

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО .....	6
1.1 Понятие электрохимического производства .....	6
1.2 Поляризация электродов. ....	11
1.3 Электроды в электрохимическом производстве .....	14
1.4 Катализаторы в электрохимическом производстве .....	15
1.5 Электрохимические генераторы .....	18
1.6 Классификация топливных элементов .....	19
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	24
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....	26

дуктом получать ценные побочные продукты, исходить из более дешевого сырья и лучшего его использования.

Так, химическим путем получали HCl, используя это сырье только на 30-65%. Электрохимический метод дает возможность применять в качестве сырья природную поваренную соль и использовать ее практически полностью. При этом наряду с хлором получают природную поваренную соль и использовать ее практически полностью. При этом наряду с хлором получают и ценные побочные продукты – едкий натр и водород. При электрорафинировании металлов в качестве отходов получается шлам, содержащий благородные металлы: золото и серебро – при рафинировании меди, платину и палладий – при рафинировании никеля. Стоимость получаемых благородных металлов полностью покрывает расходы по рафинированию меди и никеля.

Существенным преимуществом электрохимических методов является высокая чистота получаемого продукта, часто совершенно недостижимая при химических способах.

В металлургии цветных металлов электрохимические методы расширили сырьевую базу: возникла возможность экономично перерабатывать бедные руды. Так, гидроэлектрометаллургическим методом успешно перерабатывают руды, содержащие 0,7 и даже 0,4% меди, что совершенно неэкономично при других способах.

Следует также отметить, что в ряде случаев (в машиностроении, приборостроении, производстве патефонных пластинок и др.) только электрохимические (гальванотехнические) процессы могут обеспечить получение специальных покрытий и сплавов, а также изделий в виде копий с соответствующих матриц.

К недостаткам электрохимических методов следует отнести необходимость расходования относительно дорогой вид энергии (энергию постоянного тока) и производить затраты на создание источников ее получения.

## 1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО

### 1.1 Понятие электрохимического производства

В настоящее время основной долей энергии, используемой человечеством, является химическая энергия реакции горения природного топлива:



Химическая энергия этой реакции затем превращается либо в механическую (двигатели внутреннего сгорания), либо в электрическую (тепловые электростанции) по схеме

Химическая энергия  $\rightarrow$  теплота  $\rightarrow$  механическая энергия  $\rightarrow$  электрическая энергия

Химическая энергия  $\rightarrow$  электрическая энергия.

Это электрохимическое производство энергии, осуществляемый с помощью топливных элементов.

В электрохимическом производстве используются устройства, в которых химическая энергия окисления топлива превращается непосредственно в электрическую энергию. Для этого реакция (1) в топливном элементе (ТЭ) разбивается на стадии:

- анодное окисление топлива
- катодное восстановление окислителя (кислорода)
- движение ионов в растворе электролита
- движение электронов от анода к катоду (электрический ток)

Идея использования химической энергии окисления (сжигания) горючих веществ, в частности природного топлива, для непосредственного получения электроэнергии в гальваническом элементе уже давно привлекает внимание исследователей. В настоящее время к группе топливных элементов относят не только элементы, использующие в качестве активных материалов кислород, уголь или другие горючие материалы, но и все гальванические системы,

в элемент, а непрерывно подводятся к электродам в процессе работы. В связи с этим электроды элемента в процессе работы не изменяются, и ТЭ в принципе может работать непрерывно, пока подводятся реагенты и выводятся продукты реакции, в то время как гальванические элементы могут работать ограниченное время, определенное запасом активных реагентов. В качестве топлива в ТЭ наряду с водородом используются гидразин ( $N_2H_4$ ), метанол ( $CH_3OH$ ) и некоторые углеводороды.

Согласно первому началу термодинамики полезная внешняя работа, которая может быть произведена телом при изобарном переходе некоторой системы из состояния 1 в состояние 2, определяется формулой

$$A = Q_{1-2} + H_1 - H_2 \quad (2)$$

где  $Q_{1-2}$  – теплота, подведенная в процессе 1-2;  $H$  – энтальпия.

