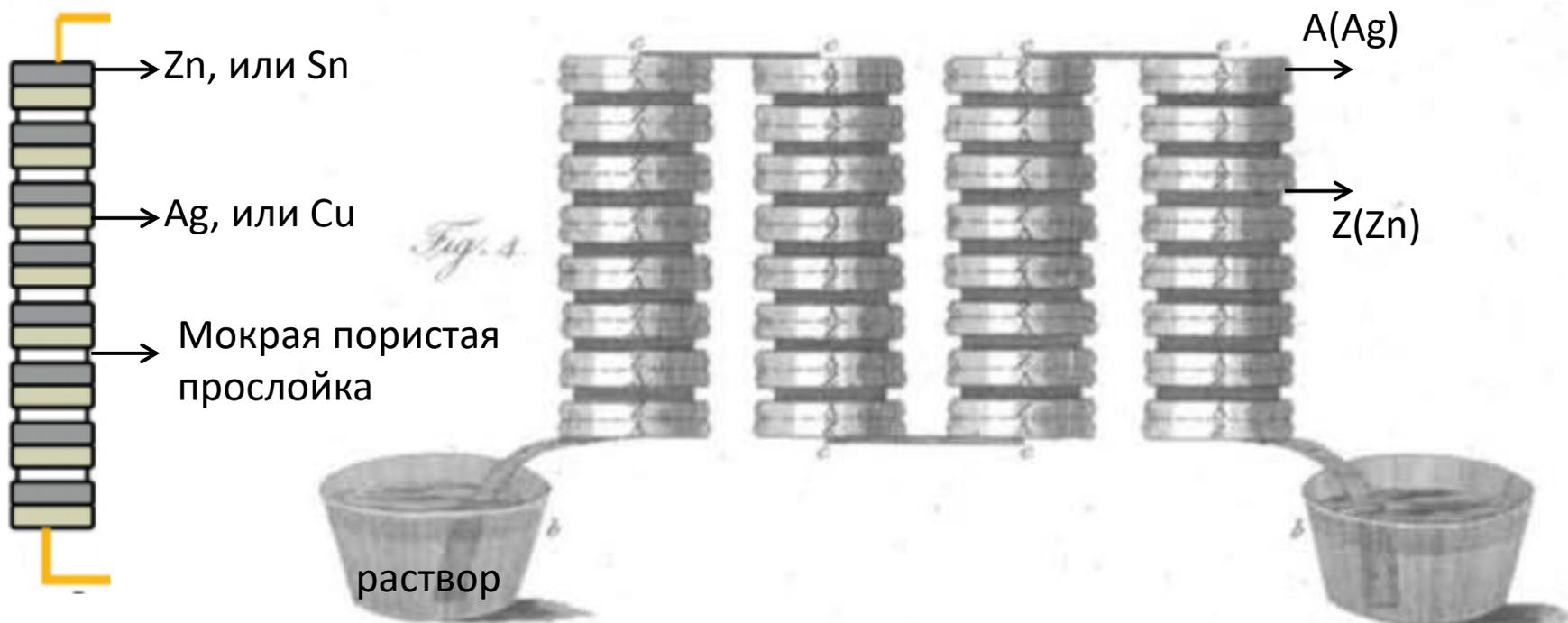


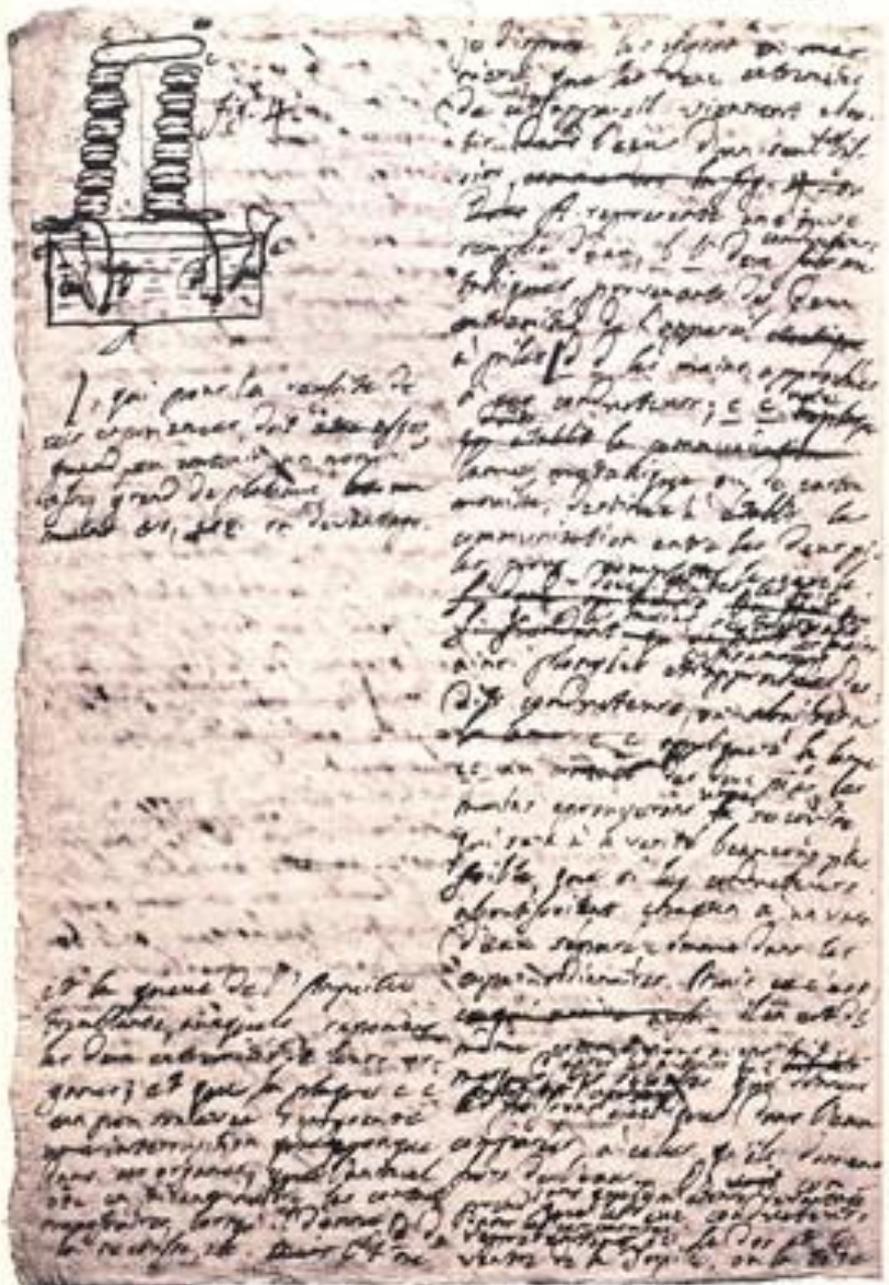
Account of some Discoveries made by Mr. Galvani, of Bologna; with Experiments and Observations on them. In two Letters from Mr. **Alexander Volta**, F. R. S. Professor of Natural Philosophy in the University of Pavia. **Philos. Trans. R. Soc. London** 83 (1793) 10–44.

“Galvanism”: электрический ток возникает при контакте двух разных металлов с влажными средами.



On the Electricity excited by the mere Contact of conducting Substances of different Kinds. In a Letter from Mr. **Alexander Volta**, F. R. S. Professor of Natural Philosophy in the University of Pavia, to the Right Hon. Sir Joseph Banks, **Philos. Trans. R. Soc. London** 90 (1800) 403 –431.





Anthony Carlisle, William Nicholson **1800**: разложение воды электролизом (лекция 2)

Попытки усовершенствования батареи Вольты

Humphry Davy



Phil. Trans. R. Soc. Lond. **1801** **91**, 397-402

- батареи на основе одного вида металла (разные растворы):
Zn, Sn, Cu, Ag; проблема смешивания растворов при вертикальной геометрии батареи.



Василий Владимирович Петров

«Известие о Гальвани-Вольтовских опытах»,
СПб, **1803**

Батарея Вольты для генерации электрической дуги (задача 1).

Ранние работы по электролизу были попытками понять какие изменения химического состава системы сопровождают работу Вольтова столба

H. Davy, The Bakerian Lecture: On Some Chemical Agencies of Electricity

Phil. Trans. R. Soc. Lond. 1807 **97**, 1-56,

Mr. CRUICKSHANK † supposed that the acid was the nitrous acid and the alkali ammonia. M. DESORMES ‡ soon after attempted to show by experiments, that muriatic acid and ammonia were the products, and M. BRUGNATELLI § asserted the formation of a new and peculiar substance, which he has thought proper to call the electric acid. The experiments said

Выявлены: особенности электролиза для воды и дистиллированной воды, влияние растворенных газов, подкисление и подщелачивание в приэлектродных пространствах, растворение металлов с образованием солей, перенос веществ в растворе.

Важные препаративные результаты, в том числе выделение активных металлов.

Полезные сведения для борьбы с «теорией флогистона» и т.п.

