

**МІНІСТЕРСТВО ВНУТРІШНІХ СПРАВ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ВНУТРІШНІХ СПРАВ
КРЕМЕНЧУЦЬКИЙ ЛЬОТНИЙ КОЛЕДЖ**

Циклова комісія технічного обслуговування авіаційної техніки

ТЕКСТ ЛЕКЦІЇ

навчальної дисципліни «Хімія»
обов'язкових компонент
освітньої-професійної програми першого (бакалаврського) рівня вищої освіти
бакалавр з електроенергетики, електротехніки та електромеханіки за

Електромеханіка

за темою 11 - Перетворення хімічної енергії на електричну. Гальванічні та паливні елементи. Електрорушійна сила електрохімічних процесів.

Харків 2022

ЗАТВЕРДЖЕНО

Науково-методичною радою
Харківського національного
університету внутрішніх справ
Протокол від 26.09.2022 № 9

СХВАЛЕНО

Методичною радою
Кременчуцького льотного коледжу
Харківського національного
університету внутрішніх справ
Протокол від 19.09.2022 № 2

ПОГОДЖЕНО

Секцією науково-методичної ради
ХНУВС з технічних дисциплін
Протокол від 23.09.2022 № 9

Розглянуто на засіданні циклової комісії технічного обслуговування авіаційної техніки, протокол від 14.09.2022 № 3

Розробник:

1. канд. хім. наук, доцент, спеціаліст вищої категорії, викладач циклової комісії технічного обслуговування авіаційної техніки, Козловська Т. Ф.

Рецензенти:

1. канд. хім. наук, доцент, завідувач кафедри екології та біотехнологій Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського, професор Новохатько О. В.

2. канд. техн. наук, доцент, викладач циклової комісії природничих дисциплін Кременчуцького льотного коледжу Харківського національного університету внутрішніх справ, викладач-методист, спеціаліст вищої категорії Долударєва Я. С.

План лекції:

1. Перетворення хімічної енергії на електричну. Електродні потенціали як хімічні характеристики електродних напівпроцесів. Енергетика електрохімічних процесів.
2. Поняття гальванічного елемента. Найважливіші типи гальванічних елементів.
3. Акумулятори як хімічні джерела струму.
4. Поняття про паливні елементи.

Література

Основна

1. Романова Н. В. Загальна та неорганічна хімія : практикум. Київ : Либідь, 2003. 205 с.
2. Кириченко В. І. Загальна хімія : навч. посібн. Київ : Вища школа, 2005. 635 с.
3. Басов В. П., Радіонов В. М. Хімія : навч. посібн. 4-те вид. Київ : Каравела, 2004. 302 с.
4. Бочеров А. Д., Жикол О. А., Красовська М. В. Хімія: Довідник з прикладами розв'язання задач. Харків, 2011. 416 с.
5. Григор'єва В. В., Самійленко В.М., Сич А. М., Голуб О. А. Загальна хімія : підручник для студентів нехімічних спеціальностей вищих навчальних закладів. Київ : Вища школа, 2009. 471 с.
6. Степаненко О. М., Рейтер Л. Г., Ледовських В. М., Іванов С. В. Загальна та неорганічна хімія. Част. 1. Київ : Педагогічна преса, 2002. 418 с.
7. Степаненко О. М., Рейтер Л. Г., Ледовських В. М., Іванов С. В. Загальна та неорганічна хімія. Част. 2. Київ : Педагогічна преса, 2000. 783 с.

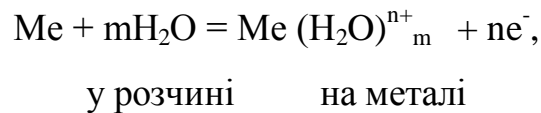
Додаткова

1. Панасенко О. І. та ін. Неорганічна хімія : підручник. Запоріжжя : Запорізький державний медичний університет, 2016. 462 с.
2. Андрійко О. О. Неорганічна хімія біогенних елементів. Київ : НТТУ «КПІ», 2013. 332 с.
3. Рейтер Л. Г., Степаненко О. М., Басов В. П. Теоретичні розділи загальної хімії. Київ : Каравела, 2012. 303 с.
4. Загальна та неорганічна хімія : підруч. для студентів вищ. навч. закл. / Є. Я. Левітін, А. М. Бризицька, Р. Г. Ключова; за заг. ред. Є.Я. Левітіна. 3-тє вид. Харків : НФаУ : Золоті сторінки, 2017. 512 с.
5. Гомонай В. І., Мільович С. С. Загальна та неорганічна хімія : підручник для студентів вищих навчальних закладів. Вінниця, 2016. 448 с.
з хімії для вступників до вузів. Мінськ : Вишэйшая школа, 1979. 375 с.

Текст лекції:

1. Перетворення хімічної енергії на електричну. Електродні потенціали як хімічні характеристики електродних напівпроцесів. Енергетика електрохімічних процесів.

Якщо металеву пластинку занурити у воду, то катіони металу на її поверхні гідратуються полярними молекулами води і переходять до рідини. При цьому електрони у надлишку, що залишаються в металі, заряджають його поверхневий шар негативно. Виникає електростатичне притягання між гідратованими катіонами, що перейшли до рідини, й поверхнею металу. У результаті цього в системі встановлюється рухлива рівновага:



де n – число електронів, що беруть участь у процесі. На межі метал – рідина виникає *подвійний електричний шар*, який характеризується певним стрибком потенціалу – *електродним потенціалом*. Абсолютні значення електродних потенціалів виміряти не вдається. Електродні потенціали залежать від низки факторів (природи металу, концентрації, температури й ін.). Тому звичайно визначають відносні електродні потенціали за визначених умов – так звані стандартні електродні потенціали (E^0).

