

KALTE VERBRENNUNG FUEL CELLS

von

DR. PHIL. EDUARD W. JUSTI

Ord. Professor für Technische Physik,
Technische Hochschule Braunschweig

und

DR. RER. NAT. AUGUST W. WINSEL

Privatdozent für Technische Physik,
Technische Hochschule Braunschweig

mit Beiträgen zahlreicher Fachgelehrter

FRANZ STEINER VERLAG GMBH, WIESBADEN 1962

Э. ЮСТИ, А. ВИНЗЕЛЬ

ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Перевод с немецкого

И. Г. ГУРЕВИЧА, Л. А. МАТУСЕВИЧ, В. Ш. ПАЛАНКЕРА
и А. И. ЯРЕМЕНКО

Перевод с английского
Е. Г. КУЗНЕЦОВОЙ

Под редакцией
академика А. В. ЛЫКОВА
и проф. В. С. БАГОЦКОГО

ИЗДАТЕЛЬСТВО „МИР“

Москва 1964

Проблема создания топливных элементов относится к числу важнейших перспективных проблем, связанных с непосредственным преобразованием химической энергии в электрическую, и вызывает большой интерес у широкого круга научных работников.

В книге подробно излагаются работы известного немецкого специалиста Э. Юсти и его сотрудников по созданию высокоактивных газовых электродов для водородно-кислородных элементов, работающих при температуре до 100°C . Большой интерес представляет подробный обзор современного состояния работ по топливным элементам в разных странах. Заслуживает внимания глава, посвященная сопоставлению свойств топливных элементов с некоторыми процессами в живых организмах.

Книга предназначена для научных работников и инженеров, интересующихся новыми вопросами в области энергетики, а также для преподавателей и студентов химических, химико-технологических, физико-технических и энергетических вузов.

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА РУССКОГО ИЗДАНИЯ

В 1962 г. Издательством иностранной литературы была выпущена в русском переводе книга Э. Юсти, М. Пилькуна, В. Шайбе и А. Винзеля «Высокоактивный водородный диффузионный электрод», вызвавшая большой интерес среди советских читателей, занимающихся или интересующихся проблемой непосредственного превращения химической энергии в электрическую с помощью топливных элементов.

Новая книга Э. Юсти и А. Винзеля «Топливные элементы» по существу является вторым, несколько переработанным и значительно расширенным изданием упомянутой выше книги. Если в первом издании рассматривался только один электрод топливного элемента (все остальные вопросы, связанные с работой топливного элемента, излагались попутно), то настоящая книга написана уже в ином плане — она посвящается всей проблеме топливных элементов в целом.

В новой книге содержится подробное изложение результатов работ, проводимых проф. Э. Юсти и многочисленными его сотрудниками в области создания водородно-кислородных топливных элементов. Наряду с разделами по исследованию высокоактивного водородного электрода (занесенными из первого издания) в новой книге подробно описывается технология изготовления и свойства активных кислородных электродов. Описанные в книге экспериментальные работы в значительной степени способствовали появлению водородно-кислородных элементов большой удельной мощности, работающих при не слишком высоких температурах (до 100°C).

В предлагаемой вниманию читателей книге содержится также подробный обзор современного состояния работ по топливным элементам (гл. IX). В составлении этого обзора участвовали ведущие разработчики топливных элементов многих стран, что позволяет сравнивать результаты, полученные в разных местах. Этот обзор является наиболее полным из всех опубликованных до настоящего времени.

Специально для русского перевода авторами написана новая глава (гл. X) об аналогиях между электрохимическим преобразованием химической энергии и характером преобразования энергии, происходящего в

живых организмах. Этот вопрос в последнее время все больше привлекает внимание как биологов, так и электрохимиков и физиков, однако в обзорном виде он до сих пор нигде не излагался.

Думается, что новая книга Э. Юсти и А. Винзеля, равно как и первая, окажется полезной для научных и инженерно-технических работников разных специальностей, интересующихся проблемой топливных элементов.

А. В. Лыков

В. С. Багоцкий

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Приятно отметить, что есть по крайней мере одна большая общечеловеческая задача, над которой сообща интенсивно работают все передовые страны, — обеспечение будущей потребности человечества в источниках энергоснабжения после того, как истощатся запасы используемого сейчас природного топлива. В послевоенный период усилия сначала сосредоточивались на извлечении энергии при процессах деления и синтеза атомов, происходящих с изменением массы в соответствии с соотношением Эйнштейна $E = mc^2$.

Меньшую гласность получили попытки совершенствовать обычные способы преобразования энергии в целях повышения к.п.д., отказавшись от окольных путей. Прямое преобразование энергии не является принципиально новой идеей. Прямое превращение тепловой энергии в электрическую с использованием эффекта Зеебека и частично обратимые процессы охлаждения и нагревания, основанные на эффекте Пельтье, известны уже почти 150 лет. На техническую разработку различных способов прямого преобразования энергии в 1963 г. было выделено свыше 100 млн. долл., причем ведущее место среди этих методов занимает непосредственное преобразование химической энергии в электрическую с помощью топливных элементов.

Эту грандиозную программу часто связывают с историческими опытами Риттера (1799 г.) и Грове (1839 г.). Но было бы незаслуженно объявлять этих пионеров эксперимента духовными отцами теории прямого преобразования энергии. Фактически же до опытов Роберта Юлнуса Майера и до формулирования первого начала термодинамики вообще понятие энергии и тем более понятие энтропии определены не были. Хорошо известно, что Пельтье неправильно трактовал свои собственные эксперименты и что верное истолкование им дал петербургский академик Э. Х. Ленц лишь в 1838 г.

В области прямого превращения химической энергии в электрическую только в 1882 г. появилась количественная теория Гельмгольца, и следствия этой теории остаются верны до настоящего времени.

Согласно второму началу термодинамики, коэффициент полезного действия при преобразовании тепловой энергии в механическую или элек-

трическую ограничен циклом Карно, поэтому исследователи В. Оствальд и В. Нернст в 1894 г. выдвинули принципиально новую идею — исключить косвенный путь сжигания топлива и превращать химическую энергию в электрическую непосредственно в гальванических элементах. Топливными элементами мы называем такие элементы, которые непрерывно генерируют ток, если только обеспечены непрерывная подача в электроды топлива и окислителя и отвод продуктов реакции.

И если сегодня, в 70 годовщину со дня рождения идеи топливного элемента, электрическая энергия производится все же преимущественно принципиально менее выгодным необратимым путем, то к этому следует отнестись критически, если мы хотим добиться прогресса в будущем. Оглядываясь назад, мы можем сказать, что Оствальд и Нернст слишком далеко опередили свое время. Они не имели еще ни теоретических, ни экспериментальных, ни технологических средств для решения этой большой задачи. Им недоставало детальных знаний по катализу, которые мы получили благодаря развитию современной химической промышленности. Не было в их распоряжении и современных материалов, как металлов, так и пластмасс, а также очень мало было известно о методах спекания. Лишь современная электроника дала нам методы измерений для точных исследований элементарных процессов на электродах. Наконец, мы не можем сегодня даже представить себе, как можно глубоко понять энергетическую проблему без знания квантовой теории, разработка которой была начата Планком на два десятилетия позже. Препятствием было и то, что у исследователей в то время господствовал индивидуальный метод работы. Несмотря на свою гениальность, они не могли справиться с задачей, стоящей на стыке нескольких областей знаний, для этого необходима организованная совместная работа ученых разных специальностей. Например, в нашей группе работали, кроме электрохимиков и физиков, также специалисты в области математики, пластмасс, электроники, химической технологии и электротехники. Наконец, несколько десятилетий назад наука считалась более или менее личным делом или прихотью и в связи с этим мало финансировалась. Лишь недавно в передовых индустриальных странах стали считать такие научные темы важнейшими национальными задачами и хорошо финансировать их. Кроме того, методы прямого превращения энергии получили в последние годы неожиданно сильный толчок в связи с тем, что такие источники необходимы для космических полетов.

Еще не было этих благоприятных обстоятельств, когда мы в 1948 г. в Брауншвейге (ФРГ) начали работать над электрохимическим преобразованием энергии. Это было, с одной стороны, личное побуждение, вызванное незабываемым учителем Нернстом, с другой стороны, убежденность в возможности современными научными средствами решить эту задачу, имеющую огромное значение для человечества. Наконец, была надежда, возникшая при изучении физиологии, что принципиально возможно создать топливные элементы, которые при подходящем топливе

будут удовлетворительно работать даже в «мягких» условиях, т. е. при температуре окружающего воздуха и низком давлении.

Результатом первого десятилетия наших исследований и разработки на их основе электрохимического генерирования и аккумуляирования электрической энергии было издание в 1959 г. Академией наук и литературы в Майнце монографии «Высокоактивный водородный диффузионный электрод для работы при температуре окружающей среды и низком давлении», написанной нами с сотрудниками Пилькуном и Шайбе. В ней мы опубликовали во всех подробностях наши исследования по двухскелетным катализаторным ДСК-электродам. Пожалуй, можно утверждать, что эти исследования проведены при больших затратах труда и средств, а также на более высоком теоретическом, экспериментальном и технологическом уровне, чем все предыдущие отдельные исследования. Критики также отмечают, что практически важные результаты не замалчиваются, а публикуются для использования в лабораториях всех стран. Эта монография очень быстро разошлась, и авторы считают большой честью, что вскоре появились русский и американский переводы. Досадно лишь, что оба перевода были сделаны с первого издания в то время, когда уже подготавливалась рукопись второго, улучшенного и дополненного издания.

Наша вторая монография вышла под названием «Холодное сжигание — топливные элементы» в издательстве Штейнера в Висбадене в 1962 г.

В нее вошла большая часть первого издания, посвященная водородным ДСК-анодам, а также добавлена новая глава (гл. VIII), в которой впервые описаны успешно нами проведенные работы над конструкцией и технологией изготовления кислородных ДСК-катодов с катализатором преимущественно из серебра Ренея и опорным скелетом из карбонильного никеля. Указаны специфические трудности, такие, как выбор методов размола, активации и неотравляющегося катализатора, а также осложнения при подборе опорного скелета, которые, учитывая диаграмму состояния системы серебро — алюминий, удастся преодолеть методом горячего прессования. Совместные испытания этих кислородных (воздушных) катодов и водородных анодов в водородно-кислородных ячейках дополнили ранее полученные результаты испытаний водородных анодов. Для более полного изложения материала во вводной главе (гл. I) новой монографии приводится подробная классификация всех видов топливных элементов. Глава II содержит краткое описание нашей ДСК-системы для тех читателей, которые не пожелают читать более подробное детальное изложение. В главе IX собраны подлинные доклады важнейших исследовательских групп, работающих в настоящее время в области топливных элементов.

Нам доставляет большое удовлетворение то, что для советских ученых монография выпускается во втором издании, хотелось также внести свой вклад, дополнив монографию, помимо этого предисловия и небольших улучшений в тексте и иллюстрациях, новой главой «Сходство и раз-

личие топливных элементов и живых организмов». По существу, эта новая отрасль знаний «бионика» является не только полезным практическим стимулом для развития техники прямого преобразования энергии, но и способствует нашему пониманию удивительных и сложных энергетических механизмов в живых организмах.

Нашими нынешними знаниями основ электрохимического генерирования энергии мы обязаны таким выдающимся ученым, как А. Н. Фрумкин, Я. Гейровский и М. Фольмер. Исследования В. С. Багоцкого, Г. А. Богдановского, А. И. Шлыгина, О. К. Давтяна и И. Г. Гуревича также всемирно известны. Авторы надеются, что русское издание этой монографии будет содействовать совместной работе выдающихся электрохимиков вашей страны над этой важной для всего человечества проблемой и этим способствовать ее решению.

Брауншвейг,
8 ноября 1963 г.

Э. Юсти и А. Винзель

Мы хотим выразить искреннюю благодарность всем, кто оказал нам помощь в создании этой обширной монографии. Мы благодарим д-ра К. Х. Фризе за большой вклад в создание кислородных катодов (гл. VIII), д-ра М. Пилькуна за работу по хемосорбции водорода на металлах Ренея (гл. V, разд. 5.1) и д-ра В. Шайбе за разработку технологии водородных ДСК-анодов (гл. IV). Мы смогли воспользоваться также результатами исследований наших прежних сотрудников: Д. Бойхайна, Д. Эльтце, д-ра В. Эрмриха, д-ра Г. Грюнеберга, В. Хойера, В. Хейнера, д-ра П. Якоба, К. Х. Крива, К. Х. Лиза, Г. Рекерта, д-ра Д. Шпарбира и Г. Зенгера. Мы выражаем благодарность Х. Диттману и Х. Грюне за помощь в подготовке и корректировании текста и Ф. Лангеру за составление диаграмм.

Мы выражаем благодарность нашим коллегам, принявшим участие в создании главы IX: Ф. Т. Бэкону (Англия), д-ру О. Блох (Франция), д-ру Г. Брурсу (Нидерланды), Э. М. Кону, Дж. К. Далли, д-ру Д. Т. Феррелу, д-ру К. Э. Хиту (США), проф. Дж. А. Кетеляару (Нидерланды), д-ру К. Ф. Кердешу, Дж. М. Ли, д-ру Х. Либхавскому, У. Митчеллу, д-ру П. Рютчи (США), проф. Х. Тамура (Япония), д-ру К. Р. Вильямсу (Англия), д-ру Ч. Воршему (США).

Э. Юсти и А. Винзель

ПРИНЯТЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- a — активность атомов газа в σ -фазе;
- $a^{(p)}$ — равновесное значение a при давлении газа p ;
- a_{\sim} — амплитуда переменной составляющей a ;
- $a_{=}$ — постоянная составляющая a ;
- $a_{\text{ОН}^-}$ — активность ионов ОН^- ;
- $a_{\text{ОН}^-}^{(c)}$ — равновесное значение $a_{\text{ОН}^-}$ при концентрации КОН , равной c ;
- c — концентрация КОН в электролите;
- C — дифференциальная емкость двойного слоя (на 1 см^2 поверхности пор);
- D — коэффициент диффузии атомов водорода в σ -фазе;
- D' — коэффициент диффузии молекул водорода в электролите;
- F — число Фарадея ($96497 \text{ а} \cdot \text{сек/г-экв}$);
- H — постоянная закона Генри для раствора водорода в электролите ($n = Hp$);
- $i = \sqrt{-1}$.
- i — плотность тока относительно геометрической поверхности электрода;
- i_p — плотность тока относительно поверхности поры;
- $i_{\text{макс}}$ — предельное значение плотности анодного тока i ;
- j — часть i_p , протекающая за счет разряда (ионизации);
- $j_0^{(p, c)}$ — плотность тока обмена при давлении водорода p и активности ионов $\text{ОН}^- a_{\text{ОН}^-}^{(c)}$;
- j_0 — значение $j_0^{(p, c)}$ при $p = 1 \text{ атм}$ и $a_{\text{ОН}^-} = 1$;
- I — общий ток единичной поры;

- $I_{\text{макс}}$ — предельное значение анодного тока I ;
 $i_{\sim}, i_{\text{п}\sim}, j_{\sim}, I_{\sim}, \eta_{\sim}$ — компоненты переменного тока;
 $i_{=}, i_{\text{п} =}, j_{=}, I_{=}, \eta_{=}$ — компоненты постоянного тока;
 l_1, l_2 — геометрические характеристики поры (фиг. 15);
 \bar{l} — средняя глубина проникновения электролита в поры электрода;
 \dot{m} — диффузионный ток в σ -фазе через плоскость мениска $z = 0$;
 n — концентрация молекул водорода в электролите;
 $n^{(p)}$ — равновесное значение n при давлении p ;
 $n^{(p)} = Np$;
 p — давление водорода;
 p_k — капиллярное давление;
 $p(x/g_2, g_3)$ — p -функция Вейерштрасса с инвариантами g_2 и g_3 ;
 q — площадь, занятая электролитом в поперечном сечении пористого электрода;
 r — радиус поры;
 R — газовая постоянная;
 $Z_s = (1 - l)R_s$ — сопротивление концентрационных волн в σ -фазе;
 $Z_C = -iR_C$ — сопротивление двойного слоя с емкостью C ;
 R_p — сопротивление реакции, отнесенное к геометрической поверхности электрода;
 Z_s, Z_C, R_p — те же сопротивления, отнесенные к поверхности поры;
 s — число мест в σ -фазе;
 $S^=$ — катодный коэффициент разделения H/D;
 S — в гл. III длина границы трех фаз, приходящаяся на 1 см^2 геометрической поверхности электрода;
 T — абсолютная температура;
 t — температура в $^{\circ}\text{C}$;
 τ — время;
 v — поток частиц через поверхность раздела газ/ σ -фаза;
 v_0 — удельная скорость обмена между газом и σ -фазой;
 x, y — вспомогательные переменные;
 z, ρ, ϑ — цилиндрические координаты;

- α, β — коэффициенты собственно электрохимической реакции;
 η — перенапряжение. Поляризация, т. е. отклонение от обратимого электродного потенциала (под нагрузкой);
 η' — к. п. д.;
 $\theta = \sigma/s$ — степень заполнения (в большинстве случаев);
 μ_g — химический потенциал в газовой фазе;
 μ_{σ} — химический потенциал в σ -фазе;
 ρ — удельное сопротивление электролита (в большинстве случаев);
 σ — концентрация в σ -фазе;
 σ — поверхностное натяжение электролита;
 φ — потенциал водородного электрода относительно водородного электрода, находящегося под давлением $p = 1 \text{ атм}$ и имеющего активность ионов $\text{OH}^- a_{\text{OH}^-} = 1$;
 ϵ — коэффициент полезного использования топлива;
 $\epsilon_{\text{нг}}$ — коэффициент использования газа.

Введение. Непосредственное превращение химической энергии в электрическую как часть проблемы «высокоэффективные способы преобразования энергии».

Принцип действия и определение топливного элемента. Приближенный и точный расчет э. д. с. и к. п. д. Классификация топливных элементов

1.1. НЕПОСРЕДСТВЕННОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРИ ПОМОЩИ ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА КАК ЧАСТЬ ПРОБЛЕМЫ «ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ СПОСОБЫ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ». ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

В последние годы все более возрастает интерес к проблеме «высокоэффективные способы преобразования энергии», возникшей на стыке физики, химии и техники. Существо этой проблемы заключается в непосредственном, т. е. без промежуточных стадий, преобразовании одного вида энергии в другой при полном исключении из процесса такого вида энергии, как механическая. К рассматриваемым способам относятся, например, основанное на термоэлектрическом эффекте Зеебека непосредственное превращение тепловой энергии в электрическую, прямое получение холода из электроэнергии при помощи обратного предыдущему эффекта Пельтье, прямое получение электрической энергии из световой в фотоэлементах и, наконец, непосредственное преобразование химической энергии топлива в электрическую в так называемом топливном элементе.

Все эти физические явления и процессы в принципе уже давно известны и относятся к обычным методам получения энергии. В отличие от атомного реактора, в котором энергия получается как результат перехода одной формы материи в другую, рассмотренные выше методы характеризуются уже переходом одной формы энергии в другую согласно первому закону термодинамики.

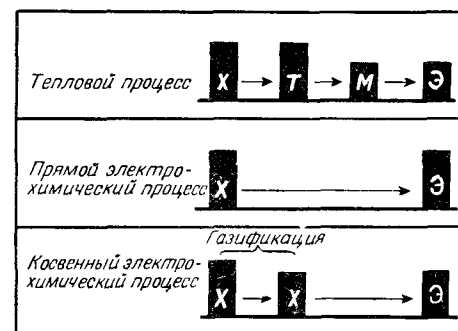
Из всех этих методов получения и аккумуляции электроэнергии [1] наибольшим успехом в настоящее время пользуется топливный элемент. Такой успех вызван тем, что разработка топливных элементов требует относительно более

скромных усилий и затрат, чем, например, расщепление или синтез ядерного горючего, а гораздо более высокий по сравнению с современными тепловыми электростанциями к.п.д. топливного элемента позволяет значительно сэкономить запасы обычных топлив — угля, нефти, природного газа и т. п. Кроме того, топливный элемент открывает перспективы для развития электротранспорта, не создающего при движении запахов и шума [2]. Другими преимуществами топливного элемента являются отсутствие радиоактивных продуктов реакции, возможность аккумулирования избыточной энергии с последующим использованием ее при пиковых нагрузках и, наконец, возможности применения в военной технике. Все эти преимущества, особенно последнее, содействовали финансированию работ по топливным элементам и обеспечению их кадрами [3]. В последние два года эти работы получили мощный толчок со стороны ракетной и космической техники, которой необходимы надежные источники энергии, обладающие высоким к.п.д. и большими удельными мощностями и энергиями (кВт/кг , кВт/м^3 , $\text{кВт} \cdot \text{ч/кг}$, $\text{кВт} \cdot \text{ч/м}^3$) независимо от их стоимости. Благодаря этому отпали материальные затруднения, которые сначала препятствовали развитию топливных элементов, когда считалось, что топливный элемент по капитальным затратам и стоимости вырабатываемой электроэнергии должен быть конкурентоспособным с крупными электростанциями.

Для выяснения преимуществ непосредственного превращения химической энергии в электрическую сравним этот способ с теплосиловым. Различные способы превращения химической энергии в электрическую представлены на фиг. 1. В электростанции, работающей на угле (верхняя строка фиг. 1), вся химическая энергия топлива X , равная изменению энтальпии при реакции $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \Delta H$, превращается при сгорании угля в тепловую энергию T . Согласно второму закону термодинамики, теплота как низкокачественный вид энергии может быть преобразована в паровой машине или турбине в механическую энергию M в лучшем случае лишь в доле, соответствующей к.п.д. цикла Карно $\epsilon = (T_1 - T_2)/T_1$ (T_1 — начальная температура пара, T_2 — конечная температура пара). Поэтому, например, при начальной температуре пара $600^\circ \text{K} = 327^\circ \text{C}$ и конечной $300^\circ \text{K} = 27^\circ \text{C}$ к.п.д. может быть равным максимум $\epsilon = (600 - 300)/600 = 0,5 = 50\%$. На фиг. 1 это выражено меньшей высотой прямоугольника M по сравнению с прямоугольником T . Дальнейшее почти 100%-ное преобразование механической энергии M в электрическую \mathcal{E} не представляет принципиальных трудностей. Таким образом,

основные потери энергии на электростанции при превращении химической энергии топлива в электрическую обусловлены наличием промежуточной стадии превращения теплоты в механическую энергию. Для устранения этого недостатка следует исключить из процесса промежуточное звено, связанное с низкокачественной тепловой энергией.

В средней строке схемы наглядно изображен принцип работы топливного элемента прямого действия, предложенный уже в 1894 г. Оствальдом [4]. Ниже объясняется, почему этот метод, в принципе позволяющий почти полностью преобразовывать химическую энергию угля X в электрическую \mathcal{E} , оказался слишком дорогим для обычной техники.



Фиг. 1. Различные способы превращения химической энергии X в электрическую \mathcal{E} .

Нижняя строка поясняет работу топливного элемента косвенного действия. Такой элемент работает не на первичном топливе — угле, нефти или природном газе, а на специальных, пригодных для электрохимического сжигания в элементе топливах, например легко окисляющихся газах (H_2 или CO) и жидкостях (спирт и др.). Как видно из схемы, при преобразовании первичного топлива во вторичное, например газификации угля, теряется некоторая часть энергии.

Соответственно такому определению обычную батарейку карманного фонаря, в которой окисление цинка в присутствии хлористого аммония с образованием тетрааминхлорида цинка сопровождается выделением электроэнергии \mathcal{E} вместо теплоты T , можно рассматривать как топливный элемент косвенного действия [4]. При этом вторичное топливо — цинк может быть получено из такого естественного сырья, как цинковая обманка (сфалерит) или галмей (каламин), путем восстановления первичным топливом — углем или метаном. Конечно,

не следует без особой необходимости использовать цинк как обычное топливо. Поэтому в настоящее время топливным элементом называется устройство, в котором при окислении обычного топлива за счет изменения свободной энергии ΔG непосредственно образуется электрическая энергия.

Это определение не является абсолютно точным, так как, во-первых, оно справедливо также и для живых организмов (животных и людей), а во-вторых, не распространяется на регенеративные элементы (см. фиг. 8а и разд. 1.61), подчиняющиеся циклу Карно. Однако оно является простым и практически удобным.

Процессы, происходящие как в элементе Лекланше, так и в топливном элементе, можно также определить предложенным нами термином «холодное горение», получившим распространение во всем мире [5]. Действительно, батарейка карманного фонаря не нагревается при работе, так как в ней вместо теплоты T образуется электроэнергия \mathcal{E} . Правда, в отношении топливного элемента этот термин довольно идеализирован, так как при работе элемента, кроме электроэнергии \mathcal{E} , неизбежно образуется теплота T ; она представляет собой тепло Джоуля или энергию поляризации. Однако даже топливный элемент, преобразующий лишь 49% химической энергии X в электроэнергию \mathcal{E} и 51% в теплоту T , является прогрессом по сравнению с обычной электростанцией, которая превращает в электроэнергию \mathcal{E} лишь немногим более 30% теплоты сгорания топлива T . Поэтому при определении топливного элемента не сказано «образуется главным образом электрическая энергия», так как в случае повышения нагрузки на топливный элемент и снижения его к. п. д. с 50,1 до 49,9% определение теряло бы смысл.

1.2. ПРИБЛИЖЕННЫЙ И ТОЧНЫЙ РАСЧЕТ Э. Д. С. И К. П. Д. ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Поскольку происходящее почти без потерь непосредственное преобразование теплоты сгорания топлива в электрическую энергию идентично получению электроэнергии за счет химической энергии топлива в гальваническом элементе, то можно легко определить э. д. с. и к. п. д. такого элемента.

Топливный элемент является обычным источником энергии, и к нему применим первый закон термодинамики. Поэтому в элементе можно преобразовать в электроэнергию в лучшем случае полную калориметрически измеряемую (так называемую низшую) теплотворную способность топлива $-\Delta H_H$ (кал/моль). Получаемая электроэнергия измеряется в

$\text{в} \cdot \text{а} \cdot \text{сек} = \text{вт} \cdot \text{сек}$. При преобразовании 1 моль топлива его $N_L = 6,0 \cdot 10^{23}$ ионов с валентностью n переносят по n элементарных зарядов $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ а} \cdot \text{сек}$, т. е. в общей сложности $n \cdot 96\,494 \text{ а} \cdot \text{сек}$. Постоянная $N_L e = F = 96\,494 \text{ а} \cdot \text{сек}$ называется *фарадей*. При введении теплового эквивалента электрической энергии $1 \text{ в} \cdot \text{а} \cdot \text{сек} = 0,239 \text{ кал}$ получаем простое выражение для $-\Delta H_H = 0,239 E n F$, и соответственно для э. д. с. Максимальное идеальное напряжение на клеммах элемента при бесконечно малой силе тока равно

$$E = \frac{-\Delta H_H}{0,239 n F} = \frac{-\Delta H_H}{n \cdot 23\,100} \quad (1.1)$$

Топливный элемент прямого действия при теплотворной способности угля $-\Delta H_H = 97\,000 \text{ кал/моль}$ и валентности $n = 4$ имеет э. д. с. $E = 97\,000/4 \cdot 23\,100 = 1,03 \text{ в}$. Топливный элемент косвенного действия, в котором при получении электроэнергии идет реакция $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$, имеет аналогично при $-\Delta H_H = 57\,590 \text{ кал/моль}$ и $n = 2$ э. д. с. 1,25 в. Для большинства рассматриваемых в топливном элементе реакций э. д. с. равна примерно 1 в, что объясняется приблизительным равенством теплотворных способностей топлив, отнесенных к 1 г-экв (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Стандартные э. д. с. E (в) и к. п. д. ϵ газовых реакций ¹⁾

Реакция	$T, ^\circ\text{K}$	300°		600°		900°		1200°	
		n		n		n		n	
		E	ϵ	E	ϵ	E	ϵ	E	ϵ
$\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$	4	1,02	1,00	1,02	1,00	1,02	1,01	1,02	1,01
$2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$	4	0,70	1,25	0,84	1,5	0,98	1,75	1,12	2,00
$2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$	4	1,33	0,91	1,20	0,81	1,06	0,72	0,92	0,63
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	8	1,04	1,00	1,04	1,00	1,01	1,00	1,04	1,00
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$	4	1,18	0,94	1,11	0,88	1,03	0,80	0,95	0,73

¹⁾ Для единообразия все значения E и ϵ вычислены при условии, что вода в продуктах реакций находится в парообразном состоянии. Фактически же ниже точки росы она конденсируется, и значения E и ϵ , вычисленные из ΔH_H вместо ΔH_0 , несколько занижены.

При более точном расчете следует, конечно, учесть, что, согласно второму закону термодинамики (о неполноценности тепловой энергии), в высококачественную, особенно электрическую, энергию может быть преобразована не вся теплотворная способность $-\Delta H_H$, а лишь часть ее, равная разности между

ΔH и $T\Delta S$. Здесь T — остающаяся постоянной температура реакции, а ΔS — изменение энтропии в результате реакции. Если при работе топливного элемента давление p также поддерживается постоянным, то максимальное количество электроэнергии, которое может быть получено, равно изменению свободной энергии — ΔG в результате реакции

$$-\Delta G = -\Delta H + T\Delta S = nEF. \quad (1.2)$$

При этом во избежание введенного в уравнении (1.1) коэффициента пересчета значения теплоты сгорания и энтропии даны в $\text{в} \cdot \text{а} \cdot \text{сек}/\text{моль}$, согласно современным обозначениям электрокалориметрии.

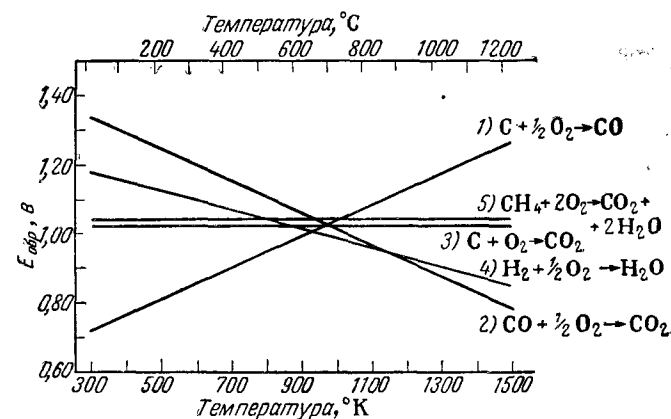
Для определения максимального к.п.д. топливного элемента при полном сгорании топлива разделим максимально возможную для получения электроэнергии свободную энергию — ΔG на определяемую инженерными методами теплотворную способность — ΔH . Получаем

$$\varepsilon = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - T \left(\frac{\Delta S}{\Delta H} \right). \quad (1.3)$$

Следует указать, что к.п.д. может быть не только меньше, но и больше единицы (т. е. больше 100%). Это объясняется тем, что знак перед ΔH для экзотермических (выделяющих энергию) реакций, согласно определению, отрицателен, а изменение энтропии в результате реакции может быть как больше, так и меньше нуля, так как энтропия, как известно, является мерой неупорядоченности состояния молекул вещества. Рассмотрим, например, с этой точки зрения обычную реакцию сгорания угля $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$. В уравнении реакции как в левой, так и в правой части имеется по 1 моль газа (газовая фаза отвечает максимально неупорядоченному состоянию материи). Так как количество молей газа в ходе реакции не изменяется, то изменение энтропии ΔS в результате реакции равно нулю. Поэтому к.п.д. должен быть равен единице, что подтверждается табл. 1.1. Напротив, при неполном сгорании угля, согласно уравнению $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$, при котором вместо 1 моль газа образуется 2 моль, энтропия возрастает ($\Delta S > 0$) и соответственно к.п.д. будет больше 1. Согласно табл. 1.1, при температуре реакции 1200°K к.п.д. даже достигает 200%. При этом элемент работал бы по принципу теплового насоса, преобразуя в электроэнергию тепло, поступающее из окружающей среды. Таким образом, осуществив эту реакцию хотя бы на 50%, можно было бы получить электроэнергию, соответствующую 100%-ному сгоранию угля до CO. При последующем сжигании ядовитого и взрывоопасного

продукта реакции CO по уравнению $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ число молей газа, напротив, уменьшается с 3 до 2. Изменение энтропии $\Delta S < 0$, поэтому к.п.д. должен быть меньше 100%. Согласно табл. 1.1, к.п.д. этой реакции равен 91% при большой величине э. д. с. ($E = 1,33 \text{ в}$).

Как видно из табл. 1.1 и фиг. 2, к.п.д. реакций превышает или меньше 100% в зависимости от того, увеличивается или уменьшается E с ростом температуры T . Фактически



Фиг. 2. Температурная зависимость обратимой э. д. с. E (в) для некоторых важных токообразующих реакций.

речь идет о зависимости, вытекающей из уравнения Гиббса — Гельмгольца:

$$E = -\frac{\Delta H}{nF} + T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p, \quad (1.4)$$

и соответственно

$$\Delta S = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p. \quad (1.5)$$

Последнее уравнение непосредственно следует из известного выражения

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S.$$

Из вышесказанного можно сделать практический вывод, что водородно-кислородный топливный элемент, в котором идет реакция $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$, для получения оптимальных характеристик — максимального напряжения и к.п.д. — должен работать при возможно более низкой температуре.

Может показаться странным, что элемент даже в идеальном случае имеет к. п. д., отличающийся от $\varepsilon = 100\%$. По Планку, эта кажущаяся проблема заключается в том, что в обычной теплотехнике в основу расчетов берется первый закон термодинамики вместо второго, т. е. ΔH вместо ΔG .

Несмотря на простоту приведенной здесь теории расчета э. д. с. и к. п. д. холодного горения, она полностью справедлива для всех систем, за исключением регенеративных. В регенеративных системах в электроэнергию преобразуется, кроме химической, также и тепловая энергия (ср. разд. 1.61); в этом случае следует учесть и цикл Карно, как это сделал Бетюн [6].

1.3. КЛАССИФИКАЦИЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

1.31. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

История развития топливных элементов началась в 1894 г. с оптимистического предсказания Оствальда — первого химика лауреата Нобелевской премии, основателя Немецкого электрохимического общества и «Электрохимического журнала» [4]:

«...Путь, которым можно решить самый важный из всех технических вопросов — вопрос получения дешевой энергии, должен быть теперь найден электрохимией. Если мы будем иметь элемент, производящий электроэнергию непосредственно из угля и кислорода воздуха в количестве, более или менее соответствующем теоретическому, то это будет техническим переворотом, превосходящим по своему значению изобретение паровой машины... Как будет устроен такой гальванический элемент, в настоящее время можно только предполагать... В таком элементе происходили бы те же самые химические процессы, что и в обычной печи: с одной стороны засыпался бы уголь, с другой — подавался кислород, а удалялся бы продукт их взаимодействия — углекислота; нужно только еще ввести подходящий электролит, способствующий электролитическому процессу; чтобы этот электролит не расходовался, а только действовал как промежуточная субстанция... Однако здесь не место обсуждать возможные технические подробности, которые могли бы привести к цели, так как, прежде чем серьезно возьмется за выполнение этой задачи, пройдет еще некоторое время. Но с тем, что здесь не идет речь о лишней практического смысла идее ученого, я думаю, можно наверняка согласиться. Ведь практически мы имеем дело со случаем, где подобно какой-либо механической задаче можно

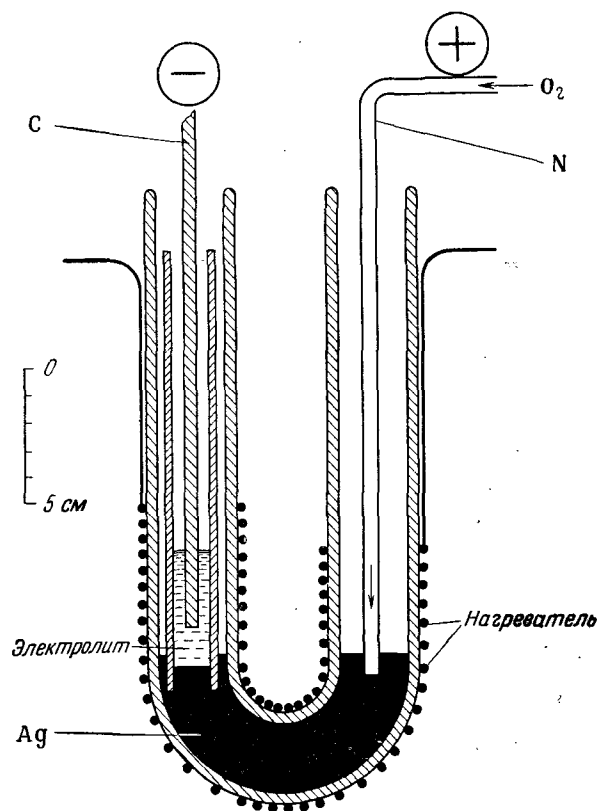
предсказать полный успех, и техника должна только в наиболее дешевой и лучшей форме разрешить эту проблему...»