Описание экспериментов М. Brugnatelli (Phil. Mag. **1801** 9 181-184, письмо U.P. Salmon - врача французской армии в Италии)



Chemical Notices,

salts already known, are the electrat of copper, which is of a beautiful green colour; the electrat of zinc, which is of a dark gray; that of iron, which has a reddish-yellow colour; and the beautiful electrat of silver, which crystallises in regular and exceedingly transparent dodecaedra. These metallic electrats are infoluble in water. They, however, can

Следующие лекции Дэви:

Phil. Trans. R. Soc. Lond. **1808** 98, 1-44; 333-370;

1810 100, 16-74

На этом этапе «электричество измеряется» в терминах числа элементов в батарее. Но уже иногда измеряются массы полученных веществ. Уже возникают понятия «положительных» и «отрицательных» веществ.

H.Davy,

The Bakerian Lecture: On the Relations of Electrical and Chemical Changes

Phil. Trans. R. Soc. Lond. **1826** 116, 383-422

Нечто похожее на «ряд напряжений металлов»:

The metal

mentioned first is positive to all those below it in the scale.

With common acids.

Potassium and its amalgams; barium and its amalgams; amalgam of zinc; zinc; amalgam of ammonium (?); cadmium, tin, iron, bismuth, antimony (?), lead, copper, silver, palladium, tellurium, gold, charcoal, platinum, iridium, rhodium.

With alkaline solutions.

The alkaline metals and their amalgams: zinc, tin, lead, copper, iron, silver, palladium, gold, platinum, &c.

Уже есть попытки «измерять электричество» электрометром и гальванометром

Первая половина XIX века



Эксперименты Ома с замкнутыми цепями



Закон Ома

Эксперименты Гротгуса, Дэви и Фарадея по электролизу растворов (и расплавов)