Стандартним електродним потенціалом металу називають його електродний потенціал, що виникає при зануренні металу до розчину власного іона з концентрацією, яка дорівнює 1 моль/л, виміряний порівняно зі стандартним водневим електродом, потенціал якого при 25 °С умовно приймається рівним нулю ($E^0=0$; $\Delta G^0=0$).

Розташовуючи метали в ряд за зростанням їх стандартних електродних потенціалів (E^0), одержуємо так званий ряд напруг.

Положення того чи іншого металу в ряді напруг характеризує його відновну здатність, а також окисні властивості його іонів у водних розчинах за стандартних умов. Чим менше значення E^0 , тим сильніші відновні властивості має даний метал у вигляді простої речовини, і тим менші окисні властивості виявляють його іони, і навпаки. Електродні потенціали вимірюють приладами, які називають гальванічними елементами. Окисно-відновна реакція, що характеризує роботу гальванічного елемента, перебігає в напрямку, у якому ЕРС елемента має додатне значення. У цьому випадку $\Delta G^0 < 0$, тому що

$$\Delta G^0 = -nFE^0.$$

2. Поняття гальванічного елемента. Найважливіші типи гальванічних елементів.

Гальванічний елемент – хімічне джерело струму за рахунок здійснення окисно-відновної реакції. (Хімічна енергія системи перетворюється на електричну).

Дія гальванічного елемента ґрунтується на просторовому поділі процесів окиснення і відновлення між двома компонентами, які не торкаються один одного, – металом і розчином солі іншого металу.

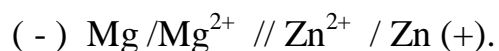
Електродний потенціал металу (E) залежить від концентрації його іонів у розчині. Ця залежність виражається рівнянням Нернста (н.у.):

$$E = E^\circ + (0,059/n) \lg C,$$

де E° – стандартний електродний потенціал; n – число електронів, що беруть участь у процесі; C – концентрація гідратованих іонів металу в розчині, моль/л.

Приклад. Складіть схему гальванічного елемента, у якому електродами є магнієва і цинкова пластинки, занурені в розчини їхніх іонів з активною концентрацією 1 моль/л. Який метал є анодом, який катодом? Напишіть рівняння окисно-відновної реакції, що відбувається в цьому гальванічному елементі, й обчисліть його ЕРС.

Схема даного гальванічного елемента



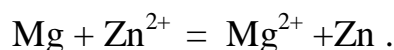
Вертикальна лінія позначає поверхню розділу між металом і розчином, а дві лінії – межу поділу двох рідких фаз – пористу перетинку (чи сполучну трубку, заповнену розчином електроліту). Магній має менший потенціал ($-2,37\text{В}$) і є анодом, на якому відбувається окислювальний процес:



Цинк, потенціал якого $-0,763\text{ В}$, – катод, тобто електрод, на якому протікає відновлювальний процес:



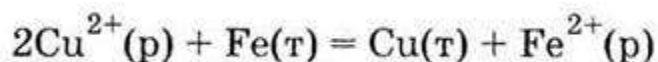
Рівняння окислювально-відновної реакції, що характеризує роботу даного гальванічного елемента, можна одержати, склавши електронні рівняння анодного (1) і катодного (2) процесів:



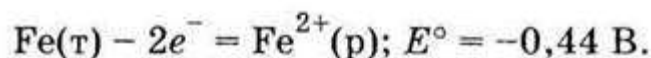
Для визначення ЕРС гальванічного елемента від потенціалу катода варто відняти потенціал анода. Оскільки концентрація іонів у розчині дорівнює 1 моль/л, то ЕРС елемента дорівнює різниці стандартних потенціалів двох його електродів:

$$E_{\text{РС}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -0,763 - (-2,37) = 1,607 \text{ В.}$$

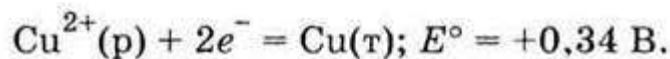
У залізо-мідному гальванічному елементі здійснюється реакція



При замиканні електродів зовнішнім колом на аноді відбувається процес окиснення:



На катоді відбувається процес відновлення:



ЕРС гальванічного елемента

$$\begin{aligned} E_{\text{елемента}}^\circ &= E_{\text{катод}}^\circ - E_{\text{анод}}^\circ; \\ E_{\text{елемента}}^\circ &= 0,34 - (-0,44 \text{ В}) = 0,78 \text{ В.} \end{aligned}$$

Електрони по зовнішньому колу гальванічного елемента переходять від металу з негативним електродним потенціалом (заліза) до металу з позитивним електродним потенціалом (міді). Залізна пластинка руйнується, а на мідній пластинці з'являється осад міді.

3. Акумулятори як хімічні джерела струму.

Акумулятор – гальванічний елемент, у якому електрична енергія перетворюється в хімічну, а в міру необхідності акумульована хімічна енергія перетворюється в електричну.

Існують акумулятори таких типів:

- нікелево-кадмієві (Ni-Cd);
- нікелево-металогідридні (Ni-MH);
- літієво-іонні (Li-Ion);
- герметичні свинцево-кислотні (SLA);
- літієво-полімерні (Li-polymer).

У свинцевому акумуляторі електродами є свинець і оксид плюмбуму (IV); електроліт – сульфатна кислота.

На катоді оксид плюмбуму (IV) відновлюється:

У процесі зарядки акумулятора зовнішнім джерелом струму відбуваються зворотні процеси, які відповідають сумарному рівнянню

У результаті PbSO_4 перетворюється в Pb на одному електроді й у PbO_2 на другому електроді. Внаслідок цього утворюється сульфатна кислота.

4. Поняття про паливні елементи.