Оставив в стороне интересные сами по себе вопросы правильности предсказания Оствальда, заметим, что он подчеркнул подобие топливного элемента (прямого действия) с обычной печью: они должны работать при высокой температуре. Согласно термодинамике, печь должна гореть тем лучше, чем она холоднее, так как в этом случае равновесие реакции $C + O_2 = CO_2$ сдвигается в правую сторону. Однако, как видно из повседневного опыта, скорость реакции при низких температурах слишком мала: количество угля при хранении на складах не убывает, несмотря на то что термодинамически возможна реакция между ним и присутствующим в воздухе кислородом. Фактически константа скорости реакции k экспоненциально возрастает с увеличением температуры, согласно формуле $k = A \exp(-W/RT)$. Символ W означает здесь энергию активации. Она имеет порядок величины, соответствующий увеличению скорости реакции, согласно известному эмпирическому правилу Вант-Гоффа, в два-три раза при увеличении температуры на 10° [7]. Если представить себе, что плотность тока угольного элемента является фактически количеством положительных ионов углерода, соединяющихся за 1 сек на 1 см^2 поверхности с отрицательными ионами кислорода, то станет понятным стремление первых работавших в этой области ученых создать угольный элемент, действующий (из кинетических, но не термодинамических соображений) при очень высоких температурах.

1.311. Элемент Баура — Эренберга

Теперь понятно, почему первый топливный элемент прямого действия, сконструированный в 1911 г. Бауром и Эренбергом [8], работал при высоких температурах ($1000\text{--}1100^\circ\text{C}$). Как видно из фиг. 3а, корпусом элемента служит U-образная трубка из жаропрочного фарфора, нагреваемая до рабочей температуры намотанной на нее спиралью. Дно трубки заполнено серебром, температура плавления которого равна 960°C . Кислород O_2 , являющийся окислителем, вдувается в трубку справа сверху и затем поступает в ее левую часть в виде отрицательно заряженных ионов $2O^{2-}$. Кислородный электрод (справа) заряжается положительно, а погруженная в трубку никелевая проволока является положительным полюсом элемента. Угольный стержень погружается слева в служащую

электролитом расплавленную соду Na_2CO_3 . Он должен отдавать положительные ионы углерода C^{4+} , соединяющиеся с ионами кислорода в электронейтральную уголекислоту,



Фиг. 3а. Топливный элемент прямого действия с расплавленным электролитом, сконструированный Бауром и Эренбергом [8].

U-образная фарфоровая трубка нагревается спиралью до температуры выше 1000°C . Между электродами расположен электролит — расплавленная сода Na_2CO_3 .

согласно уравнению $\text{C}^{4+} + 2\text{O}^{2-} = \text{CO}_2$ ¹⁾. Угольный стержень является отрицательным полюсом элемента. Уголекислота в виде пузырьков улетучивается из химически неизменяющейся соды.

¹⁾ Образование четырехзарядных ионов C^{4+} энергетически невозможно. Можно указать другие механизмы реакции, не связанные с промежуточным образованием этих ионов. — Прим. ред.

Практически в элементе Баура — Эренберга была достигнута э. д. с. $U_0 = \lim_{t \rightarrow 0} U = 1,0$ в, что составляет 90% теоретической обратимой э. д. с. E , приведенной в табл. 1.1. При нагрузке 50 мА на 1 см^2 геометрической поверхности электрода напряжение на клеммах элемента U падает до 0,8 в. Причиной этого является внутреннее сопротивление R_i и другие явления, анализ которых будет приведен ниже. Разность $P = E - U$ называется поляризацией. Этот до сих пор лучший топливный элемент прямого действия не нашел практического применения вследствие следующих недостатков, которые необходимо устранить.

а. При высоких рабочих температурах ($1000\text{—}1100^\circ\text{C}$) продолжительность жизни элемента составляет максимум несколько часов, так как расплавленная сода быстро разъедает даже такие благородные металлы, как платина.

б. На поддержание этих высоких рабочих температур тратится больше энергии, чем составляют потери энергии в элементе PI , и даже вся вырабатываемая элементом энергия UI (мощность элемента около 1 Вт, мощность нагревателя около 1 кВт).

в. В элементе можно использовать только химически чистый уголь, так как в противном случае нельзя удалить из элемента образующийся шлак, не повредив или не разрушив элемент.

г. При высокой рабочей температуре уголь неполностью окисляется до CO_2 . Уголекислота вновь распадается с образованием окиси углерода CO , благодаря чему теряется почти половина возможной энергии (ср. разд. 1.1).

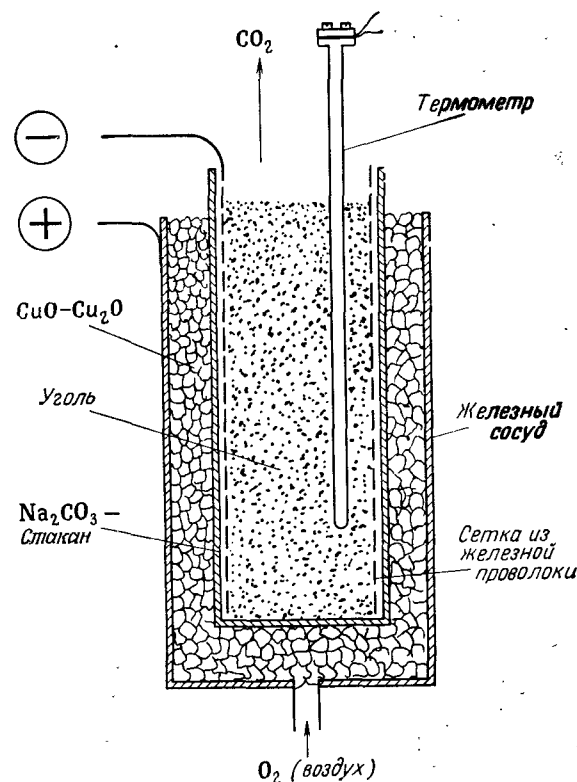
д. Вследствие ядовитости и взрывоопасности CO ее нужно окислять.

е. Элемент нельзя быстро включать, так как требуется много энергии и времени для его нагрева.

1.312. Элемент Бишоффа — Юсти — Шпенглера с твердым электролитом

Шоттки [9] предложил вместо химически агрессивных расплавленных солей использовать в топливном элементе соответствующие электролиты в твердом состоянии, имеющие при температурах, близких к температуре плавления, высокую проводимость. Прошли десятилетия безуспешных опытов. Наконец, Бишоффу и Юсти [10] удалось создать элемент, работающий на угле при температуре 750°C . Благодаря этому были значительно уменьшены пропорциональные T^4 (T — аб-

солютная температура) потери тепла лучеиспусканием, а также соответственно увеличена продолжительность жизни элемента. Схема элемента приведена на фиг. 36. В качестве кислородного электрода в нем служат зерна окислов меди



Фиг. 36. Топливный элемент прямого действия с твердым электролитом, созданный в 1956 г. Бишоффом и Юсти [11].

$\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$, находящиеся в теплостойком железном сосуде. Через окислы продувается кислород (соответственно воздух), ионы которого O^{2-} поступают в тонкостенный газонепроницаемый полый цилиндр из соды Na_2CO_3 . Цилиндр изготавливается методом опускания пуансона в расплавленную соду, что является значительным технологическим прогрессом. Ионы кислорода образуют с ионами Na^+ , содержащимися в термически диссоциированной соде, нейтральную окись натрия Na_2O . Два иона CO_3^{2-} образуют с ионом C^{4+} отрицательно

заряженного угольного электрода две молекулы электронейтральной угольной кислоты. Одна молекула CO_2 улетучивается, как и в обычной печи, а вторая диффундирует под действием градиента концентрации к кислородному электроду, где регенерирует электролит, соединяясь с Na_2O в Na_2CO_3 .

Этот элемент представляет собой принципиальный шаг на пути прогресса, так как в нем впервые удалось получить э. д. с. $U_0 = 1,04$ в, составляющую 99% теоретического значения E , и тем самым количественно доказать правильность идеи создания топливного элемента. Далее следует указать, что без нагрузки элемента это напряжение U_0 сохраняется неизменным в течение месяцев благодаря саморегенерирующемуся электролиту и подобранному для данной температуры, не реагирующему с содой новому кислородному электроду. Однако даже при незначительной нагрузке уголь проникает в соду и элемент разрушается в течение нескольких дней.

Обсуждение этого вопроса [11] показывает, что скорость диффузии CO_2 в твердой Na_2CO_3 даже при такой небольшой нагрузке, как 1 ма/см^2 , по крайней мере на 10 порядков меньше, чем требуется для регенерации электролита. Поэтому элемент с твердым электролитом принципиально не может дать никакой энергии¹⁾. Из этого основного отрицательного вывода, позволившего избежать дальнейших бесполезных опытов, вытекает положительное следствие о том, что элементы с жидким электролитом благодаря гораздо большей скорости диффузии и возможности конвективного переноса могут, очевидно, давать большие количества энергии.

1.313. Элементы Баура — Давтяна с полутвердым электролитом

Вследствие неработоспособности топливного элемента прямого действия в Голландии, Англии и Германии начались разработки высокотемпературных топливных элементов косвенного действия с твердым и полутвердым электролитом. Такой элемент впервые был сконструирован Бауром и Прайсом [12] в 1937 г. и затем улучшен Давтяном [13]. Полутвердый электролит представляет собой непроводящую пористую матрицу (в настоящее время главным образом из MgO), в порах которой находится расплавленный электролит. Таким

¹⁾ Это утверждение справедливо только для твердого электролита из углекислых солей. В топливных элементах могут применяться твердые окисные электролиты (например, ZrO_2 с добавкой CaO), в которых скорость диффузии ионов кислорода достаточна для работы с плотностями тока порядка 40 ма/см^2 (ср. разд. 1.313 и 9.51). — Прим. ред.

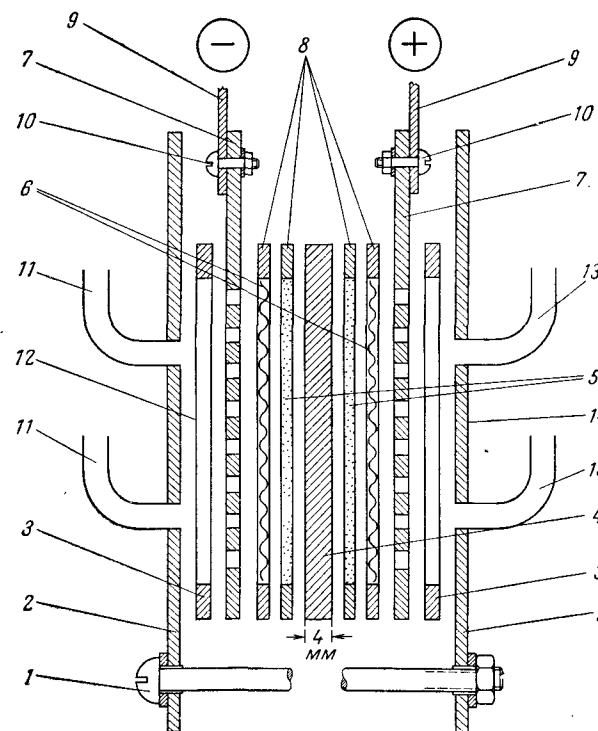
образом, в данном электролите сочетаются хорошие механические качества твердого электролита с электропроводящими свойствами расплавленных солей. Баур и Прайс использовали известную «нернстову массу», состоящую из смеси 85% ZrO_2 с окислами иттрия, церия, лантана и вольфрама. Эта масса, разработанная для известного элемента Нернста, при высокой температуре характеризуется лишь ионной проводимостью; электронная проводимость отсутствует. Однако для использования в топливных элементах она оказалась непригодной, так как, помимо высокой стоимости, обладает при температурах ниже $1000^\circ C$ слишком низкой электропроводностью, а также подвержена восстанавливающему действию топливных газов.

Разработанные позднее Давтяном полутвердые электролиты состояли из монокситового песка, содержащего ортофосфаты Ce, La и Th.

Для повышения прочности и электропроводности песок спекался с содой или WO_3 . Дальнейшие тщательные исследования Бурса и Кетелаара [14] показали, что электролит Давтяна при температурах 650 до $800^\circ C$ представляет собой твердый скелет из тугоплавких окислов редкоземельных элементов, в порах которого находится электропроводящая смесь расплавленных карбонатов, фосфатов, вольфраматов и силикатов. Предложенные Давтяном вещества восстанавливаются топливными газами, причем в электролите возникают отверстия и трещины. Максимальная плотность тока элемента составляет $i = 5 \text{ ма/см}^2$, при этом э. д. с., равная $1,1$ — $1,0 \text{ в}$, падает в течение нескольких часов до $0,8 \text{ в}$, а за несколько дней до $0,5 \text{ в}^1$). Разработанные Давтяном электроды также не являются вполне удовлетворительными. Воздушный электрод (катод), состоящий из смеси Fe_2O_3 — Fe_3O_4 —глина, в течение нескольких дней окисляется до смеси Fe_2O_3 —глина, имеющей плохую электронную проводимость. Топливный электрод (анод) из смеси Fe — Fe_3O_4 —глина также быстро восстанавливается до Fe —глина. Таким образом, как установили голландские ученые, непосредственное воздействие газов на электроды и электролит вызывает неоднородность и трещины во всех важнейших частях элемента, поэтому продолжительность его жизни не может быть больше 3 дней.

¹⁾ В работе Давтяна приведены плотности тока до 30 ма/см^2 (Давтян О. К., «Проблема непосредственного превращения химической энергии топлива в электрическую», Изд. АН СССР, 1947). Следует указать, что, несмотря на малую стабильность характеристик при длительной работе, образцы высокотемпературных элементов, разработанные Давтяном, представляли собой в то время значительное достижение. — Прим. ред.

Теоретическое обсуждение этих результатов показало, что в качестве электролита для высокотемпературного топливного элемента пригодны лишь карбонаты, предложенные еще первыми исследователями элементов (см. разд. 1.311 и 1.312)¹⁾.



Фиг. 3в. Высокотемпературный элемент с полутвердым электролитом Бурса и Кетелаара [14].

1—болты со слюдяными изоляторами; 2—стальные крышки; 3—асбестовые кольца; 4—полутвердый электролит: пропитанный карбонатами щелочных металлов пористый диск из MgO толщиной 4 мм ; 5—электроды из порошка Ag ; 6—металлические сетки; 7—перфорированные диски из нержавеющей стали толщиной 1 мм ; 8—кольца из слюды; 9—серебряные токоотводы; 10—крепежные болты; 11, 13—штуцера для впуска и выпуска газов; 12—штуцера для выпуска газов.

Как известно, минимальная рабочая температура может быть реализована путем использования в качестве проводящей составляющей электролита эвтектической смеси Li_2CO_3 , Na_2CO_3 и K_2CO_3 . Расплавом этих солей пропитывается керамическая матрица, изготовленная из чистой MgO . Пористость матрицы

¹⁾ См. примечание на стр. 27. — Прим. ред.

составляет 40—50%, температура предварительного и окончательного спекания порядка 1200° С.

Конструкция элементов голландской группы Бурса — Кетелаара [14] принципиально почти не отличается от конструкции английской группы Чамберса — Тантрема [15], поэтому достаточно рассмотреть одну из этих моделей (фиг. 3в). Пропитанный солями диск 4 из MgO покрыт с обеих сторон слоями металлического порошка 5 толщиной около 1 мм. Для улучшения контакта на эти активные соли наложены металлические сетки 6, изготовленные из Ag для кислородного электрода и Ni, Fe или Cu для топливного электрода. К сеткам прижаты перфорированные диски из нержавеющей стали 7, к которым болтами 10 прикреплены серебряные токоотводы 9. Уплотнения элемента изготовлены из слюды 8 и асбеста 3. Элемент закрыт стальными крышками 2, которые стянуты болтами 1. Для подвода и отвода воздуха и топливных газов служат штуцера 11 и 13.

Элементы этого типа работали в различных европейских и американских лабораториях в течение нескольких месяцев на CH_4 , H_2 и CO при температурах 550, 700° С. Напряжение элементов U падало при этом от 1,1 до 0,9 в, а внутреннее сопротивление возрастало от 3 до 15 ом/см². На продолжительность жизни элемента особенно влияет неизбежное испарение электролита.

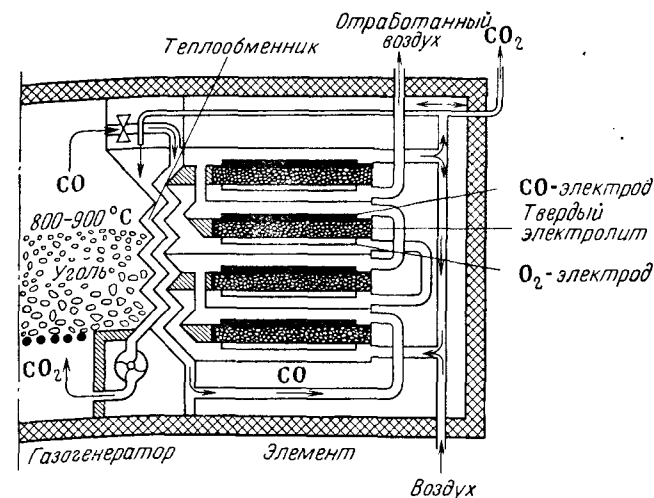
Хотя элементы с полутвердым электролитом пока не дают высокой плотности тока и работают непродолжительное время, они очень привлекательны тем, что только в них можно сжигать единственно широкодоступное в настоящее время газообразное топливо — природный газ и метан. Бурсу и Кетелаару удалось сжигать в таких элементах смесь метана с водяным паром без предварительной реакции преобразования $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_2 + \text{CO}_2$. Подробное сообщение Бурса и Кетелаара об их работах приведено в разд. 9.31.

Как сообщает Дезюбей [16], для привода транспортных средств разработаны специальные высокотемпературные элементы с полутвердым электролитом, работающие на углеводородах.

1.314. Процесс Горина

Практически невозможно создать топливный элемент прямого действия. Однако электрохимическое сжигание угля можно осуществить по приведенной на фиг. 1 схеме: газификация путем соответствующей реакции с последующим использованием в высокотемпературном элементе полученного водяного газа $\text{H}_2 + \text{CO}$. Горин [17] предложил интересную

идею: объединить газогенератор с батареей высокотемпературных элементов в единую тепловую систему и благодаря этому избежать потерь тепла в топливных элементах. Реакция образования водяного газа $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$ протекает при температуре около 600° С со значительным потреблением тепла. Напротив, топливный элемент при умеренном



Фиг. 3г. Схема процесса Горина, в котором производящий окись углерода генератор и батарея топливных элементов с полутвердым электролитом термически объединены друг с другом для уменьшения тепловых потерь ($t = 700^\circ \text{C}$). Окись углерода, окисленная в топливном элементе в двуокись углерода, циркулирует с помощью воздухоудвки через реактор, в котором снова восстанавливается в богатую окисью углерода смесь.

к. п. д. выделяет большое количество тепла. Горин предложил эксплуатировать топливные элементы при температуре, несколько превышающей температуру газогенератора (800° С против 600° С), используя выделяющееся тепло для газификации угля. Чтобы в идеальном случае полностью обеспечить газогенератор теплом и получить полный к. п. д. системы (100%), к. п. д. элементов не должен превышать 77%. До сих пор ни одной исследовательской группе не удалось осуществить этот процесс Горина, схематически изображенный на фиг. 3г. Известно, что образующаяся в газогенераторе богатая окисью углерода смесь CO и CO₂ окисляется в топливном элементе в смесь, богатую CO₂, а затем вновь частично восстанавливается в конверторе. Согласно нашим собственным опытам, реакция образования водяного газа проходит

при 600°С слишком медленно. Поэтому при работе на угле нельзя получить приемлемые характеристики без слишком высоких затрат на сжатие газов.

1.32. ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ КОСВЕННОГО ДЕЙСТВИЯ, РАБОТАЮЩИЕ ПРИ СРЕДНИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Как указано в предыдущем разделе, топливные элементы косвенного действия с полутвердым электролитом работают при менее высоких температурах, чем элементы прямого действия Баура—Эренберга или Бишоффа—Юсти. Это положение соответствует повседневной практике: в то время как кусковой уголь нельзя зажечь спичкой, жидкие топлива типа спиртов или бензин легко воспламеняются, а гремучий газ вспыхивает от небольшой искры, создавая менее чем за 1 мсек температуру 2000—3000°С. Если газы благодаря их высокой реакционной способности являются вообще наилучшими топливами для топливного элемента, позволяющими получить наиболее высокие плотности тока при наименьших рабочих температурах, то самым лучшим среди них является водород. Продуктом его сгорания в идеальном случае $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ является чистая вода, которая не оказывает корродирующего действия на электрод и не изменяет электролит (не считая разбавления). На нынешней начальной стадии исследований использование водорода считается наиболее простым и наиболее важным для будущей техники, тем более что дегидрирование топлив в элементах Юсти и Винзеля, работающих на растворенном в электролите жидком топливе (ср. разд. 1,8, фиг. 10а; разд. 9.2 и 9.5), также приводит к основному случаю — электрохимическому сжиганию водорода. Наконец, сочетание электролиза воды при помощи избыточной электроэнергии с последующим холодным сжиганием накопленного водорода открывает возможности для создания нового эффективного метода аккумулялирования энергии.

1.321. Водородно-кислородный элемент Бэкона, работающий при высоких давлениях

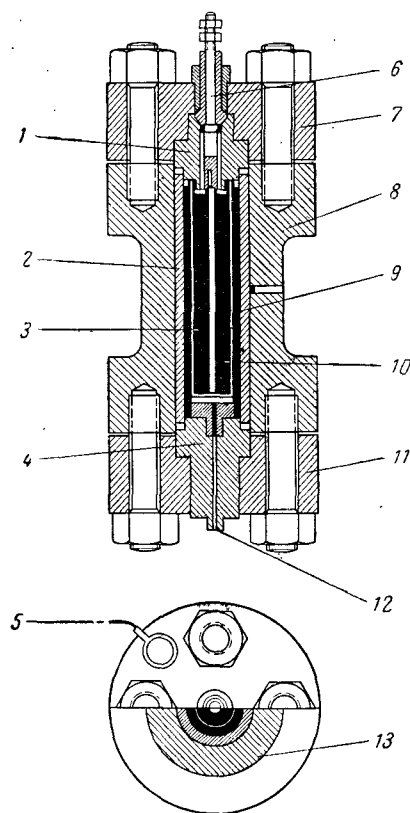
Исторически электролиз воды и последующее получение электроэнергии путем рекомбинации гремучего газа были впервые осуществлены Риттером в 1801 г. [18] и Грове в 1839 г. [19]. Однако эти ученые не могли задолго до открытия первого закона термодинамики и введения понятия об энергии оценить важность своих опытов. Первый настоящий водородно-кислородный элемент был, без сомнения, сконстру-

рован в 1889 г. Мондом и Лангером [20]. Этот элемент давал ток плотностью $i = 6,5 \text{ ма/см}^2$ при $U = 0,73 \text{ в}$. Монд и Лангер установили, что обращенная к газам сторона электродов должна оставаться сухой. Дальнейшее развитие их работ задержалось вследствие того, что они не смогли найти активных электродных материалов, более дешевых, чем платинированная платина.

В 1938 г. Бэкон [21] повторил опыты Грове с электродами из никелевой сетки, работающими в щелочном растворе. Результаты оказались довольно незначительными даже при повышении рабочей температуры почти до температуры кипения щелочи (около 110°С). Исходя из этого, Бэкон пришел к выводу, что, используя для электродов такие дешевые материалы, как никель, высокие плотности тока без значительного падения напряжения можно получить лишь при гораздо более высоких температурах и давлениях. При этом во избежание закипания электролита давление должно экспоненциально увеличиваться с повышением температуры. Сознательно подойдя к решению этой проблемы лишь с инженерной точки зрения, Бэкон сконструировал в 1939 г. свой первый элемент, который мог работать при давлениях до 200 атм и при средних температурах. Элемент был разработан как аккумулятор, который сначала «заряжался» в процессе электролиза, а затем благодаря происходящей между теми же электродами реакции рекомбинации накопленного водорода и кислорода должен был вырабатывать электроэнергию.

На фиг. 4а показан разрез такого водородно-кислородного элемента высокого давления. В качестве электролита в нем применялся 27%-ный водный раствор КОН. Полые цилиндрические электроды были изготовлены из никелевой сетки и активированы путем попеременного окисления на воздухе и восстановления в атмосфере водорода. Другие металлы, такие, как Pt, Pd, Ag и Cu, не применялись отчасти из-за их высокой стоимости, отчасти из-за того, что никелевые электроды имели более высокую коррозионную стойкость и лучшие электрические характеристики. После исследования многих вариантов электродов и рабочих условий была наконец достигнута плотность тока $i = 13 \text{ ма/см}^2$ (в расчете на наружную поверхность внутреннего, положительного электрода) при напряжении $U = 0,89 \text{ в}$ и температуре $t = 100^\circ\text{C}$ ($T = 373^\circ\text{K}$). Вопреки ожиданиям повышение температуры не привело к дальнейшим улучшениям элемента. Это было вызвано обратимым анодным окислением кислородного электрода при электролизе.

После того как элемент был обеспечен отдельным электролизером, мощность его стала монотонно увеличиваться с ростом температуры. При $t = 240^\circ\text{C}$ и полном давлении (давление щелочи совместно с давлением H_2 или соответственно O_2)



Фиг. 4а. Модель $\text{H}_2\text{—O}_2$ -элемента Бэкона 1939 г. для электролиза H_2O и последующей, проходящей с образованием электроэнергии рекомбинации H_2 и O_2 . Электроды изготовлены из никелевой сетки.

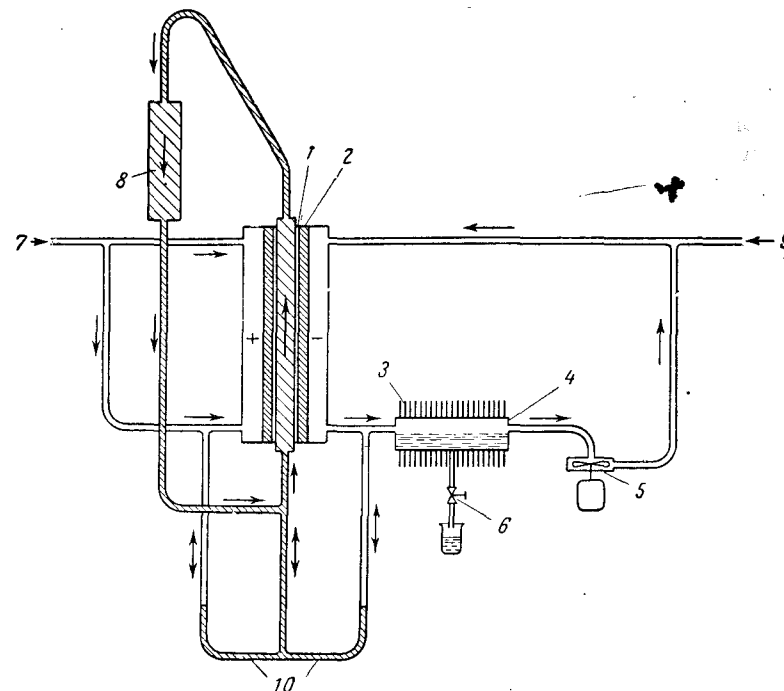
1—никелевый наконечник; 2—никелевое покрытие; 3—положительный электрод из никелевой сетки; 4—никелевый наконечник; 5—заземление; 6—изолированная клемма; 7—стальная крышка; 8—стальной корпус; 9—отрицательный электрод из никелевой сетки; 10—асбестовая диафрагма; 11—стальная крышка; 12—штуцер для манометра; 13—отверстие для термоэлемента.

$p = 73$ атм плотность тока повысилась до $i = 81$ ма/см² при $U = 0,65$ в. Приходящаяся на единицу поверхности электрода мощность 0,053 вт/см² была наибольшей из достигнутых к тому времени удельных мощностей топливных элементов.

Несмотря на это, такая удельная мощность (вт/см³ или вт/кг) была еще недостаточной для технического использования элемента. Во всех последующих моделях Бэкона газы подводились к электродам с тыльной стороны.

Этот метод, на который еще в 1938 г. Танферна получил английский патент, использовали также и другие исследова-

тели. После двух десятилетий дальнейших работ Бэкон создал еще одну модель, схема которой приведена на фиг. 4б. Пористые дисковые электроды изготовлены путем спекания карбонильного никеля, основные части элемента изготовлены из



Фиг. 4б. Рабочая схема $\text{H}_2\text{—O}_2$ -элемента высокого давления Бэкона [21]

1—пористый Ni-запорный слой H_2 -анода с порами размером 16 мк; 2—рабочий слой H_2 -Ni-анода с порами размером 30 мк; 3—охлаждающие ребра конденсатора; 4—конденсатор водяного пара, образующегося при реакции; 5—насос для циркуляции H_2 ; 6—вентиль для спуска конденсата; 7—впуск O_2 под высоким давлением; 8—емкость для электролита; 9—впуск H_2 под высоким давлением; 10—дифференциальный манометр.

никелированной стали или никеля. Электролитом служит 37—50%-ный водный раствор КОН при $t = 200 \div 240^\circ\text{C}$ и полном давлении $p = 20 \div 41$ атм (элемент работает преимущественно при температуре 200°C и давлении 27 атм). Диффузионные электроды толщиной около 1,8 мм благодаря особым методам изготовления [21] и применению монокристаллического никеля имеют на газовой стороне поры величиной около 32 мк, а на стороне, обращенной к электролиту, — около 16 мк («электроды с двойной пористостью»). При перепаде давлений между газовыми камерами и электролитом около 0,01 атм

раствор КОН вытесняется газами из широких пор электродов. Однако вследствие большего капиллярного давления в мелких порах газы не могут пройти через них и попасть в электролит электрохимически неиспользованными. Широкие поры на газовой стороне электрода, обладающие большой адсорбционной поверхностью, являются рабочими порами. Для уменьшения коррозии под воздействием O_2 и КОН кислородные электроды предварительно окисляются на воздухе при высокой температуре. Кроме того, было добавлено несколько процентов лития к окиси никеля для превращения ее обычной серой из изолятора в полупроводник. В этой конструкции отсутствует показанная на фиг. 4а асбестовая диафрагма. В результате плотность тока повысилась до $i = 470 \text{ ма/см}^2$ при $U = 0,68 \text{ в}$ и $t = 200^\circ \text{С}$, т. е. соответственно удельная мощность возросла до $0,32 \text{ вт/см}^2$. При 240°С оказалось возможным получить рекордную плотность тока (выше 1000 ма/см^2), правда, за счет продолжительности жизни электродов. Элемент Бэкона работает на предельно чистом газе. В соответствии с механизмом реакции (ср. разд. 3.22) образующаяся вода собирается в порах водородного электрода. Благодаря циркуляции водорода она выводится из пор и периодически выпускается из системы (см. фиг. 4б).

1.322. Элемент высокого давления фирмы «Эссо», работающий на этане

Хотя с электрохимической точки зрения водород является идеальным топливом, сложность его получения и хранения затрудняет практическое применение водородно-кислородных элементов. К тому же стоимость водорода составляет $0,60 \text{ марки/квт} \cdot \text{ч}$ против $0,08 \text{ марки/квт} \cdot \text{ч}$ для метанола, $0,008 \text{ марки/квт} \cdot \text{ч}$ для природного газа и $0,02 \text{ марки/квт} \cdot \text{ч}$ для мазута [22].

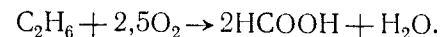
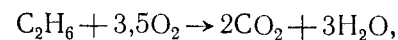
Поэтому успех электрохимического метода получения энергии зависит, по мнению такой авторитетной организации, как «Эссо», от возможности использования в топливных элементах непосредственно углеводородов.

Не говоря об указанных выше недостатках, высокотемпературные элементы не пригодны для этой цели также потому, что, согласно наблюдениям Чамберса и Тантрема [15], при высоких температурах происходит крекинг углеводородов и электроды забиваются отложениями угля.

Поэтому Хит и Воршем [23] в «Эссо», имеющие богатый опыт в области катализа, попытались сжигать в топливном

элементе углеводороды при «мягких условиях», что, конечно, связано с опасностью увеличения активационной поляризации и неполного сгорания топлива. При этом речь идет не об элементах низкого давления, работающих при комнатной температуре (разд. 1.42 и 1.43), а об элементах, работающих при средних температурах, т. е. элементах типа Бэкона (разд. 1.321). Фирма «Эссо» модифицировала элемент Бэкона, изготовив топливный электрод из пористого угля (поверхность электрода равна $5,35 \text{ см}^2$). Электрод пропитан катализатором, состав которого не указан, и работает на этане при 28 атм и 205°С .

Теоретически возможны две токообразующие реакции:



Фактический ход реакции определялся путем электрических измерений, а также при помощи химических анализов и определения израсходованных количеств C_2H_6 и O_2 . При этом учитывалась большая адсорбционная емкость электродов, по причине которой постоянный расход O_2 устанавливался лишь через 2 час , а C_2H_6 — через 18 час . Проведенный по окончании опытов анализ раствора КОН показал, что при холодном сжигании C_2H_6 образуется 97% CO_2 (согласно первому уравнению реакции) в виде карбоната калия и лишь 3% формиата (согласно второму уравнению). Количество образовавшегося карбоната эквивалентно $47\,500 \text{ а} \cdot \text{сек}$ полученного количества электричества, количество формиата эквивалентно $900 \text{ а} \cdot \text{сек}$. В сумме это составляет $48\,400 \text{ а} \cdot \text{сек}$, что хорошо согласуется с измеренным количеством электричества, равным $43\,200 \text{ а} \cdot \text{сек}$. Полученная сумма соответствует переходу в электрическую цепь $13,8$ электрона от одной молекулы C_2H_6 , вместо 14 электронов согласно уравнению полного сгорания топлива. Коэффициент использования топлива в элементе составляет $93,3\%$.

В начале опыта э. д. с. составляла $U_0 = 0,93 \text{ в}$; плотность тока падает в течение 1 час от 138 ма/см^2 до устойчивого значения $i = 7,4 \text{ ма/см}^2$ вследствие не выясненной подробно поляризации этанового электрода. Предельная плотность тока составляет 25 ма/см^2 . На основании этих опытов «Эссо» приходит к выводу, что при относительно мягких условиях насыщенные углеводороды могут полностью сжигаться в топливных элементах. Практический успех будет зависеть от достижения хороших характеристик и разработки экономичных методов регенерации карбонизирующейся щелочи.

1.4. H_2 — O_2 -ЭЛЕМЕНТЫ, РАБОТАЮЩИЕ ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Если без специальных технических знаний проанализировать практические шансы топливного элемента с коммерческой точки зрения, как это было впервые недавно проделано группой американских экономистов [24], то предпочтение будет отдано таким типам элементов, которые работают при температуре окружающей среды и невысоких давлениях газов («мягкие условия» реакции). О том, что такие элементы в принципе возможны, можно судить по жизнедеятельности организмов животных и людей. Если же обратиться к этой проблеме с физико-химической точки зрения, то ее можно охарактеризовать как проблему реакционной кинетики. С грубым приближением ее можно решить на основании анализа приведенного выше (см. разд. 1.31) выражения для константы скорости химических реакций $k = \exp(-W/RT)$. Согласно этому выражению, можно, не уменьшая плотности тока и не увеличивая поляризации, снизить рабочую температуру с $900^\circ K = 627^\circ C$ до $300^\circ K = 27^\circ C$, если при этом удастся втрое уменьшить энергию активации. В химии энергию активации обычно снижают путем введения соответствующих катализаторов. Поэтому отыскание и введение в электроды подходящих катализаторов является наряду с выбором быстро реагирующих топлив (как H_2) существенной частью работ по созданию современных топливных элементов.