Законы электролиза Фарадея



Установление «эквивалентов» химических элементов



Выделение активных химических элементов



Первый механизм электропроводности воды

Эксперименты Рейса



Электрофорез



Другие электрохимические источники тока, особенно свинцовый аккумулятор

Вторая половина XIX века



Гальванические производства



Электрический транспорт



Освещение помещений

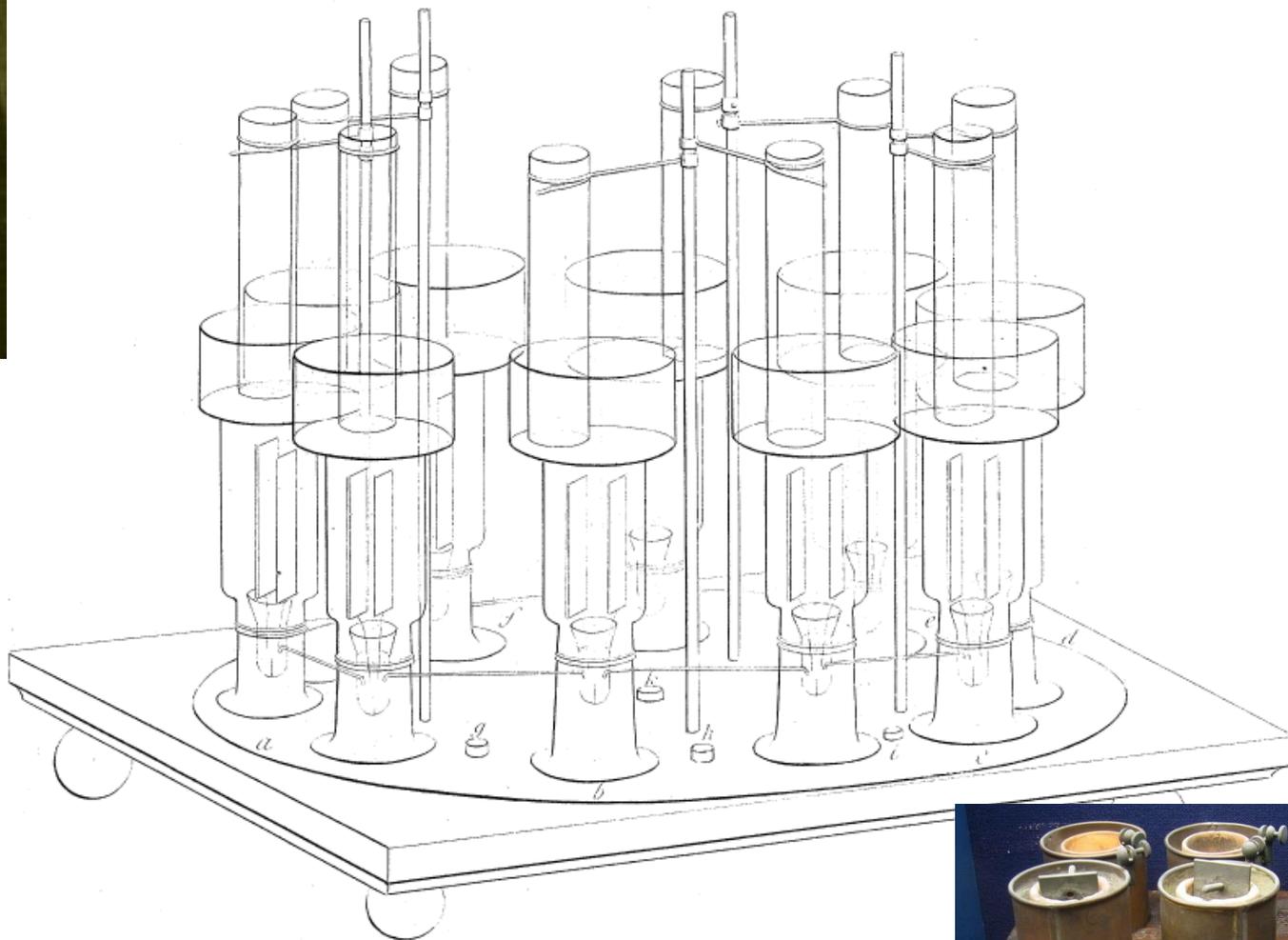
On Voltaic Combinations

John Frederic Daniell

Phil. Trans. R. Soc. Lond. **1836** 126, 107-124

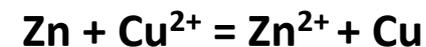


**John Frederic
Daniell
(1790 – 1845)**



X. *On Voltaic Combinations. In a Letter addressed to MICHAEL FARADAY, D.C.L. F.R.S., Fullerian Prof. Chem. Royal Institution, Corr. Memb. Royal & Imp. Acadd. of Science, Paris, Petersburg, &c. By J. FREDERIC DANIELL, F.R.S., Prof. Chem. in King's College, London.*

Received January 26,—Read February 11, 1836. **1836**



MY DEAR FARADAY,

YOU know how deep an interest I have taken in your “Experimental Researches in Electricity,”

- значительный объем раствора,
- каждому электроду (Zn и Cu) – свой раствор (ZnSO₄ и CuSO₄),
- «подпитка» раствора CuSO₄ из кристаллов (всегда насыщен),
- пористая перегородка

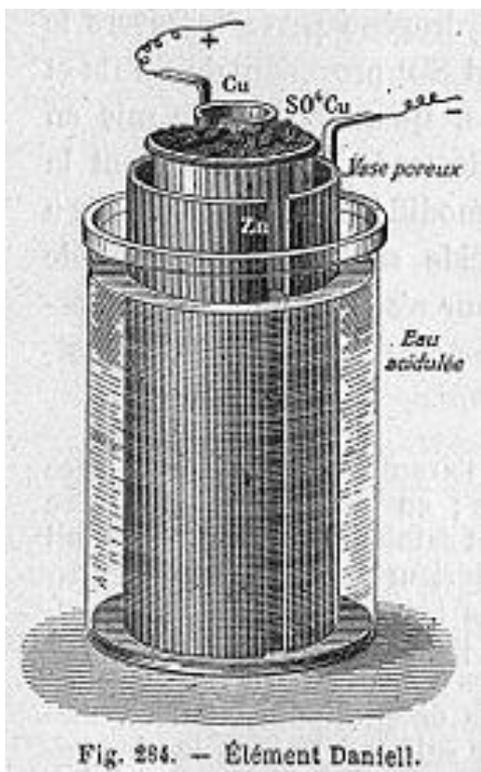
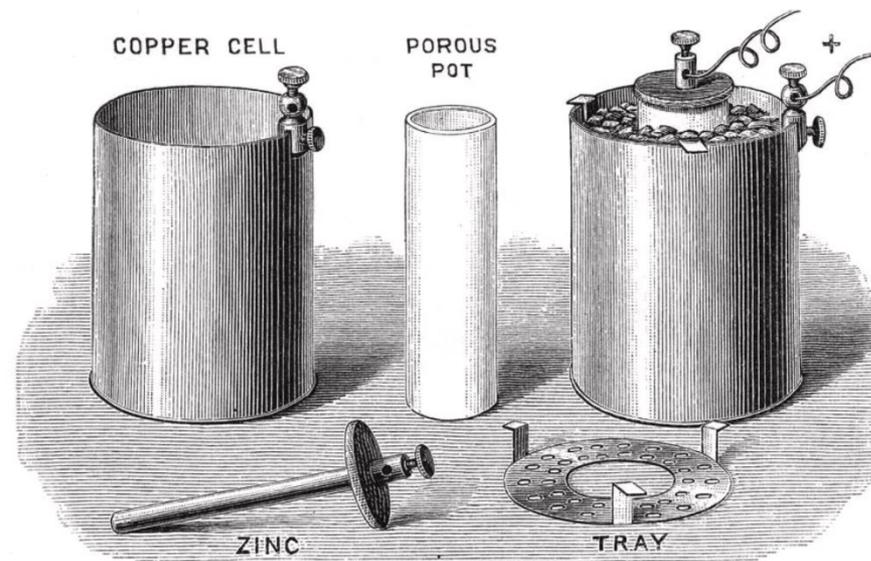