Паливні елементи є пристроями для прямого перетворення хімічної енергії палива в електричну. На відміну від теплових електричних станцій (ТЕС), які хімічну енергію палива спочатку перетворюють у теплоту – перегріту водяну пару під високим тиском, а потім з її допомогою приводять у рух ротори турбін та одержують електричну енергію, в паливних елементах хімічна енергія реагентів без проміжних перетворень конвертується в електричну. Енергетичні установки на основі паливних елементів є компактними і зручними у використанні. Масштабні дослідження щодо проблем електрохімії паливних елементів розпочались у другій половині XX століття у зв'язку з освоєнням космосу та створенням нової воєнної техніки.

Паливний елемент – гальванічний елемент, у якому окисно-відновна реакція підтримується безперервною подачею реагентів (окисника і відновника) та видаленням продуктів реакції.

Паливний елемент складається з двох електродів, розділених електролітом, і систем підведення палива на один електрод та окиснювача - на другий, а також системи для видалення продуктів реакції (схема).

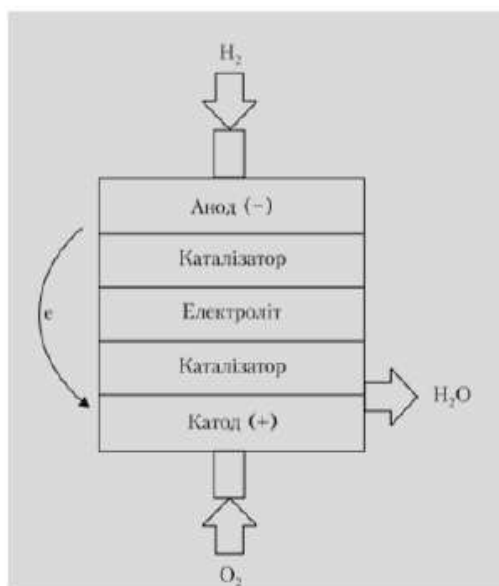


Рисунок 1 – Схема паливного елемента

У паливному елементі Грова, водень окиснюється киснем, але відбувається цей процес роздільно, через провідник електричного струму. В цьому процесі

немає полум'я, хімічна реакція ніби розтягується в часі і тепловий ефект майже не проявляється. Вся енергія хімічної реакції перетворюється в енергію впорядкованого руху електронів по провіднику.

Воднем та киснем обдувають металеві електроди з'єднані провідником електричного струму. При цьому, електрод, який обдувається воднем, отримує від атомів гідрогену електрони. Атоми гідрогену перетворюються на протони H^+ . Далі, по металічному провіднику, електрони рухаються до другого електроду, який обдувається киснем. З другого електроду, електрони передаються на атоми кисню. Атоми кисню набувають негативного заряду O^{2-} .

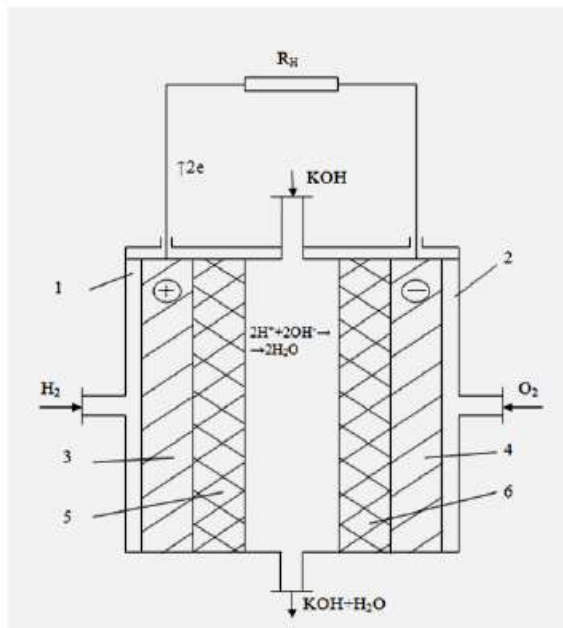
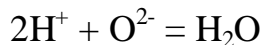


Рисунок 2 – Схема комірки воднево-кисневого паливного елемента із лужним електролітом: 1,2 – воднева та киснева камери; 3,4 – нікелеві анод та катод; 5,6 – азбестові мембрани

Якщо в хімічній реакції горіння водню в кисні, протони H^+ та іони O^{2-} об'єднуються молекулу води безпосередньо



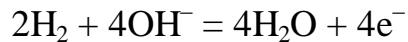
то в паливному елементі ці частинки розділені і щоб зв'язувати їх, потрібен електроліт. В якості електроліту використовують водний розчин калій гідроксиду, який містить іони OH^- і K^+ .

Отже система складається з трьох фаз:

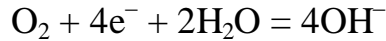
1. Металевий електрод (тверда фаза);
2. Газоподібні водень та кисень (газова фаза);
3. Електроліт (рідка фаза).

На межі цих трьох фаз і відбуваються електрохімічні процеси в паливному елементі.

На аноді воднево-кисневого паливного елементу окиснюється водень, протони, які утворюються, з'єднуються з групами OH^- :



На катоді воднево-кисневого паливного елементу, відновлюється кисень відповідно до реакції:



Реакцію окиснення в паливному елементі іноді називають холодне горіння.