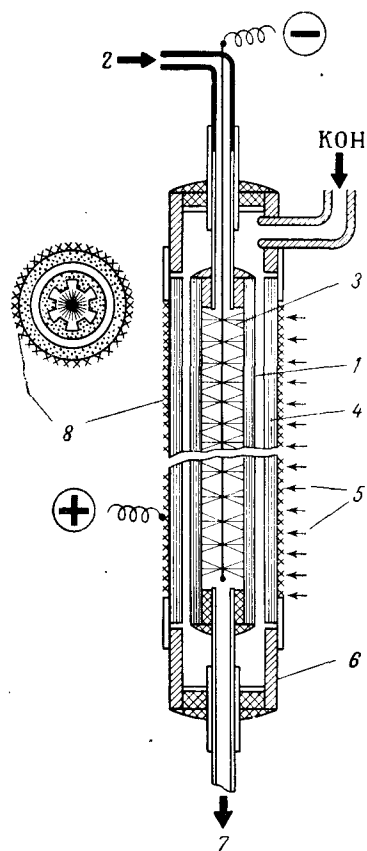
Важность этой проблемы была осознана еще Бауром в период между двумя мировыми войнами и особенно подчеркнута в его последнем обобщающем докладе в 1933 г., сделанном совместно с Тоблером [25]. Правильный путь был впервые предложен Шмидом [26], который пропитывал подходящими катализаторами изобретенные в 1888 г. Шарфом [27] так называемые диффузионные электроды¹⁾. При этом он пытался осадить в электродах в очень активной форме металлы с известной каталитической активностью, например палладий и платина. На лучших изготовленных из платинированного пористого угля H_2 -электродах Шмида была достигнута при комнатной температуре плотность тока 15 ма/см^2 , которая, конечно, по меньшей мере в 10 раз ниже плотностей тока, получаемых в настоящее время.

¹⁾ В «истинных» диффузионных электродах диффузия происходит через объем электрода, например H_2 через палладиевую фольгу (см. разд. 1.43); в описанных так называемых «диффузионных электродах» — через систему пор (см. разд. 3.1).

При классификации водородно-кислородных элементов низкого давления, работающих при температуре окружающей среды, следует различать два типа элементов: 1) разработанные Кордешом элементы ЮКК («Юнион карбайд компани»), в которых намокание электродов предотвращается путем гидрофобизации; 2) элементы Юсти — Винзеля с гомопористыми электродами, проникновение электролита в которые предотвращается благодаря образованию пор одинаковой величины, соответствующей давлению газов.

1.41. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ H_2 — O_2 -ЭЛЕМЕНТЫ С ГИДРОФОБНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ И ЖИДКИМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

Созданию элементов этого типа способствовал многолетний опыт промышленного производства гальванических батарей, что нашло свое отражение в ряде старых и новых патентов. Не останавливаясь на истории вопроса, упоминаем лишь работу Хайзе и Шумахера [28]. В 1930 г. они сконструировали в «Нейшнл карбон компани» (теперь «Юнион карбайд консьюмер продактс компани») работающий на щелочном электролите первичный элемент с изготовленным из пористого угля катодом воздушной деполяризации. По мощности и продолжительности жизни этот элемент значительно превосходил обычную батарейку карманного фонаря, работающую на растворе хлористого аммония в качестве электролита. Однако истинный механизм работы O_2 -электродов был выяснен лишь в 1943 г. Берлем [29] (ср. разд. 8.1). Подробности создания работоспособных O_2 -катодов критически рассмотрели и дополнили своей работой Егер и др. [30]. Давтян [31] в СССР, а Кордеш и Марко [32] в Австрии значительно улучшили свойства пористых угольных O_2 -катодов путем их пропитки новыми катализаторами, например шпинелями. Юсти, Туи и Винзель [33] разработали новый процесс термического закалывания электродов, приводящий к образованию в угле транспортных и рабочих пор и позволяющий получить высокие плотности тока при незначительной поляризации без каких-либо добавок солей (зачастую засекреченных). В 1955 г. Кордеш начал работать в «Юнион карбайд компани», имевшей единственный в своем роде опыт работы со всеми видами углей. Совместно с Виттерспуном и Егером он занялся дальнейшей разработкой водородных и кислородных (воздушных) электродов, изготавливаемых из обработанного катализаторами угля. Эта совместная работа привела к созданию современных, наиболее работоспособных H_2 — O_2 -элементов с угольными электродами. Элементы работают при температуре



Фиг. 4в. H_2 — O_2 -элемент, работающий при низком давлении и температуре окружающей среды. Сконструирован в «Юнион карбайд» Кордешом [37], имеет каталитически активные, пористые цилиндрические угольные электроды.

1 — полый цилиндрический H_2 -анод со штуцером 2 для впуска H_2 ; 3 — токоотвод анода; 4 — полый цилиндрический воздушный (O_2)-катод; 5 — всесторонний подвод воздуха к катоду; 6 — органическое стекло; 7 — выпуск влажного H_2 ; 8 — токоотвод катода.

элемента не нуждается в подробных пояснениях; следует только указать на метод изготовления электродов в той мере, в ка-

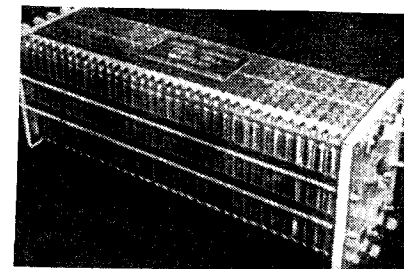
окужающей среды и небольшим избыточном давлении водорода и кислорода (или воздуха). «Юнион Карбайд» явилась первой фирмой, технически разработавшей и изготовившей также элементы со всей необходимой дополнительной аппаратурой, например устройствами для циркуляции электролита и удаления образующейся при реакции воды. На фиг. 4г приведена фотография одной из таких батарей. Батарея размером $150 \times 150 \times 425$ мм и весом 22,7 кг состоит из 35 ячеек, имеет э. д. с. $U_0 = 38$ в и мощность от 0,5 до 1 кВт при рабочем давлении p от 1 до 5 атм.

О высоком техническом уровне этой модели будет подробно сказано в разд. 9.53. В данной главе, являющейся введением, имеет смысл остановиться лишь на основных свойствах элементов «Юнион карбайд», взяв для примера наиболее простую старую лабораторную модель. Эта конструкция, показанная на фиг. 4в, состоит из двух концентрически расположенных угольных трубок. Наружная трубка является катодом. Преимущества такого устройства заключаются не только в хорошем доступе воздуха к катоду, но и в снижении поляризации катода вследствие увеличения пропорционально радиусу трубки его геометрической поверхности и уменьшения благодаря этому плотности тока i . Конструкция

кой он опубликован в печати. Согласно патентам Кордеша и Марко [32], для катодов, дающих при работе на кислороде свыше 100 ма/см^2 , а на воздухе около 30 ма/см^2 , исполь-

Фиг. 4г. Фотография H_2 — O_2 -батареи низкого давления с плоскими электродами, сконструированной в «Юнион карбайд» Кордешом [37].

Размеры $15 \times 15 \times 42 \text{ см}$, вес 22,7 кг. Напряжение холостого хода при 35 ячейках $U_0 = 38 \text{ в}$, максимальная мощность от 0,5 до 1 кВт.



зуются подходящие пористые угольные трубки. Сначала они пропитываются растворами следующих составов:

- | | |
|---------------------------|-----------------------------|
| (а) 10 г нитрата серебра, | (б) 1,5 г нитрата кобальта, |
| 5 г нитрата железа, | 3,5 г нитрата алюминия, |
| 1 г нитрата меди, 0,1 г | 100 г воды. |
| ванадата аммония, | |
| 100 г воды; | |

Для того чтобы угли, пропитанные раствором (а), стали каталитически активными, их необходимо прокалить при температуре 300°C . Для углей, пропитанных раствором (б), требуется нагрев до 700°C , что повышает нерастворимость катализатора в электролите. Затем катоды гидрофобизируются, для чего пригодны воск или другие органические соединения с высоким молекулярным весом.

Водородные электроды, изготовленные из химически чистого угля, вообще не активны. Их необходимо пропитывать катализаторами, для чего особенно пригодны металлы VIII группы периодической системы элементов. Различные методы пропитки электродов платиной были подробно изучены еще Шмидом [26]. Исходя из его работ, Кордеш, Хунгер и Мартинола [34] усовершенствовали H_2 -электроды этого типа, тщательно изучив различные процессы изготовления пористых углей и методы осаждения в них катализаторов. Для предотвращения намокания H_2 -электроды компании «Юнион карбайд» тоже делаются гидрофобными.

По Хунгеру [35], гидрофобизирующие вещества при повышенных температурах имеют довольно ограниченную устойчивость, что определяет продолжительность жизни элемента в целом.

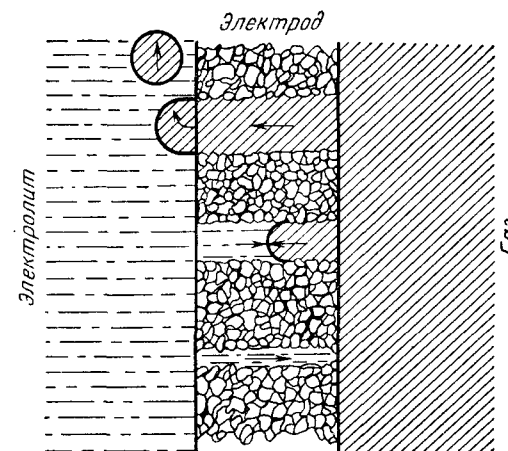
Батарея элементов такого типа работала в «Юнион карбайд» при комнатной температуре непрерывно более 2 лет при нагрузке 10 ма/см^2 . При этом было получено $20 \text{ г H}_2\text{O}$ и снято количество электричества 4000 а·сек . Это соответствует удельной продолжительности жизни угольных электродов, равной 220 вт·ч/г , или 220 квт·ч/кг . Большая часть сообщений о топливном элементе была вызвана демонстрацией такой модели «Юнион карбайд» на всемирной выставке в Брюсселе в 1959 г., где элемент периодически питал электроэнергией электрические лампочки. Подробные сообщения об элементах этого типа сделаны Эвансом [36] и Кордешом [37].

1.42. $\text{H}_2\text{—O}_2$ -ЭЛЕМЕНТЫ С ДВУХСКЕЛЕТНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ С КАТАЛИЗАТОРОМ (ДСК-ЭЛЕКТРОДЫ), РАБОТАЮЩИЕ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Напряжение и ток могут вырабатываться в газовом электроде лишь в тех местах, где встречаются три участвующие в процессе фазы — газ, электролит и электрод. Так, при погружении в электролит сплошного электрода в виде проволоки напряжение и ток создаются только на небольшом кольцевом участке в месте погружения. Очевидно, наибольшее число таких вырабатывающих ток «границ трех фаз» может быть создано в пористом электроде, если его поры не заполнены целиком электролитом, вытесняющим газ и «гасящим» вследствие этого напряжения. На основании этого предположения становится понятным, почему уже первые исследователи в области гальванических батарей чисто эвристически предохраняли свои воздушные электроды от полного намокания, пропитывая их раствором парафина. Однако гидрофобизация электродов не является лучшим решением проблемы, так как слой парафина не только ограничивает продолжительность жизни электродов вследствие своей неустойчивости, но и повышает их внутреннее сопротивление.

Юсти и Винзель [38] сумели избежать необходимости гидрофобизировать электроды, изготавливая их с порами одинаковой величины. Для пояснения их метода рассмотрим изображенную на фиг. 5а идеальную цилиндрическую пору радиусом r_0 . Применяя к такой поре известную из начальной физики формулу высоты подъема в капилляре смачивающей жидкости в зависимости от коэффициента поверхностного натяжения σ (дин/см) и угла смачивания θ , получим выражение для капиллярного давления $p_k = 2\sigma \cos \theta / r_0$ (дин/см²). Для

образования устойчивого мениска, кольцевая граница которого является границей трех фаз, т. е. геометрическим местом возникновения напряжения и тока, рабочее давление p_r



Фиг. 5а. Схематический поперечный разрез газового диффузионного электрода.

Видны три типа пор: $r \geq 2\sigma/\Delta p$ (r — радиус поры, σ — поверхностное натяжение, Δp — разность давлений между газовой и электролитной камерами). Верхняя пора слишком широка ($r > 2\sigma/\Delta p$), поэтому газ пробулькивает в электролит неиспользованным. Средняя пора имеет равновесный радиус ($r = 2\sigma/\Delta p$), так что в ней образуется граница трех фаз: газ — электролит — электрод, на которой вырабатывается ток. Нижняя пора слишком узка ($r < 2\sigma/\Delta p$) и вследствие высокого капиллярного давления заполняется электролитом.

водорода или кислорода должно точно соответствовать капиллярному давлению p_k . Если еще учесть гидростатическое давление электролита $p_{\text{гидр}}$, то для устойчивости мениска должно соблюдаться следующее условие: $p_r = p_{\text{гидр}} + 2\sigma/r_0$. (При этом принято, что при полном смачивании $\theta = 0^\circ$.)

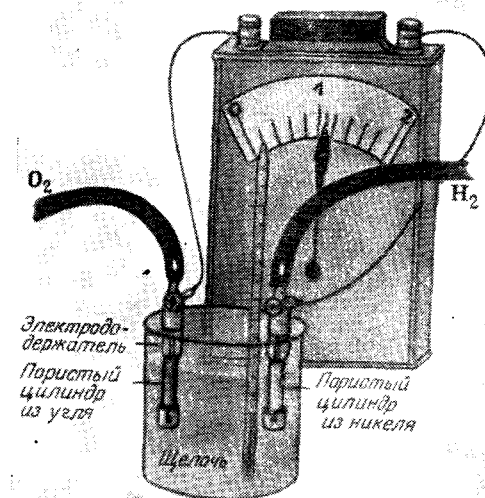
Пренебрегая незначительным в большинстве случаев гидростатическим давлением электролита, находим, что для воды ($\sigma = 73 \text{ дин/см}$) при $p_k = 1 \text{ атм} = 1,013 \cdot 10^6 \text{ дин/см}^2$ радиус $r_0 = 2 \cdot 73 \cdot 10^{-6} / 1,013 = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ см} = 1,4 \text{ мк}$. В соответствии со статическими законами, кроме таких равновесных пор, дающих по несколько миллиампер, пористый электрод имеет также поры большего и меньшего радиуса. На фиг. 5а приведены три возможных случая. В то время как в средней поре, равновесный радиус которой r_0 согласуется с выбранным рабочим давлением p_r , может образоваться токообразующий

мениск, нижняя пора слишком мала ($r < r_0$) и вследствие слишком высокого капиллярного давления в ней $p_k > 2\sigma/r_0$ затопляется электролитом, а поэтому исключается из процесса образования электроэнергии. Верхняя пора, наоборот, слишком велика ($r > r_0$); электролит не может проникнуть в нее вследствие низкого капиллярного давления, и газ проходит через нее в электролит электрохимически неиспользованным. Пузырьки кислорода могут окислить противоположный водородный электрод и вместе с пузырьками водорода образовать взрывоопасный гремучий газ. Таким образом, если электроды пропускают газ, то они теряют «заряд» и имеют очень малую мощность, даже если напряжение холостого хода элемента U_0 достигает значения обратимой э.д.с. E . Как и в какой степени удалось Юсти и Винзелю с сотрудниками получить гомопористые электроды, сообщается в разд. 4.113.

Помимо определения необходимой геометрии негидрофобизируемого газового диффузионного электрода, для создания работоспособного низкотемпературного элемента нужно решить вторую, такую же важную задачу. Эта задача заключается в отыскании и целесообразном введении в состав электрода наилучших катализаторов. Из химии известно, что наиболее активным и одновременно устойчивым к отравлению загрязнениями катализатором гидрирования является так называемый никель Ренея. Он изготавливается сплавлением приблизительно равных долей Ni и Al с последующим выщелачиванием из сплава неблагородного Al путем кипячения в щелочи. Вследствие нарушения кристаллической решетки остающийся после выщелачивания никель имеет такую низкую прочность, что рассыпается в пыль, и такую высокую активность, что, будучи вынутым из щелочи, немедленно окисляется, раскаляясь докрасна. Попытка сообщить водородным электродам необходимую механическую прочность и электропроводность путем прессования и спекания их из порошка катализатора Ренея не может привести к желаемым результатам, так как прочность и электропроводность являются свойствами упорядоченной кристаллической решетки, с восстановлением которой исчезает каталитическая активность. Все сказанное о катализаторе гидрирования никеля Ренея справедливо также для катализатора окисления серебра Ренея.

Эта проблема была решена Юсти, Шайбе и Винзелем [38] следующим путем. Порошок сплава Ренея с оптимальной величиной зерен тщательно смешивается в оптимальном соотношении с порошком карбонильного никеля, зерна которого также имеют собственный оптимальный размер. Из смеси прессуются, а затем спекаются электроды. После выщелачи-

вания электроды становятся каталитически активными и имеют описанную выше гомопористую структуру. Так как эти электроды содержат в механически прочном электро- и теплопроводящем макроскелете из Ni (или более дешевых материалов, таких, как Fe) имеющий неупорядоченную кристаллическую решетку высокоактивный микроскелет из катализа-



Фиг. 56. H_2 — O_2 -элемент низкого давления с полыми цилиндрическими газовыми диффузионными электродами. Создан в 1955 г. Юсти, Шайбе и Винзелем [5] как первая демонстрационная модель «холодного горения».

тора, они названы «двухскелетными электродами с катализатором» (ДСК-электроды). Для получения оптимальных характеристик электродов были проведены многочисленные опыты в течение многих лет; эти опыты описаны в гл. V. Дальнейшее уменьшение поляризации электродов более чем вдвое было достигнуто за счет отказа от высоких температур при выщелачивании и достижения необходимой скорости растворения неактивного Al путем наложения на электрод положительного потенциала.

Подобным путем, однако, преодолев несравненно большие трудности, связанные с диаграммой состояния серебряных сплавов (см. фиг. 115, 117 и 119), Фризе, Юсти и Винзель разработали также ДСК-электроды для кислорода на основе

серебра Ренея с опорным скелетом из никеля. По предельной плотности тока и малой величине поляризации эти электроды превзошли все известные в то время O_2 -электроды. Правда, они поляризуются примерно на 100 мВ, т. е. значительно сильнее, чем H_2 -электроды. Причина этого заключается в гораздо более сильной связи атомов кислорода в молекуле O_2 по сравнению с атомами водорода в молекуле H_2 , вследствие чего до сих пор не удавалось аналитически расщепить молекулу кислорода на атомы при температуре окружающей среды. Особо четко это было доказано экспериментами Егера [30] с кислородом, меченым атомами O^{18} (см. гл. VIII).

Брауншвейгская группа исследователей создала также особые электроды для холодного сжигания СО при температуре окружающей среды: ДСК-электроды Эльтце с медью Ренея и электроды Якоба с молибденом Ренея и вольфрамом Ренея (ср. разд. 7.1).

На фиг. 5б показана простая демонстрационная модель H_2 — O_2 -элемента с ДСК-электродами. На этой модели в 1955 г. было впервые продемонстрировано «холодное горение» при низких температурах и давлениях.

1.43. H_2 — O_2 -ЭЛЕМЕНТЫ С ИОНООБМЕННЫМИ МЕМБРАНАМИ

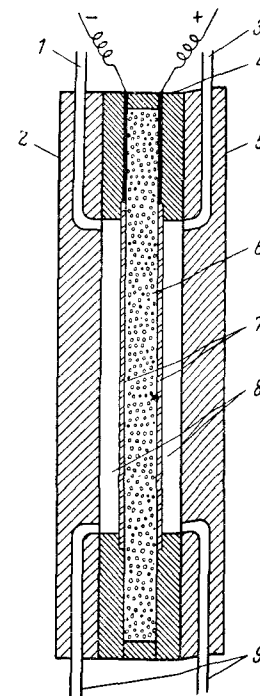
Интересный вариант водородно-кислородного элемента был предложен в 1959 г. Граббом [39] и разработан Нидрахом [40] в фирме «Дженерал электрик». В данном разделе, как и выше, приводятся лишь принципы устройства такого элемента. Подробное описание разработанной Остером и Чепменом [41] 200-ваттной батареи приведено в разд. 9.55 и на фиг. 154. Эта работа выполнялась также в «Дженерал электрик» при поддержке войск связи армии США и Военно-морского бюро США.

Как видно из схематического разреза элемента на фиг. 6а, электролит в нем заменен ионообменной мембраной толщиной 0,6 мм. К обеим сторонам мембраны плотно прижаты металлические электроды. Тыльные стороны электродов обращены к газовым камерам, через которые подаются H_2 или O_2 . В нижней части газовых камер находятся отводы с обычно закрытыми вентилями. Через эти отводы спускается образующаяся при холодном горении вода, которая не впитывается квазитвердым электролитом. При этом для элемента «Дженерал электрик» характерно, что вода собирается на кислородной стороне, так как мембрана проводит почти исключительно протоны H^+ , которые проходят через нее к катоду. Практически проводимость мембраны соответствует проводимости

0,1 н. H_2SO_4 . Вследствие этого элемент нечувствителен как к примесям CO_2 в воздухе (при работе на кислороде воздуха), так и к содержанию в топливе углеводородов, карбонизирующих щелочной электролит.

В качестве мембран в элементе используются обычные имеющиеся в продаже катионообменные мембраны, например амберплекс С-10 фирмы «Рём энд Хаас» (Филадельфия). Эта мембрана очень похожа на мембрану пермутит С-10 фирмы «Пермутит» (Лондон). Этот электролит можно рассматривать как трехмерную цепь полимера, к которой добавлена серная кислота в виде сульфогрупп и свободные пространства в которой заполнены «связанной» водой. Водородные ионы серной кислоты свободно проходят через эту воду. Такие пленки химически довольно устойчивы, обладают большой гибкостью и достаточной механической прочностью. Их электрохимические свойства описаны Вингером и др. [42].

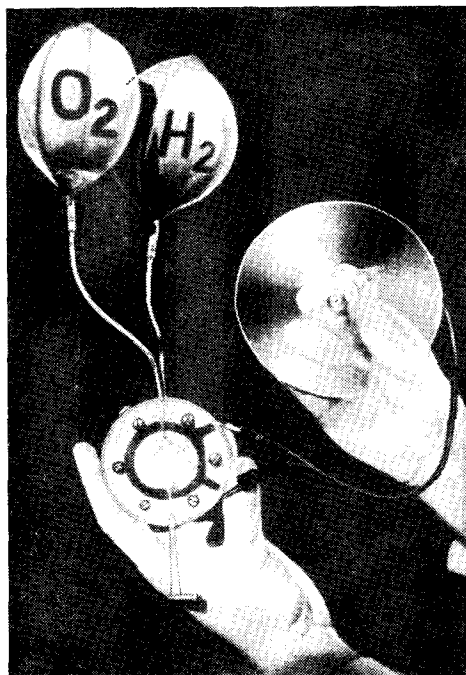
В качестве электродов в большинстве случаев использовалась фольга из платинированной платины. Для облегчения диффузии газа через фольгу толщина ее составляла лишь 2 мк. Несмотря на это, напряжение холостого хода элемента составляло лишь 0,90—0,96 в, а плотность тока при напряжении, равном половине обратимой э. д. с. $E/2 = 0,61$ в, — лишь $0,5$ мА/см². Более высокие плотности тока были получены при замене фольги сеткой. Для этой цели использовалась сетка из никелевой проволоки диаметром 76 мк, имеющая 60 отверстий на 1 см. Сетка покрывалась платиновой чернью, для чего она погружалась в подкисленный раствор хлористой платины с небольшой добавкой уксуснокислого свинца. Часть электродов, имеющих первоначальную толщину 0,15 мм, прокатывалась для получения более тонких электродов. Оказалось, что при увеличении вследствие прокатки



Фиг. 6а. Схематический разрез водородно-кислородного топливного элемента низкого давления с ионообменной мембраной в качестве электролита компании «Дженерал электрик» (по Нидраху и др. [40, 43]).

1 — подвод H_2 ; 2 — фланец; 3 — подвод O_2 ; 4 — уплотнение; 5 — фланец; 6 — ионообменная мембрана; 7 — электроды; 8 — газовые камеры; 9 — отвод (обычно закрыт).

ширины проволочек улучшается эффективный контакт между электродом и электролитом. Соответственно этому возрастает плотность тока и снижается поляризация. При длительной нагрузке на лучших электродах была достигнута плот-



Фиг. 66. Фотография демонстрационной модели H_2 — O_2 -элемента низкого давления с ионообменной мембраной компании «Дженерал электрик».

H_2 и O_2 поступают в элемент из футбольных камер (слева). За счет образующейся в элементе электроэнергии вращается маленький электромотор (справа).

ность тока $i = 3 \text{ ма/см}^2$ при $U = 0,75 \text{ в}$; при этом поляризовался в основном O_2 -электрод. Подробное изучение всех свойств батарей этого типа проведено Кэрнсом, Дугласом и Нидрахом [43].

К недостаткам элементов этого типа, кроме высокой стоимости платины, следует отнести почти на два порядка меньшую по сравнению с другими элементами плотность тока. Правда, это частично компенсируется малой толщиной элемента (порядка 1 мм). Нежелательной является необходимость контролировать достаточную влажность ионообменных

мембран. Для насыщения их влагой приходится прерывать работу элементов при длительной эксплуатации. Далее, продолжительность жизни всей батареи ограничена продолжительностью жизни мембраны, так как она через некоторое время начинает разрушаться с образованием отверстий и других дефектов. Наконец, неудовлетворительной является сравнительно высокая поляризация электродов. В элементах с жидким электролитом она может быть уменьшена путем перехода к более высоким рабочим температурам (ср. фиг. 41). Известные же в настоящее время мембраны при температурах выше 40°C работают в течение непродолжительного времени, поэтому название «низкотемпературный элемент» мало говорит о достоинстве этого типа элементов. Для продолжительной работы при небольшом избыточном давлении элементам фирмы «Дженерал электрик» необходим предельно чистый водород.

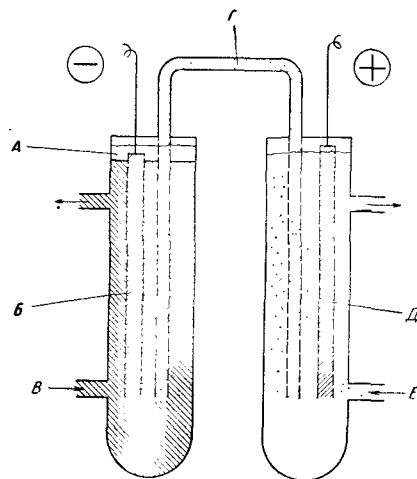
На фиг. 66 приведена простая демонстрационная модель такого элемента, а на фиг. 154 — упомянутая выше технически разработанная 200-ваттная батарея.

1.5. БИОХИМИЧЕСКИЙ ТОПЛИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ

Известны микроорганизмы, которые ежедневно могут химически перерабатывать такие количества веществ, которые превышают их собственный вес более чем в 1000 раз. Эти микроорганизмы, по своей активности значительно превосходящие неорганические катализаторы, практически используются для переработки отходов, например мусора, фекалий, древесной массы и компоста, и получения из них полезных веществ, таких, как окись углерода и метан. Поэтому кажется вполне возможным использовать такие отходы в сочетании с подходящими микроорганизмами или ферментами для непосредственного получения электрической энергии электрохимическим методом. Такие элементы были впервые созданы Сислером в Геологическом управлении США. Как показано на фиг. 7 [44], элемент состоит из двух частей — анодной (слева) и катодной (справа), связанных между собой диффузионным мостиком G , проводящим ионы. Сосуд с помещенным в него инертным анодом B через штуцер наполняется смесью морской воды с органическими веществами, служащими топливом, и соответствующими бактериями или ферментами, являющимися катализатором. Сосуд с инертным катодом D наполняется морской водой и кислородом. Мостик G , который разделяет химически и связывает электрически электроды

Б и Д, заполнен хлористым калием и агар-агаром. Сосуд с анодом закрыт слоем минерального масла А.

Вслед за этим сообщением [44] появилось другое — о разработке таких элементов в лабораториях фирмы «Мэгна продакт», входящей в объединение «Томсон Рэмо Вулдридж». При этом была достигнута большая мощность элементов, что позволило снабжать электроэнергией морские сигнальные



Фиг. 7. Схема биохимического топливного элемента, по Сислеру [44].

А — слой минерального масла; Б — анод; В — раствор, содержащий топливо, электролит и катализаторы (бактерии или ферменты); Г — мостик с КСl и агар-агаром; Д — катод; Е — раствор, содержащий окислитель и электролит.

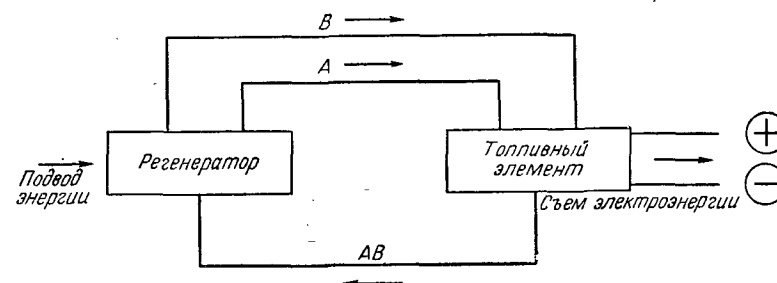
установки. Важным фактором при работе таких элементов является солнечная радиация, способствующая регенерации топлива путем фотосинтеза.

Ни одна из этих лабораторий не привела количественных данных и не опубликовала ни одной характеристики. Достоверным является только указание на то, что такие микроорганизмы позволяют достигнуть большей скорости реакции, чем в топливном элементе, и что при работе с такими бактериями к.п.д. составляет около 50%. С другой стороны, на большинстве электродов обычных топливных элементов CH_4 и CO , содержащиеся в вырабатываемой бактериями газовой смеси, электрохимически почти не окисляются. Если даже бактерии вырабатывают чистый H_2 , то в связи с большими внутренним сопротивлением и поляризацией элемента такой конструкции, состоящего из трех частей, его к.п.д. и удельная мощность (на единицу объема или веса) должны быть очень малы. Наконец, эффективность работы даже наиболее химически активных микроорганизмов должна соответствовать первому и второму законам термодинамики. Наиболее пер-

спективным вариантом биохимического топливного элемента является, очевидно, конструкция, в которой осуществляемая микроорганизмами предварительная реакция будет проходить в отдельном реакторе, как это делается, например, в коммунальном хозяйстве, а полученные газы будут сжигаться в обычном топливном элементе.

1.6. РЕГЕНЕРАТИВНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Топливным элементом является гальванический элемент, в котором изменение свободной энтальпии при химической реакции обычных реагентов непосредственно преобразуется



Фиг. 8а. Принципиальная схема регенеративного топливного элемента.

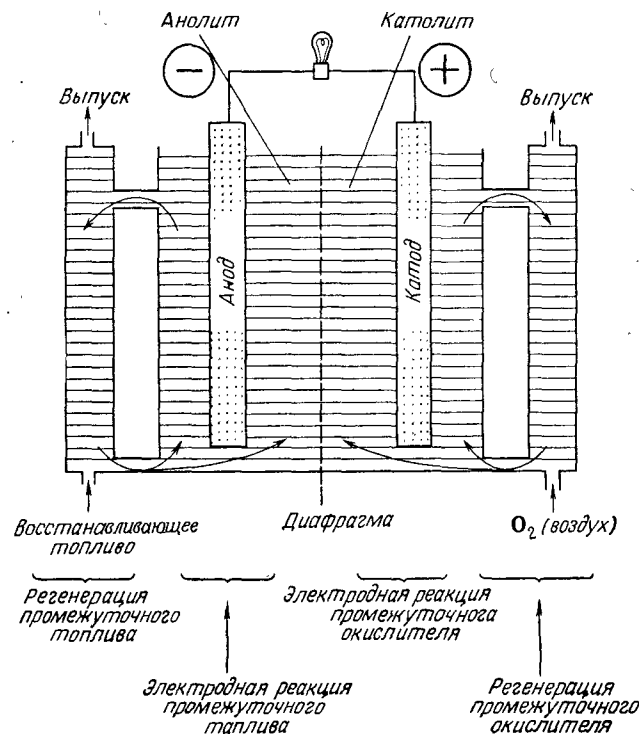
В элементе (справа) восстановитель А и окислитель В соединяются в АВ, вырабатывая электроэнергию. В регенераторе (слева) продукт реакции АВ разлагается на А и В при подводе соответствующей энергии, а реагенты вновь поступают в элемент.

в электрическую энергию. Согласно схеме, приведенной на фиг. 8а, топливный элемент можно объединить с реактором, в котором образующиеся в элементе продукты реакции восстанавливаются в исходные реагенты; последние вновь подаются в элемент. Подобная система в целом называется регенеративным топливным элементом. Согласно первому закону термодинамики, к регенератору должно подводиться минимум такое же количество энергии, какое вырабатывается в топливном элементе. Если к регенератору подводится тепло (первый вариант), а не какой-либо иной «высококачественный» вид энергии, то следует также учесть второй закон термодинамики, согласно которому отношение электрической мощности элемента nFE к тепловому эффекту реакции Q_1 регенератора может быть в пределе равным к.п.д. цикла Карно:

$$\frac{nFE}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

где T_2 — рабочая температура элемента, T_1 — температура регенератора, при которой изотермически подводится тепло Q_1 .

Кроме подвода тепла, продукты реакции можно регенерировать также путем подвода химической энергии (второй



Фиг. 86. Схема окислительно-восстановительного («редокс») топливного элемента.

Окружающий анод анолит (слева) и окружающий катод католит (справа) регенерируются путем восстановления топливом и соответственно окисления воздухом.

вариант); в этом случае система представляет собой «редокс»-элемент (фиг. 86). В последнее время становятся также актуальными фотохимическая регенерация (третий вариант) под воздействием света и радиохимическая регенерация (четвертый вариант) под действием радиоактивного излучения. Практически речь идет не столько об использовании этих вариантов 1—4 в чистом виде, сколько об их комбинациях.

Не вдаваясь в историю вопроса, а рассматривая лишь новейшие достижения в этой области по опубликованным патен-

там, следует все же упомянуть, что Нернст [46] был первым ученым, который еще в 1894 г. усомнился в легкой реализуемости идеи Оствальда [4] о топливном элементе прямого действия и как опытный электрохимик выдвинул встречную идею о регенеративном топливном элементе (косвенного действия). Идея заключалась в использовании в элементе растворяющихся электродов из быстро реагирующих и легко доступных металлов. Электрохимически окисленные металлы должны затем восстанавливаться обычным топливом в металлургическом восстановительном процессе. В качестве конкретного примера Нернст привел окисление цинка, который, правда, имеет такой недостаток, как крайне трудное восстановление ZnO окисью углерода из-за очень высокого парциального давления CO в равновесной системе $Zn-ZnO-CO-CO_2$. Если вместо CO использовать твердый уголь, как это делается в большинстве металлургических восстановительных процессов, то фактически тоже будет осуществлен топливный элемент косвенного действия. Однако в связи с тем, что в восстановительных процессах уголь используется лишь наполовину, элемент будет иметь к.п.д. не более 50% и поэтому не даст значительных преимуществ по сравнению с обычным теплосиловым методом получения электроэнергии. Имеется много старых патентов [25], описывающих, в какой степени пригодны для использования в регенеративном элементе Нернста более благородные, чем Zn , металлы — Fe , Cd , Pb и Sn . В связи с этим следует упомянуть, что лишь недавно был создан щелочной $Zn-O_2$ -элемент с растворяющимся цинковым электродом. Поскольку цинк рассматривается в нем как обычное топливо, элемент назван топливным элементом (разд. 1.71).