Fig. 284. — Élément Daniell.



Постепенное проникновение ионов через мембрану



LVI. *On a new Voltaic Combination.* By W. R. GROVE,
Esq., M.A.

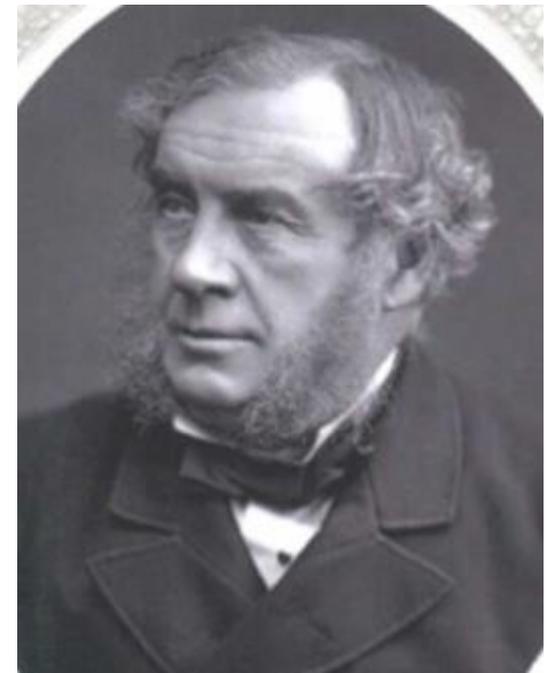
To the Editors of the Philosophical Magazine and Journal.

GENTLEMEN,

ON first hearing of porous porcelain being employed as a diaphragm for preventing the mutual precipitation of the metals on each other in voltaic combinations, it struck me that one of the plates of metals usually employed might be dispensed with by precipitation upon the other from a metallic solution. After some unsuccessful trials, I constructed a trough as following: a piece of common stout millboard of the length required, and of breadth sufficient to form the bottom and sides, is separated lengthwise into three parallel divisions by cuts one-third through; it is then covered with a thin layer of cement and bent up into the form of a trough; four-inch squares of common sheet iron and unglazed porcelain plates of the same dimensions are then warmed and slid alternately into the trough, as in Cruickshank's form, at about three tenths inch distance*. A solution of sulphate of copper and dilute acid being poured into the alternate cells, a very active series is formed by the precipitation of the copper on one sur-