Химические реакции чаще всего рассматриваются как изотермические, ибо в этом случае возможно провести химическую реакцию обратимо, используя какой-либо единственный источник тепла с температурой  $T$  (в частном случае окружающую среду с температурой  $T_0$ ).

Для такого изобарно-изотермического обратимого процесса полезная работа окажется максимальной, а уравнение (6) примет вид

$$A = T(S_2 - S_1) - (H_2 - H_1) = -\Delta G, \quad (3)$$

где  $\Delta G = G_2 - G_1$ ,  $G$  – энергия Гиббса системы.

При необратимом процессе, осуществляемом между начальными и конечными состояниями 1 и 2, полезная внешняя работа меньше максимальной на положительную величину  $T_0\Delta S$ , равную произведению абсолютной температуры окружающей среды  $T_0$  на прирост энтропии всей системы (производящего работу тела и окружающей среды).

$$A_{\max} = -\Delta H - T \left( \frac{d\Delta G}{dT} \right)_p \quad (7)$$

При сжигании топлива в современных тепловых электростанциях, работающих по схеме: паровой котел → турбина → электрогенератор, суммарный коэффициент полезного действия (КПД) едва достигает 20%. Окисление топлива в гальваническом элементе может быть проведено с КПД близким к 100%. Максимальный коэффициент полезного действия

$$\eta_{\max} = -\frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 + \frac{T\Delta S}{-\Delta H} \quad (8)$$

Поскольку энтропия может иметь как положительное, так и отрицательное значение, в принципе  $\eta_{\max}$  может быть даже более единицы (>100%). В этом случае топливный элемент будет работать охлаждаясь и используя тепло окружающей среды. Максимальный КПД соответствует полному использованию веществ, вступающих в реакцию в согласии с законом Фарадея и теоретической ЭДС элемента (5).

Так как энтропия газообразных веществ обычно выше энтропии жидких и твердых веществ, то основной вклад в энтропию реакции вносят газообразные реагенты и продукты реакции. Можно в первом приближении оценить знак  $\Delta S$  реакции по мольному балансу газов продуктов реакции и исходных веществ.

Как известно на практике элементы отдают во внешнюю цепь при разряде значительно меньшую энергию, чем соответствует теоретической ЭДС. Напряжение при разряде значительно меньше, чем ЭДС из-за наличия необратимых процессов: пассивности электродов, необходимости преодолеть

Величина ЭДС поляризации определяется разностью потенциалов электрода под током и без тока.

Обычно различают три вида поляризаций: концентрационную, электрохимическую или активационную и омическую.

Концентрационная поляризация обусловлена тем, что концентрация вещества около электрода при прохождении тока отличается от концентрации веществ в объеме раствора, так как подвод или отвод веществ не успевает за потреблением этих веществ на электроде.

Толщина диффузионного слоя  $\delta$ , в котором наблюдается изменение концентрации веществ при реакции его на электроде, на практике принимается равной  $10^{-3}$  см. Для водородно-кислородного ТЭ, например, при увеличении тока потенциал водородного электрода становится более положительным, а потенциал кислородного электрода сдвигается в отрицательную сторону. Разность потенциалов уменьшается, т.е. уменьшается клеммовое напряжение на ТЭ. Это смещение потенциалов или непроизводительная потеря энергии внутри ТЭ вызывается необходимостью ускорить диффузию активных веществ. Мощность, равная произведению концентрационной поляризации на ток, расходуется на выделение теплоты внутри ТЭ.

Величина электрохимической поляризации (перенапряжения) электродной реакции зависит от природы реакции, материала электрода, температуры и плотности тока. Ее наличие можно объяснить тем, что отдельные составляющие общей реакции на данном электроде протекают замедленно и на их активацию затрачивается часть электродного потенциала.