Благодаря этому и другим подобным предложениям Нернст является изобретателем не только «редокс»-элемента, но и элемента с термической регенерацией, так как в баланс энергии его $Zn-O_2$ -элемента благодаря высокой температуре регенерации цинка окисью углерода или углем входит, помимо химической, также и тепловая энергия. В чистом виде принцип термической регенерации был осуществлен в 1901 г. Джонсом [47], получившим патент на щелочной окисно-ртутный элемент $HgO-NaOH-(Pb, Sn)$. Восстанавливающаяся при электрохимической реакции ртуть вновь окисляется при нагревании на воздухе, а образующийся оксид выделяется с помощью $Ba(OH)_2$ и затем восстанавливается углем.

Предельным случаем конструкции элемента с термической регенерацией, не сопровождающейся затратами химической

энергии, является элемент Кейза [48], Скиннера [49] и Спилитополя [50], работающий на хлористом хроме и олове. При высокой температуре в элементе проходит токообразующая реакция $\text{Sn} + 2\text{CrCl}_3 \rightarrow \text{SnCl}_2 + 2\text{CrCl}_2$; при комнатной температуре проходит обратная реакция и система приводится в исходное состояние. Практически важно иметь в виду, что такой топливный элемент с термической регенерацией феноменологически не отличается от термоэлемента, если не вникать в существо их действия.

Промежуточным звеном между аккумулятором и элементом с термической регенерацией является предложенный тоже Нернстом [51] в 1894 г. аккумулятор с большим отрицательным температурным коэффициентом э. д. с. При высокой температуре такой аккумулятор мог бы заряжаться под небольшим напряжением, а при комнатной температуре — разряжаться, давая более высокое напряжение.

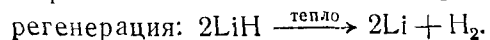
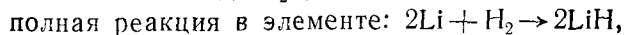
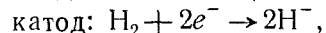
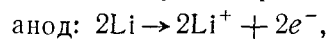
Третий принципиальный вариант — фотохимическая регенерация под действием световых и рентгеновских лучей — представляет интерес потому, что этим методом можно, например, после добавления соответствующих, поглощающих свет солей разложить на H_2 и O_2 образующуюся в H_2 — O_2 элементе воду. Опыты Хайдта [52] показали, что, к сожалению, даже коротковолновый диапазон солнечного излучения имеет для этого недостаточно энергии.

Напротив, уже давно предложенный в патентах Брауна [53] и Гроссли [54] четвертый вариант — уменьшение поляризации путем ионизации радиоактивными (рентгеновскими) лучами — стал в настоящее время весьма актуальным (ср. разд. 1.9).

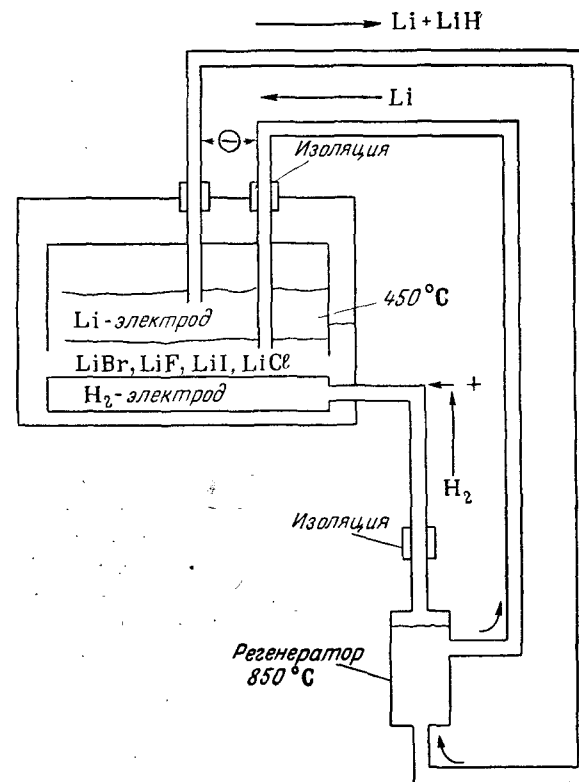
1.61. ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ С ТЕРМИЧЕСКОЙ РЕГЕНЕРАЦИЕЙ

Ширер, Мостельер, Кьярларьелло и Вернер [55] сконструировали в «Майн сейфти эпплэйнс ризерч корпорейшн» замкнутую систему с чисто термической регенерацией. Система состоит из работающего при 450°C топливного элемента, в котором происходит гидрирование лития, и регенератора, работающего при температуре выше 850°C (фиг. 8в), в котором гидрид лития диссоциирует на составные части.

В системе происходят следующие реакции:



Электролитом является расплавленная эвтектическая смесь LiF — Li ; H_2 -катодом служит пористый металлический электрод. Напряжение холостого хода элемента составляло



Фиг. 8в. Замкнутая регенеративная система для LiH с термической регенерацией.

Топливный элемент (в середине слева) содержит полутвердый электролит из галогенидов Li , в котором Li и $\frac{1}{2}\text{H}_2$ соединяются в LiH , вырабатывая электроэнергию. Продукты реакции диссоциируют в регенераторе (внизу справа) при подводе тепла и при температуре 850°C на Li и H_2 , которые вновь подаются в элемент.

$U_0 = 0,66$ в; при нагрузке 160 ма/см^2 оно падало до $U = 0,3$ в. К. п. д. соответственно циклу Карно не должен превышать $\epsilon_k = (850 - 450) / (850 + 273) = 35\%$. Авторы надеются получить удельную мощность элемента $3,2 \text{ вт/л} = 3,2 \text{ кВт/м}^3$, не учитывая, правда, нагревателя и холодильника. Практические трудности осуществления этого процесса заключаются в необходимости поддержания надежного вакуума. Эта же

группа теоретически обсудила возможность создания подобной системы, работающей на гидриде кальция в качестве топлива с эвтектической смесью $\text{CaF}_2 - \text{CaCl}_2$ в диапазоне температур 644—1000°С.

Сноук и Фуско [56] в фирме «Томсон Рэмо Вулдридж» в Кливленде тоже разработали LiH-элемент с термической регенерацией и опубликовали свою работу.

К сожалению, известные пока элементы с термической регенерацией характеризуются небольшими изменениями свободной энергии ΔG и соответствующими этому низкими э. д. с. Е. Тем важнее кажутся работы, проведенные недавно в лаборатории «Дженерал моторс». Элемент «Дженерал моторс» имеет два электрода из различных расплавленных металлов с подходящим расплавленным электролитом между ними. Такое устройство элемента позволило значительно повысить его удельную мощность.

Агресс [57] теоретически показал, что такой элемент можно рассматривать как вид концентрационного элемента $A_{a=1} | A^+ | A(B)$, причем $A(B)$ является или раствором A в B , или их соединением. В обоих случаях э. д. с. зависит от активности металла A в системе $A(B)$, которая со своей стороны является функцией изменения свободной энергии ΔG . Система с максимальным значением ΔG имеет наибольшую э. д. с.

В разработанных элементах расплавленные металлы являются электродами, а расплавленные соли — электролитом. Агресс приводит различные преимущества нового типа элементов по сравнению с прежними элементами, работающими с газовыми или жидкостными диффузионными электродами и водным раствором электролита. Плотность тока обмена у металлических электродов в расплавленном электролите может быть очень большой — порядка 200 a/cm^2 , что позволяет получить высокие плотности тока при минимальной, почти не поддающейся измерениям активационной поляризации. Далее, число переноса катионов в электролите равно 1, поэтому в нем не может возникнуть концентрационная поляризация. Единственно заметные потери в таких элементах могут возникнуть из-за омического падения напряжения IR , но они тоже будут гораздо меньше, так как проводимость расплавленных солей в 5 раз выше, чем проводимость обычных водных электролитов.

Термическая регенерация заключается в нагревании образовавшегося при получении электроэнергии сплава до такой высокой температуры, при которой испаряется обладающий высоким давлением пара компонент A . Затем пар конденсируется, собирается и (так же как и обедненный этим

компонентом сплав) по отдельной магистрали возвращается в элемент. Такой одноступенчатый метод регенерации предполагает достаточно низкое давление пара компонента B при температуре регенерации. Кроме того, чтобы уменьшить ухудшающие баланс энергии потери тепла, для такой системы необходим теплообменник подходящей конструкции.

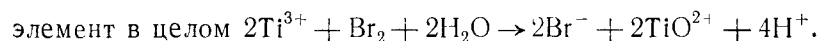
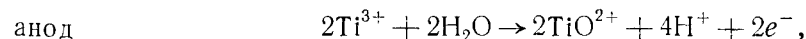
В то время как теория этих элементов разрабатывалась в отделе «Аллисон» фирмы «Дженерал моторс», экспериментальные разработки проводились в отделе «Делько-реми» той же фирмы Вивером, Смитом и Уилменом [58]. Они исследовали систему $\text{Na} - \text{Na}^+ - \text{NaSn}$, т. е. разновидность концентрационного элемента, активность ионов Na^+ в котором уменьшается на катоде вследствие снижения их молярной концентрации при образовании Na_xSn_y . Согласно формуле Нернста, э. д. с. такого элемента должна быть выше, чем у настоящих концентрационных элементов. При первых же попытках создания такого элемента авторы столкнулись с большими технологическими трудностями, связанными с реакционной способностью Na при рабочей температуре 625°С. Высоковакуумные сосуды, часть из которых была выполнена в форме нормального элемента (H-форма), изготавливались из Al_2O_3 , причем потребовались такие сложные технологические процессы, как алмазное шлифование и высокочастотная обработка. Подводы и уплотнения тоже изготавливались из необычных материалов. Опубликованы два рецепта пригодных электролитов: 1) 20,3 мол. % Na_2CO_3 ; 47,3 мол. % NaJ ; 32,4 мол. % NaCl с температурой плавления 520°С и 2) 35 вес. % NaCN , 65 вес. % NaJ с температурой плавления 512°С. В таких расплавленных электролитах наблюдалось внутреннее короткое замыкание, которое было устранено путем пропитки расплавленными солями пористых керамических матриц. Элемент подвергался длительному испытанию при периодическом включении и выключении нагрузки и давал при напряжении 0,5 в плотность тока около 42 ma/cm^2 . Через 31 день опыт был прекращен из-за испарения натрия через уплотнения. Хотя проведенные до сих пор испытания не оправдали теоретических ожиданий, их можно все же рассматривать как предпосылки для дальнейшего развития элементов на жидких металлах с термической регенерацией.

Как, наконец, показали Хитбринк и Агресс [59], элементы этого типа могут использоваться главным образом для снабжения электроэнергией искусственных спутников. Учеными этой группы Гендерсоном, Агрессом и Кейплем [60] были вновь рассмотрены возможные в этих элементах реакции, причем были установлены 22 комбинации реагентов.

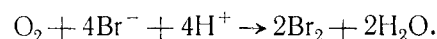
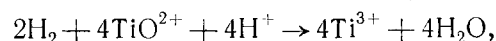
1.62. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ («РЕДОКС») ЭЛЕМЕНТЫ

Принцип работы элементов этого типа представлен на фиг. 86. Особенно стремилась разработать эти элементы школа Райдила, пытаясь в течение многих лет найти и опробовать подходящие химические системы. На старых работах [25], связанных с использованием многовалентных ионов (например, Fe и Ce), можно не останавливаться, так как достигнутые при этих работах э. д. с. элементов вследствие неизбежной поляризации были слишком малы и составляли лишь несколько десятых вольт. В настоящее время Карсоном и Фельдманом [61] в исследовательской лаборатории «Дженерал электрик» разработан «редокс»-элемент, дающий электроэнергию за счет реакции между катионами Ti и анионами Br. Регенерация реагентов производится водородом и кислородом (воздухом). В системе происходят следующие реакции:

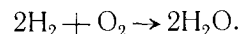
Электрохимические реакции:



Реакции регенерации:



Суммарная реакция:



Электролит состоит из концентрированной серной кислоты с добавкой указанных в уравнениях ионов Ti и Br. Если не вдаваться в подробности происходящих в элементе процессов, то его можно феноменологически рассматривать как обычный H_2 — O_2 -элемент. Однако он имеет такое преимущество, как возможность использования водорода с примесями CO и CO_2 (что справедливо также для топливного элемента прямого действия с кислым электролитом). Фактически же, как видно из последнего доклада Фельдмана [62] в «Дженерал электрик», технические трудности до сих пор срывают реализацию этой идеи. Вслед за Нернстом «редокс»-системы в течение десятилетий пропагандировал Райдиль. Познер [63] пытался восстанавливать образующиеся на аноде «редокс»-

элемента продукты реакции углем при высокой температуре, при этом окислялась лишь небольшая часть угля. Бенямин, Бингхам и Познер [64] опубликовали заключительный доклад группы английских ученых, работающих в этой области.

Таким образом, можно сказать, что практическое осуществление «редокс»-системы является мало перспективным, если не относить к ней элемент Бурса и Кетелаара [14], в котором идеальное электрохимическое топливо — H_2 получается за счет предварительной реакции CH_4 с H_2O (см. разд. 9.31).

1.63. ЭЛЕМЕНТЫ С ФОТОХИМИЧЕСКОЙ РЕГЕНЕРАЦИЕЙ

Как уже указывалось в разд. 1.6, наиболее желательным элементом такого вида был бы H_2 — O_2 -элемент, в котором образующаяся при реакции вода разлагалась бы на H_2 и O_2 под действием коротковолнового солнечного излучения. Упоминалось также, что хотя Хейдту [52] принципиально удалось путем введения ионов с низким энергетическим уровнем (Ce, Te и т. д.) улучшить энергобаланс такого фотохимического получения водорода и кислорода, однако выход газов оказался очень мал. Ввиду малой перспективности этой H_2 — O_2 /— H_2O -системы были найдены более подходящие реакции, среди которых особенно привлекает внимание исследованная Мак-Ки, Финдлем, Маргерумом и Ли [65], а также Сильвермэном, Момье и Айзенбергом [66] реакция фотодиссоциации хлористого нитрозила на окись азота и хлор по уравнению $\text{NOCl} \rightarrow \text{NO} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2$ с последующим соединением этих веществ для получения электроэнергии. Благодаря возможности использования такого элемента при космических полетах правительство США поддерживает эту разработку. Конечно, если фотохимическая регенерация не происходит при прямом воздействии света, ее вполне возможно осуществить обходным путем при помощи фотоэлементов с запорным слоем. Так, известные кремниевые солнечные элементы с (p, n)-переходами имеют независимо от интенсивности светового излучения $U = 0,6$ в. Их к. п. д. 10% значительно ниже к. п. д. электрохимического процесса¹⁾, причем требуются более высокие капитальные затраты [67].

¹⁾ Это утверждение является неточным. Значения к. п. д. использования лучистой энергии, достигнутые в электрохимических ячейках с фотохимической регенерацией, ниже к. п. д. кремниевых фотоэлементов. Сопоставление этой величины с к. п. д. использования топлива в обычных топливных элементах лишено смысла. — Прим. ред.

1.64. ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ С РАДИОХИМИЧЕСКОЙ РЕГЕНЕРАЦИЕЙ

В связи с развитием ракетной техники эти системы привлекают все больший интерес; так, нами [68] было предложено электрохимически сжигать гремучий газ, возникающий в обычных гомогенных реакторах. Если уменьшить рекомбинацию гремучего газа в атомном реакторе путем добавления ингибиторов, то при его электрохимическом использовании можно получить такие мощности, которые будут сравнимы с мощностями атомного реактора, используемыми с помощью теплосиловой установки. Этот метод не был нами подробно разработан, так как мы не могли использовать в топливном элементе смесь H_2-O_2 без ее предварительного разделения. Разделение же взрывоопасной радиоактивной газовой смеси казалось слишком опасным и дорогим. Между тем в настоящее время нам не только удалось решить задачу питания элемента газовой смесью, но и отпали в связи с развитием космической техники соображения экономического порядка.

Для этой же цели Розенблум и Энглиш [69] разработали недавно радиолиз воды под действием испускающего α -лучи Po^{210} (период полураспада 138 дней). При этом сначала вода диссоциирует на H_2 и H_2O_2 . Газообразный водород легко отделяется, а раствор H_2O_2 подается в сепаратор, где перекись водорода каталитически разлагается для получения O_2 . Оба газа поступают в H_2-O_2 -элемент для получения электроэнергии. Образующаяся при работе элемента вода вновь поступает в реактор. Согласно Гендерсону [70], из-за низкого выхода H_2 этот процесс, по крайней мере временно, не представляет практического интереса.

В «Юнион карбайд» разработана другая замкнутая система, в которой топливом является водород, а окислителем Fe^{2+} . Ионы регенерируются под действием радиоактивного α -излучения на свободный от кислорода подкисленный раствор сульфата железа [71].

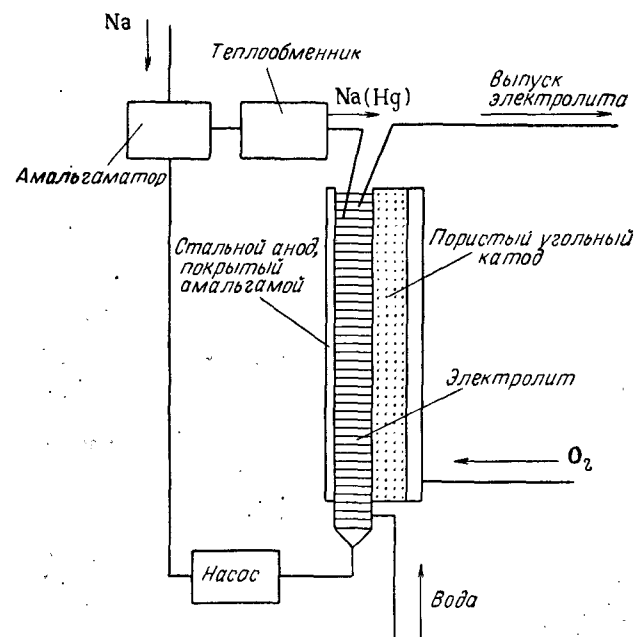
1.7. ЭЛЕМЕНТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭКЗОТИЧЕСКИХ ВИДОВ ТОПЛИВ

В то время как в прежние десятилетия вопросы экономики тормозили и даже совсем останавливали развитие топливных элементов, в настоящее время в связи с большими средствами, предоставляемыми для космических и военных целей, такие ограничения больше не существуют. Но если даже эти облегчения способствуют также развитию граждан-

ской техники, то этого нельзя сказать об экзотических типах элементов и реагентов, например о подробно разработанном (конструктивно и технологически) элементе с амальгамой натрия.

1.71. ЭЛЕМЕНТ, РАБОТАЮЩИЙ НА АМАЛЬГАМЕ НАТРИЯ И КИСЛОРОДЕ

На фиг. 9а схематически приведена конструкция элемента, работающего на амальгаме натрия и кислороде. Элемент



Фиг. 9а. Топливный элемент Егера [72], работающий на амальгаме натрия и кислороде.

Вертикальный стальной анод элемента (в середине) омывается амальгамой натрия, которая при подводе воды соединяется с кислородом расположенного напротив катода в $NaOH$. Ртуть при помощи насоса (внизу слева) подается в амальгаматор, где путем добавления точных доз натрия получается амальгама.

был разработан Егером [72] совместно с лабораторией фирмы «Келлог» для Бюро судостроения США. Обычные щелочные металлы, о которых уже упоминалось при описании LiH -элемента с термической регенерацией (см. разд. 1.61), слишком реакционноспособны для того, чтобы их можно было применять в качестве топлива, особенно если их использовать как

электроды в водном растворе электролита. Егер преодолел это затруднение, перейдя к аноду из амальгамы натрия. Катодом такого работающего при температурах от 20 до 80°С элемента служит обычный диффузионный кислородный электрод, электролитом — концентрированный раствор NaOH.

В элементе происходят следующие реакции:

амальгамирование: $4\text{Na} + 4x\text{Hg} \rightarrow 4\text{Na}(\text{Hg})_x$,

анод: $4\text{Na}(\text{Hg})_x \rightarrow 4\text{Na}^+ + 4x\text{Hg} + 4e^-$,

катод: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-$,

Суммарная реакция: $4\text{Na} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{NaOH}$.

Образование амальгамы происходит в отделенном от элемента амальгаматоре путем непрерывного введения Na в Hg. Затем амальгама стекает вниз по вертикальному стальному электроду, полностью смачивая его. O₂-катод может быть изготовлен любым способом. Он может представлять собой гидрофобизированный, пропитанный катализатором пористый угольный электрод или состоять из гидрофильного пористого металла. Как видно из уравнения реакции, при работе элемента потребляется вода, а образуется NaOH. Образование NaOH, имеющего коммерческую ценность [24], несколько уменьшает стоимость энергии этого элемента, работающего на очень дорогом топливе (0,25 долл./квт·ч). В то время как стандартный окислительный потенциал Na при 25°С равен —2,714 в, для амальгамы натрия он составляет лишь —1,957 в. Потенциал амальгамного анода равен

$$\varphi = -1,957 + 0,0591 \lg(a_{\text{Na}^+}/a_{\text{Na}}),$$

где a_{Na^+} — активность ионов Na в водном растворе, а a_{Na} — активность их в амальгаме.

Коэффициент активности f_{Na} натрия в амальгаме составляет, по Дитриху, Егеру и Говорке [73],

$$\lg(f_{\text{Na}}) = 16,4(x_{\text{Na}}),$$

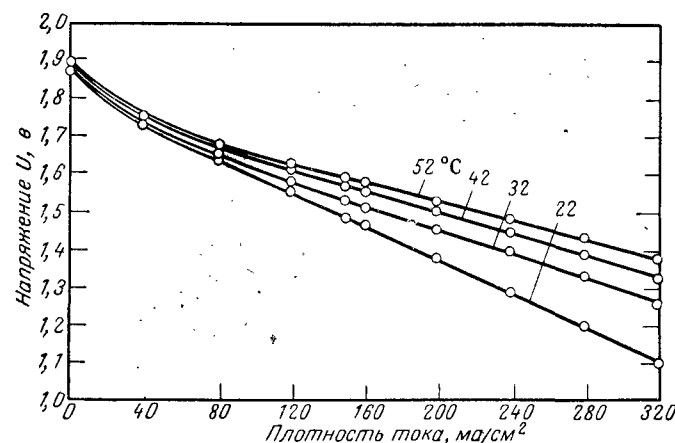
причем

$$(f_{\text{Na}}) = (a_{\text{Na}})/(x_{\text{Na}}) \text{ и } \lim(f_{\text{Na}}) \rightarrow 1 \text{ при } x_{\text{Hg}} \rightarrow 1.$$

Измерения анодной поляризации по методу электронного коммутатора показали, что активационной поляризацией анода из амальгамы натрия даже при плотности тока 1000 ма/см² можно полностью пренебречь, а концентрационная поляризация составляет при этом лишь несколько милливольт. Как видно из вольт-амперной характеристики на фиг. 96, этот

анод превосходит все известные в настоящее время электроды, работающие при таких же рабочих температурах и давлениях. Далее, этот элемент потребляет лишь $\frac{3}{5}$ кислорода, необходимого H₂—O₂-элементу.

Ток самозаряда анода составляет менее 0,5 ма/см², даже если раствор NaOH заменить обычной морской водой. Однако при использовании пористых угольных катодов нужно внимательно следить за тем, чтобы ни одна частичка угля не



Фиг. 96. Вольт-амперные характеристики элемента Егера [72], работающего на амальгаме натрия и O₂. Рабочая температура от 22 до 52°С.

попала на амальгаму и не вызвала бы самозаряд. Скорость подачи Na в амальгаматор следует тщательно регулировать, чтобы концентрация Na не превышала предела растворимости при самой низкой рабочей температуре амальгаматора. В противном случае образуется труднорастворимая твердая фаза, закупоривающая узкие отверстия, через которые поток амальгамы равномерно распределяется по стальной плите. Далее, необходимо отводить значительное количество тепла, выделяющегося при амальгамировании, для чего амальгама пропускается через теплообменник.

Элемент, работающий на амальгаме Na и O₂, не пригоден для малых установок, так как упомянутые трудности и вспомогательные устройства требуют значительных затрат. Относительно высокая стоимость натрия исключает также применение элементов этого типа для коммерческого получения энергии в транспортных установках, например автомобилях. Напротив, этот элемент очень хорош для использования

на военных кораблях и поэтому пользуется поддержкой со стороны ВМФ США. При этом потребление Na не играет значительной роли, так как в больших установках, например 75-киловаттной батарее фирмы «Келлог» с амальгамным анодом по Егеру и катодом фирмы «Эксайд», требуется около 0,5 кг Na на 1 квт·ч получаемой энергии. Представляет интерес мирное применение такого элемента в химической промышленности при разложении амальгамы натрия с целью получения NaOH. При этом получаемая от элемента энергия могла бы частично покрыть расход энергии на электролиз.

1.72. ЭЛЕМЕНТ НА ГИДРАЗИНЕ

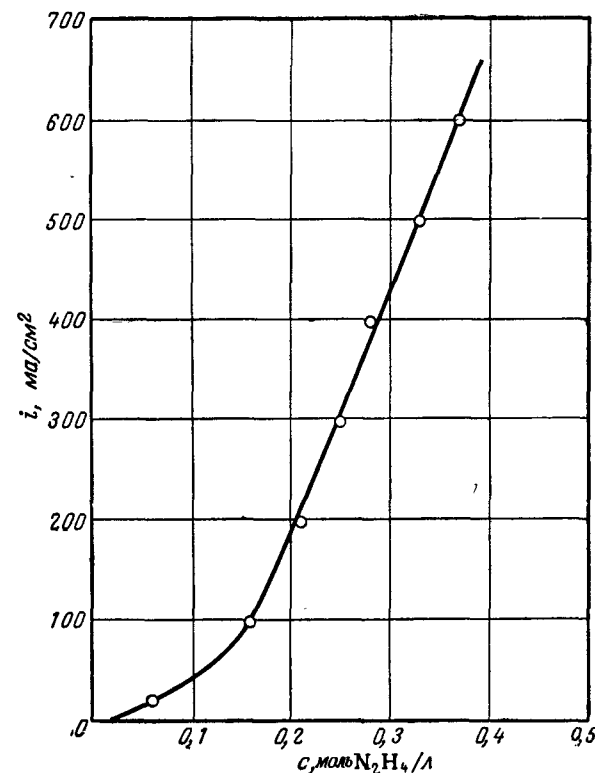
Несколько более дорогим, но тоже перспективным экзотическим топливом является гидразин N_2H_4 — устойчивая при нормальной температуре и давлении, сильно восстанавливающая жидкость. В присутствии подходящих катализаторов, таких, как Pd, Pt или Ni, гидразин разлагается на H_2 и N_2 по уравнению реакции



причем лишь небольшая часть разлагается на аммиак и водород. Этот удобный в эксплуатации энергоноситель устраняет недостаток имеющего хорошие остальные показатели водородно-кислородного элемента — необходимость использования сложного и опасного метода накопления и хранения топлива под давлением.

Известно, что такими элементами занимаются фирмы «Монсанто» и «Клорайд Бэттериз». Ниже сообщаются предварительные результаты, полученные в нашей группе Грюнебергом и Шпенглером [74]. Из двух возможностей использования образующегося водорода (непосредственно в местах возникновения или на отдельном газовом электроде) они остановились на первой. При этом они исследовали способность к анодной нагрузке никеля Ренея, содержащегося в ДСК-электроде (см. разд. 1.42) и свободно засыпанного между двумя никелевыми микроситами («КС-электрод»), а также палладированного или платинированного угля в смеси раствора KOH с гидразином. Оказалось, что способность электродов к нагрузке зависит от их материала и концентрации гидразина в щелочи. На фиг. 9в приведена плотность тока i , которым при потенциале $-1,130$ в (относительно насыщенного каломельного электрода) может анодно нагружаться экономичный Ni-ДСК-электрод при различных концентрациях гидразина. При этих опытах гидразин мог элект-

рохимически использоваться почти на 90% (к. п. д. по току). На фиг. 9г показано изменение потенциала холостого хода U_0 в зависимости от концентрации гидразина, причем верхняя

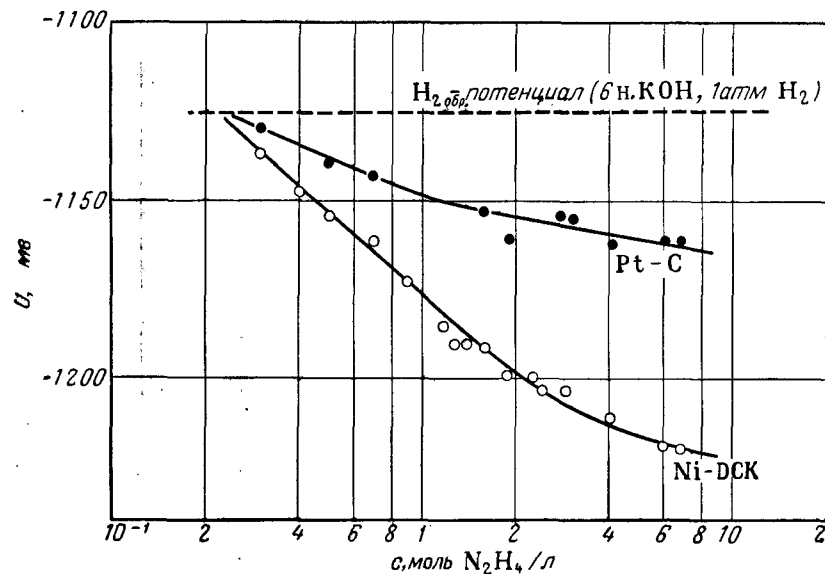


Фиг. 9в. Зависимость плотности тока i элемента, работающего на гидразине и кислороде с экономичными Ni-ДСК-электродами, от молярной концентрации гидразина N_2H_4 в электролите (KOH) при потенциале $-1,130$ в относительно насыщенного каломельного электрода (по Грюнебергу [74]).

кривая относится к платинированному угольному электроду, а нижняя к Ni-ДСК-электроду. Как видно из кривых, значение U_0 лежит в области обратимого водородного потенциала.

Относительно сохранения активности электродов, работающих на гидразине, пока нельзя сделать окончательные выводы. Однако уже твердо установлено, что следы возникающего NH_3 не оговаривают работающие Ni-ДСК-электроды.

Конструирование элемента на гидразине осложнено тем, что из-за указанного выше восстанавливающего действия гидразин вредно действует на O_2 -катод. Вследствие этого катодное пространство должно быть отделено от анодного непроницаемой для N_2H_4 диафрагмой, что увеличивает внутреннее сопротивление элемента. Однако в противном случае придется учитывать уменьшение мощности катода.



Фиг. 9г. Зависимость потенциала холостого хода относительно насыщенного каломельного электрода от молярной концентрации c гидразина в электролите KOH (по Грюнебергу [74]).

Таковыми же интересными энергоносителями для H_2 — O_2 -элементов являются гидрид лития — алюминия, гидрид натрия — бора и гидрид кальция. Их свойства приведены в табл. 1.2. Все эти три источника водорода могут быть надежно и просто получены в удобной для использования форме, например в виде порошка или таблеток. Наибольшее внимание среди них как источник питания для H_2 — O_2 -элемента привлекает в настоящее время $NaBH_4$. Так, «Дженерал электрик» сконструировала генератор, который снабжает элементы с ионообменными мембранами водородом, получающимся при разложении $NaBH_4$ водой (можно использовать даже загрязненную воду) (ср. разд. 9.55 и фиг. 154).

Таблица 1.2

Гидриды металлов как источники водорода

Гидрид	Формула	Удельный выход H_2 , л на 1 г вещества	Молекулярный вес	Теоретическая плотность, г/см ³
Гидрид лития — алюминия	$LiAlH_4$	2,361	37,94	0,9
Гидрид натрия — бора	$NaBH_4$	2,37	37,86	1,074
Гидрид кальция	CaH_2	1,0	42,10	1,8

1.73. ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ С ГАЛОИДАМИ, ИСПОЛЗУЕМЫМИ В КАЧЕСТВЕ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

Еще Шмидом [26] было установлено, что кислород по причинам, изложенным ниже (см. разд. 8.1), диссоциирует при комнатной температуре с большим трудом и поэтому склонен к неполному восстановлению и повышенной поляризации. Учтя это, Шмид использовал в качестве окислителей не кислород, а галоиды, например хлор. Он приложил много стараний при конструировании таких элементов, работавших, естественно, с кислым электролитом.

Современные исследователи пошли по стопам Шмида. Так, фирма «Гоффман электроникс» в Лос-Анжелосе сконструировала натриевый элемент, в котором в отличие от описанного в разд. 1.71 элемента Егера с амальгамой натрия в качестве окислителя используется бром. Этот элемент интересен тем, что он может давать громадные импульсы тока порядка 600 а/см^2 в течение 0,1 мсек.

В фирме «Дау кемикл компани» в Мидлэнде (шт. Мичиган) исследованы $Mg-Cl_2$ - и $Zn-Cl_2$ -элементы, причем в обоих электролитах служила морская вода. Фирма «Эйроджет — Дженерал» в Азузе (шт. Калифорния) сконструировала батарею, состоящую из 20 таких элементов.

Лурье и Бергер [75] в фирме «Айоникус» в Кэмбридже (шт. Массачусетс) разработали различные типы водородных элементов с галоидами. В предварительном докладе они описали установку, работающую на системе бром — раствор бромида с Pt-катодом, с одной стороны, и H_2 -анодом из катализированного платиной графита, с другой стороны. Напряжение холостого хода элемента составляет $U_0 = 1,05 \text{ в}$, а принятая при опыте плотность тока $i = 80 \text{ ма/см}^2$ часто может

повышаться более чем до 100 ма/см^2 . Особенности преимущества таких элементов состоят в следующем:

1. Нормальная работа без каких-либо технических затруднений и добавочных приспособлений в полях тяготения различной величины и в условиях невесомости, так как в этих элементах нет прямого разделения между газами и жидкостью.

2. К. п. д. по току составляет от 80 до 98%. Поэтому при регенерации с помощью солнечных батарей требуется небольшое число элементов. Тепловые потери в элементе малы.

3. Как при зарядке, так и разрядке поддерживается хорошее устойчивое напряжение. При зарядке требуется значительно более высокое напряжение для окисления раствора, если окислен весь HBr . При разрядке бром обеспечивает устойчивое напряжение, пока он не использован на 80%.

4. Регенерация брома может производиться как путем химического окисления, так и электрическими методами или комбинированным способом.

5. Изготовление элементов значительно облегчается при введении мембран, так как при этом не требуется точно контролировать величину пор и гидрофобизацию электродов. Мембраны облегчают также разделение реагентов при работе в условиях невесомости.

6. В элементах этого типа отпадает необходимость высушивания мембран, так как катодное пространство содержит водный раствор.

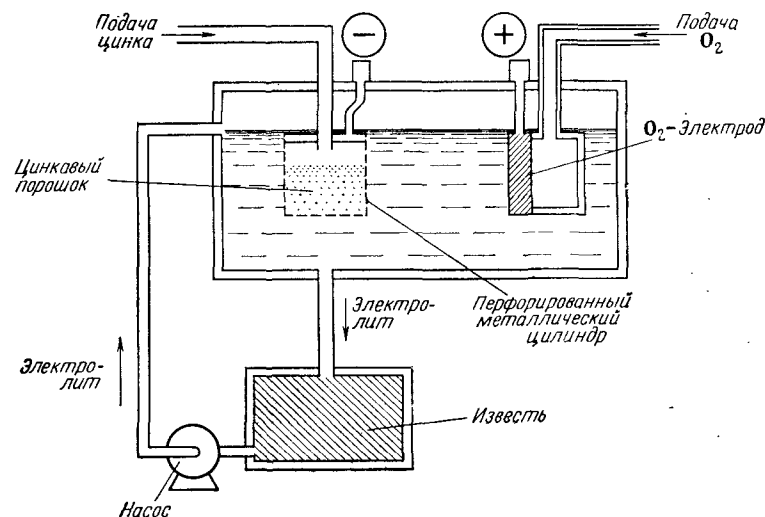
7. Если элемент используется как первичный, то в случае регенерации брома перекисью водорода его удельная мощность составляет от 180 до $220 \text{ вт} \cdot \text{ч/кг}$. При работе в качестве вторичного элемента с мембраной удельная мощность равна $7\text{—}10 \text{ вт} \cdot \text{ч/кг}$. При рабочей нагрузке $i = 20 \text{ ма/см}^2$ элемент может выдерживать значительные перегрузки, например порядка 100 ма/см^2 .