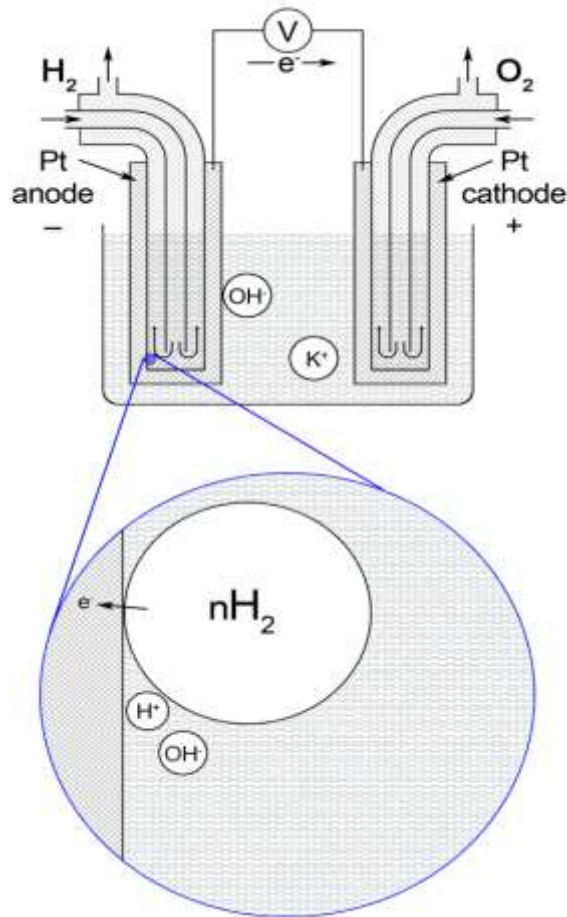


Рисунок 3 – Схема воднево-кисневого паливного елементу

Головна перевага паливного елементу перед двигунами внутрішнього згоряння полягає в тому, що енергія хімічних процесів майже повністю перетворюється на електричну енергію. Коефіцієнт корисної дії (ККД) двигуна внутрішнього згоряння, в найтехнологічніших моделях ДВЗ ледве дотягує до 30%. ККД паливного елементу 50-95 %.

Паливний елемент можна створити не тільки на основі водню і кисню. Спалювати можна багато речовин, перетворюючи енергію хімічної реакції на електричну енергію.

В 1897 році Вільям Жако створив паливний елемент з прямим окисненням вуглецю. Потужність паливного елементу Жако становила 1,5 кВт. Паливний

елемент Жако мав таку конструкцію: залізний та вугільний стрижні (електроди) занурювали в електроліт – розплавлений луг (NaOH) температурою 400-500 °C. Залізний катод обдували киснем повітря, в результаті чого, електрони від вугільного електроду рухалися до залізного електроду через провідник. Паливний елемент Жако мав ККД 82%, щільність електричного струму 0,1 Ампер з кожного квадратного сантиметру площі електроду.

Вуглець-повітряний паливний елемент Жако був настільки вдалим, що в тому ж 1897 році, Жако опублікував в журналі “*Nature's Magazine*” сенсаційну статтю про свій паливний елемент. В статті Жако детально описав проект океанічного лайнера з енергетичною установкою на паливних елементах. Тодішні кораблі мали парові турбіни, які працювали на спалюванні вугілля (їх ККД був близько 10 %). Жако розрахував, наскільки менше потрібно було б вугілля, якщо використовувати паливні елементи його конструкції.

Але паливний елемент Жако мав суттєвий недолік. У процесі окиснення вугільного електроду утворюється карбон діоксид, який поглинається лужним електролітом і швидко його псує. Строк експлуатації паливного елемента Жако був занадто малим.

Протягом майже півстоліття, поодинокі винахідники намагалися створювати ефективні паливні елементи, які можна б було використовувати в промислових масштабах. Але їх роботи не були успішними.

Наприклад, у 1911 році, паливний елемент Жако було вдосконалено, новий паливний елемент Баура-Еренберга, так само був заснований на електрохімічному спалюванні вугілля, він мав ККД 90 %, але практичного застосування не знайшов. У 1933 році Баур публікує огляд робіт з вивчення паливних елементів. І в підсумку, Баур констатує неможливість використовувати паливні елементи в промисловості та побуті.

Але пошуки в царині паливних елементів не припинились. В 40х роках ХХ ст. Оганес Карапетович Давтян сконструював пристрій для електрохімічного спалювання генераторного газу (газ який отримують шляхом газифікації твердого палива). Пристрій представляв собою кожух, в який подавалося, з одного боку повітря, а з іншого боку – генераторний газ. Струмені газів були розділені шаром твердого електроліту. З кожного кубометру такого паливного елемента отримували до 5 кВт електричної потужності. Цей показник в 5 разів перевищує ефективність сучасної теплової електростанції.

Цікавими є роботи Френсіса Бекона, по створенню паливного елемента. У 1939 році, Бекон (Лондон) створює воднево-кисневий паливний елемент який видає 13 міліампер з квадратного сантиметру зовнішньої електродної площі, працює при 100 °C і під тиском 200 атмосфер. Цей паливний елемент пропрацював лише 48 годин. Бекон працював 10 років і до 1950 року створив паливний елемент, який працює при 200 °C, під тиском 27 атмосфер і видає 230

міліампер на квадратний сантиметр зовнішньої електродної площі. Цей зразок паливного елемента міг працювати тисячі годин.

Ще через 10 років, в 1969 році, Френсіс Бекон сконструював батарею з 40 комірок паливних елементів, загальною потужністю 6 кВт і ККД 80 %. Розміри батареї Бекона 76 x 38 x 30 см. Цієї потужності вже вистачало, щоб привести до руху електромобіль. Але маса пристрою, разом з балонами була занадто високою, близько 300 кілограмів.

Були і інші недоліки в паливних елементах 50-70-х років ХХ ст. Окрім маси конструкції, ефективні паливні елементи працювали на очищеному водні, який коштував в ті часи занадто дорого. Каталізатори, які використовували в паливному елементі, на електродах, дуже чутливі до забруднень, і швидко псується.

Наступний етап розвитку паливних елементів супроводжував аерокосмічну сферу.