Омическая поляризация обусловлена омическим сопротивлением электролита и электродов. Омические потери могут возрасти из-за образования окислов и возникновения различных органических пленок на поверхности электродов уменьшением концентрации ионов в зоне реакции.

Практический КПД ТЭ ниже теоретического, т.к. клеммовое напряжение  $U$  ниже ЭДС из-за поляризации элемента и омических потерь в элементе:

омические потери в электролите. При нормальной работе водородно-кислородного ТЭ потери напряжения на кислородном электроде обычно в 5-10 раз больше, чем на водородном: скорость ионизации кислорода мала, для ускорения реакции нужен сильный сдвиг потенциала от равновесного значения.

### 1.3 Электроды в электрохимическом производстве

Работа ТЭ во многом зависит от используемых электродов. Не всякий материал пригоден для их изготовления. Ускорить реакции в ТЭ можно только с помощью электродов, обладающих высокими каталитическими свойствами. Электроды должны обладать высокой электронной проводимостью, способностью адсорбировать и в той или иной степени активировать газ, химической инертностью по отношению к горючему и окислителю (а также электролиту). Материалом для таких электродов могут служить специально обработанные никель, кобальт, металлы группы платины, угли с сильно развитой поверхностью, на которую наносят катализаторы, - мелкодисперсные порошки платины, родия и т.п. На таких электродах уже при температуре 298-398К удается достичь высоких скоростей восстановления кислорода и окисления таких видов топлива, как водород, гидразин ( $N_2H_4$ ) и метанол ( $CH_3OH$ ), при относительно невысоких поляризациях. Оказалось, что некоторые высокоактивные электроды весьма чувствительны к каталитическим ядам, поэтому особенно необходима предварительная очистка топлива.

Различают три типа устройства трехфазной границы (газ – электрод – электролит): газодиффузионный электрод, в который газ «вдавливается» под высоким давлением; гидрофобизированный пористый диффузионный электрод, к которому активный газ подводится под атмосферным давлением; активный газ или газовая смесь находятся в контакте с пористым слоем катали-

способностью обладают металлы с незаполненным *d*-уровнем электронной оболочки, следовательно, прежде всего переходные металлы VIII группы.

По каталитической активности окисления водорода в растворе NaOH при температуре 300 К металлы VIII и IA групп можно расположить в следующий ряд:



При обычной температуре на платиновых металлах, в особенности в тонко раздробленной форме (платиновая чернь, палладиевая чернь), обратимый водородный потенциал устанавливается во всей области значений pH, а в щелочных растворах – также на специально обработанном никеле (никель Ренея). При повышенных температурах (323 К) достаточно уже активность простого никеля или железа.

Для всех указанных систем металл-водород общим является кинетическое торможение достижения равновесия при температуре ниже 473 К. Однозначная причина этого заключается в замедленном переходе водорода через металлическую поверхность. Давно известный способ улучшения заключается в покрытии поверхности компактного палладиевого образца палладиевой чернью, которая ускоряет поглощение водорода. Электрохимическое поведение кислорода в водных растворах на электродах из платины, серебра или угле значительно сложнее, чем других газов, например, водорода. Потенциал покоя кислородного электрода во всей области значений pH устанавливается очень медленно и плохо воспроизводим. Как правило, он устанавливается более чем на 100 мВ ниже теоретического кислородного потенциала. Причина такого поведения заключается в большой энергии связи кислородной молекулы. Разрушить молекулярную связь при температуре 323 К удастся лишь окольным путем через образования перекиси водорода H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Протекание реакции еще больше усложняется из-за появления радикалов HO<sub>2</sub><sup>·</sup> и OH<sup>·</sup>. Катализаторы для выделения и восстановления кислорода изучены еще не так основательно, как соответствующие катализаторы для водорода. Во всей облас-



### 1.5 Электрохимические генераторы.

Проблема создания ТЭ достаточно сложна. Кроме создания ТЭ имеются определенные инженерные задачи разработки всей энергетической установки. ЭДС одного элемента недостаточна для питания энергией тех или иных устройств, поэтому несколько элементов соединяются друг с другом, образуя батарею элементов. Для обеспечения непрерывной работы батареи элементов необходимы устройства для хранения и подвода в элемент топлива и окислителя, вывода продуктов реакции из элемента.