8. Так как отсутствуют реакции между твердыми веществами, число возможных рабочих циклов элемента неограничено и безопасна даже полная его разрядка.

При специальных продолжительных опытах было обнаружено повреждение обоих электродов вследствие длительного воздействия брома, т. е. высокая концентрация Br_2 фактически вредна для элемента. Наиболее благоприятным по концентрации электролитом является 5н. HCl и 0,8 н. Br_2 .

Лурье и Бергер исследовали также систему HJ—J_2 . Такой элемент имеет низкое напряжение ($U_0 = 0,53 \text{ в}$), но может термически регенерироваться при «мягких» условиях. Уже при температурах от 439 до 670°C продукт реакции до-

статочно быстро разлагается; например, при 670°C за 3 мин он разлагается на 41%. Это облегчает конструирование приемлемого регенератора. Предварительные спектроскопические исследования показали, наконец, что возможна также фотохимическая регенерация светом длиной волны от 2000 до 4000 Å с квантовым выходом 2. Хотя данная система имеет еще недостаточную продолжительность жизни, она кажется особенно универсальной с точки зрения регенерации.



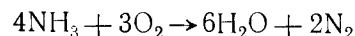
Фиг. 9д. Схема элемента фирмы «Электрик сторидж бэттери», работающего на Zn и O_2 .

Наконец, следует еще упомянуть топливный элемент фирмы «Электрик сторидж бэттери» в Ярдли (шт. Пенсильвания), работающий на зернистом цинке (топливо) и кислороде воздуха. Схема этого элемента приведена на фиг. 9д; он особенно рекламируется для привода небольших автомобилей.

1.74. АММИАЧНО-КИСЛОРОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Без особых электрохимических рассуждений, чисто с хозяйственной и технической точек зрения, аммиак кажется идеальным топливом. NH_3 производится во всех странах во все возрастающем количестве (мировое производство составляет около 4 млн. т в год) при относительно стабильной стоимости около $0,40 \text{ нем. м./кг}$. Он не воспламеняется, а

благодаря резкому запаху нет опасности им отравиться. Температура кипения аммиака при атмосферном давлении равна $-33,4^\circ$, при $6,3 \text{ атм}$ равна 10° и при $8,8 \text{ атм}$ $+20^\circ\text{C}$. Поэтому один стальной баллон с NH_3 содержит столько же H_2 , сколько 9—10 таких же баллонов с водородом. Известны установки, в которых из аммиака получается водород чистой 99,995%. Однако вследствие того, что энтальпия связи аммиака равна 11 ккал/моль , затраты энергии на его расщепление слишком велики. Поэтому для получения электроэнергии путем «холодного сжигания» следует пользоваться нерасщепленным аммиаком. Изменение свободной энтальпии при реакции



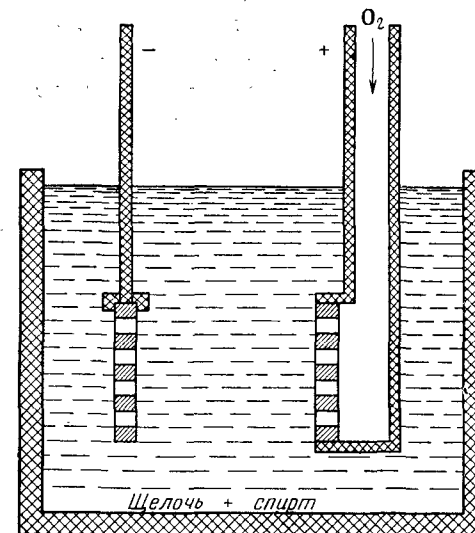
равно $152\,700 \text{ ккал/моль}$, обратимая э.д.с. E , так же как и в H_2 — O_2 -элементе, равна $1,23 \text{ в}$. Для получения достаточного к.п.д. по току и общего к.п.д. необходимо не только избежать прохождения на O_2 -катоде реакции Берля и добиться идеального сжигания топлива (ср. гл. 8), но и создать такой каталитически активный NH_3 -анод, чтобы на нем могли расщепляться молекулы NH_3 , имеющие почти такую же прочную связь, как и молекулы O_2 .

К настоящему времени, вероятно, лишь Винвин [76] в «Аллис-Чалмерс» провел эксперименты по практической реализации идеи о создании такого элемента. Ему удалось осуществить реакцию преобразования аммиака в N_2 и H_2O при атмосферном давлении и температурах от 30 до 80°C . Однако потребление NH_3 в 3 раза выше, чем оно должно быть, исходя из стехиометрического соотношения. Вероятно, такой результат получен вследствие необходимости удаления возникающего N_2 потоком газа. Напряжение холостого хода составляло при указанных температурах от $0,47$ до $0,55 \text{ в}$, т. е. 38 — 45% значения обратимой э.д.с. При 80°C была получена плотность тока 33 ма/см^2 при напряжении на клеммах лишь $0,2 \text{ в}$. Несмотря на такие практически еще недостаточные результаты, дальнейшее развитие этой системы наверняка будет продолжаться.

1.8. ЭЛЕМЕНТЫ С ЖИДКИМ ТОПЛИВОМ, РАСТВОРЕННЫМ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Уже при обсуждении проблемы электрохимического использования экзотических и дорогих топлив было отмечено [24], что применение топливных элементов в обычной технике, особенно для привода средств транспорта, будет воз-

можно лишь в том случае, если удастся электрохимически сжигать дешевые органические топлива. По мнению экономистов [24], в этом отношении наблюдается прогресс благодаря изобретенному в 1956 г. Юсти и Винзелем [77] топливному элементу с растворенным в электролите жидким топливом. Если до сих пор считалось, что жидкое топливо необходимо, подобно газообразному, подавать непосредственно



Фиг. 10а. Схема элемента Юсти и Винзеля [77] для жидкого топлива, растворенного в электролите.

Справа — кислородный (воздушный) катод, слева — анод, который благодаря своей каталитической активности дегидрирует топливо и работает как водородный электрод.

на анод, предотвращая его контакт с катодом, то, согласно новому принципу, топливо растворяется в электролите, имеющем контакт с обоими электродами. Если бы электроды имели одинаковую каталитическую активность, то уже с точки зрения симметрии элемент не дал бы никакого напряжения. Согласно изобретению, в элементе используются электроды с различной каталитической активностью, причем катод химически инертен по отношению к топливу, а анод химически реагирует с ним. Как схематически показано на фиг. 10а, элемент имеет обычный O_2 -катод и анод, который благодаря присутствию в нем активных Pd , Pt , Ni и т. д., дегидрирует жидкое топливо, хемосорбирует отщепленные атомы водорода и поэтому приобретает водородный потенциал. Анод

изготавливается из обычных материалов, использующихся для газовых H_2 -электродов, т. е. из платинированного или палладированного угля или из никеля Ренея (в последнем случае из зерен или пластин ДСК-материала). Преимущество электродов, работающих на жидком топливе, заключается в том, что отпадает необходимость создания системы гомотпористых гидрофобированных пор, в которые подается газообразный водород для образования вырабатывающих ток менисков. В качестве таких электродов пригодны также экономичные электроды (ср. разд. 7.3), содержащие тонкий каталитически активный слой на дешевом носителе из жести или сетки.

Менее очевидно другое значительное преимущество катализируемого основаниями дегидрирования и последующего электрохимического сжигания хемосорбированного водорода $H_{адс}$. Оно заключается в том, что оба процесса проходят на границе двух фаз, образованной электролитом и поверхностью катализатора. Благодаря этому отпадают ограничения, связанные с геометрией электродов (необходимость соответствующих размеров и достаточной поверхности пор), которые обычно пытаются преодолеть путем гидрофобизации, гомогенизации и изготовления многослойных электродов (ср. разд. 1.321 и 1.42). Реальным следствием перехода к границе двух фаз является возможность получения в элементах с растворенным в электролите топливом или реагентами плотности тока до 1000 ма/см^2 при «мягких» рабочих условиях (температура от 65 до 100°C , атмосферное давление). Такая же плотность тока достигается в сложных элементах Бэкона (см. разд. 1.321) и Егера (см. разд. 1.71) при более жестких рабочих условиях.

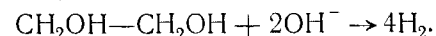
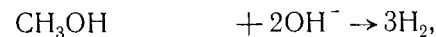
Согласно данным нашей группы исследователей [74], правильно подобранное жидкое топливо, помимо растворимости в воде и невысокой стоимости, должно удовлетворять следующим условиям:

1. При принятой рабочей температуре элемента реакция дегидрирования должна проходить с достаточной скоростью.

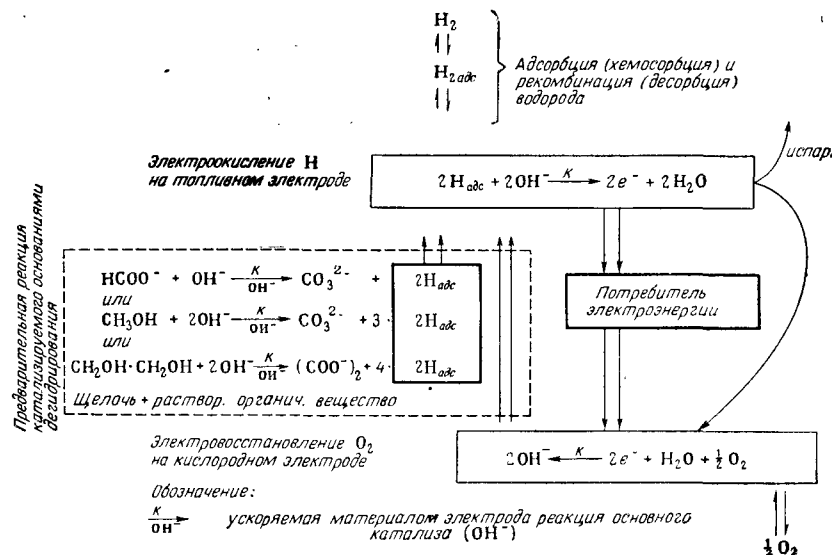
2. Так как большинство используемых топлив окисляется до соответствующих кислот (например, этиленгликоль до гликолевой и щавелевой кислот), соли этих кислот с катионами электролита должны обладать максимальной растворимостью во избежание осаждения кристаллов солей на электродах.

3. В зависимости от вида применяемого топлива отношение числа молей дегидрированного водорода к числу молей израсходованной щелочи должно быть различным. Приме-

ром служат следующие реакции:



На фиг. 106 приведена схема отдельных химических и физических процессов, происходящих при катализируемом основаниями холодном сжигании муравьиной кислоты, метанола



Фиг. 106. Схема реакций, происходящих в топливном элементе, работающем на растворенном в электролите жидком топливе.

Водород образуется на специально каталитически активированном аноде благодаря катализируемому основаниями дегидрированию. В качестве топлива приняты растворимые в щелочном электролите (KOH) муравьиная кислота, метанол или этиленгликоль (по Грюнебергу и Шпенглеру [74]).

и этиленгликоля. Эта разработанная Грюнебергом с сотр. [74] схема поясняет третье преимущество элемента Юсти—Винзеля: дегидрированный водород хемосорбируется непосредственно в атомарной форме, а поэтому экономится энергия, которая в свою очередь тратится, например, на рекомбинацию и диссоциацию водорода при получении молекулярного H_2 из гидразина или гидридов (см. разд. 1.72) и последующей его хемосорбции.

Из рассматриваемых растворимых в воде топлив метанол имеет самую низкую стоимость ($0,0165 \text{ долл./квт}\cdot\text{ч}$), наиболее близкую к стоимости бензина ($0,0038 \text{ долл./квт}\cdot\text{ч}$) [24].

При большом потреблении метанола нефтяная промышленность сможет снизить его стоимость, получая этот спирт не только из природного газа, но и путем крекинга нефти. Этот процесс привлекателен еще и потому, что при нем получаются большие количества этилена, необходимого для производства пластмасс и искусственного волокна. Большое преимущество метанола при использовании его в топливном элементе заключается также в том, что он не склонен к образованию молекулярных цепей, а поэтому не полимеризуется в щелочи, и продукты полимеризации не закупоривают пористые электроды.

Этиленгликоль, 1 моль которого дает 4 моль адсорбированного H_2 , тоже производится уже в большом масштабе путем окисления этилена в присутствии серебряных катализаторов. Он хорошо известен водителям автомашин как антифриз «глизантин». Благодаря низкому давлению паров этиленгликоль при комнатной температуре не горит и совершенно взрывобезопасен — погруженная в него спичка гаснет. Это свойство особенно ценно в автотранспорте и авиации.

Вопрос [78] об использовании в топливных элементах нерастворимых в воде (гидрофобных) топлив типа бензина или дизельного масла экспериментально исследовался в 1956 г. Юсти, Розенбрухом и Винзелем [79] и, по крайней мере принципиально, был решен положительно. Их метод заключается в том, что гидрофобное олеофильное топливо смешивается с так называемыми посредниками растворения, а затем растворяется в электролите. Такими веществами являются известные в качестве современных моющих средств нейтральные мыла. Они состоят из остатка высокомолекулярной жирной кислоты, связанного с группами окиси этилена, и спирта. Кислородные мостики кислотного остатка связывают воду, а группы окиси этилена и спирта способствуют растворению масел. Согласно проведенным опытам, при этом методе для получения электроэнергии фактически используется маслообразное топливо и вряд ли расходуется эмульгатор. Более полное описание этого метода приведено в гл. VIII.

Реальным недостатком элементов описанного типа является неполнота использования жидкого топлива вследствие того, что оно дегидрируется на аноде даже при выключенной нагрузке. Грюнеберг, Кубиш и Шпенглер [80] в нашей исследовательской группе устранили этот недостаток, применив так называемые КС-электроды. В таких электродах крупнозернистый ДСК-материал или зерна платинированного угля свободно засыпаны между микроситами (см. фиг. 101). Благодаря особой геометрии сит в режиме холостого хода де-

гидрирование прекращается и начинается вновь лишь при анодной нагрузке. Напротив, Юсти и Винзель предпочитают вентильные электроды (ср. разд. 7.4), в которых (подобно давно известному аппарату Киппа) возникающий в режиме холостого хода водород вытесняет жидкость из катализатора, благодаря чему прекращается дальнейшее дегидрирование.

Этот метод каталитического получения газов можно пояснить не только на примере водорода, но и кислорода (см. фиг. 138). В этом случае в электролите растворена H_2O_2 , которая реагирует не с анодом, а с катализатором разложения на катоде, для чего используется главным образом Ag (ср. разд. 8.42). Электролит под высоким капиллярным давлением поступает в узкие поры инертного запорного слоя (слева) и попадает в средний, рабочий слой. Поры рабочего слоя имеют равновесный радиус, а их стенки покрыты катализатором разложения H_2O_2 . Образующийся O_2 поступает в третий слой (справа), действующий как катод. Если потребление O_2 в этом слое меньше, чем возникает в рабочем, то смесь жидкостей вследствие избыточного давления кислорода вытесняется в запорный слой.

Конечно, можно также одновременно смешивать электролит как с содержащим водород топливом, так и с источником кислорода. Известен, например, такой маленький игрушечный элемент, изготовленный фирмой «Аллис — Чалмерс» для демонстрации в школах (см. фиг. 164, разд. 9.56). Электроды этого элемента состоят из жестяных пластин, стороны которых покрыты платиной или серебром.

Как следует из сообщений различных лабораторий, работа топливных элементов с растворенным в электролите топливом в значительной мере определяется действием на анод продуктов реакции (ср. разд. 9.2). Здесь также выявляется превосходство никелевого ДСК-катализатора, который не только наиболее активен, но и максимально устойчив к отравлению. Специалисты определяют, что в настоящее время над развитием топливных элементов работают около 100 групп, причем около 80 из них разрабатывают элемент с растворенным в электролите топливом. Среди них находятся такие известные фирмы, как «Монсанто», «Эссо», «Инжелхард» и войска связи армии США [3].

В связи с этим следует привести выдержку из единственного проведенного к настоящему времени с технико-экономической точки зрения исследования Адамса и сотрудников [24]: «Из всех вновь появляющихся элементов наиболее перспективным благодаря низкой стоимости, экономичности и доступности получения топлива является спирто-кислород-

ный элемент, работающий на растворенном в электролите метаноле. Этот элемент еще нужно сконструировать... Однако в свете его значительных преимуществ по сравнению с существующими водородно-кислородными элементами почти нет сомнения в том, что будет приложен максимум усилий для его создания. Ожидается, что элемент такого типа может стать коммерчески доступным через 2—5 лет».

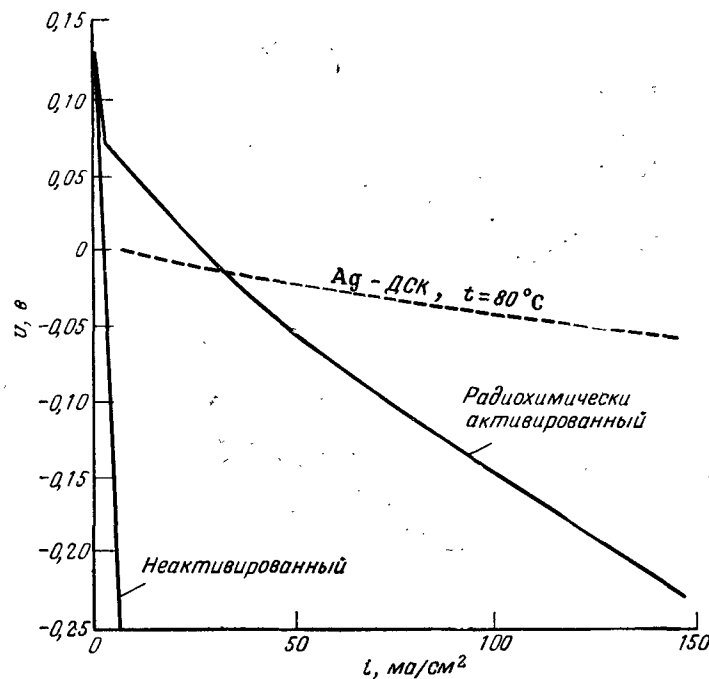
По нашему мнению, вопрос будет решен тогда, когда удастся в процессе работы элемента регенерировать электролит, карбонизирующийся при сжигании содержащих углерод топлив. При этом затраты энергии на регенерацию должны составлять лишь небольшую часть мощности элемента. В противном случае необходимо перейти к кислым электролитам, как это предложено недавно Вильямсом и Грегори [81] в представленном на дискуссию докладе. Наши собственные опыты (ср. [74] и разд. 7.4) дают основание надеяться, что загрязненную продуктами реакции (H_2O и CO_2) щелочь можно легко и дешево регенерировать [82].

1.9. ЭЛЕКТРОДЫ С РАДИОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИЕЙ

Как уже упоминалось в разд. 1.6, еще в 1909 г. Браун [53] и Кроссли [54] предлагали уменьшить поляризацию газовых диффузионных электродов путем воздействия на них коротковолновым или радиоактивным излучением. После того как появилось большое количество разнообразных дешевых изотопов, а создание работоспособных газовых электродов стало неотложной технико-экономической задачей, следовало ожидать нового интенсивного развития этой идеи. Понятно также, что вследствие плохой способности молекул O_2 к диссоциации (см. гл. VIII) и преобладающей поляризации O_2 -электродов необходимо улучшать не столько топливные, сколько кислородные электроды. Соответственно современным достижениям радиохимии успеха следует ожидать скорее всего при введении в состав катодов α -излучателей. Приоритет в области введения α - и β -излучателей непосредственно в зону реакции принадлежит Сальцедо в фирме «Ярдни» (Нью-Йорк). При облучении α - и β -лучами на границе трех фаз или вблизи нее адсорбируются большие количества энергии; напротив, γ -лучи обладают большой проникающей и очень малой ионизирующей способностью.

O_2 -электроды Сальцедо и Джумуцио и Ланга [83] спекались из серебряного порошка со средним размером зерен 8 мк и имели толщину 0,6—0,9 мм. После спекания пористые электроды погружались в растворы солей соответствующих

радиоактивных веществ, главным образом в хлориды или карбонаты. В качестве изотопов были выбраны Ni^{63} и C^{14} . Изотопы осаждались на электродах в виде нерастворимых в щелочном электролите солей. Таким же образом активировались угольные или никелевые электроды для H_2 и других

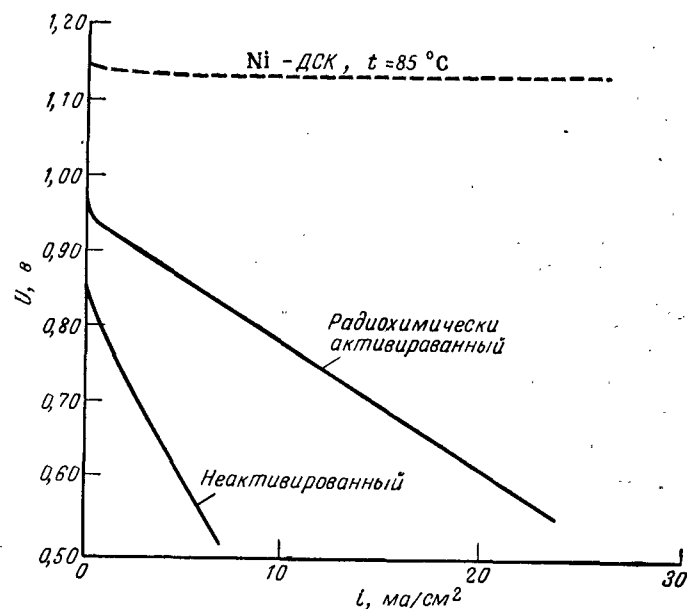


Фиг. 11а. Вольтамперные характеристики радиоактивно активированного O_2 -катада (в середине) и идентичного, спеченного из серебряного порошка неактивированного катада (слева), по Сальцедо и Лангу [83]. Вверху для сравнения приведена характеристика Ag-ДСК-катада авторов (см. фиг. 127).

топлив. Концентрация радиоизотопов в электроде составляла 5—30 мкюри/см².

O_2 -катоды такого типа без заметных изменений работали в течение 3 мес. при температуре 60°C и давлении 1 атм под нагрузкой $i = 150$ мА/см². На фиг. 11а приведены вольтамперные характеристики радиоактивно активированного и неактивированного O_2 -катодов Сальцедо и Ланга. Пропитка электродов α -излучателями привела по меньшей мере к 20-кратному уменьшению падения характеристики. На этой

же диаграмме для сравнения приведена вольтамперная характеристика Ag-ДСК-электрода, работающего при температуре 82°C (см. фиг. 127). Создается впечатление, что преимущество α -активированных электродов над неактивированными контрольными электродами связано не столько с качеством



Фиг. 116. Вольтамперная характеристика радиохимически активированного спеченного из никелевого порошка H_2 -анода (в середине), по Сальцедо и Лангу [83]. Для сравнения приведены характеристики идентичного неактивированного анода (слева) и работающего при температуре 85°C Ni-ДСК-электрода Юсти, Шайбе и Винзеля (см. фиг. 12а)

активации, сколько с низким качеством самих электродов. Это мнение подтверждается еще отчетливее при рассмотрении приведенных на фиг. 116 вольт-амперных характеристик активированного и неактивированного H_2 -электродов. Здесь также дана характеристика Ni-ДСК-электрода, работающего при температуре 60°C. Мы не убеждены в том, что путем дорогого и опасного метода радиохимической активации можно заметно улучшить современные работоспособные газовые диффузионные электроды.

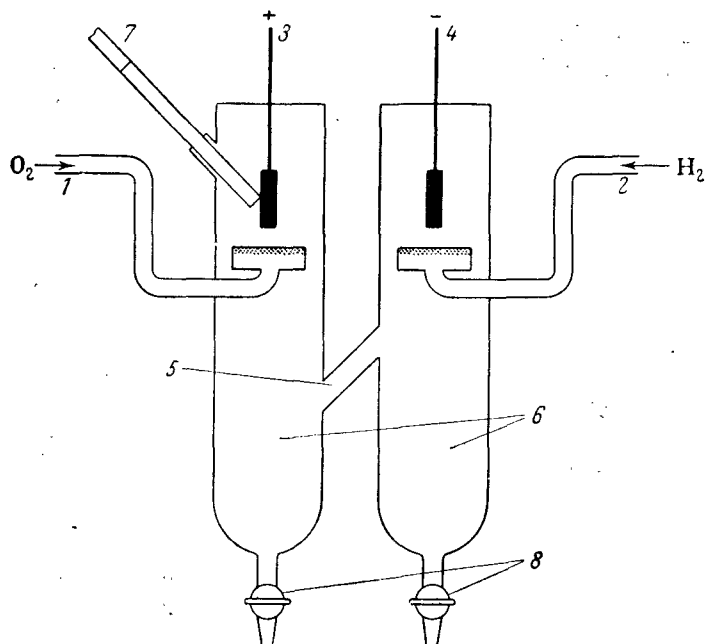
Теоретически точнее продуманы и экспериментально более детально проведены измерения, опубликованные Швабе, Андерсом и Бурком [84]. Они исходят из того, что выход при

радиохимически активируемых гомогенных реакциях мал по отношению к адсорбированной лучистой энергии вследствие отсутствия цепной реакции. С другой стороны, ряд исследований подтвердил ускорение гетерогенных реакций ионизирующим излучением. Длительное повышение активности полупроводниковых катализаторов при их облучении частично утверждалось, частично оспаривалось многими исследователями [85]. Так, Спицын и сотр. [86] установили, что при активации самого катализатора его активность значительно повышается, очевидно, вследствие увеличения дозы адсорбированной лучистой энергии и изменения структуры катализатора. Изменения структуры Си-катализаторов обнаружены недавно Швабом, Зицманном и Тодо [87]. Но при этом было установлено, что каталитическая активность Си при гидрировании этилена сильно уменьшается при введении всего лишь $2 \cdot 10^{12}$ α -частиц (5,3 Мэв) на 1 см^2 поверхности катализатора. При нагревании до 250°C в атмосфере H_2 активность катализатора восстанавливается. То, что облучение влияет главным образом на скорость реакции между адсорбированным C_2H_4 и H_2 , а не на адсорбционную способность катализатора по отношению к C_2H_4 , объясняется перемещением поверхностных атомов и связанным с этим нарушением каталитически активных центров. На исследовании Швабе с сотрудниками следует остановиться более подробно, так как оно показывает, что путем простых рассуждений нельзя даже установить знак, а не только общий итог влияния радиохимической активации на поляризацию электродов.

В качестве материала для электродов Швабе и сотр. [84] использовали жест, сетку или цилиндр из Pt или Ni, на которые электролитическим методом осаждались радиоактивные элементы Ru^{106} , Ir^{192} , Tl^{204} и Po^{210} .

Если существовала опасность, что элемент, например Tl^{204} и Po^{210} , примет непосредственное участие в электродной реакции, осадок покрывался слоем Pt. В случае невозможности получения плотной, прочной изоляции изотоп помещался в кожух из Pt, вокруг которого на расстоянии 0,5 мм располагался полый цилиндрический O_2 -катод из платиновой сетки. Изотопы Pt, Ir и Au получались путем облучения неактивных вначале электродов в реакторе; в этом случае также исключается непосредственное участие изотопов в электрохимической реакции. На фиг. 11в приведен схематический разрез опытного водородно-кислородного элемента, работавшего в электролите 1-н. КОН. O_2 -электрод нагружался через высокоомное сопротивление током постоянной величины от внешнего источника постоянного тока с напряжением 100 в.

Потенциал электрода измерялся в зависимости от времени по отношению к насыщенному каломельному электроду. Из опытов, проведенных с 10 различными изотопами, прежде всего сообщаются результаты, полученные с дающим наибольший эффект Ti^{204} (период полураспада 4,02 года) и с

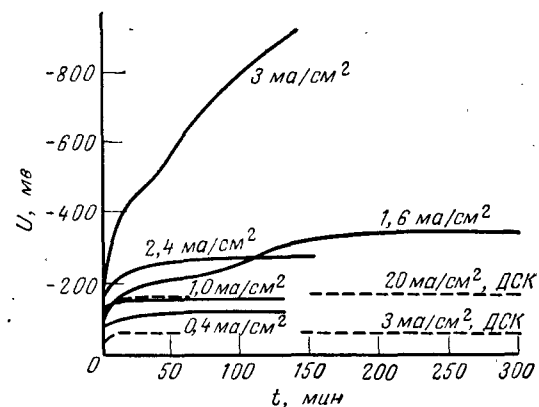


Фиг. 11в. Схема экспериментальной установки Швабе и сотр. [84] для исследования влияния α - и β -излучения на поляризацию H_2 — O_2 -элемента.

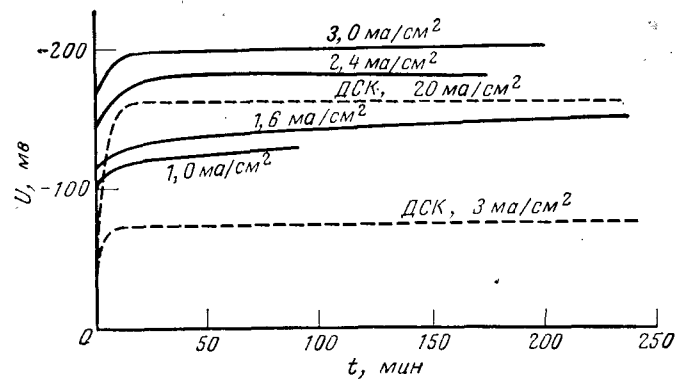
1—впуск O_2 ; 2—впуск H_2 ; 3—катод; 4—анод; 5—соединение и диафрагма между сосудами; 6—сосуды для анода и катода; 7—каломельный электрод сравнения; 8—краны для выпуска растворов.

Ru^{106} (период полураспада 1,0 год). Эти радиоактивные источники интересны не только благодаря их оптимальному воздействию на реакцию, но и из-за относительно большой продолжительности жизни.

Среди результатов различных измерений Швабе с сотр. в первую очередь следует привести гальваностатические диаграммы, снятые с неактивированных O_2 -электродов из платинированной платины в электролите 1 н. КОН (фиг. 11г). Даже при относительно небольших плотностях тока ($0,4$ — 3 ма/см^2) характеристики имеют неравномерный во времени ход, а при более высоких плотностях тока напряжение



Фиг. 11г. Гальваностатические кривые «потенциал — время» неактивированных O_2 -катодов из платинированной платины в 1 н. КОН перед радиохимической активацией (ср. фиг. 11д), по Швабе с сотр. [84]. Для сравнения пунктиром даны соответствующие характеристики Ag-ДСК-катодов Фризе, Юсти и Винзеля (ср. гл. VIII).



Фиг. 11д. Гальваностатические кривые «потенциал — время» O_2 -катодов из платинированной платины (таких же, как на фиг. 11г) после активации введением Ti^{204} в количестве 3 мкюри/см^2 . Электролит — 1 н. КОН (по Швабе с сотр. [84]). Для сравнения пунктиром даны характеристики неактивированных Ag-ДСК- O_2 -катодов Фризе, Юсти и Винзеля (ср. гл. VIII).

быстро падает. На фиг. 11д дана диаграмма изменения напряжения во времени для электродов, радиохимически активированных введением Ti^{204} в количестве 3 мкюри/см². При всех плотностях тока падение напряжения благодаря активации значительно уменьшалось и через несколько минут достигало постоянного значения.

При обсуждении результатов Швабе отмечает, что облучение, несомненно, ускоряет восстановление O_2 на поверхности электрода до H_2O_2 или H_2O . О механизме реакции нельзя еще привести никаких определенных данных, однако несомненно, что β - и γ -излучение не содействует непосредственно процессу активации; более вероятно предположение, что излучение повышает активность поверхности электрода и таким образом облегчает процесс восстановления. Наконец, сравнение этих результатов с результатами опытов, проведенных с Ru^{106} (здесь не приводятся), показывает, что даже при меньшей активности на 1 см² Ti^{204} оказывает более сильное влияние на реакцию, чем Ru^{106} , что может быть объяснено его большей β -энергией.

На обеих диаграммах для сравнения приведены пунктиром соответствующие характеристики неактивированных радиохимически Ag-ДСК-катодов, работающих в электролите 5 н. КОН при температуре 60°C. Как и при описании опытов Сальцедо и Ланга, можно сделать вывод, что радиохимическая активация диффузионных O_2 -катодов, изготовленных соответственно современным достижениям, вряд ли может их улучшить и что вследствие высокой стоимости и опасности этот метод в настоящее время имеет мало перспектив.

ЛИТЕРАТУРА

- Justi E., *Naturwiss.*, 48, 537 (1961).
- Justi E., *Naturwiss.*, 47, 289 (1960).
- Stein B. R., Status Report on Fuel Cells, ARO Rep., № 1; Washington, 1959; Stein B. R., Cohn E. M., ARO Rep. № 2, Washington, 1960.
- Ostwald W., *Z. Elektrochem.*, 1, 122 (1894).
- Justi E., *Jahrb. Akad. Wiss. Lit. (Mainz)*, 1955, S. 200.
- De Bethune A. J., *J. Electrochem. Soc.*, 108, 66c (1961); *Electrochem. Soc. Fall Meet.*, 1961, Abstr. № 100.
- Eggert J., *Lehrb. d. Physik. Chem.*, Verl. Hirzel, Leipzig, 1944, S. 591.
- Baur E., Ehrenberg E., *Z. Elektrochem.*, 18, 1002 (1912).
- Schottky W., *Wiss. Veröff. Siemens-Konz.*, 14, 1 (1935).
- Bischoff K., Justi E., *Jahrb. Akad. Wiss. Lit. (Mainz)*, 1955, S. 250.
- Bischoff K., Justi E., Spengler H., *Jahrb. Akad. Wiss. Lit. Abhdl. Math.-Nat. Kl. (Mainz)*, 1956, № 1.