1843

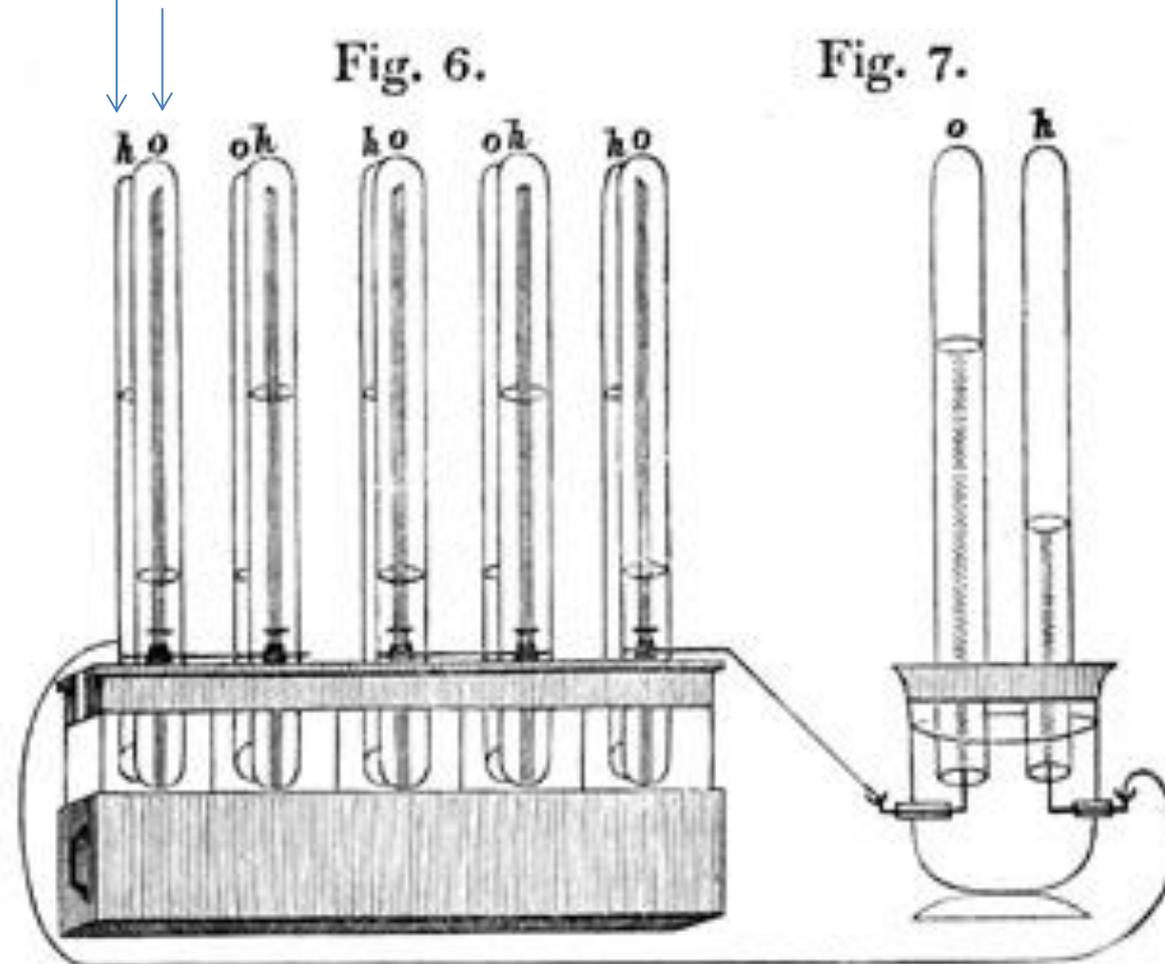
"On the Gas Voltaic Battery."



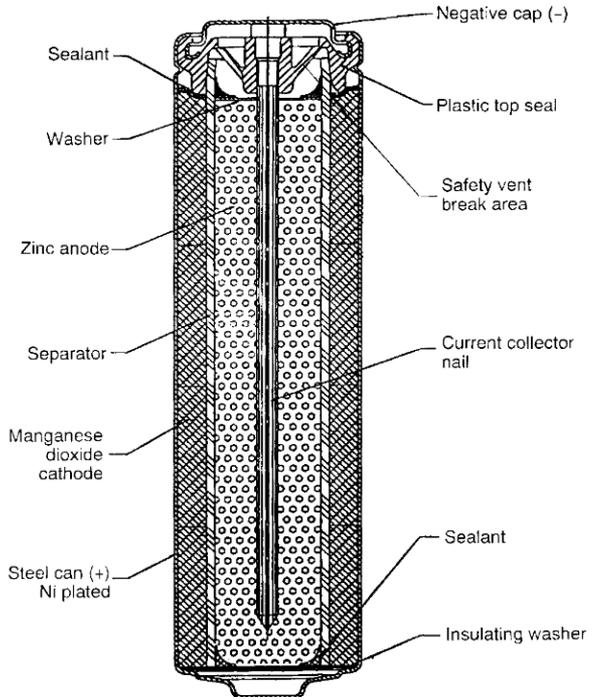