Система, состоящая из батареи топливных элементов, устройств для хранения и подвода топлива и окислителя, вывода из элементов продуктов реакции, поддержания и регулирования температуры и напряжения, получила название электрохимического генератора или ЭХГ.

Поскольку ЭХГ могут вырабатывать энергию по мере подвода окислителя и восстановителя, необходимо иметь систему подачи реагентов. Топливо и окислитель перед поступлением в батарею ТЭ могут подвергаться обработке, включающей очистку, превращение в электрохимически активные реагенты и т. п.

В результате электрохимических процессов в ТЭ образуются продукты реакции, которые могут изменять состав электролита, влиять на активность электродов, разбавлять реагенты в электродных камерах. Для обеспечения стабильной работы элемента необходима непрерывная система отвода реагентов, которая может включать систему контроля состава электролита или характеристик элементов, на которые влияют продукты реакции. Система отвода продуктов реакции может изменяться в зависимости от типа элементов и вида продуктов реакции. Система отвода продуктов реакции может изменяться в зависимости от типа элементов и вида продуктов реакции. Т.к.  $\eta_{\text{полн}}$  ТЭ ниже 1, то при его работе выделяется теплота, которую необходимо отводить. Количество теплоты, выделяемой в ТЭ, растет с увеличением силы тока, и соответственно система отвода теплоты должна обеспечивать измене-

высокая ионная проводимость; отсутствие электронной проводимости; химическая стойкость; наличие водород- или кислородсодержащих ионов.

В соответствии с этими требованиями принято следующее деление ТЭ по электролиту: элементы с кислотой, щелочью, расплавленными карбонатами и твердыми окислами.

Наибольшее распространение получили низкотемпературные (рабочая температура ниже 423 К) ТЭ с жидким электролитом. В качестве электролита используются концентрированные растворы кислот и щелочей. Топливом в низкотемпературных ТЭ обычно служит водород, окислителем – кислород или воздух.

В щелочных электролитах, как правило, предпочитают применять гидроксид калия, а не натрия. Это вызвано меньшей эффективностью кислородных электродов в растворах NaOH по крайней мере при обычных условиях работы и более низкой удельной проводимости раствора NaOH. В кислых электролитах проблема коррозии металлов более острая, чем в щелочных электролитах. Имеется мало материалов, стойких к агрессивному действию этих кислот в сильной окислительной среде на кислородном электроде. Помимо газообразных реагентов в низкотемпературных ТЭ применяется жидкое топливо (гидразин, спирт) и окислитель (перекись водорода). Жидкий электролит находится в свободном состоянии либо пропитывает поры мелкопористого электролитоносителя, обычно изготовленного из асбеста. В этом случае электролит удерживается в неэлектропроводящей пористой матрице капиллярными силами. Основные требования к матрице: высокая пористость и малый размер пор, хорошая смачиваемость электролитом, достаточная механическая прочность, способность выдерживать соответствующие интервалы температур, высокое удельное электрическое сопротивление, химическая инертность по отношению к электролиту. Функции переноса ионов ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$ ) при работе низкотемпературного ТЭ могут быть осуществлены при помощи твердого электролита – ионообменных мембран. Применение электролитонос-

твердом состоянии. К сожалению, эти системы пока не поддаются технической реализации из-за высоких скоростей коррозии, трудностей с подбором материалов для изготовления электродов, конструктивных узлов, созданием электролита со стабильными характеристиками, отсутствия способа соединения твердых деталей, испытывающих термическое расширение.