Коли вирішували питання енергетичної установки для живлення космічних апаратів, провели порівняння. Щоб задовольнити потреби в електроенергії космічного апарату протягом двох тижнів, необхідна потужність 200 кВт-год електроенергії (1 кВт-год – це робота пристрою потужністю 1 кВт протягом години; 1 Вт = 1 Дж/с енергії, отже 1 кВт = 1 кДж/с, протягом години такий пристрій споживає 3600 кДж енергії). Таку потужність задовольняє сучасний срібно-цинковий акумулятор масою 1.5 тонни, який займає об'єм 0,5 м³, до акумулятору, щоб його заряджати, потрібні сонячні панелі, масою 335 кілограм і об'ємом 1,12 м³. Загальна маса елементів живлення космічного апарату 1835 кг і об'єм 1,62 м³.

Енергоустановка такої самої потужності на воднево-кисневих паливних елементах має масу 225 кг і займає об'єм 0,45 м³. Різниця наочна.

Крім компактних розмірів, воднево-кисневі паливні елементи мають і інші переваги. Паливні елементи генерують електричну енергію незалежно від освітленості (сонячні батареї – лише під впливом світла). Паливні елементи можуть мати будь-яку геометричну форму; вони не чутливі до ударів, вібрацій радіації, витримують короткочасні перевантаження до 100 % від номінальної потужності. Паливні елементи не мають шкідливих викидів і небезпечних компонентів (на відміну від срібно-цинкового акумулятору), вони безшумні, не створюють радіоперешкод і шкідливих випромінювань, працюють при температурах близьких до 20 °С.

Основні проблеми паливних елементів. Як і будь-яке хімічне джерело струму, ПЕ характеризується напругою, потужністю і терміном служби. Напруга (U) паливного елемента нижча ЕРС через наявність омичного опору електроліту й електродів (R), а також поляризацію катода ΔE_k й анода ΔE_a :

$$U = (E_{PC}) - IR - (\Delta E_k + \Delta E_a), \text{ де } I - \text{сила струму.}$$

Відомо, що поляризація електродів зростає і збільшенням густини струму (і), тобто струму, віднесеного до одиниці площі поверхні електрода (S): $i = (I/S)$. Отже, за такого самого струму можна знизити його густину та поляризацію, застосовуючи високопористі електроди, що мають високорозвинену поверхню (до 100–150 м²/г). Для прискорення реакцій до пористих електродів додають каталізатори. Зазначимо, що найширше використовуються каталізатори на основі платини, паладію, нікелю, золота та деяких металовмісних напівпровідникових матеріалів.

Відповідно до вище зазначеного рівняння напруга паливного елемента знижується зі збільшенням струму. Від напруги залежить і потужність паливного елемента ($P = I \cdot U$), а також питома потужність на одиницю маси m й об'єму V паливного елемента.

У процесі роботи характеристики паливного елемента поступово погіршуються, що зумовлено дезактивацією та деградацією каталізаторів, корозією основ електродів, зміною їхньої структури тощо.

У середині 60-х років ХХ ст. над створенням ефективних паливних елементів (інша назва притаманна цьому періоду *електрохімічний генератор*) працювати десятки тисяч науковців по всьому світу. Уряди витрачали на оплату науково-технічної роботи зі створення паливних елементів сотні мільйонів доларів щороку.

У використанні паливних елементів в космічній сфері є недолік. Паливо треба доставляти в космос. Нескладні розрахунки показують, що для забезпечення потужності 200 кВт·год протягом двох тижнів, для космічного апарату, необхідно 100 кг водню і кисню. Окрім цього, інженери-розробники зіштовхнулися з багатьма технологічними складнощами використання паливних елементів в космосі – так звані Т, Р, g-нулі (нульові температура, тиск, гравітація). Незважаючи на технологічні складнощі, в 1968 році, вдосконалені паливні елементи Бекона забезпечували роботу електронних компонентів космічних апаратів “Аполлон” і побували на місяці. Воднево-кисневі паливні елементи є джерелом питної води для космонавтів у процесі космічної подорожі.

Ефективність паливних елементів в програмі «Аполон» становила 40,4 кг/кВт. В процесі підготовки та за результатами космічної експедиції, були виявлені та усунуті суттєві технічні недоліки паливних елементів Бекона.

В новому космічному проекті “Orbiter” використовували вдосконалені паливні елементи, з капілярними мембранами (дрібнопористий асбест), і багатьма іншими удосконаленнями, завдяки яким ефективність паливних елементів у проекті “Orbiter” була 3,63 кг/кВт. У 80-х роках ХХ ст. була досягнута ефективність паливних елементів на рівні 1,80 кг/кВт.

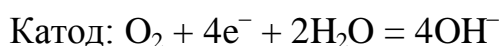
Сила струму паливних елементів

Однією з характеристик паливних елементів є сила струму, яку паливний елемент здатний генерувати. Перший паливний елемент Бекона мав силу струму 13 міліампер з 1 см^2 зовнішньої поверхні електроду.

Сила струму вимірюється в Амперах. 1 Ампер це швидкість руху заряду 1 кулон/секунду. 1 моль електронів має заряд 96484,56 кулон.

Наприклад, щоб при електролізі розчину аргентум нітрату (AgNO_3) протягом години, на електроді відновилася маса срібла в 4,0247 грами, необхідно докласти струм силою в 1 Ампер (дивіться закони Фарадея).

Якщо паливний елемент генерує силу струму 13 міліампер, або 0,013 А з 1 см^2 , то це означає, що за 1 с через площу 1 см^2 проходить 0,013 Кл заряду, або $0,013 \text{ Кл} / 96484,56 \text{ Кл} \cdot 1 \text{ моль} = 1,3474 \cdot 10^{-7} \text{ моль}$ електронів. З урахуванням коефіцієнтів



виходить, що кожен секунду, на поверхні електроду площею 1 см^2 відбувається на аноді окиснення $6,7368 \cdot 10^{-8}$ моль водню H_2 ; на катоді відновлення $3,3684 \cdot 10^{-8}$ моль кисню O_2 .