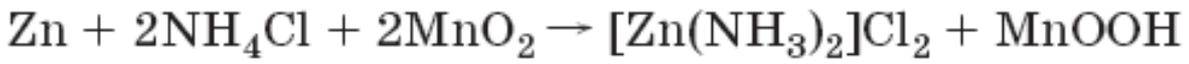
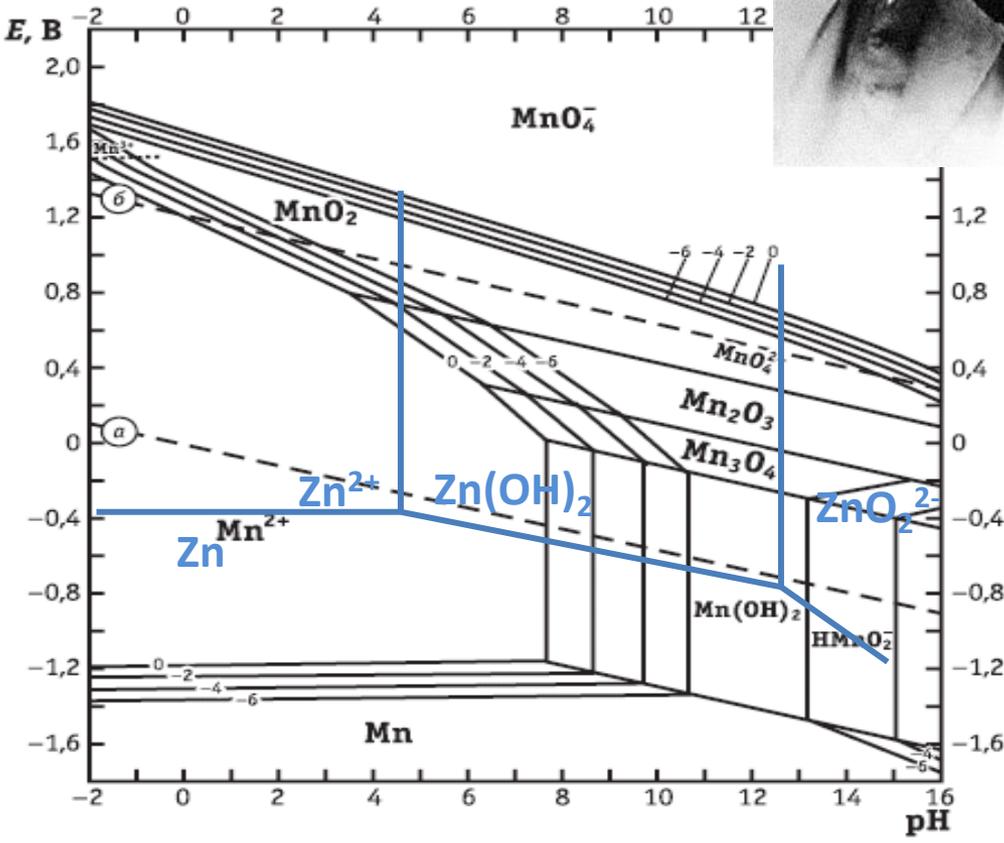
William Robert Grove