Выбор топлива (восстановителя) и окислителя для ТЭ определяется типом и назначением ТЭ и предъявляемыми к нему требованиями. ЭДС, удельная мощность и энергия ТЭ возрастает с увеличением потенциала окислителя в сторону положительных значений и потенциала восстановителя в сторону отрицательных значений. Удельная энергия ТЭ возрастает с увеличением удельной емкости (количества энергии, высвобождаемой при электрохимическом превращении единицы массы вещества) окислителя и восстановителя. Удельная мощность ТЭ в значительной степени зависит от электрохимической активности восстановителя и окислителя, т. е. скоростей их электрохимического превращения на электродах. Целесообразность использования того или иного реагента в ТЭ также зависит от стоимости и доступности этого реагента.

При разработке электродов для различных типов ТЭ необходимо учитывать особенности их эксплуатации. Как уже отмечалось, электродные процессы при работе ТЭ включают: диффузию реагирующих частиц к месту реакции; адсорбцию реагирующих частиц; электронный переход; промежуточные химические реакции; отвод продуктов реакции. Помимо обеспечения эффективного протекания всех упомянутых стадий электрод должен быть стабильным при длительной работе и хранении, обладать механическими свойствами, позволяющими использовать его в соответствующих условиях. Могут применяться и твердые электролиты – вещества, обладающие ионной проводимостью, имеющие ионное строение. Перемещение ионов в них происходит из-за имеющихся в кристалле участков с минимумом потенциальной энергии (потенциальных ям), куда могут попадать колеблющиеся-

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время принципиально доказана возможность непосредственного превращения некоторых видов топлива в ТЭ и их химической энергии в электрическую с практическим КПД до 75-90%. Но возникает обратная задача: окисляя на аноде какое – либо органическое вещество, например тот же углеводород или неорганические соединения, получать не только электроэнергию во внешней цепи, но и продукт, представляющий самостоятельную ценность. Таким путем можно получать различные органические и неорганические соединения не только без затрат электрической энергии, но даже с попутным получением ее. О принципиальной возможности решения этой проблемы свидетельствует простейший пример работы ТЭ на основе водорода и кислорода. При работе такого элемента, как мы видели, продуктом реакции, в результате которых во внешней цепи ТЭ образуется электрический ток, является вода. В некоторых случаях, например в условиях космических полетов, этот процесс может оказаться исключительно полезным, так как наряду с электрической энергией, необходимой для питания систем корабля, можно непрерывно получать пригодную для питья воду. Исследования топливных элементов системы «Джеминай» в США, предназначенных для космических кораблей, показали, что при мощности элемента 2 кВт будет образовываться 0,453 кг воды на 1 кВт·ч выработанной электроэнергии. В пористом элементе одновременно с электроэнергией можно получить и ряд ценных органических соединений. Например, если взять два пористых угольных сосуда, погрузить их в крепкий раствор щелочи и затем через поры одного из этих сосудов пропускать воздух, а другого – изопропиловый спирт, то спирт будет окисляться до ацетона (когда угольные сосуды короткозамкнуты). Чтобы окисление спирта на аноде подобного ТЭ протекало с большей скоростью, на пористый угольный сосуд предварительно наносят

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Э.Э. Шпильрайн, А.П. Севастьянов «Электрохимические генераторы и фотоэлектрические преобразователи». Москва 2002 г.
2. Н.В. Коровин, Э.Л. Филиппов «Электрохимические процессы». Москва 2003 г.
3. А.И. Левин «Теоретические основы электрохимии». Издательство «Металлургия» Москва 2003 г.
4. Н.П. Федотьев, А.Ф. Алабышев «Прикладная электрохимия». Издательство «Химия» Ленинградское отделение, 2001г.
5. Петров А.А., Бальян Х.В. Органическая химия. - М.: Высшая школа, 2002, - 591 с.
6. Терней А. Современная органическая химия. - М.: МИР, 1981. - Т. 1-2.
7. Нейланд О.Я. Органическая химия. - М.: Высшая школа, 1989. - 750 с.