- Baur E., Preis H., *Z. Elektrochem.*, 43, 727 (1937); 44, 695 (1938).
- Давтян О. К., *Изв. АН СССР, ОН*, 1, 107 (1946); 2, 215 (1946).
- Broers G. H., Ketelaar J. A., *High Temperature Fuel Cells, «Fuel Cells»* ed. G. J. Young, Reinhold Publ. Corp., N. Y., 1960, p. 78; см. русский перевод: Бруерс Г. Х., Кетеллаар Дж. А., «Топливные элементы», под ред. Янга Г. Д., ИЛ, 1963, стр. 111.
- Chambers H. H., Tantram A. D., *Carbonaceous Fuel Cells, «Fuel Cells»* ed. G. J. Young, Reinhold Publ. Corp., N. Y., 1960, p. 94; см. русский перевод: Чамберс Х. Х., Тантрем А. Д., «Топливные элементы», под ред. Янга Г. Д., ИЛ, 1963, стр. 135; *Ind. Engng. Chem.*, 52, 295 (1960).
- Zubay E. A., *SAE Journal*, № 7, 35 (1960); Magram S. J., Stein R. R., *SAE J.*, № 6, 27 (1960); Shultz E. B., Jr., Vories K. S., Marianowski L. G., Linden H. R., *ACS Fall Meet.*, 1961, Abstr. B-9.
- Gorin E., пат. США 2570543, 1951; 2581650, 1952; 2581651, 1953.
- Ritter J. W., *Voigt's Magazin für den neuesten Stand der Naturkunde mit Rücksicht auf die dazu gehörigen Hilfswissenschaften*, 4, 97 и 181 (1802).
- Grove W. R., *Phil. Mag.*, 14, 139 (1839).
- Mond L., Langer Ch., *Proc. Roy. Soc.*, London, 46, 296 (1889).
- Bacon F. T., *The High-Pressure Hydrogen-Oxygen Fuel Cell, «Fuel Cells»*, Ed. G. J. Young, Reinhold Publ. Corp., N. Y., 1960, p. 51; см. русский перевод: Бэкон Ф. Т., «Топливные элементы», под ред. Янга Г. Д., ИЛ, 1963, стр. 75.
- Ertel C. W., *Petrol. Refiner.*, 40, № 9, 163 (1961); Katell S., Faber J. H., *Chem. Eng.*, 66, 107 (1959); Sittig M., *Petrol. Refiner*, 41, № 2, 169 (1962).
- Heath C. E., Worsham C. H., *The Electrochemical Oxidation of Hydrocarbons in a Fuel Cell*, ACS Fall Meet. Chicago, 3—8 Sept., 1961.
- Adams D. R., Cathou P. Y., Gaynor R. E. et al., *Fuel Cells-Power for the Future*, Cambridge 38/Mass. 1960, Fuel Cell Research Assoc. POB 157.
- Baur E., Tobler J., *Z. Elektrochem.*, 36, 169 (1933).
- Schmid A., *Die Diffusions-Gas-Elektrode*, Verlag F. Enke, Stuttgart, 1923; *Helv. Chim. Acta*, 7, 169 (1933).
- Scharif P., репм. пат. 48466, 1888.
- Heise G. W., Schuhmacher F. A., *Trans. Electrochem. Soc.*, 62, 383 (1932); 92, 173 (1947); 99, 191 (1952).
- Berl W. G., *Trans. Electrochem. Soc.*, 83, 253 (1943).
- Yeager E., Witherspoon R. R., Urbach H. B., Hovorka F. T. R., № 4, 1954, Western Reserve University, ONR contr. nonr. 581 (007).
- Давтян О. К., *Изв. АН СССР, ОН*, 1, 107 (1946); 2, 215 (1946).
- Kordes K., Marko A., *Oesterr. Chem. Ztg.*, 52, 125 (1951); пат. США 2615932 и 2669598.
- Justi E., Thuy H. J., Winsel A., пат. ФРГ 957491, 1957.
- Kordes K., Martinola F., *Monatshefte Chem.*, 84, 39 (1953); Hunger H., Marko A., *Weltkraftkonf.*, Wien, Vortr. 275 K/11.
- Hunger H., *Proc. 12th Ann. Batt. R. & D., Conf. USASC R. & D. Lab.*, 1958.
- Evans G., *Proc. 12th and 13th. Power Source Conf., USASC R. & D. Lab., Fort Monmouth.*, N. J., 1958, 1959.
- Kordes K., *The Hydrogen-Oxygen (air) Fuel Cell with Carbon Electrodes, «Fuel Cells»* Ed. G. J. Young, Reinhold Publ. Corp., N. Y., 1960, p. 11; см. русский перевод: Кордеш К., «Топливные элементы», под ред. Янга Г. Д., ИЛ, 1963, стр. 22; *Low Temperature Hydrogen-*

- Oxygen Fuel Cells, Contrib. for Fuel Cell Book, to be publ. by Academic Press, Inc.; *Ing. and Eng. Chem.*, 52, 296 (1960); Fuel Cells, Talk, N. Y. Metrop. Sect. Electrochem. Soc., February 24, 1960; The Hydrogen-Oxygen Fuel Cell with Carbon Electrodes, ACS Fall Meet., Atlantic City, N. J., Sept. 13, 1959.
38. Justi E., Winsel A., пат. ФРГ 1002829, 1955; пат. ФРГ 1019361 (mit W. Scheibe), 1954; Justi E., пат. ФРГ 1021041, 1960.
 39. Grubb W. T., *J. Electrochem. Soc.*, 106, 275 (1959).
 40. Grubb W. T., Niedrach L. W., *J. Electrochem. Soc.*, 107, 131 (1960).
 41. Oster E. A., Chapman L. E., Description of a Fuel Cell Power Pack Operating on Hydrogen and Ambient Air, ACS Fall Meet. Chicago, Sept 3-8, 1961, 6, № 4-B, p. B-79.
 42. Winger A. G., Bodamer G. W., Kumin R., *J. Electrochem. Soc.*, 100, 179 (1953).
 43. Cairns E. J., Douglas D. L., Niedrach L. W., *AIChE J.*, 7, 551 (1961).
 44. De Zubay E. A., Shultz E. B., Jr., *Ind. Res.*, № 14, 19 (1961).
 45. Witkin R., Battery with Bacteria Catalyst Could Use Sea Matter as Fuel, *The N. Y. Times*, Oct. 25, 1961.
 46. Nernst W., *Z. Elektrochem.*, 4, 305 (1897).
 47. Jones H., пат. США 764595, 1901.
 48. Case W. E., *Jahrb. d. Elektrochem.*, 2, 56 (1896).
 49. Skinner S., *Proc. Phys. Soc.*, London, 13, 477 (1895); *Phil Mag.*, 39 (5) 444 (1895).
 50. Spiliotopol J., англ. пат. 18115, 1909.
 51. Nernst W., *J. Elektrotechn. u. Elektrochem.*, 639 (1894); Bericht 1. Jahresvers. Dtschr. Elektrochem. Ges., Verlag Knapp, Halle, 1894, S. 29.
 52. Heydt L. J., Proc. World Symp. on Appl. Sol. Energy, Phoenix/Ariz. Nov. 1955, p. 275.
 53. Braun G., герм. пат. 232005, 1909.
 54. Crossley C. E., англ. пат. 220422, 1923.
 55. Shearer R., Mausteller J., Ciarrariello R., Werner R., Proc. 14th Ann. Batt. R. & D. Conf. USASC R. & D. Lab., 1960, p. 76.
 56. Snoke D. R., Fuscoe J. M., Carlton S. S., Extended Life Fuel Cells for Space, Preprint, Nat. Aerospace Electronics Conf., IRE, Dayton, 1961.
 57. Arguss B., Electrochem. Soc. Fall Meet., Detroit, 1961, Abstr. № 38.
 58. Weaver R. D., Smith St. W., Willmann A. L., Electrochem. Soc. Fall Meet., Detroit, 1961, Abstr. № 39.
 59. Hietbrink E. H., Agruss B., Electrochem. Soc. Fall Meet., Detroit, 1961, Abstr. № 40.
 60. Henderson R. E., Agruss B., Caple W. G., Resume of Thermally Regenerative Fuel Cell, *ARS*, N. Y., 1960.
 61. Carson W., Feldmann M., Proc. 13th Ann. Batt. R. & D. Conf. USASC R. & D. Lab., 1959, p. 120.
 62. Feldmann M., A Redox Type Fuel Cell, 13th Ann. Pow. Sources Conf., USASC R. & D. Lab., April 1959.
 63. Posner A. M., *Fuel*, 34, 330 (1955).
 64. Benjamin A. L., Bingham B. E., Posner A. M., On the Production of Electrical Energy by Redox processes, Final Rep. to the CEA, UK, 1955.
 65. McKee W., Findl E., Margerum J., Lee W., Proc. 14th Ann. Batt. R. & D. Conf. USASC R. & D. Lab., 1960, p. 68.

66. Silvermann H., Momyer W., Eisenberg M., Proc. 14th Ann. Batt. R. & D. Conf. USASC R. & D. Lab., 1960, p. 72; Eerkins J. W., Preprints, Space Row. Syst. Conf., ARS, Santa Monica/Cal., 1960.
67. Pearson G. L., Electricity from the Sun, Proc. World Symp. on Appl. Sol. En. Phoenix/Ariz., 1955, p. 281.
68. Justi E., пат. заявка ФРГ № J 11654 1a/14h, Mai 1956.
69. Rosenblum L., English R., Proc. Sem. on Advanced En. Source. and Conv. Techn. US Dept. Comm. Off. Techn. Serv. Publ., англ. пат. 151461, 1, 243, 1958.
70. Henderson R. E., Brit. Pow. Engng., Dec., 1961, p. 50.
71. Yeager E., *Science*, 134, 1178 (1961).
72. Yeager E., Electrochem. Soc. Fall Meet., Detroit, Oct. 1961, Abstr. № 114.
73. Dietrick H., Yeager E., Hovorka F., The Electrochemical Properties of Dilute Sodium Amalgam, T. R. № 3, Western Res. University US ONR, Contr. Nonr. 581(00), April 1953.
74. Grüneberg G., Spengler H., *DECHEMA Monogr.*, 33, 1961, 579.
75. Lurie R. M., Berger C., Electrochem. Soc. Fall Meet., Detroit, 1961, Abstr. № 28.
76. Wynveen R. A., The Preliminary Appraisal of the Ammonia Fuel Cell System, ACS Fall Meet., Chicago, Sept. 1961, Abstr. B-49.
77. Justi E., Winsel A., пат. ФРГ 1071175, 1956; пат. США 2925454; англ. пат. 821688; фр. пат. 1148012, австр. пат. 187954; япон. пат. 249418; австрал. пат. 213405; белг. пат. 545125.
78. Chem. Week, Technol. Newsl., Dec. 30, 1961, p. 51.
79. Rosenbruch K. J., Beiträge zum Problem, der elektrochemischen Oxydierbarkeit einiger einfacher Kohlenstoffverbindungen, дисс. Т. Н. Braunschweig, 1957.
80. Grüneberg G., Jung M., Spengler H., белг. пат. 574747, 1959; фр. пат. 1220785, 1960; австр. пат. 206028; Grüneberg G., Kubisch J., Spengler H., белг. пат. 574744, 1959; фр. пат. 1220256, 1960.
81. Williams K. R., Gregory D. P., Electrochem. Soc. Fall Meet., Detroit, Oct. 1961, Abstr. № 108.
82. Justi E., Winsel A., Abstr. 12th Internat. Astronaut. Congr., Washington, Oct. 1961.
83. Salcedo y Gumucio, Lang M., Abstr. 12th Internat. Astronaut. Congr., Washington, Oct. 1961, № 30.
84. Schwabe K., ACS Fall Meet., Chicago, Sept. 1961, Abstr. B-61.
85. Turkevish I., 2. Konf. UN friedl. Verw. Genf., 1958, P/934; Andersen H. C., Rylander P. N., Keith C. D., *AECU-4733*, 1960; Kossiba W. L., Dienes G. I., *Adv. in Catal.*, 9, 398 (1957); Haissinsky M. M., Pujo A. M., *CR*, 240, 2530 (1955); Haissinsky M. M., Duflo M., 2. Genf. Konf. 1958, P/1233; Haissinsky M. M., Siejka J., *J. Chim. Phys.*, 56, 702 (1959); Haissinsky M. M., *CR Acad. Sci.*, 216, 1026 (1958); Verselovsky V. I., 1. Genf. Konf. 1955, 7, 678; Preve I., Montarnal R., *CR Acad. Sci.*, 249, 1667 (1959); *J. Chim. Phys.*, 402 (1961).
86. Спицин В. И., Громов В. В., *Радиоохимия*, 1, 181 (1959); Баландин А. А., Спицин В. И., Добросельская Н. П., Михайленко И. Е., *ДАН СССР*, 121, 495 (1958); Спицин В. И., *Изв. АН СССР, ОХН*, 1325 (1960); Спицин В. И., Торченкова Е. А., *ДАН СССР*, 132, 645 (1960); Спицин В. И., Торченкова Е. А., Глазкова И. Н., *ДАН СССР*, 133, 1111 (1960).
87. Schwab G. M., Sitmann R., Todo N., *Z. Naturforsch.*, 16a, 985 (1961).

Краткое описание гомопористых газодиффузионных двухскелетных электродов с катализатором (ДСК-электродов) и их различных применений

2.1. ТРЕБОВАНИЯ К ВЫСОКОАКТИВНЫМ ВОДОРОДНОМУ И КИСЛОРОДНОМУ ЭЛЕКТРОДАМ

Согласно кратко рассмотренным в разд. 1.42 принципам классификации топливных элементов, Юсти, Шайбе, Винзель и др. разработали газовые диффузионные электроды отдельно для водорода и кислорода. Эти электроды уже при температуре окружающей среды и умеренном избыточном давлении сочетают в себе такие оптимальные качества, как большая предельная плотность тока, незначительная поляризация, 100%-ный к.п.д. по току, почти абсолютная реализация идеального электрохимического процесса (с водой в качестве конечного продукта), максимальная аккумулирующая способность и способность к перегрузке, высокая устойчивость к отравлению и длительный срок службы; причем все это достигнуто при отказе от таких дорогостоящих конструктивных материалов, как редкие металлы. На усовершенствование технологии таких ДСК-электродов Немецкое трудовое объединение за 10 лет (с 1950 по 1960 г.) затратило больше труда, чем все существовавшие ранее группы вместе взятые.

Основной целью настоящей монографии является детальное изложение основных экспериментальных и теоретических результатов проведенных исследований для того, чтобы дать толчок к развитию электрохимического метода получения и накопления энергии во всех странах. Между тем объем содержания в гл. III—VIII материала настолько велик, аспекты и детали настолько многочисленны и многообразны, что некоторые читатели предпочтут изучить сначала краткое описание и лишь затем при необходимости обратятся к отдельным специальным главам. Такое краткое описание [1] и дано в настоящей главе.

10 лет тому назад, исходя из чисто практического опыта, было сформулировано 10 требований, которым должен удовлетворять газовый диффузионный электрод как составная часть перспективного водородно-кислородного элемента. Эти требования сведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

10 требований к перспективным водородному и кислородному электродам

1. Рабочая температура	$< 100^{\circ} \text{C}$
2. Рабочее давление	$< 4 \text{ ат}$
3. Нечувствительность к загрязнениям . . .	Длительная работа с газами стандартной чистоты
4. Напряжение холостого хода U_0	$\geq 90\%$ обратимого потенциала E
5. Плотность тока i при продолжительной нагрузке	$\geq 150 \text{ ма/см}^2$
6. Максимальная нагрузка	$\geq 400 \text{ ма/см}^2$
7. К. п. д. при длительной нагрузке U/E . .	$\geq 70\%$ при $i = 150 \text{ ма/см}^2$
8. Удельный срок службы τ	$\geq 1000 \text{ а. час/см}^2$
9. Стоимость конструкционного материала .	В среднем не дороже никеля
10. К. п. д. использования газа по току η_i . .	$\geq 90\%$

Как указывается в последующих гл. III—VIII, с выполнением сформулированных здесь 10 требований связаны следующие технические преимущества:

11. Высокая обратимость процесса получения энергии путем рекомбинации H_2 и O_2 , что означает также высокий к.п.д. противоположного эффекта, т. е. электрохимического разложения воды [2].

12. Газовые диффузионные электроды, экономично работающие как в топливных элементах, так и в электролизерах, создают своеобразные технико-экономические перспективы для аккумулирования энергии [3].

13. Высокая способность к перегрузкам, согласно требованию 6, что означает высокую аккумулирующую емкость электродов к водороду (соответственно кислороду). Фактически используемые в электродах никелевые катализаторы могут аккумулировать до 1, 2 атома водорода на 1 атом никеля, а Ag-катализаторы способны связывать примерно столько же атомов кислорода. Благодаря этому могут быть созданы водородно-кислородные элементы с ДСК-электродами, имеющие, как и аккумуляторы, особенно большую емкость на 1 кг веса [4].

14. В связи с крайне незначительным перенапряжением ДСК-водородные электроды могут также обеспечить особенно высокий коэффициент разделения для обогащения дейтерия [5].

15. Никелевые ДСК-электроды также обнаруживают особенно высокую каталитическую активность при дегидрировании; поэтому, согласно Юсти и Винзелю [6], они могут быть использованы в топливном элементе, работающем на растворенном в щелочном электролите жидком топливе (например, метаноле или этиленгликоле), дегидрируя его и функционируя (даже при отсутствии границы трех фаз) в качестве высокоактивных водородных электродов.

2.2. ДСК-ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ ВОДОРОДА

Чтобы выполнить требование 1 и получить истинный водородный электрод при температуре окружающей среды, необходимы лучшие из имеющихся в настоящее время катализаторов гидрирования. Согласно всем справочникам по катализу [7, 8] и опыту химической промышленности, в никеле Ренея сочетаются максимальная каталитическая активность с минимальной чувствительностью по отношению к загрязнениям и ядам, благодаря чему одновременно удовлетворяется требование 3. Обычно никель Ренея изготавливается по следующему рецепту: 50 вес. % Al сплавляют с 50% Ni, затем сплав охлаждают, очень хрупкий сплав размалывается и неактивный, менее благородный компонент Al растворяется кипящей щелочью (NaOH или KOH). Оставшиеся после этого зерна состоят из Ni с очень большой внутренней поверхностью. Эти микроскелеты из-за неупорядоченности строения кристаллической решетки чрезвычайно активны и пирофорны; последнее свойство обычно используют как меру каталитической активности [9]. После извлечения из защищающей водяной бани порошок никеля Ренея достигает фактически в течение нескольких секунд максимальной температуры около 800°С. Если после этого попробовать спрессовать и спесть такой порошок, чтобы получить из него электроды подходящей формы с достаточной механической прочностью, а также хорошей электро- и теплопроводностью, то конечным продуктом снова окажется обычный никель с его недостаточной каталитической активностью и известной чувствительностью к отравлениям.

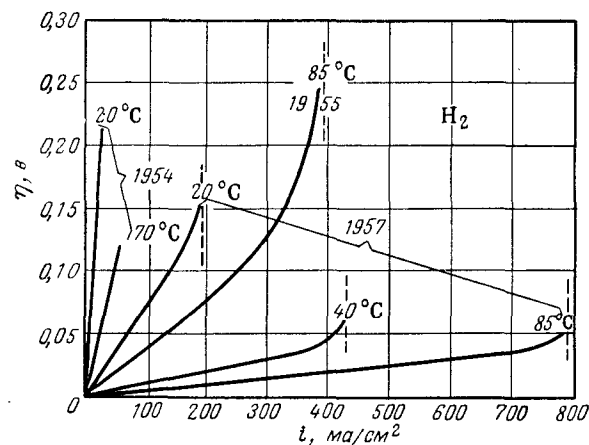
Как уже отмечено в разд. 1.42, Юсти, Шайбе и Винзель [10] решили эту дилемму. Они ввели обеспечивающий механическую прочность и электро- и теплопроводность макроскелет, в порах которого располагаются зерна катализатора, связанные с опорным скелетом, благодаря тщательно подобранному процессу диффузии при сохранении их каталитической активности. Метод изготовления ДСК-электродов кратко изложен

в разд. 1.42, а подробно во всех деталях описан для водородных анодов в гл. IV. Здесь же кратко дается типичный рецепт изготовления никелевых ДСК-анодов с газонепроницаемым запорным слоем, который отображен в табл. 4.7.

Сплав Ренея, как указано в разд. 4.111, выплавлялся из одинаковых по весу частей Al (с чистотой минимум 99,8%) и анодного никеля в угольном тигле под защитным слоем CaCl_2 при температуре выше 1350°С. Хрупкий сплав, согласно разд. 4.112, подвергается грубому дроблению под прессом. Затем полученные куски размалываются в шаровой мельнице или вибромельнице. Из полученного таким образом порошка с помощью тонкого рассева или воздушной сепарации отбирается фракция с величиной зерен 3—5 мкм, которая смешивается с удвоенным по весу количеством карбонильного никеля, имеющего преимущественно величину зерен 5 мкм. Во избежание образования агломератов смешение производится в специальном барабане в течение не менее суток (см. разд. 4.114). В цилиндрическую пресс-форму с внутренним диаметром 40 мм с двумя пуансонами (см. фиг. 124) засыпается 20 г смеси. Смесь равномерно разравнивается, покрывается 2 г порошка карбонильного никеля и под нагрузкой 38 т пресуется в прочный электрод толщиной 2—4 мм. Спекание производится, согласно разд. 4.116, при температуре 700°С в токе чистого H_2 . Время спекания около 30 мин. Выщелачивание и активация могут производиться просто путем нагрева электродов в 10 н. KOH до температуры порядка 80°С. Однако, согласно фиг. 25 и разд. 4.1172, активированные электроды дают высокую предельную плотность тока и более низкую поляризацию в том случае, если применяют метод «контролируемой активации». При этом благодаря наложению положительного потенциала ($-0,150$ в по отношению к насыщенному каломельному электроду) происходит более быстрое удаление положительных комплексных ионов Al, что позволяет перейти к температуре выщелачивания 40°С и тем самым избежать происходящей при более высоких температурах рекристаллизации решетки, уменьшающей каталитическую активность электродов.

Качество двухслойного водородного анода повышается, если, согласно разд. 4.12, производят двукратную контролируемую потенциостатическую активацию, делая к концу электролитического выделения H_2 периодические перерывы «на отдых». Активированные электроды могут годами без заметного ухудшения храниться в воде с несколькими каплями спирта (в качестве источника водорода).

На фиг. 12а показано улучшение поляризационной характеристики гомопористых однослойных никелевых ДСК-анодов за период с 1954 по 1957 г. Параметром является рабочая температура. Видно, как при оптимальной рабочей температуре около 80°C предельная плотность тока i возросла с 35 ма/см^2 в 1954 г. до более чем 750 ма/см^2 в 1957 г.; одновременно поляризация (без учета падения напряжения в электролите) снизилась от 100 до 40 мв. Эти 40 мв настолько малы



Фиг. 12а. Поляризация $\eta = E - U$ однослойного H_2 -ДСК-анода в зависимости от плотности тока i .

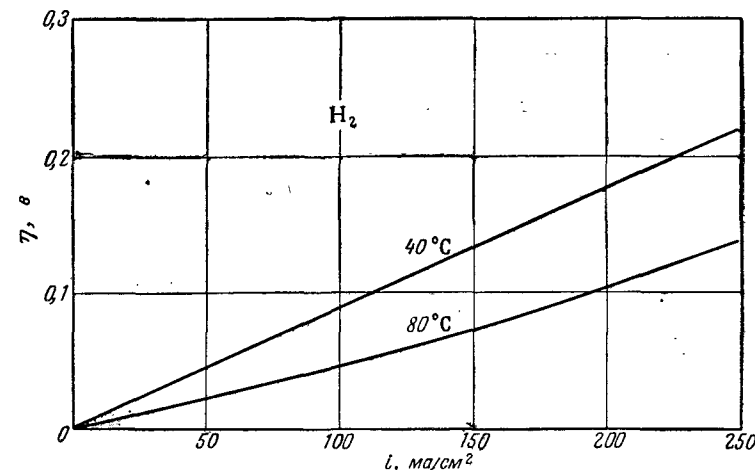
Электролит — 6 н. КОН. Параметр — рабочая температура. Омическое падение напряжения IR исключено. Приведенные даты характеризуют прогресс, достигнутый при конструировании электродов с 1954 по 1957 г.

по сравнению с неизбежным падением напряжения в электролите (его можно найти, зная удельное сопротивление оптимально проводящей 6 н. КОН при температуре 80°C , $\rho = 0,77 \text{ ом} \cdot \text{см}$), что уже тогда была приостановлена работа по дальнейшему улучшению H_2 -ДСК-анода (ср. раздел 4.21). Эта же диаграмма показывает, что поляризация экспоненциально убывает с повышением рабочей температуры. Включенный при комнатной температуре топливный элемент с ДСК-электродами очень быстро разогревается, и требуется лишь незначительная регулировка для его доведения до оптимальной области рабочих температур (приблизительно $70\text{—}100^\circ\text{C}$).

Правда, эти однослойные электроды работали еще неудовлетворительно. Из-за отклонений от гомопористости большая часть подведенного топлива улетучивалась в электролит

неиспользованной. Новые однослойные электроды уже имеют коэффициент использования газа $\eta_i = 80\%$. Умножением этого коэффициента на отношение напряжений U/E получают фактическое значение к. п. д.

Как известно, практически 100%-ный к. п. д. по току можно получить, если нанести на газовый диффузионный электрод со стороны электролита мелкопористый запорный слой,



Фиг. 12б. Поляризация $\eta = E - U$ двухслойного H_2 -ДСК-анода в зависимости от плотности тока i .

Электролит — 6 н. КОН. Параметр — рабочая температура. Омическое падение напряжения IR исключено.

как это впервые фактически сделал Шмид [11], полируя свои весьма далекие от гомопористости электроды, а позднее — уже сознательно Бэкон [12]. Однако запорный слой приводит к ухудшению работы электродов. В узких порах поверхностного запорного слоя возникает дополнительное приводящее к поляризации сопротивление, связанное, с одной стороны, с разбавлением электролита образующейся в ходе реакции водой, с другой стороны, с накоплением имеющихся в газе примесей (загрязнений); все это в конце концов приводит к подавлению э. д. с. Теоретические и экспериментальные исследования пока еще не позволили выяснить, как создать запорный слой, в котором был бы достигнут приемлемый компромисс между почти полной газонепроницаемостью, с одной стороны, и поляризационной характеристикой — с другой (фиг. 12б). Такие электроды чаще всего совершенно не

пропускают видимых пузырей газа. Согласно первому закону Фарадея, по которому 1 моль = 22,4 л H_2 переносит заряд приблизительно в 200 000 а·сек, можно легко вывести следующее эмпирическое правило: если за 1 сек с поверхности электрода площадью 1 см² пробулькивает пузырек водорода величиной 1 мм³, то теряется ток величиной 10 ма/см².

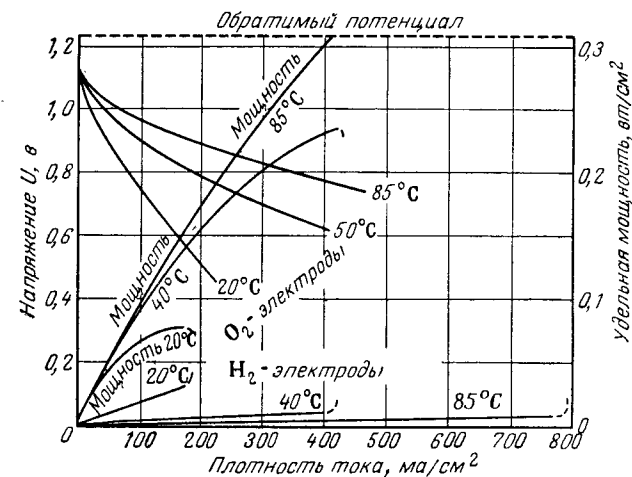
2.3. ДСК-ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ КИСЛОРОДА (ВОЗДУХА)

Успех Ni-ДСК-электродов для водорода побудил авторов применить ДСК-систему и для кислородного (воздушного) электрода. В связи с тем что в технологическом отношении разработка кислородного электрода оказалась несравнимо более трудной задачей, для создания работоспособного O_2 -электрода потребовалось много лет систематических исследований, проводившихся Фризе (см. гл. VIII). Первая трудность состояла в получении достаточно пористого сплава серебра Ренея. Все это подробно описано в гл. VIII, здесь же приводится лишь рецепт.

35 вес. ч. Al и 65 вес. ч. Ag сплавляются в графитовом тигле под защитой слоя $CaCl_2$; при необходимости добавляется немного Мп (см. разд. 8.23). После основательного перемешивания сплав охлаждается, а затем измельчается. Полученный порошок фракционируется путем ситового отсева и воздушной сепарации. 1 вес. ч. сплава с фракционным составом 50—100 мкм тщательно смешивается с 1 вес. ч. карбонильного никеля (размер зерен 5—10 мкм) и 0,5 вес. ч. KCl (размер зерен 50—75 мкм). Для того чтобы изготовить дисковые электроды диаметром 40 мм, 15 г такой смеси прессуется в жаропрочной пресс-форме при температуре 370°C под давлением 10 т/см². Затем диск покрывается с одной стороны 2 г упомянутого выше никелевого порошка, в результате чего получается газонепроницаемый двухслойный электрод. После охлаждения электрод активируется путем выщелачивания в 10 н. КОН при температуре 80°C. Готовый электрод весит 0,94 г/см² и содержит лишь 0,31 г Ag на 1 см²; другой тип электрода с более тонким рабочим слоем содержит лишь 0,05 г, так что удовлетворяется требование 9 табл. 2.1.

Как следует из вольт-амперных характеристик H_2 — O_2 -топливного элемента с ДСК-электродами (фиг. 12в), поляризация O_2 -катода в режиме холостого хода составляет лишь 0,1 в; при предельной плотности тока 500 ма/см² и рабочей температуре 67°C поляризация катода возрастает до 0,62 в. На разработанный O_2 -катод может подаваться и воздух. Сле-

дует отметить, что кислородный ДСК-электрод обеспечивает получение 4 электронов на 1 молекулу прореагировавшего кислорода. Это соответствует идеальному процессу полного сгорания с образованием в качестве конечного продукта воды. Считавшаяся до сих пор доминирующей реакция Берля, напротив, дает лишь 2 электрона на 1 молекулу кислорода, а



Фиг. 12в. Напряжение на клеммах U и удельная мощность H_2 — O_2 -элемента с однослойными ДСК-электродами в зависимости от плотности тока i .

Электролит — 6 н. КОН. Параметр — рабочая температура.

конечным продуктом реакции оказывается H_2O_2 , которая может вызвать коррозию электродов (см. разд. 8.1, фиг. 135).

2.4. H_2 — O_2 -ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ С ДСК-ЭЛЕКТРОДАМИ, РАБОТАЮЩИЕ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При погружении описанных выше H_2 -ДСК-анода и O_2 -ДСК-катода в электролит, представляющий собой раствор 6 н. КОН, между ними образуется зависящее от температуры напряжение холостого хода $U_0 = 1,13$ в (см. фиг. 27); отношение этого напряжения к значению обратимой э.д.с., равной $E = 1,23$ в, дает величину статического к.п.д. $\eta_0 = \lim_{i \rightarrow 0} \eta = U_0 \cdot i \cdot t / E \cdot n \cdot F = (U_0/E) (i \cdot t / n \cdot F) = (1,13/1,23) \eta_i = 92\%$, если считать, что весь переносимый реагирующим газом заряд фактически используется электрохимически, т. е. к.п.д.

по току $\eta_i = (I \cdot t / n \cdot F) = 100\%$, как это следует из фиг. 28 для двухслойных ДСК-катода и ДСК-анода. Указанная выше величина 92% относится к изменению свободной энергии ΔG в результате токообразующей реакции. Если же к.п.д. относят к теплотворной способности $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$, то полученную величину следует еще умножить [согласно уравнению (1.3)] на максимальный теоретический к.п.д. $\epsilon = \Delta G / \Delta H$, который (см. табл. 1.1) составляет 84%. Таким образом, полный к.п.д. H_2 — O_2 -топливного элемента в идеальном случае (при минимальной плотности тока) равен $\eta_e = 92 \times 84 = 77\%$.

Согласно общему положению электротехники, генератор отдает свою максимальную мощность, когда сопротивление нагрузки (для простоты принятое постоянным) снижает напряжение на клеммах элемента до 50% от значения э.д.с., т.е. в данном случае с 1,23 до 0,615 в. При рабочей температуре 67°С, учитывая падение напряжения IR в слое электролита (КОН) толщиной 1 мм, получают при данном напряжении плотность тока $i = 250 \text{ ма/см}^2$ и тем самым максимальную мощность на единицу поверхности $0,615 \times 0,250 = 0,154 \text{ вт/см}^2$. Вес единицы поверхности обоих электродов вместе со слоем КОН составляет $2,0 \text{ г/см}^2$, таким образом, максимальная удельная мощность (на единицу веса элемента, исключая арматуру) составляет $0,154/2 = 0,077 \text{ вт/г} = 0,077 \text{ кВт/кг}$. При толщине электрода 2,5 мм полная толщина элемента составляет $2,5 + 1,0 + 2,5 = 6 \text{ мм}$; тогда максимальная удельная мощность (на единицу объема, снова без учета корпуса и арматуры) равна $0,154/0,6 = 0,256 \text{ вт/см}^3 = 256 \text{ кВт/м}^3$. Эта величина несколько ниже недавно полученной Бэконом [12] цифры 353 кВт/м^3 (см. также разд. 9.11), относящейся к H_2 — O_2 -топливному элементу, работающему при температуре 200°С и давлении 41 атм. Однако, учитывая потребность в регуляторах давления для элементов типа Бэкона, обеспечивающих поддержание рабочего давления с точностью $\pm 0,01\%$ (для элементов низкого давления требуется менее жесткая регулировка $\pm 20\%$), топливные элементы с ДСК-электродами благодаря их «мягким» режимным параметрам могут оказаться более перспективными в отношении удельной мощности и надежности работы всей установки в целом¹⁾.

¹⁾ Преимущество элементов с ДСК-электродами заключается не только в отсутствии необходимости применения сложных регуляторов давления, но и вообще в возможности работы при более низких давлениях, что значительно упрощает всю установку. — Прим. ред.

ДСК-электроды благодаря отсутствию связанной с высокими температурами коррозии и малоустойчивой гидрофобизации имеют особенно хорошие перспективы в отношении их срока службы. Можно отметить один из опытов, в котором батарея, состоящая из трех элементов, непрерывно работает с 24 марта 1960 г. при температурах в пределах 31—34°С: вначале — с переменной нагрузкой (через день) 50 и 30 ма/см^2 , позднее — с постоянной нагрузкой $i = 50 \text{ ма/см}^2$. Как видно из фиг. 136, вольт-амперная характеристика за это время не ухудшилась, а вначале даже несколько улучшилась за счет дальнейшего растворения алюминия. К моменту издания монографии батарея достигла «удельной продолжительности жизни» порядка $700 \text{ а} \cdot \text{час/см}^2$ и нет никаких оснований сомневаться в возможности получения нескольких тысяч $\text{а} \cdot \text{час/см}^2$. Учитывая к тому же возможность периодической (до 10 раз) регенерации электродов при помощи особого процесса очистки [13], ориентировочно можно ожидать срок службы в несколько десятков тысяч $\text{а} \cdot \text{час/см}^2$ при работе с H_2 и O_2 обычной чистоты. Такой продолжительный срок службы важен при оценке технико-экономических перспектив использования топливных элементов с ДСК-электродами, ибо он значительно сокращает капитальные затраты на единицу мощности ($\text{кВт} \cdot \text{час}$) [14].

2.5. ЭКОНОМИЧНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ. ЭЛЕМЕНТЫ С РАСТВОРЕННЫМ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ ТОПЛИВОМ

Если электрод обратим, то это значит, что он одинаково экономично работает как в процессе электрохимического генерирования тока, так и в обратном ему процессе — электролизе (см. фиг. 62). Из фиг. 25 видно как велик технико-экономический прогресс для процесса электролиза воды. Пере-напряжение для плоского Ni-катада при температуре 28°С и плотности тока разложения 100 ма/см^2 составляет 520 мв. Для лучших имеющихся в настоящее время в продаже никелевых аккумуляторных пластин перенапряжение снижено до 390 мв, тогда как для Ni-ДСК-электрода оно составляет всего лишь 80 мв. Естественно, что в электроде, предназначенном только для электролиза, не требуется никакой развитой удорожающей электрод системы пор. Это обстоятельство привело к созданию так называемого «экономичного электрода» [15], который выполняется из дешевого носителя, например никелевой сетки, на который путем горячего прессования наносится тонкий слой Ni-ДСК-материала. В соответствии с

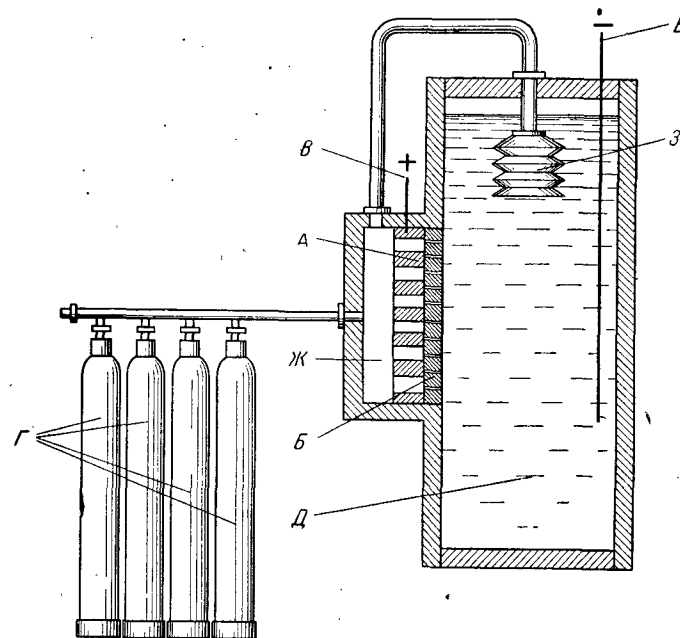
теоретически рассчитанной и подтвержденной экспериментально глубиной проникновения линий тока в пористый электрод [16] этот активный слой имеет толщину 0,3 мм. Экономичные электроды, так же как и обычные ДСК-электроды, обнаруживают хорошие вольт-амперные характеристики. Опорный скелет в активном слое препятствует быстрому разрушению массы катализатора при работе.