(1811 – 1896)

водород
кислород



Элемент Лекланше, 1868

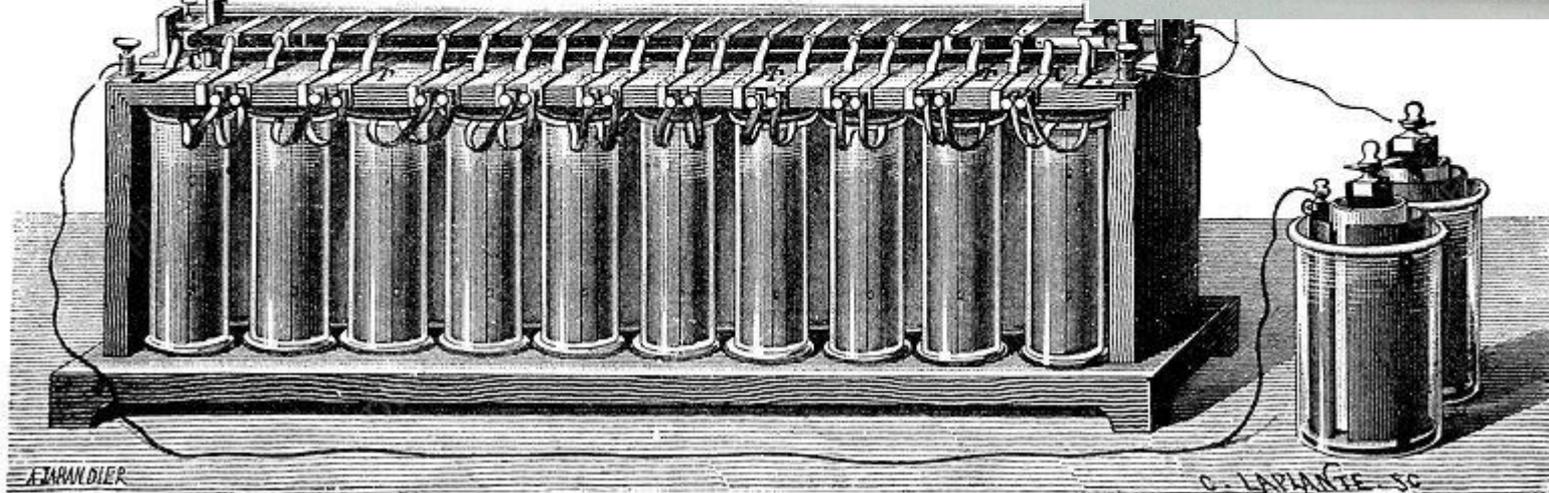
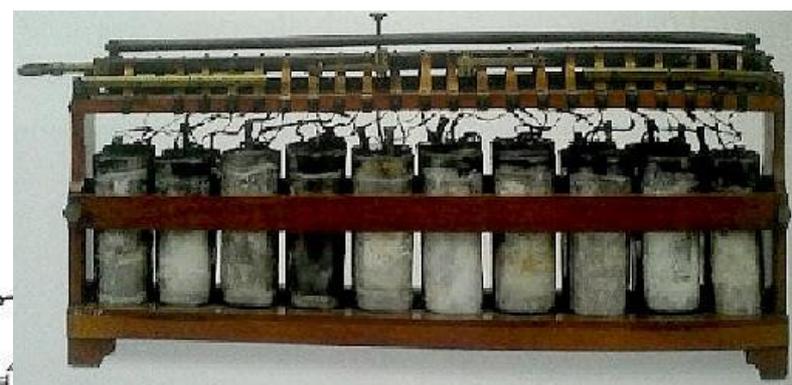
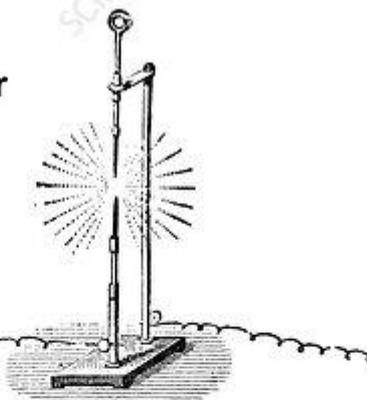
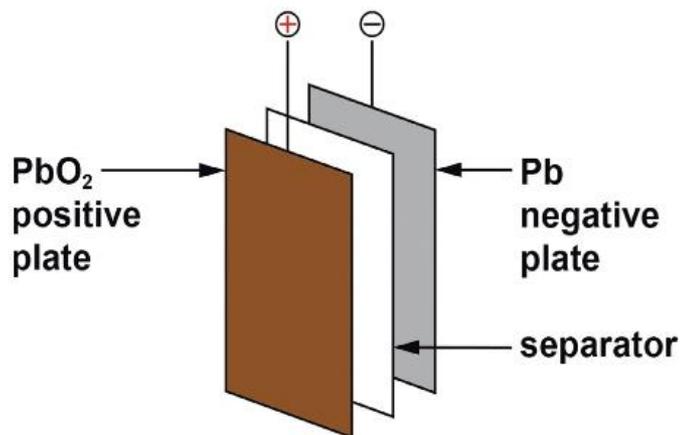


Углерод! – проводящая добавка



Fig. 26. — Leclanché Cell.

Свинцовый аккумулятор, 1859 (Gaston Plante)





**Свинцовый
аккумулятор**

**Углеродный
Воздушный
электрод**

**Зиновий
Александрович
Иофа
(1895 - 1989)**

**З.А.Иофа и А.Н.Фрумкин - второй и третий
слева в первом ряду.**





Владимир Сергеевич Багоцкий (1920 – 2012)

Ученик А.Н. Фрумкина, главный разработчик серебряно-цинковых аккумуляторов для советской космической программы, создатель отдела источников тока в ИЭЛАН.

1953 – разработка СЦА для автономного запуска ракетных двигателей самолетов типа МИГ;

1954 – СЦА для подводного хода подлодок; начало работы с ОКБ-1 (С.П. Королев);

август 1957 – пуск ракеты Р-7 на полигоне около станции Тюротам (позднее – Байконур);

октябрь 1957 – запуск спутника ПС-1: *«В этом спутнике были установлены только два прибора – маленькая радиостанция-пикалка и наша увесистая серебряно-цинковая батарея»;*

ноябрь 1957 – спутник с собакой Лайкой.



Zinc/silver oxide batteries provide the highest energy per unit weight and volume of any commercially available aqueous secondary batteries. They can operate efficiently at extremely high discharge rates, and they exhibit good charge acceptance at moderate rates and low self-discharge. The disadvantages are low cycle life (ranging from 10 up to 250 deep cycles, depending on design and use), decreased performance at low temperatures, sensitivity to overcharge, and high cost. Rates as high as 20 times the nominal capacity (20C rate) can be obtained from specially designed silver-zinc batteries because of their low internal impedances. These high rates, however, must often be limited in time duration because of a potentially damaging temperature rise within the cells