Сила струму в 13 мА/см² із зовнішньої площі електроду занадто низька, щоб живити електронне обладнання, приводити до руху електричні двигуни. Тому перед дослідниками стояла задача підвищити силу струму паливного елемента до сотень міліампер з 1 см^2 .

Як підвищити силу струму паливного елемента?

- підвищити температуру системи, але матеріали паливного елемента і за кімнатної температур не надто довговічні;
- збільшити кількість актів електрохімічних реакцій, шляхом збільшення концентрації газів, тобто збільшуючи тиск в системі;
- збільшити внутрішню площу поверхні електроду.

Таблетка активованого вугілля має діаметр 1,10 см і висоту 0,40 см, зовнішня площа таблетки активованого вугілля дорівнює $3,28 \text{ см}^2$, але внутрішня площа поверхні таблетки активованого вугілля сягає 4 млн см^2 (400 м^2). Це в 1,2 мільйона разів більше за зовнішню площу поверхні.

Дослідники в своїх дослідках пішли шляхом збільшення внутрішньої площі поверхні електродів паливного елемента. Внутрішню площу поверхні збільшували шляхом створення пористих електродів. Проблема пористих електродів для паливних елементів полягає в тому, що електрохімічні реакції протікають на межі трьох фаз, тобто пористий електрод потрібно не просто заповнити електролітом, а ще додати газ, забезпечити прийом і передачу електронів до провідника, відводити продукти електрохімічних реакцій

(наприклад воду). Розв'язання проблеми побачили в створенні мережі пор, каналів різних типів. В матеріалі електроду потрібно було створити гідрофобні (не змочуються водою) та гідрофільні (змочуються водою) канали, а також, сам матеріал електроду повинен бути електропровідним. Гідрофобні канали пропускають гази (водень та кисень), але не пропускають воду (електроліт), гідрофільні канали навпаки – заповнюються електролітом, але недоступні для газів.

Випробовували різні варіанти створення пористих електропровідних матеріалів. Наприклад, брали залізну сітку і залізну пластину з отворами, які утворювали основу електроду. На цю основу напресовували активну масу – суміш вугілля (гідрофільний компонент) і каучуку (гідрофобний компонент), для покращення гідрофобних властивостей до суміші додавали парафін. Такий електрод не містив дорогоцінних металів і каталізаторів, і видавав достатньо потужний струм, але електрод дуже швидко руйнувався.

Було проведено багато експериментів і досліджень, отримано доволі високі показники по силі струму з квадратного сантиметру, але недовговічність створених зразків пористих електродів не дозволила використовувати технологію паливних елементів в промисловості та побуті.

Потрібен був інертний, стійкий до агресивних середовищ та високих температур гідрофобний матеріал.

В 70-х роках ХХ ст. такий матеріал було знайдено – тефлон.

Фторопласт-4, або **політетрафлуоретен**, або **тефлон**, $-(CF_2-CF_2)-$. Тефлон надзвичайно стійкий до агресивних середовищ, кислоти (навіть царська водка), луги та окисники на тефлон не діють. Діапазон робочих температур тефлону від $-250\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Тефлон не тільки надзвичайно гідрофобний матеріал, він також не змочується ані жирами, ані більшістю органічних розчинників.

Саме фторопласт почали використовувати при створенні пористих електродів для паливних елементів, змішуючи порошок тефлону з порошками металів. Завдяки властивостям фторопласту, паливні елементи отримали новий шанс на загальне застосування в промисловості та побуті.

Вдосконалення паливних елементів дозволило створити демонстраційні прототипи пристроїв, для роботи яких джерелом енергії були паливні елементи.

Так, в 1965 році, німецька фірма «Сіменс» створила прототип моторного човна, з паливним елементом потужністю 0,5 кВт. Човен було розраховано на п'ять осіб і рухався він зі швидкістю 7 км/годину.

У 60-х роках ХХ ст., американська компанія «Юніон карбайд» на замовлення “Дженерал моторс” розробила енергосистему для невеликого експериментального електромобілю під назвою «Електрован». Робоча потужність батареї на воднево-кисневих паливних елементах становила 32 кВт,

максимально можлива потужність 160 кВт. Водень і кисень зберігалися в зрідженому стані в балонах. При потужності паливних елементів 90 кВт «Електрован» розвивав швидкість 80 км/годину (максимальна швидкість була 114 км/годину). Залежно від навантаження «Електрован» міг проїхати відстань від 160 до 240 кілометрів на 5,5 кг рідкого водню і 45 кг рідкого кисню.

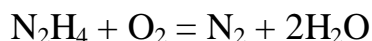
У ті ж роки в США було розроблено підводний човен (дослідницько-пошукового типу), на чотири особи, який міг занурюватися на глибину до 6 км. Човен було оснащено батареєю паливних елементів фірми «Юніон карбайд», потужністю 25-50 кВт, ККД енергетичної установки 58 %.

Проте, на шляху до загального масового використання паливних елементів було багато проблем.

Альтернативні паливні елементи.

Найкращі результати по ефективності має паливний елемент на чистих водні та кисні. Але ці гази (особливо водень) отримати і очистити нелегко, що суттєво збільшує їх ціну. Для масового використання потрібно створити ефективні і надійні паливні елементи, які працюватимуть на дешевому і доступному паливі (природний газ, спирти, бензин, і інші), а в якості окиснювача необхідно використовувати кисень повітря.

В якості альтернативи водень-кисневому паливному елементу, в 1964 році у місті Гротон (США) було створено одномісний підводний човен “Start” (довжиною 3 м і масою 1 тонна) оснащений гідразин-кисневим паливним елементом потужністю 0,750 кВт.



Батарея забезпечувала роботу човна протягом 12 годин: рух, занурення на глибину до 90 м, освітлення, радіозв'язок, засоби навігації.