Такие экономичные электроды необходимы и при создании элементов, работающих на растворенном в щелочном электролите жидком топливе, например муравьиной кислоте, метаноле или этиленгликоле. На никеле Ренея такое топливо дегидрируется; следовательно, экономичный электрод будет работать как водородный анод. Преимущества такого предложенного Юсти и Винзелем [5] в 1955 г. и, пожалуй, охотно принятого в большинстве исследовательских групп типа топливного элемента заключаются не только в его простоте (см. фиг. 10а), но и в свойственном ему высоких плотностях тока и коэффициенту использования топлива. Об этом подробнее указано в разд. 1.8 и 7.2 для разработок, выполненных авторами; в разд. 9.21 — для разработок во Франции и в разд. 9.56 — для разработок компании «Аллис — Чалмерс».

2.6. ВЕНТИЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Другой разновидностью ДСК-электродов, имеющей большое значение, являются вентильные электроды. Под ними понимают двухслойные электроды, мелкопористый запорный слой которых со стороны электролита выполняется из материала, характеризующегося при электролизе высоким перепадом напряжения, например из меди. Если на такой вентильный электрод, схематически представленный на фиг. 12г, наложить, используя любой противоэлектрод, катодную нагрузку при напряжении, несколько превышающем обратимую э.д.с. $E = 1,23$ в, то в равновесных порах рабочего слоя на газовой стороне электрода, обладающих благодаря каталитической активности стенок минимальным перепадом напряжения, начнется электролитическое выделение водорода. Водород не может улетучиваться в электролит, так как в узких порах запорного слоя создается слишком высокое капиллярное давление. Поэтому сухой водород поступает к тыльной стороне электрода под давлением, равным капиллярному давлению в запорном слое. Выделяющийся при эксперименте H_2 имел давление до 3 атм, которое могло быть увеличено почти до 100 атм при помощи приведенной на фиг. 12г системы, увеличения давления.

Такие генераторы H_2 могут быть полезны для химических лабораторий. В сочетании с кислородными вентильными электродами они могут служить для аккумуляции энергии. При избытке электроэнергии в них может идти электролиз, а при потребности в ней — рекомбинация хранящихся



Фиг. 12г. Вентильный электрод для электролитического получения H_2 с системой повышения давления водорода.

А — обратимый Ni-ДСК-рабочий слой с равновесными порами; Б — неактивный Си-ДСК запорный слой с узкими порами, радиус которых соответствует капиллярному давлению 3 атм; В — положительный полюс; Г — баллоны высокого давления H_2 ; Д — электролит (KOH или NaOH); Е — отрицательный полюс; Ж — газовая камера; З — сифон.

под давлением H_2 и O_2 . Более подробно об этом сказано в разд. 7.5. На фиг. 111 изображен разрез такого аккумулятора энергии, а на фиг. 112 и 113 приведены данные по расходу мощности на аккумуляцию и дается сравнение этого аккумулятора с обычными насосно-гидравлическими. На фиг. 105 поясняется, как можно использовать такой вентильный электрод для автоматического управления электрохимическими реакциями, сопровождающимися выделением газов. При этом речь идет о новом варианте хорошо известного аппарата Киппа.

2.7. СПОСОБНОСТЬ ДСК-ЭЛЕКТРОДОВ К АККУМУЛИРОВАНИЮ И ПЕРЕГРУЗКАМ

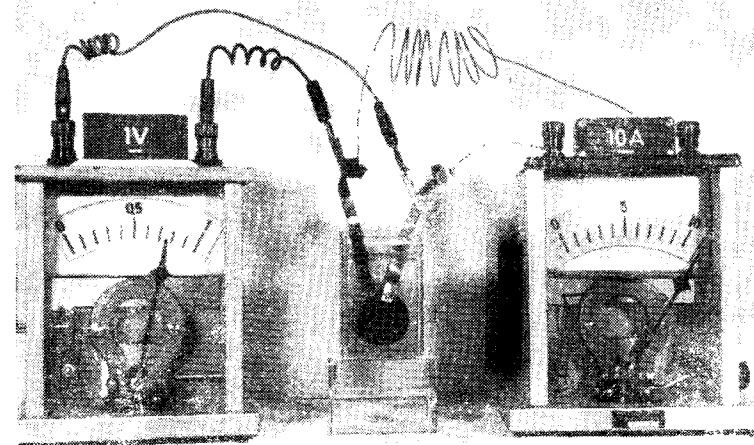
Реакция окисления подведенного к топливному электроду газообразного молекулярного водорода до иона водорода проходит через промежуточную стадию диссоциационной хемосорбции, во время которой частично нейтральные, частично ионизированные¹⁾ атомы $H_{адс}$ связаны с атомами никелевого катализатора Ренея. Были подробно исследованы отдельные стадии этой хемосорбции и десорбции [16], что было необходимо как для принципиального теоретического выяснения механизма работы газовых диффузионных электродов, так и потому, что хемосорбированный $H_{адс}$ практически представляет собой в высшей степени важный резерв готового к реакции топлива. Хемосорбированный водород совместно с соответствующим запасом хемосорбированного серебряным катализатором катода $O_{2адс}$ может позволить периодически нагружать H_2 — O_2 -элемент с ДСК-электродами сильнее, чем это соответствует количеству подводимых газов. Фактически можно даже дать количественные рекомендации для конструирования ДСК-аккумуляторов, так как, с одной стороны, заряд нигде не может аккумулироваться легче, чем в соединении с протоном, а, с другой стороны, ДСК-аноды способны аккумулировать до 1,1 атома водорода на 1 атом никеля. Такие ДСК-аккумуляторы [4, 17] интересны не только из-за возможного малого веса, но и потому, что разряженный аккумулятор (фиг. 12д) по выбору можно заряжать обычным образом от источника постоянного тока или (чаще всего) путем вдувания H_2 и O_2 (ср. разд. 5.1).

Эти отчасти несколько абстрактные измерения и вычисления вследствие их значения для практического подтверждения превосходства ДСК-системы следует наглядно пояснить показом фотографий соответствующих демонстрационных опытов. Опыты по способности электродов к нагрузке, показанные на фиг. 12е—12л, проводятся в H_2 — O_2 -элементе, имеющем электроды поверхностью 25 см^2 при температуре 25°C . Для того чтобы можно было отчетливо показать расходомеры O_2 (слева сверху) и H_2 (справа сверху), а также шкалу амперметра (внизу), сама батарея не показана.

Из фиг. 12е видно, что при $I = 0$ элемент не потребляет ни H_2 , ни O_2 , т. е. электроды полностью газонепроницаемы. На фиг. 12ж показано потребление газов после включения

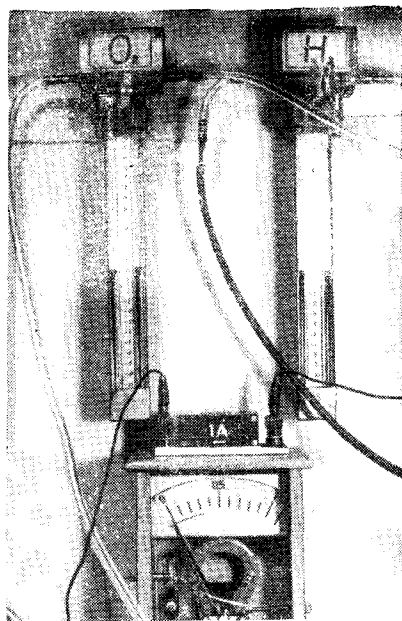
¹⁾ Представление о частичной диссоциации адсорбированных атомов водорода является сомнительным. — Прим. ред.

нагрузки в $1,0\text{ а}$, соответствующей плотности тока $i = 40\text{ ма/см}^2$. Расходомер O_2 показывает падение давления приблизительно на 40 мм , а расходомер H_2 — на 50 мм . Наконец, нагрузка увеличивается до $I = 4\text{ а}$, т. е. $i = 160\text{ ма/см}^2$. При этом, как изображено на фиг. 12з, показание O_2 -расходомера возросло до 150 мм , а H_2 -расходомера — до 190 мм . Ровно в 12 час.



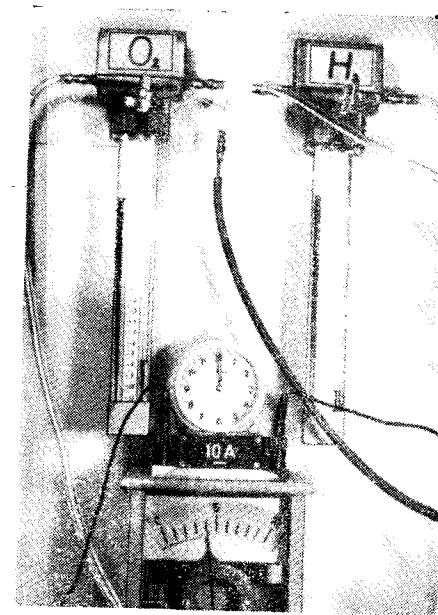
Фиг. 12д. Фотография ДСК-аккумулятора под большой нагрузкой. Амперметр (справа) показывает ток больше 10 а , вольтметр (слева) — напряжение на клеммах $0,7\text{ в}$.

(как показывают часы на фиг. 12з) был прекращен подвод водорода к аноду. Из фиг. 12и видно, что, несмотря на это, спустя 10 мин через цепь течет сильный ток нагрузки; он лишь немного уменьшился (с 160 до 128 ма/см^2). Соответственно уменьшилось потребление кислорода со 150 до 130 мм , в то время как H_2 -расходомер показывает полное отсутствие подвода топлива. В это время нагрузка выключается; показание O_2 -расходомера сразу же возвращается к нулю, а топливный анод начинает пополнять запас израсходованного хемосорбированного $H_{адс}$, поглощая молекулярный газообразный водород. Как видно из фиг. 12к, этот поток водорода в $12\text{ час. } 33\text{ мин.}$ достигает своего максимума, а именно 155 мм . Спустя еще 6 мин поток H_2 уменьшается до 30 мм (фиг. 12л), а несколькими минутами позднее заполнение анода заканчивается.

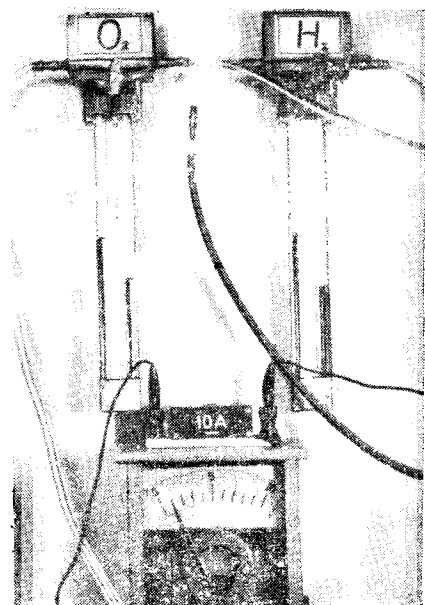


Фиг. 12е. Начало демонстрационного опыта, показывающего способность H_2 — O_2 -элемента к перегрузкам и аккумулярованию энергии.

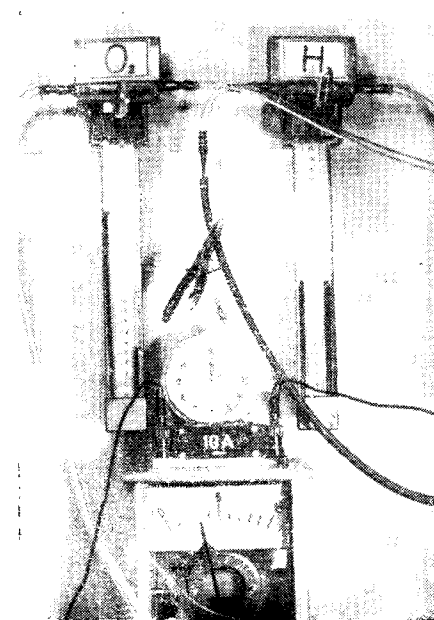
Слева сверху находится расходомер O_2 , справа сверху — расходомер H_2 , внизу посредине — амперметр. При $I=0$ не потребляются ни O_2 , ни H_2 ; электроды полностью газонепроницаемы.



Фиг. 12з. После повышения нагрузки до $I = 4a$, т. е. $i = 160 \text{ ма/см}^2$, падение давления O_2 равно 150 мм, а H_2 — 190 мм. Часы показывают 12 час. 00 мин. — время, когда был прекращен подвод водорода.

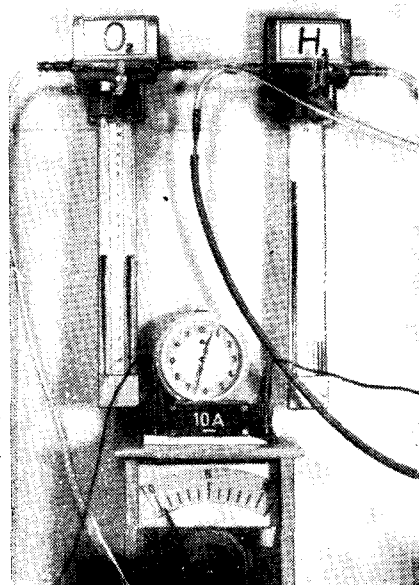


Фиг. 12ж. После включения нагрузки 1 а падение давления на O_2 -расходомере равно 40 мм, а на H_2 -расходомере — 50 мм.



Фиг. 12и. Через 10 мин после полного прекращения подвода водорода (что подтверждается показанием H_2 -расходомера) элемент все еще дает электроэнергию. С падением силы тока несколько уменьшается расход O_2 . В 12 час. 10 мин. нагрузка выключается.

Если вместо H_2 прекратить подвод O_2 , то получается аналогичная картина. ДСК-элемент дает также энергию, причем даже при неизменной избыточной нагрузке, если одновременно прекратить подвод H_2 и O_2 . Как видно из разрядной кривой ДСК-анода (см. фиг. 54), он способен аккумулировать около $270 \text{ а} \cdot \text{час}$ на 1 кг Ni-катализатора. Катод из серебра

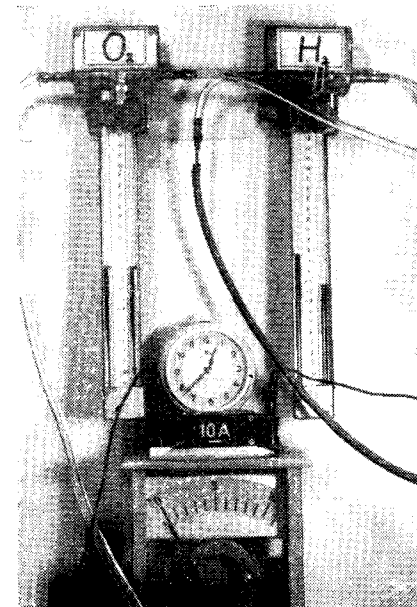


Фиг. 12к. При выключении нагрузки ($I=0$) потребление O_2 сразу же прекращается, а анод начинает пополнять запас израсходованного топлива $H_{адс}$, поглощая молекулярный водород. В 12 час. 33 мин. показание H_2 -расходомера достигает максимума, равного 155 мм.

Реня аккумулирует соответственно около $80 \text{ а} \cdot \text{час/кг}$, что практически достаточно. Конечно, возможно также изготовить ДСК-аноды и ДСК-катоды, которые благодаря отличающемуся от вышеуказанного составу будут иметь более высокую аккумулирующую способность, чем обычно применявшиеся в H_2 — O_2 -элементе электроды.

Для каждого инженера совершенно ясно, что источники энергии с такой высокой способностью к перегрузке и запасом энергии обладают единственными в своем роде преимуществами для использования их как на стационарных электростанциях, так и для привода транспортных средств. Другие системы топливных элементов не обладают подобной гибкостью. Угольные электроды содержат слишком малые количества катализатора для того, чтобы они могли достичь

такой сорбционной емкости. Электроды для элементов типа Бэкона, работающих при высоких давлениях, напротив, имеют высокое процентное содержание активного металла, однако при температуре ниже 100°C их каталитическая активность слишком незначительна, а при рабочих температурах от 200 до 250°C слишком мала аккумулирующая способ-



Фиг. 12л. Пополнение запаса водорода заканчивается. В 12 час. 39 мин. показание H_2 -расходомера равно лишь 30 мм.

ность. Как видно из диаграммы, приведенной на фиг. 50, при нагревании приблизительно до 40°C никель отдает около половины хемосорбированного водорода, другую же половину он отдает при температуре около 90°C . По Странскому [18] и Заутлеру [19], это соответствует соединению водорода с никелем в a - и b -узлах кристаллической решетки никеля.

Резюмируя, следует подчеркнуть, что достижение ДСК-системой при мягких рабочих условиях приблизительно таких же плотностей тока и к. п. д., какие достигаются в системе Бэкона при средних температурах и высоком давлении, недостаточно характеризует данную систему. Напротив, как раз благодаря работе при температуре окружающей среды эта система обладает такой большой гибкостью, что ради нее можно даже согласиться с ухудшением других качеств. Эти

«мягкие» рабочие условия, способность к перегрузкам и аккумуляции энергии значительно сокращают затраты на регулирующие механизмы, необходимые, например, для элементов высокого давления Ли [20] и работающих на амальгаме натрия элементов Миллера [21].

2.8 ДСК-ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ СО

Около 50 лет назад Гофманн [22] описал элемент, в котором в качестве топлива использовался СО. Элемент с анодом из пористой меди и пористым угольным воздушным катодом показал при работе на щелочном электролите (NaOH) напряжение холостого хода 1,04 в. Гофманн рассматривал его как $\text{H}_2\text{—O}_2$ -потенциал, считая, что водород должен возникать благодаря предварительной конверсии согласно реакции $\text{CO} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_{\text{адс}}$. Мы не согласны с этим объяснением, так как CO—O_2 -потенциал превышает измеренное напряжение более чем на 0,45 в, а следовательно, как схематически поясняется на фиг. 99, электрохимическая десорбция СО должна сопровождаться катодным выделением H_2 на том же самом электроде (об отдельных реакциях и их потенциалах см. в разд. 7.1). Согласно этому объяснению, окись-углеродный диффузионный анод должен изготавливаться из материала, обладающего особой способностью активировать СО, но имеющего по возможности высокое водородное перенапряжение. Фактически Си-ДСК-электроды с опорным скелетом, не содержащим Ni, показывают напряжение холостого хода по отношению к O_2 1,17 в, что превышает $\text{H}_2\text{—O}_2$ -напряжение, равное 1,13 в (ср. фиг. 12в); этим подтверждается наше объяснение.

Лучшие результаты получаются с W- или Mo-ДСК-электродами [23]. Как видно из характеристики, приведенной на фиг. 100, на анодах из молибдена Ренея при рабочей температуре 83°С и напряжении на клеммах 1,20 в достигается плотность тока 50 мА/см^2 . После того как путем непрерывного электролиза удалось с приемлемой затратой мощности устранить неизбежную при исследовании углеродсодержащих топлив карбонизацию щелочного электролита, эти предварительные опыты кажутся обнадеживающими и будут продолжаться.

Наконец, следует упомянуть, что нам удалось также применить ДСК-систему с использованием в качестве катализатора палладия. Такие Pd-ДСК-электроды работают как в щелочных, так и в кислых электролитах и открывают новые возможности для измерения значений рН.

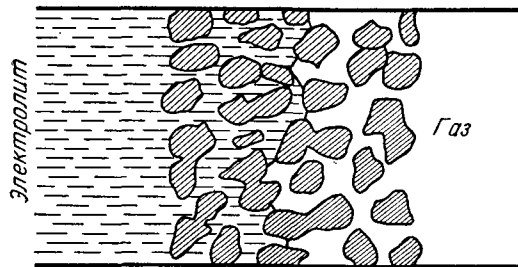
ЛИТЕРАТУРА

1. Justi E., Winsel A., *J. Elektrochem. Soc.*, **108**, 1073 (1961).
2. Winsel A. дисс., Т. Н. Braunschweig, 1957; Grüneberg G., Justi E., Spengler H., Vielstich W., Winsel A., пат. ФРГ 1065821, 1957.
3. Justi E., австр. пат. 207430, 1958.
4. Pilkuhn M., Winsel A., *Z. Electrochem.*, **63**, 1056 (1959).
5. Justi E., пат. ФРГ 1051820, 1955; Winsel A., *Z. Elektrochem.*, **65**, 168 (1961).
6. Justi E., Winsel A., DAS 1071175, 1956; пат. США 2925454, англ. пат. 821688, фр. пат. 1148012.
7. Schwab G. M., *Handb. d. Katalyse*, Bd. 5 (Heterogene Katalyse II).
8. Feuge R. O., «Catalysis». Ed. P. H. Emmett, Vol. III, 416. Reinhold Publishing Corp., N. Y., 1955; Anderson R. B., Vol. IV, 65, 1956; Smith H. A., Vol. IV, 176, 1957.
9. Kordes K., ACS Fall Meet., Div. of Gas & Fuel Chem., Atlantic City, Sept. 1959.
10. Justi E., Scheibe W., Winsel A., пат. ФРГ 1019361, 1954; пат. США 2928891, англ. пат. 806644, фр. пат. 1132762.
11. Schmid A., *Die Diffusionsgaselektrode*, Enke-Verlag, Stuttgart, 1923.
12. Bacon E. T., «Fuel Cells», Ed. G. J. Young, Reinhold Publ. Corp., N. Y., 1960, p. 51; см. русский перевод: Бэкон Ф. Т. «Топливные элементы», под ред. Янга Г. Д., ИЛ, 1963, стр. 75.
13. Grüneberg G., Jung M., Justi E., Spengler H., пат. ФРГ 1115322 IVa/21b, 1957; австр. пат. 199238; фр. пат. 1207057.
14. Justi E., Winsel A., Paper to be presented at Interdepartmental Battery Symposium Bournemouth, Oct. 1962.
15. Justi E., Winsel A., австр. пат. 206867, 1958.
16. Winsel A., *Z. Elektrochem.*, **66** (1962).
17. Friese K. H., Justi E., Winsel A., пат. ФРГ 1109752, 1957.
18. Stranski J. N., *Z. phys. Chem.*, **136**, 259 (1928); **11** (B), 342 (1931); *Sitzungsber. Akad. Wiss.*, Wien, Math.-naturw. Kl. 11b, 145, 840 (1936); Hirschwald W., Knacke O., Stranski J. N., *Z. Elektrochem.*, **66**, 29 (1962).
19. Sachtler W. M., Dorgelo G. J., *Vierter Internationaler Kongress für Elektronenmikroskopie*, Bd. 1, Physikalisch-Technischer Teil, Springer Verlag, Berlin, 1960.
20. Lee J. M., Pratt & Whitney Aircraft Fuel Cell Development, Fuel Cell Symp. IVA, Stockholm, 17 April, 1962.
21. Miller K. D., «The Engineering Characteristics of the Sodium Amalgam Oxygen Primary Battery». Pratt & Whitney Aircraft Fuel Cell Development, Fuel Cell Symp. IVA, Stockholm, 17 April, 1962.
22. Hofmann K. A., репм. пат. 310782, 1917.
23. Jacob P., Justi E., Winsel A., пат. ФРГ 1071789, 1959.

Теоретическое рассмотрение механизма работы газовых диффузионных электродов

3.1. ОБРАЗОВАНИЕ ГРАНИЦЫ ТРЕХ ФАЗ

Диффузионный электрод представляет собой очень сложную систему из многократно разветвленных полостей, которая связана, с одной стороны, с электролитом, а с другой — с реагирующим газом (фиг. 13). Если электролит смачивает



Фиг. 13. Схематический разрез так называемого диффузионного электрода.

электрод, то он под действием сил капиллярного всасывания проникает в электрод и полностью его заполняет, при условии что давление газа на другой стороне электрода поддерживается достаточно низким.

3.11. ИДЕАЛЬНАЯ СИСТЕМА ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ПОР

Чтобы и здесь можно было использовать понятие о порах, оправдавшее себя при рассмотрении пористых тел, представим, что мы повышаем давление газа в электроде, полностью заполненном электролитом. Тогда газ сможет вытеснить электролит из всех полостей, соединенных с газовой камерой через каналы, в которых капиллярное давление ни в одном сечении не превосходит внешнее давление газа. Начи-

ная с определенного давления p_1 , видно, как газ выходит из отдельных отверстий со стороны пористого тела, обращенной к электролиту. Тогда можно сказать, что газ протекает через все без исключения поры, проходящие по всей ширине электрода и по всей длине которых капиллярное давление p_k в любом поперечном сечении не больше, чем имеющееся внешнее давление газа. Если дальше повышать давление, то все больше пор будет освобождаться от электролита. Так приходим к соотношению, выражающему количество пор n на единицу геометрической поверхности электрода (на 1 см^2) как функцию давления газа и максимального капиллярного давления, т. е. минимального поперечного сечения q_{\min} отдельной поры:

$$n = n(q_{\min}). \quad (3.1)$$

Эту систему проходящих по всему телу пор в первом приближении можно мысленно заменить рядом цилиндрических пор со средней длиной поры \bar{l} (см), радиусы r (см) которых колеблются около наиболее часто встречающегося радиуса пор r_0 , согласно функции распределения Φ :

$$n(r) = \Phi(r - r_0). \quad (3.2)$$

Константы данной функции распределения целесообразно выбирать так, чтобы общее число пор N , приходящееся на 1 см^2 поверхности электрода и подсчитываемое согласно уравнениям (3.1) и (3.2), было бы одинаково, а внутренняя поверхность O модели равнялась действительной внутренней поверхности электрода:

$$N = \int_0^{\infty} \Phi(r - r_0) dr = \int_0^{\infty} n(p_k) dp_k, \quad (3.3a)$$

$$O = 2\pi\bar{l} \int_0^{\infty} r \Phi(r - r_0) dr. \quad (3.3b)$$

3.12. ОБРАЗОВАНИЕ ГРАНИЦЫ ТРЕХ ФАЗ В СИСТЕМЕ ИДЕАЛЬНЫХ ПОР

Если такую систему цилиндрических пор, находящуюся с одной стороны под определенным давлением газа p_g , поместить в смачивающий электролит, то он под действием капиллярного давления p_k и гидростатического давления P проникнет во все без исключения капилляры, для которых имеет

место соотношение

$$p_k + P > p_r. \quad (3.4a)$$

Капилляры, в которых сумма капиллярного и гидростатического давлений остается меньше давлений газа:

$$p_k + P < p_r, \quad (3.4б)$$

полностью свободны от жидкости. Через эти поры газ в виде мелких пузырьков проходит в электролит, причем на самом конце поры образуется граница трех фаз, постоянно изменяющая свое положение. Только в таких порах, для которых имеем равенство

$$p_k + P = p_r, \quad (3.4в)$$

граница трех фаз образуется где-то внутри. В реальной системе пор граница трех фаз образуется в местах перехода от свободной от жидкости поры [по уравнению (3.4б)] к поре, полностью заполненной электролитом [по уравнению (3.4а)]. Можно также получить выражение для длины границы трех фаз S , образующейся при определенном давлении газа p_r в таком идеализированном электроде.

Капиллярное давление обратно пропорционально радиусу капилляра:

$$p_k = \frac{2\sigma}{r}. \quad (3.5)$$

Константа Σ равна произведению коэффициента поверхностного натяжения σ на косинус угла смачивания θ . Поэтому длина S границы трех фаз, приходящаяся на 1 см^2 геометрической поверхности электрода, как функция давления газа имеет следующее выражение:

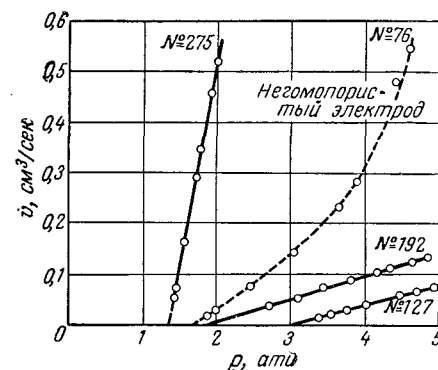
$$S = 2\pi \int_{2\sigma/(p_r - P)}^{\infty} r \Phi(r - r_0) dr. \quad (3.6)$$

Так, например, поверхностное натяжение воды при 25°C равно 72 дин/см , угол смачивания для никеля составляет $\theta \approx 0$. Таким образом, при давлении газа $p_r = 1,5 \text{ атм}$ продуваются все капилляры, радиусы которых больше, чем 1 мк .

На фиг. 14 приведен объемный расход газа через некоторые образцы двухскелетных электродов (ДСК-электродов) в зависимости от его давления. Смачивающей жидкостью является дистиллированная вода при температуре 25°C . Точка

пересечения кривой с абсциссой дает давление, при котором соответствующий электрод начинает пропускать газ; это давление и является таким образом [согласно уравнению (3.5)], мерой радиуса наибольших пор, пронизывающих всю толщину электрода.

Однако при этом следует помнить, что такая модель диффузионного электрода может лишь грубо передать действительную картину. Большинство диффузионных электродов получается путем спекания; в них в процессе изготовления при помощи надлежащих мероприятий создается более



Фиг. 14. Объемный расход газа \dot{v} через смоченные ДСК-электроды в зависимости от давления газа p . Экстраполяция до нулевого объемного расхода дает капиллярное давление наибольших сквозных пор.

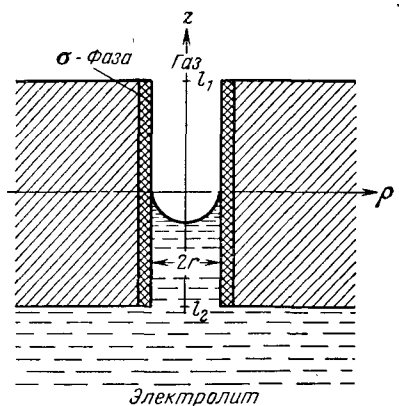
или менее определенная пористость [3, 9]. В таких телах вообще нет какого-либо преимущественного направления: например, в полностью или частично свободно продуваемую пору входит множество меньших пор, которые, со своей стороны, у места входа образуют границы трех фаз. Но как раз в этом и заключается причина большой эффективности так называемых диффузионных электродов. Именно при таком строении электрода возможно образование границы трех фаз, длина которой во много раз превышает длину границы в случае описанной выше системы параллельных пор.

Кроме того, только в реальной системе пор возможно установление стабильного положения мениска. Идеальная система пор, напротив, была бы крайне чувствительна к небольшим колебаниям давления, так как идеальные поры, в которых, согласно уравнению (3.4в), давление газа нахо-

дится в равновесии с капиллярным давлением, не имеют стабильного положения мениска и поэтому при малейшем изменении давления газа могут быть или продукты, или заполнены электролитом.

3.2. ПРОЦЕСС РАСТВОРЕНИЯ ГАЗА В ЕДИНИЧНОЙ ПОРЕ

Хотя нам никогда не приходится иметь дело с идеально пористыми телами, рассмотрим для исследования процессов электрохимического растворения водорода идеализированную цилиндрическую пору с установившимся, согласно урав-



Фиг. 15. Идеализированная равновесная пора, ориентированная относительно используемой в расчетах системы координат.

нению (3.4в), равновесием между давлением газа и капиллярным давлением. Начало цилиндрической системы координат лежит в плоскости верхнего края мениска, ось Z , совпадая с осью поры, направлена в сторону газовой камеры (фиг. 15).

Процесс растворения должен происходить так, чтобы газ из гомогенной газовой фазы над мениском перешел в двухразмерную хемосорбированную фазу, содержащую газ в электрохимически активной форме. Из этой фазы газ при обмене электронами с электродом может перейти в электролит в виде ионов. Конечно, предположение о двухразмерной хемосорбированной σ -фазе для таких металлов, которые, подобно платине и палладию, содержат водород в растворенном состоянии [1, 2], приближенно оправдывается лишь в том случае, когда в процессе токообразования участвуют немногие поверхностные слои атомов.

3.21. МЕХАНИЗМ ОБМЕНА ВОДОРОДОМ МЕЖДУ ГАЗОВОЙ И ХЕМОСОРБИРОВАННОЙ ФАЗАМИ

Прежде всего следует ввести предположение о химическом потенциале в отдельных фазах и законе обмена между фазами.

а) За химический потенциал свободного газа над мениском электролита принимается потенциал идеального газа

$$\mu = \mu^{\circ} + RT \ln \frac{p}{p^{\circ}}, \quad (3.7)$$

где μ° — стандартный химический потенциал, p — давление газа, $p^{\circ} = 1 \text{ атм}$ — стандартное значение p , R — газовая постоянная, T — абсолютная температура.

б) Если через σ ($\text{г} \cdot \text{атом}/\text{см}^2$) обозначить поверхностную плотность атомов двухразмерной хемосорбированной фазы, то химический потенциал в последней выразится следующим образом:

$$\mu = \mu^{\circ} + RT \ln \frac{a}{a^{\circ}}, \quad (3.8)$$

где μ° — стандартный химический потенциал в σ -фазе, a — активность атомов газа, a° — стандартное значение a в σ -фазе.

в) Уравнение (3.8) для μ не зависит от специфики механизма хемосорбции. Но если обсуждать вопрос об обмене между газовой фазой и σ -фазой, то необходимо ввести специальные предположения о величине скорости реакции, которая имеет место на границе фаз при нарушении термодинамического равновесия между ними. При этом ограничимся обсуждением двух моделей, из которых одна характеризуется неограниченным, а вторая — ограниченным числом мест S в σ -фазе. Модель с ограниченным числом мест принадлежит Лэнгмюру и в дальнейшем характеризуется как модель идеальной адсорбции.

Обмен между газовой фазой и σ -фазой в направлении адсорбции должен быть реакцией первого порядка по отношению к давлению газа p и числу свободных мест $(s - \sigma)$ в σ -фазе. Так как при хемосорбции водорода происходит диссоциация молекулы водорода на атомы, то десорбция, напротив, должна быть связана с рекомбинацией и, по представлению Тафеля [4], — быть реакцией второго порядка по отношению к числу атомов водорода в σ -фазе. Если через v обозначить скорость обмена между газовой и σ -фазами, то

в случае адсорбции с неограниченным числом мест

$$v = v_0 \left[\frac{p}{\underline{p}} - \left(\frac{a}{\underline{a}} \right)^2 \right]. \quad (3.9)$$

При идеальной адсорбции с ограниченным числом мест s

$$v = v_0 (1 - \theta)^2 \left[\frac{p}{\underline{p}} - \left\{ \frac{\theta (1 - \theta)}{\underline{\theta} (1 - \underline{\theta})} \right\}^2 \right]. \quad (3.10)$$

В уравнениях (3.9) и (3.10) v_0 является константой с размерностью $г\text{-атом}/см^2 \cdot сек$, равной максимальной скорости реакции между газовой и σ -фазами; $\theta = \sigma/s$ — степень заполнения поверхности, $\underline{\theta}$ — равновесное значение θ при стандартном давлении $p = \underline{p}$.

При термодинамическом равновесии $2\mu - \gamma\mu = 0$ и, кроме того, $v = 0$. Отсюда следует, что при идеальной адсорбции активность атомов водорода в σ -фазе пропорциональна $\theta/(1 - \theta)$.

Принимая обозначения

$$\vartheta = \frac{\theta}{1 - \theta}, \quad (3.11)$$

получаем

$$\frac{a}{\underline{a}} = \frac{\vartheta}{\underline{\vartheta}} = \frac{\theta}{\underline{\theta}} \frac{1 - \theta}{1 - \underline{\theta}}. \quad (3.12)$$

Приведенные выше соотношения обмена действительно прежде всего для случая, когда газовая фаза непосредственно граничит с σ -фазой. Однако на хорошо смачиваемых электродах обе фазы разделены между собой тонкой смачивающей пленкой электролита толщиной δ . Тогда газ перед адсорбцией должен продиффундировать через пленку. В этом случае для процесса обмена между газовой фазой и σ -фазой определяющим является уже не давление газа p в свободной газовой фазе, а концентрация n (моль/см³) молекул водорода в пленке непосредственно у стенки поры.

Если D' — коэффициент диффузии молекул газа, то $\partial n / \partial \tau = D' \operatorname{div} \operatorname{grad} n$ — уравнение диффузии молекул водорода в электролите. Для формулировки первого граничного условия примем, что концентрация молекул водорода на поверхности раздела электролита с газом всегда находится в равновесном соотношении с давлением в газовой фазе, причем равновесие описывается законом Генри $n^{(p)} = H \cdot p$; $n^{(p)}$ — равновесная концентрация, относящаяся к давлению p , H — постоянная закона Генри, которая при 20° С для водорода в воде имеет значение $0,18 \cdot 10^{-6}$ моль/см³ атм.