Ціна гідразину в 15–20 разів більша за ціну водню. Гідразин токсичний. Тому його використання в паливних елементах обмежалося лише демонстраційними зразками.

Амоніак теж можна використовувати в якості палива в паливних елементах. Ціна амоніаку така сама як і водню, але амоніак поступається водню за реакційною здатністю. Низьку реакційну здатність має, метанол і інші спирти.

У 1962 році американський електрохімік Нідрах виявив, що при 25 °С на електродах, виготовлених з дрібнодисперсної платини, відбувається електрохімічне окиснення етану. Електрохімічний процес давав лише 5 міліампер на сантиметр квадратний поверхні електроду.

Подальші дослідження з карбогідрогенами показали, що в паливних елементах можна спалювати всі газоподібні карбогідрогени, повністю, до карбон діоксиду

і води. Але реалізувати спалення газоподібних карбогідрогенів в промислових масштабах не вийшло. Основною проблемою при використанні паливних елементів в промислових масштабах на газоподібних карбогідрогенах було використання платинових каталізаторів в електродах. Тому дослідники працювали над пошуком нових ефективних каталізаторів, які б не містили платини, або знижували її використання.

Численні експерименти з пошуку нових електрокаталітичних матеріалів іноді давали обнадійливі результати.

У 1965 році було відкрито невідомі раніше електрокаталітичні ефекти. Наприклад, окиснення метанолу на платино-рутенієвому електроді відбувалося в тисячі разів швидше, ніж на платиновому електроді.

У ході експериментів виявили, що карбід вольфраму прекрасно адсорбує водень, він інертний по відношенню до кислот.

Німецький фізико-хімік Е. Юсті замінив платиновий електрод в воднево-кисневому паливному елементі на скелетний каталізатор (сплав металу-каталізатора з алюмінієм з подальшим розчиненням алюмінію в лугах; утворюється каталітично активна пориста металева маса).

У процесі пошуків ефективних каталізаторів для використання в паливних елементах, увагу електрохіміків привернули органічні сполуки природного походження порфірини.

Порфірини утворюють з металами хелатні сполуки і набувають певних каталітичних властивостей. Штучно було отримано структуру схожу на природні порфірини – фталоціанін. Фталоціанін більш стійкий до температур та світла, більш інертний до кислот та лугів, ніж природні порфірини. Сьогодні лабораторії різних країн активно досліджують ці сполуки.

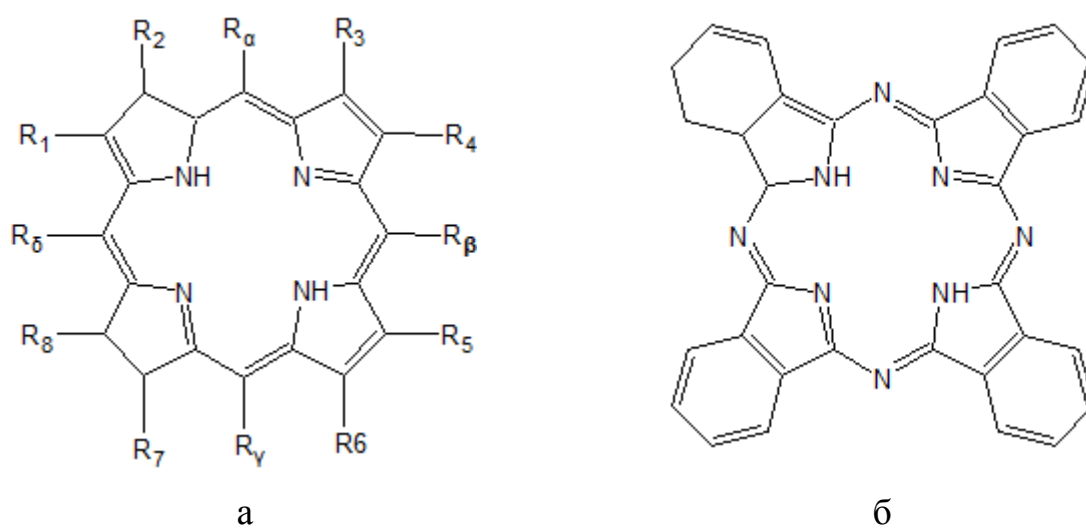


Рисунок 4 – Каталізатори для паливних елементів: а – порфірини;
б – фталоціанін

Також увагу дослідників привернули природні каталізатори – ферменти – оксидоредуктази, які каталізують окисно-відновні реакції в біологічних системах. Ферменти за будовою і складом – це білки. В молекулах ферментів простих білків є своєрідна “кишеня” поліпептидного ланцюга, в якій і відбуваються каталітичні перетворення субстрату. Більшість ферментів – складні білки (протеїди). У складних ферментах білковий компонент називають апофермент, небілковий – кофактор. Кофактори поділяють на: коферменти, активатори і простетичні групи.

Небілкова частина складного ферменту може бути зв'язана з білковою (апоферментом) не еквівалентним хімічним зв'язком (гідрогенний зв'язок, гідروفільна або гідрофобна взаємодія). У цьому випадку небілкову частину ферменту називають кофермент. Коферменти здатні легко відщеплюватися від білкової частини ферменту. Простетичні групи зв'язані з білковою частиною складного ферменту ковалентним зв'язком, який важко розірвати.

Активатори – це такі кофактори ферментів, що переводять його в активний стан, а самі при цьому не беруть участь в каталітичній реакції, до них відносяться багато неорганічних іонів, наприклад іони металів металів. У багатьох складних ферментах, активним центром є металопорфірини.

Так, у 80-х роках провели успішний експеримент з використанням ферменту лактаза. Фермент лактаза, імобілізований (штучно прив'язаний до субстрату) на електроді з сажі, відновлював кисень. Сила струму, який отримали дослідники була невелика, але система пропрацювала 50 годин.

Численні експерименти і дослідження призвели до створення кількох типів паливних елементів.

Типи паливних елементів

Паливний елемент з мембраною обміну протонів

Паливний елемент з протонообмінною мембраною використовує полімерний електроліт. Цей тип паливного елементу є однією з найбільш розвинених і часто використовуваних систем паливних елементів; області його застосування поширюються на транспорт, портативні джерела живлення і пристрої забезпечення резервного живлення. Паливний елемент з мембраною обміну протонів має компактну конструкцію і забезпечує високу ефективність до маси. Ще однією перевагою є можливість швидкого запуску паливного елементу в роботу. Паливний елемент працює при температурі в 80 °С, його ККД становить 50 %.

До недоліків систем з протонообмінною мембраною можна віднести високі виробничі витрати та складну систему управління роботою паливного елементу. Ядро паливного елементу не може бути запущено простим продуванням водню і кисню, необхідна певна стартова кількість води в ньому. Паливо для елемента, водень, повинен бути надзвичайно очищеним, інакше

протонообмінна мембрана швидко псується. Налагодження та обслуговування систем таких паливних елементів вкрай складні; наприклад, 150-вольтова батарея налічує 250 окремих елементів, які необхідно правильно налаштувати.

Паливний елемент чутливий до низьких температур, адже це може призвести до утворення льоду. Це змушує додавати в конструкцію нагрівальні елементи, які збільшують кінцеву вартість пристрою. Запуск в холодну погоду може тривати довше, а продуктивність помітно нижче. Надмірне теплоутворення також може призвести до пошкодження паливної комірки. Системи контролю температури і подачі кисню споживають близько 30 % електроенергії, яку генерує паливний елемент.

При встановленні в транспортний засіб, паливний елемент з протонообмінною мембраною має розрахунковий термін служби 2000-4000 годин. Внаслідок нерівномірного навантаження відбувається зайве зволоження або, навпаки, висихання паливної комірки, що сприяє зносу мембрани. При установці в пристрій з безперервним циклом роботи, паливний елемент здатний нормально функціонувати протягом 40000 годин. Зниження функціональності відбувається плавно, що робить його схожим на електрохімічну батарею. Заміна ядра (стека) паливного елемента є основною витратною частиною обслуговування.

Лужний паливний елемент

Лужні паливні елементи отримали найбільше застосування в космічній галузі (в тому числі, для космічних кораблів багаторазового використання). Вартість виробництва і обслуговування, особливо для ядра паливного елемента, є порівняно доступними. Наприклад, сепаратор для паливного елемента з протонообмінною мембраною коштує від \$800 до \$1100 за квадратний метр, а для лужного паливного елемента його вартість навіть не береться в розрахунок (вона становить \$5). Коефіцієнт корисної дії такого паливного елемента знаходиться в районі 60 %. Але у нього є і недоліки, наприклад, його фізичні розміри конструктивно більше, ніж у версії з протонообмінною мембраною, також йому необхідний вкрай чистий водень і кисень. Використання кисню з навколишнього середовища, в складі якого є карбон діоксид, може вивести такий елемент з ладу. Дані недоліки обмежують застосування лужних паливних елементів.

Твердооксидний паливний елемент

Твердооксидний паливний елемент є найменш поширеним, але останнім часом через прорив в дослідженнях матеріалів і устаткування ядра елемента, на цю технологію звернули увагу. Завдяки новому поколінню керамічних матеріалів вдалося знизити робочу температуру з 800–1000 °C до 500–600 °C.

Висока температура дозволяє здійснювати окиснення природного газу за допомогою процесу каталітичного риформінгу. Саме здатність споживати

карбогидрогенне паливо без необхідності попереднього риформінгу забезпечує високу ефективність і створює значні переваги для цього типу паливних елементів.

Побічним продуктом роботи твердооксидного паливного елемента є теплоутворення, яке можна використовувати для генерації електрики за допомогою турбін.

ККД твердооксидних паливних елементів може досягати 90 %, що є найвищим показником серед всіх видів паливних елементів. Серед недоліків – необхідність використання термостійких і дорогих матеріалів для ядра паливного елемента, які мають обмежений термін служби.

Паливний елемент з прямим окисненням метанолу

Портативні паливні елементи є вкрай цікавими для розробників паливних елементів, і найбільш перспективна технологія для їх створення – це пряме окиснення метанолу. Паливні елементи з прямим окисненням метанолу мають невеликий розмір, недорогі у виготовленні, зручні у використанні і не вимагають стисненого газоподібного водню. Паливні елементи прямого окиснення метанолу мають гарні електрохімічні характеристики, їх заправка проводиться шляхом уприскування рідини або заміни картриджа, що дозволяє продовжувати роботу без простоїв.

Загалом, сучасним паливним елементам притаманні такі обмеження як повільний запуск, низька вихідна потужність, повільна реакція на потребу в електроенергії, погані характеристики навантажень, низький діапазон потужності, короткий термін служби і висока вартість. Подібно електричним батареям, продуктивність всіх паливних елементів знижується з віком, це відбувається через поступову деградацію компонентів ядра (стека) паливного елемента.

Паливним елементам потужністю менше 1 кВт, як правило, не потрібен тиск при роботі, і подача кисню відбувається тільки за допомогою вентилятора; системи живлення з потужністю понад 1 кВт герметичні та обладнані компресором, який знижує загальну ефективність. Відносно високий внутрішній опір являє собою ще одну проблему. Кожна паливна комірка стеку виробляє близько 1 В, підключення великого навантаження призводить до помітного падіння напруги. Подібно електричній батареї, потужність паливного елемента зменшується з віком. Окремі комірки можуть виходити з ладу і викликати збої в роботі, що призводять до невірної функціонування всієї системи або забруднення навколишнього середовища.