Второе граничное условие получаем из требования в каждой точке поверхности раздела электрод — электролит равенства между $D' \operatorname{grad} n$ и скоростью реакции v в данной точке поверхности.

Полностью пренебрегая диффузией водорода в заполненной электролитом части поры, примем во внимание только диффузию через тонкую смачивающую пленку над мениском электролита. Если предположить, что толщина пленки δ , совпадающая по порядку величины с шероховатостью поверхности стенки поры, мала по сравнению с радиусом поры, то можно придать уравнению диффузии и относящимся к нему граничным условиям следующую простую форму:

$$\frac{\partial n}{\partial \tau} = D' \frac{d^2 n}{dr^2}, \quad (3.13)$$

$$n(r - \delta) = H p, \quad (3.14)$$

$$D' \left(\frac{dn}{dr} \right)_{r=r} = -v \quad (3.15)$$

(здесь через r обозначен переменный радиус, см. фиг. 15).

Для небольших толщин пленки δ производную в уравнении (3.15) можно заменить через разность концентраций, отнесенную к толщине пленки, и получить

$$D' \frac{n(r) - n(r - \delta)}{\delta} = -v. \quad (3.16)$$

Так как, согласно уравнению (3.14), $n(r - \delta) = H \cdot p$, то из уравнения (3.16) получаем

$$\frac{n(r)}{H} = p - v \frac{\delta}{HD'}. \quad (3.17)$$

Это выражение вводится для p в уравнения обмена (3.9) и (3.10). Таким путем получается выражение для скорости обмена v между газовой и хемосорбированной фазами в случае адсорбции с неограниченным числом мест

$$v = v_0^* \left[\frac{p}{\underline{p}} - \left(\frac{a}{\underline{a}} \right)^2 \right], \quad (3.18)$$

где

$$v_0^* = \frac{v_0}{1 + \frac{\delta v_0}{D' H}} < v_0. \quad (3.19)$$

С другой стороны, при идеальной адсорбции с ограниченным числом мест в σ -фазе уравнение обмена имеет вид

$$v = v_0^* (1 - \theta)^2 \left[\frac{p}{p_0} - \left(\frac{p}{p_0} \right)^2 \right], \quad (3.20)$$

где

$$v_0^* = \frac{v_0}{1 + (1 - \theta)^2 \frac{v_0 \delta}{D^* H}} < v_0. \quad (3.21)$$

Величина v_0^* в уравнении (3.19) является константой, а в уравнении (3.21) она лишь слабо зависит от θ , так что его и здесь практически можно рассматривать как постоянную. Итак, мы можем сделать вывод, что, хотя тонкая пленка электролита оказывает на процесс обмена между газовой фазой и σ -фазой тормозящее действие, выражение для скорости обмена v получается формально то же самое.

Выше мы предположили, что смачивающая пленка не изменяет число мест s в σ -фазе. Это предположение, вероятно, соответствует действительности и в случае водородного ДСК-электрода.

г) Атомы водорода должны иметь возможность диффундировать вдоль стенки поры под действием градиента активности. При неограниченном числе мест в σ -фазе примем, что поток диффузии пропорционален градиенту активности a . Коэффициент диффузии обозначим через D . Тогда уравнение диффузии имеет вид

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \tau} = D \operatorname{div} \operatorname{grad} a. \quad (3.22)$$

В отличие от этого соотношения диффузионный поток в случае идеальной адсорбции по Лэнгмюру при ограниченном числе мест должен быть пропорционален степени заполнения θ в адсорбированной фазе, причем коэффициент диффузии также обозначается через D . Следовательно, уравнение диффузии имеет вид

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \tau} = D \operatorname{div} \operatorname{grad} \theta. \quad (3.23)$$

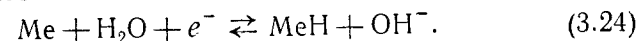
Это выражение следует из рассмотрения механизма адсорбции по Лэнгмюру, если перенести его закон скорости на движение атомов водорода в σ -фазе. Для малых заполнений, т. е. для $\theta \ll 1$, $\operatorname{grad} \theta$ примерно пропорционален $\operatorname{grad} a$.

Рассчитывая размерности концентрации $\sigma^* = \sigma/\Delta$ и коэффициента диффузии $D^* = D\Delta$ при конечной толщине Δ трехразмерной хемосорбированной фазы, мы получаем соответственно (g -атом/ $см^3$) и ($см^2/сек$),

3.22. МЕХАНИЗМ ОБМЕНА ВОДОРОДОМ МЕЖДУ ХЕМОСОРБИРОВАННОЙ ФАЗОЙ И ЭЛЕКТРОЛИТОМ

Обмен между σ -фазой и электролитом должен происходить согласно уравнению Фольмера и Эрдеи-Груза [5] из теории замедленного разряда, описывающей процесс катодного выделения водорода¹⁾. Так как эксперименты, речь о которых пойдет ниже, проводились исключительно в крепких щелочных растворах электролита, то для описания процесса обмена принимается представление о прототропном переходе, постулированное Эйрингом, Глессстоном и Лейдлером и разработанное Бокрисом и Потером [6]. Эта теория способна объяснить процессы на водородном электроде в щелочной среде лучше, чем те представления, по которым донорами (носителями) протонов считаются ионы гидроксония (H_3O^+) и которые применимы для кислых электролитов (так как концентрация ионов H_3O^+ в щелочной среде очень мала). Между прочим, аномальная проводимость ионов OH^- также основывается на механизме перехода протонов как на одном из видов «протонно-дырочной» проводимости, причем, согласно Конвею, Бокрису и Линтону [7], скорость процесса определяется переориентацией молекул воды после происшедшего перехода.

Схема реакции прототропного перехода записывается следующим образом:



Здесь MeH — это находящийся в σ -фазе и связанный с металлом электрода атом водорода.

По теории замедленного разряда [5, 6] уравнение обмена для процесса (3.24) записывается следующим образом:

$$j = j_0 \left[\frac{a_{OH^-}}{a_{H_2O}} \exp\left(\frac{\alpha F \varphi}{RT}\right) - \frac{a_{H_2O}}{a_{OH^-}} \exp\left(-\frac{\beta F \varphi}{RT}\right) \right]. \quad (3.25)$$

Это уравнение связывает плотность тока j , протекающего через поверхность раздела фаз электрод — электролит, с потенциалом электрода φ ; j_0 — так называемая плотность тока обмена, который в состоянии динамического равновесия проходит через границу фаз в обоих направлениях.

¹⁾ Необходимо отметить, что авторы, анализируя механизм идущей на водородном электроде электрохимической реакции, не ссылаются непосредственно на работы советских ученых, хотя известно, что свое полное развитие теория замедленного разряда получила только благодаря работам советской школы электрохимиков во главе с академиком А. Н. Фрумкиным. Цитируемые авторами работы Бокриса, Брайтера, Клармонта и других авторов полны ссылок на советских электрохимиков. — Прим. ред.

Здесь a — активность атомов водорода в σ -фазе; a — стандартное значение a ; a_{OH^-} — активность ионов OH^- в двойном слое; $a_{\text{H}_2\text{O}}$ — активность молекул воды на границе фаз электрод — электролит; $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ — активность чистой воды, тогда как a_{OH^-} — активность ионов OH^- какого-то любого эталонного раствора, служащего стандартом; $\alpha + \beta = 1$ — коэффициенты реакций.

Из величин, встречающихся в уравнении (3.25), $a_{\text{H}_2\text{O}} \approx a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ практически не зависит от тока. Это утверждение также справедливо и в отношении a_{OH^-} при больших концентрациях ионов OH^- . Напротив, при малых концентрациях ионов OH^- активность a_{OH^-} , так же как и a , зависит от тока.

Можно обобщить уравнение обмена (3.25) и на случай, когда для реакции (3.24) приходится считаться с ограниченным числом мест s для атомов водорода в σ -фазе. Тогда, согласно Брайтеру и Клароту [8], с учетом уравнения (3.12) получаем то же самое соотношение, что и выше (3.25), но вместо j_0 необходимо ввести плотность тока обмена, зависящую от степени заполнения θ :

$$j_0^* = j_0(1 - \theta). \quad (3.26)$$

Теперь обозначим через $a^{(p)}$ относящуюся к давлению p равновесную активность атомов водорода в σ -фазе, а через $a_{\text{OH}^-}^{(c)}$ — равновесную активность, относящуюся к концентрации c ионов OH^- . В качестве плотности тока обмена, зависящего от давления и концентрации, мы вводим

$$j_0^{(p, c)} = j_0 \left(\frac{a^{(p)} a_{\text{OH}^-}^{(c)}}{a a_{\text{OH}^-}} \right)^\beta \quad (3.27)$$

и далее как отклонение от равновесного потенциала — поляризацию

$$\eta = \varphi + \frac{RT}{F} \ln \frac{a^{(p)} a_{\text{OH}^-}^{(c)}}{a a_{\text{OH}^-}} \quad (3.28)$$

Тем самым мы получаем из уравнения (3.25) следующее соотношение между плотностью тока и поляризацией:

$$j = j_0^{(p, c)} \left[\frac{a a_{\text{OH}^-}}{a^{(p)} a_{\text{OH}^-}^{(c)}} \exp\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\beta F \eta}{RT}\right) \right]. \quad (3.29)$$

Решая это уравнение относительно η при $\alpha = \beta = 1/2$, согласно Брайтеру и Клароту [8], получаем

$$\eta = \frac{2RT}{F} \text{Arsh} \left(\frac{j}{2j_0^{(p, c)}} \sqrt{\frac{a^{(p)} a_{\text{OH}^-}^{(c)}}{a a_{\text{OH}^-}}} \right) - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a}{a^{(p)}} \frac{a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{OH}^-}^{(c)}} \right). \quad (3.30)$$

Первое слагаемое в этом уравнении рассматривается как активационная поляризация, ибо она является следствием замедленности электрохимической стадии разряда (ионизации). Второе слагаемое рассматривается как концентрационная поляризация, ибо она вызывается изменением концентрации в σ -фазе, связанным с протеканием тока.

Наряду с током реакции j (3.29) через емкость двойного слоя Гельмгольца может отчасти протекать также и нестационарный ток. Если C — дифференциальная емкость двойного слоя, приходящаяся на 1 см^2 поверхности поры, то плотность емкостного тока будет $C(\partial\eta/\partial\tau)$. Тогда для общей плотности тока i_n на уровне поверхности поры z (в предположении аксиальной симметрии) можно записать следующее выражение:

$$i_n(z) = C \frac{\partial\eta(z)}{\partial\tau} + j[\eta(z), a(z), a_{\text{OH}^-}(z)]. \quad (3.31)$$

Для j действительно значение из уравнения (3.29), взятое на уровне z стенки поры. При ограниченном числе мест в σ -фазе плотность тока обмена j_0^* берется из уравнения (3.26).

В качестве дальнейшего предположения следует принять, что стенка поры является эквипотенциальной поверхностью и что в заполненной электролитом части поры эквипотенциальные поверхности перпендикулярны оси поры, т. е. оси z . Тогда проникновение электрического поля в пору описывается следующим уравнением:

$$\frac{d^2\eta}{dz^2} = 2\rho \frac{i_n(z)}{r}, \quad (3.32)$$

где ρ — удельное сопротивление электролита, r — радиус поры.

Граничными условиями дифференциального уравнения (3.32) являются

$$\left(\frac{d\eta}{dz} \right)_{z=-l} = -\frac{\rho I}{\pi r^2}, \quad (3.33)$$

$$\left(\frac{d\eta}{dz} \right)_{z=0} = 0. \quad (3.34)$$

Уравнение (3.33) связывает выходящий из поры полный ток I с падением поляризации на конце поры при $z = -l_2$, тогда как уравнение (3.34) означает, что через поверхность мениска на уровне $z = 0$ электрический ток не протекает.

Уравнения (3.7) — (3.34) отвечают всем предположениям, необходимым для того, чтобы иметь возможность математически описывать системы, образованные такими порами. Вначале рассмотрим изменение во времени поверхностной плотности зарядов в σ -фазе над мениском электролита, которое вызывается диффузией в σ -фазе и обменом с газовой фазой. В случае несмоченной поверхности поры с помощью уравнений (3.9) и (3.22) при неограниченном числе мест в σ -фазе получаем

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \tau} = D \frac{d^2 a}{dz^2} + v_0 \left[\frac{p}{p} - \left(\frac{a}{a} \right)^2 \right]. \quad (3.35)$$

В качестве граничного условия следует принять, что для $z = l_1$ на конце поры со стороны газовой камеры градиент должен исчезнуть, тогда как для $z = 0$ градиент a пропорционален потоку диффузии \dot{m} через плоскость $z = 0$:

$$\left(\frac{da}{dz} \right)_{z=l_1} = 0, \quad (3.36)$$

$$D \left(\frac{da}{dz} \right)_{z=0} = -\dot{m}. \quad (3.37)$$

(\dot{m} имеет размерность г-атом · см · сек⁻¹).

Соответственно для случая идеальной адсорбции, по Лэнгмюру, справедливы следующие уравнения [с учетом (3.10) и (3.23)]:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \tau} = D \frac{d^2 \theta}{dz^2} + v_0 (1 - \theta)^2 \left[\frac{p}{p} - \left(\frac{a}{a} \right)^2 \right], \quad (3.38)$$

$$\left(\frac{d\theta}{dz} \right)_{z=l_1} = 0, \quad (3.39)$$

$$D \left(\frac{d\theta}{dz} \right)_{z=0} = -\dot{m}. \quad (3.40)$$

Если поверхность пор смочена тонкой пленкой электролита, то в соответствии с уравнениями (3.19) и (3.21) вместо v_0 следует подставить меньшую постоянную v_0^* .

Изменение поверхностной концентрации σ -фазы в заполненной электролитом части поры складывается из изменений вследствие диффузии в σ -фазе по уравнению (3.22) или (3.23), обмена с электролитом в результате электрохимической реакции [уравнение (3.29)] и обмена с растворенными в электролите молекулами водорода.

Итак, для $-l_2 \leq z \leq 0$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \tau} = D \frac{d^2 a}{dz^2} - \frac{1}{F} j(z) + v_0^* \left[\frac{n(z)}{n} - \left(\frac{a(z)}{a} \right)^2 \right]. \quad (3.41)$$

Здесь $n(z)$ концентрация H_2 в электролите непосредственно у поверхности поры в точках с координатами z , n — стандартное значение n ; согласно закону Генри, $n = H \cdot p$.

Граничными условиями являются:

1. Концентрация σ не должна претерпевать разрыва при переходе через граничную плоскость $z = 0$:

$$\sigma(-0) = \sigma(+0).$$

2. Градиент a при $z = 0$ пропорционален потоку диффузии \dot{m} :

$$D \left(\frac{da}{dz} \right)_{z=0} = -\dot{m}. \quad (3.42)$$

3. Градиент a на конце поры со стороны электролита $z = -l_2$ равен нулю:

$$\left(\frac{da}{dz} \right)_{z=-l_2} = 0. \quad (3.43)$$

Совершенно аналогичная система уравнений получается и для случая идеальной адсорбции по Лэнгмюру [исходя из уравнений (3.20), (3.23) и (3.26)]:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \tau} = D \frac{d^2 \theta}{dz^2} - \frac{1}{F} j(z) + v_0^* (1 - \theta)^2 \left[\frac{n(z)}{n} - \left(\frac{a(z)}{a} \right)^2 \right], \quad (3.44)$$

$$\theta(-0) = \theta(+0), \quad (3.45)$$

$$D \left(\frac{d\theta}{dz} \right)_{z=0} = -\dot{m}, \quad (3.46)$$

$$\left(\frac{d\theta}{dz} \right)_{z=-l_2} = 0. \quad (3.47)$$

При этом пренебрегаем зависимостью a_{OH^-} от тока, связанной с конечной скоростью диффузии нейтральных компонентов электролита. Это значит, что дальнейшее рассмотрение ограничивается крепкими щелочными электролитами.

3.3. ЭКВИВАЛЕНТНАЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СХЕМА ОТДЕЛЬНОЙ ПОРЫ







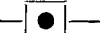
Прежде чем попытаться решить для некоторых специальных случаев полученную выше систему уравнений, составим для лучшего представления эквивалентную схему отдельной поры. Для этой цели делим цилиндрическую пору на отдель-

ные области с помощью ряда эквидистантных сечений, перпендикулярных оси поры; электрохимические свойства этих областей отдельно укажем в эквивалентной схеме.

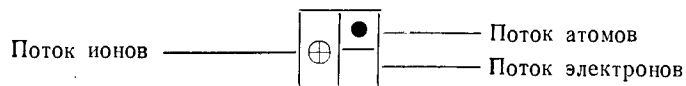
В соответствии с тремя возможными видами потоков — атомами, ионами, электронами — различаем также три различных вида элементов эквивалентной схемы (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Элементы эквивалентной электрической схемы единичной поры

Ток	Сопротивление	Емкость
Поток электронов —	Омическое сопротивление — 	Электрическая емкость — 
Поток ионов — 	Диффузионное сопротивление — 	Химическая емкость — 
Поток нейтральных частиц — 	Диффузионное сопротивление и сопротивление реакции — 	

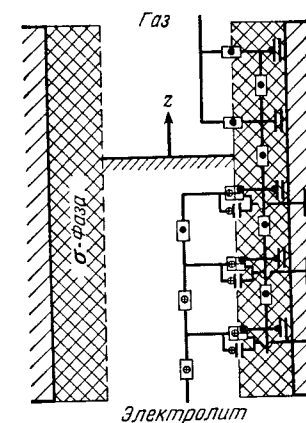
Так как при электрохимической реакции ионизации (разряда) имеет место стехиометрическое объединение атомного и электронного потоков в один ионный поток (разделение ионного потока на два потока), то соответствующее сопротивление реакции должно быть обозначено следующим символом:



Если между полостью поры и ее стенкой имеется переменное напряжение, то оно вызывает ток, который на поверхности разделяется на два потока. Один из них проходит как ток смещения через емкость двойного слоя, второй — через сопротивление реакции с последующим расщеплением на атомный и электронный потоки.

В то время как электронный ток проходит обычный путь, состоящий из сопротивления контактов и сопротивления течению тока, поток атомов протекает через химическую емкость σ -фазы или через диффузионное сопротивление вдоль σ -фазы по направлению к ближайшей области.

Возможна также и рекомбинация атомов в молекулы с последующим растворением и диффузией в электролите в заполненной части поры. Этот путь изображен при помощи сопротивления реакции, последовательно соединенного с рядом параллельных соединений, состоящих из химических емкостей и диффузионных сопротивлений. Однако из-за незначительной растворимости и малого коэффициента диффузии водорода



Фиг. 16. Эквивалентная электрическая схема поры. (Значение элементов схемы дано в табл. 3.1.)

в водных растворах этот путь, пожалуй, играет роль лишь при переменных токах большой частоты и в случае катодного выделения водорода, так как в последнем случае свободная газовая фаза в форме газовых пузырьков возникает непосредственно на стенке поры, сокращая тем самым путь диффузии молекулярного водорода. Над границей трех фаз, наряду с диффузией в σ -фазе имеет место обмен со свободной газовой фазой непосредственно через сопротивление реакции.

На фиг. 16 представлена эквивалентная схема, на которую мы в последующем будем часто ссылаться. Здесь еще только следует отметить, что сопротивления отдельных элементов эквивалентной схемы зависят от частоты.

3.4. ЕДИНИЧНАЯ ПОРА ПРИ СТАЦИОНАРНОЙ АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Для того чтобы получить случай стационарной нагрузки идеальной поры постоянным током, следует положить равными нулю все производные по времени в уравнениях (3.35) — (3.47).

3.41. СТАЦИОНАРНЫЙ ТОК МЕЖДУ ГАЗОВОЙ И ХЕМОСОРБИРОВАННОЙ ФАЗАМИ

3.41.1. σ -Фаза с неограниченным числом мест

При $\partial\sigma/\partial\tau = 0$ и $\dot{m} = \text{const}$ уравнения (3.35) — (3.37) обмена между газовой и σ -фазами в случае неограниченного числа мест в σ -фазе переходят в следующие уравнения:

$$D \frac{d^2 a}{dz^2} + v_0 \left[\frac{p}{p} - \left(\frac{a}{a} \right)^2 \right] = 0, \quad (3.48)$$

$$\left(\frac{da}{dz} \right)_{z=l_1} = 0, \quad (3.49)$$

$$D \left(\frac{da}{dz} \right)_{z=0} = -\dot{m}. \quad (3.50)$$

При помощи следующих преобразований вводятся приведенные координаты:

$$z = \sqrt{\frac{j_D}{j_A}} x, \quad (3.51a)$$

$$a = 6a^{(p)}y. \quad (3.51b)$$

Здесь $a^{(p)} = a \sqrt{\frac{p}{p}}$ — равновесная активность в σ -фазе,

относящаяся к давлению p ;

$$j_D = D a^{(p)} \quad (3.52a)$$

есть максимально возможная плотность диффузионного тока в σ -фазе, когда на длине l активность падает от своего равновесного значения до нуля;

$$j_A = v_0 \frac{p}{p} \quad (3.52b)$$

есть максимально возможная при давлении p плотность тока адсорбции, который может проходить через поверхность раздела между газовой и σ -фазой. С учетом этих преобразований уравнения (3.48) — (3.50) переходят в следующие:

$$y'' + \frac{1}{6} - 6y^2 = 0, \quad (3.53)$$

$$\left(\frac{dy}{dx} \right)_{x=\lambda} = 0, \quad (3.54)$$

$$\left(\frac{dy}{dx} \right)_{x=0} = -\dot{m} \frac{1}{6 \sqrt{j_A j_D}} = -i_{np}, \quad (3.55)$$

где

$$\lambda = l_1 \sqrt{\frac{j_A}{j_D}} \quad (3.52b)$$

есть приведенная длина поры над мениском электролита, а

$$i_{np} = \frac{\dot{m}}{6 \sqrt{j_A j_D}} \quad (3.52g)$$

есть приведенная плотность тока частиц через плоскость мениска электролита $z = x = 0$.

Первое интегрирование уравнения (3.53) ведет к нормальной форме дифференциального уравнения, которому удовлетворяет эллиптическая функция Вейерштрасса

$$y'^2 = 4y^3 - \frac{1}{3}y - g_3, \quad (3.56)$$

где g_3 — постоянная интегрирования. Второе интегрирование дает в качестве решения так называемую p -функцию с инвариантами $g_2 = 1/3$ и g_3 , исходная точка которых имеет комплексную координату x_0 . Наряду с g_3 x_0 является второй постоянной интегрирования; их можно определить из граничных условий (3.54) и (3.55):

$$p'(x_0, \frac{1}{3}, g_3) = i_{np}, \quad (3.57)$$

$$p'(x_0 + \lambda, \frac{1}{3}, g_3) = 0. \quad (3.58)$$

Этот расчет, преследующий цель получить функцию $p[x_0(\lambda, i_{np}), 1/3, g_3(\lambda, i_{np})]$ для каждого λ и i_{np} , провести довольно трудно. Поэтому при последующем обсуждении ограничимся двумя предельными случаями: $\lambda \gg 1$ и $\lambda \ll 1$.

Первый предельный случай: $\lambda \gg 1$. Физически это означает, что на верхнем конце поры ($z = l_1$) активность a в σ -фазе, несмотря на токовую нагрузку поры, незначительно отличается от равновесного значения $a^{(p)}$. В данном случае p -функция вырождается, так как постоянная g_3 равна $-1/27$ и один из двух периодов эллиптической p -функции становится бесконечно большим. В качестве решений получают

$$6y = 1 - \frac{3}{\left[\text{ch} \frac{x+x_0}{\sqrt{2}} \right]^2}$$

для анодной поляризации,

$$6y = 2 + \frac{3}{\left[\operatorname{cth} \frac{x+x_0}{\sqrt{2}} \right]^2}$$

для катодной поляризации.

Отсюда, используя граничное условие (3.55), можно определить величину x_0 .

Но так как нас интересует только значение $y(0)$ в точке $x = 0$ на плоскости края мениска, то для его определения лучше будем исходить из уравнения (3.56). Полагая $g_3 = -1/27$ с учетом уравнения (3.55) $y'(0) = i_{\text{пр}}$, получаем

$$4y^3(0) - \frac{y(0)}{3} + \frac{1}{27} - i_{\text{пр}}^2 = 0. \quad (3.59)$$

Когда a и тем самым y в точке $x = 0$ исчезают, достигается максимальный анодный ток, который вообще только возможен. Это случай, когда $i_{\text{пр}}^2 = i_{\text{пр. макс}}^2 = 1/27$.

Решение кубического уравнения (3.59) для анодного тока можно записать с помощью круговых тригонометрических функций следующим образом [14]:

$$3y(0) = \cos \frac{\pi + \arccos(1 - 27i_{\text{пр}}^2)}{3}.$$

Тождественной с этой является форма

$$6y(0) = \cos \left[\frac{1}{3} \arccos \left(1 - \frac{i_{\text{пр}}^2}{i_{\text{пр. макс}}^2} \right) \right] - \sqrt{3} \sin \left[\frac{1}{3} \arccos \left(1 - \frac{i_{\text{пр}}^2}{i_{\text{пр. макс}}^2} \right) \right]. \quad (3.60)$$

Согласно формуле преобразования (3.51б), $6y(0) = a(0)/a(p)$, где $a(0)$ означает активность атомов водорода в σ -фазе в точках $z = 0$. С помощью уравнения (3.52г) вводим максимальную плотность диффузионного тока $\dot{m}_{\text{макс}}$ через соотношение

$$i_{\text{пр. макс}} = \frac{1}{\sqrt{27}} = \frac{\dot{m}_{\text{макс}}}{6 \sqrt{Dv_0 a^{(p)} \frac{p}{p}}}$$

Тем самым

$$\frac{i_{\text{пр}}}{i_{\text{пр. макс}}} = \frac{\dot{m}}{\dot{m}_{\text{макс}}},$$

и получаем из уравнения (3.60) в качестве приближенного решения задачи об обмене между газовой и σ -фазами для

$$\lambda = l_1 \sqrt{\frac{v_0 p}{Da^{(p)} \frac{p}{p}}} \gg 1 \quad (3.61)$$

выражения

$$\dot{m}_{\text{макс}} = \frac{2}{\sqrt{3}} \sqrt{Dv_0 a^{(p)} \frac{p}{p}} \quad (3.62)$$

$$\frac{a(0)}{a^{(p)}} = \cos \left[\frac{1}{3} \arccos \left(1 - \frac{\dot{m}^2}{\dot{m}_{\text{макс}}^2} \right) \right] - \sqrt{3} \sin \left[\frac{1}{3} \arccos \left(1 - \frac{\dot{m}^2}{\dot{m}_{\text{макс}}^2} \right) \right]. \quad (3.63)$$

Отсюда могут быть получены следующие приближенные решения:

$$\frac{a(0)}{a^{(p)}} = 1 - \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{\dot{m}}{\dot{m}_{\text{макс}}} \quad \text{для} \quad \frac{\dot{m}}{\dot{m}_{\text{макс}}} \ll 1, \quad (3.64)$$

$$\frac{a(0)}{a^{(p)}} = \frac{2}{3} \left(1 - \frac{\dot{m}^2}{\dot{m}_{\text{макс}}^2} \right) \quad \text{для} \quad \frac{\dot{m}}{\dot{m}_{\text{макс}}} \approx 1. \quad (3.65)$$

Второй предельный случай: $\lambda \ll 1$. Физически это означает такую малую длину поры, что при анодной нагрузке в σ -фазе не может возникнуть значительного падения концентрации. Тогда, разлагая уравнение (3.58) в ряд по λ и пренебрегая членами с квадратами и более высокими степенями λ , получим

$$p'(x_0 + \lambda) = p'(x_0) + p''(x_0)\lambda = 0. \quad (3.66)$$

По теории эллиптических функций имеем

$$p''(x_0) = 6p^2(x_0) - \frac{1}{6}. \quad (3.67)$$

Если подставить уравнение (3.67) в (3.66), то с учетом $p'(x_0) = i_{\text{пр}}$ [см. уравнение (3.57)] и $p(x_0) = y(0)$ получим соотношение

$$6y(0) = \sqrt{1 - \frac{6i_{\text{пр}}^2}{\lambda}}. \quad (3.68)$$

Для максимального приведенного тока $i_{\text{пр. макс}}$ из уравнения (3.68), полагая $y(0) = 0$, получают $i_{\text{пр. макс}} = \lambda/6$. После обратного преобразования приведенных величин получаем

второе приближенное решение задачи об обмене между фазами:

$$\lambda = l_1 \sqrt{\frac{v_0 p}{Da^{(p)} p}} \ll 1, \quad (3.69)$$

$$\dot{m}_{\max} = l_1 v_0 \frac{p}{p}, \quad (3.70)$$

$$\frac{a(0)}{a^{(p)}} = \sqrt{1 - \frac{\dot{m}}{\dot{m}_{\max}}}. \quad (3.71)$$

Обсуждение результатов. Результат расчета показывает, что в процессе подвода атомов водорода постоянно участвует определенная область поверхности поры над мениском электролита: этот процесс предшествует собственно электрохимическому процессу ионизации. Расширение этой области тесно связано с величиной λ , которая является функцией констант скоростей причастных к этому процессу отдельных стадий: хемосорбции и диффузии в σ -фазе.

Для наглядного объяснения этого обстоятельства может служить следующий пример: представим себе, что водородный диффузионный электрод изготовлен из платиновой жести, в которой насверлено большое число мелких отверстий. Такой электрод имеет поры с почти однородной поверхностью, на которой молекулы водорода диссоциируют на атомы; последние могут переноситься путем диффузии. Вообразим далее, что на основании правильно подобранного давления газа [по уравнению (3.4в)] в порах стабильно устанавливается мениск электролита.

Если теперь хемосорбция протекает настолько быстро, а диффузия — настолько медленно, что даже при наибольшей анодной нагрузке на конце поры со стороны газовой камеры в σ -фазе изменений концентрации не происходит, то активность $a(0)$ непосредственно на границе трех фаз описывается с помощью уравнения (3.63) из первого предельного случая. В этих условиях области поверхности, расположенные на конце поры, токообразованию не содействуют. Напротив, если диссоциация молекул водорода при хемосорбции протекает очень медленно по сравнению с диффузией его атомов, то при анодной нагрузке атомы водорода, хемосорбированные на самом большом удалении от границы трех фаз, сразу же перемещаются к ней, где они могут принять участие в токообразовании. В данном случае значительного падения активности в σ -фазе развиться не может, так что для активности $a(0)$ непосредственно на границе трех фаз оправданным будет

уравнение (3.71) из второго предельного случая. Более толстая жесь с более длинными порами привела бы здесь к увеличению максимально возможного тока поры.

Для таких диффузионных электродов, которые содержат каталитически активное вещество, распределенное в менее активном макроскелете, как, например, ДСК-электроды или кислородные электроды, по Марко и Кордешу [9], предположение об однородной активной поверхности пор с самого начала не оправдывается. У этих электродов более или менее активные области распределены по стенкам пор в виде оазисов. Каждая из таких областей способна в контакте с газовой фазой и электролитом катализировать процесс растворения газа. Следовательно, в таких электродах активные области на поверхности пор, находящиеся в контакте одновременно с газовой фазой и электролитом, существенно способствуют токообразованию. В этом случае рассматриваемая длина поры над мениском l_1 , существенная для процесса подвода, имеет величину порядка протяженности этих областей.

Когда тонкая смачивающая пленка отделяет σ -фазу от газовой, математические решения получаются в той же форме, что и уравнения (3.63) и (3.71). Лишь постоянная скорости v_0 уменьшается в соответствии с уравнением (3.19). При этом предполагается, что сама смачивающая пленка не способствует перемещению атомов водорода вдоль стенки поры. Однако можно хорошо себе представить, что в ходе электрохимической реакции по уравнению (3.24) между σ -фазой и смачивающей пленкой происходит обмен атомами водорода и электронами, а благодаря этому вдоль стенки поры образуется электрохимический двойной слой. В связи с большим электрическим сопротивлением пленки можно предполагать, что в каждой точке стенки поры разность электрических потенциалов двойного слоя находится в равновесии с существующей в этом месте активностью атомов водорода в σ -фазе. Тогда при анодной нагрузке наряду с градиентом активности в σ -фазе, который является движущей силой диффузии хемосорбированных атомов водорода, образуется также и градиент электрического потенциала в обкладке двойного слоя (со стороны пленки). Под влиянием этого электрического поля ионы движутся в смачивающей пленке и тем самым поддерживают перемещение атомов водорода в σ -фазе. Поэтому можно ожидать, что при смоченной поверхности придется считаться с большим коэффициентом диффузии вдоль стенки поры, чем в случае чистой диффузии атомов водорода в σ -фазе.

3.412. σ -Фаза с ограниченным числом мест

В случае адсорбции по Лэнгмюру изменение степени заполнения θ в σ -фазе описывается уравнениями (3.38)–(3.40). Чтобы из них получить соотношение для стационарной анодной нагрузки, следует снова положить $\partial\sigma/\partial\tau = 0$. Тогда получаем

$$D \frac{d^2\theta}{dz^2} + v_0(1-\theta)^2 \left[\frac{p}{p} - \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right)^2 \left(\frac{1-\theta}{1-\theta} \right)^2 \right] = 0, \quad (3.72)$$

$$\left(\frac{d\theta}{dz} \right)_{z=l_1} = 0, \quad (3.73)$$

$$D \left(\frac{d\theta}{dz} \right)_{z=0} = -\dot{m}. \quad (3.74)$$

Обозначим через $\theta^{(p)}$, соответствующее давлению p , равновесное заполнение, которое вычисляется из условия $\frac{p}{p} - \left(\frac{a^{(p)}}{a} \right)^2 = 0$ с учетом того, что $a \sim \theta/(1-\theta)$. Далее вводим $\vartheta^{(p)} = \frac{\theta^{(p)}}{1-\theta^{(p)}}$ и проводим следующие преобразования:

$$z = x \sqrt{D \vartheta^{(p)} \frac{p}{v_0 p}}, \quad (3.75)$$

$$\theta = \theta^{(p)} \frac{\vartheta^{(p)} - 6y}{\vartheta^{(p)} - 1}. \quad (3.76)$$

При этом уравнение (3.72) переходит в (3.53)

$$y'' + \frac{1}{6} - 6y^2 = 0$$

с граничными условиями (3.54) и (3.55)

$$\left(\frac{dy}{dx} \right)_{x=\lambda} = 0, \\ \left(\frac{dy}{dx} \right)_{x=0} = -i_{np},$$

причем приведенная длина поры λ и приведенный ток i_{np} определяются с помощью следующих равенств:

$$\lambda = l_1 \sqrt{\frac{v_0 p}{D \vartheta^{(p)} p}}, \quad (3.77)$$

$$i_{np} = \dot{m} \frac{\vartheta^{(p)} - 1}{6 \sqrt{D v_0 \vartheta^{(p)} (1 - \theta^{(p)}) \frac{p}{p}}}. \quad (3.78)$$

Получаем решение дифференциального уравнения с граничными условиями приближенно для двух предельных случаев. Вследствие формальной идентичности ход решения аналогичен, за исключением некоторого усложнения, связанного с тем, что условие для максимальной плотности потока частиц при анодной поляризации \dot{m}_{\max} через плоскость $z = x = 0$, т. е. условие $\vartheta(0) = 0$ [по уравнению (3.76)] не соответствует условию $y(0) = 0$.

Однако подробно на этом останавливаться не будем, а сразу же укажем результаты вычисления для обоих предельных случаев с соответствующими приближенными решениями.

Первый предельный случай: $\lambda = l_1 \sqrt{\frac{v_0 p}{D \vartheta^{(p)} p}} \gg 1$.

Физически это снова означает, что активность σ -фазы на верхнем конце поры (обращенном к газовой камере) $z = l_1$ не изменяется при стационарной анодной поляризации поры. Тогда получаем для максимальной плотности потока частиц \dot{m}_{\max} через плоскость верхнего края мениска следующее выражение:

$$\dot{m}_{\max} = \sqrt{\frac{2}{3}} \sqrt{D v_0 \vartheta^{(p)} (2 - \theta^{(p)}) \frac{p}{p}}. \quad (3.79)$$

Для сокращения полагаем

$$2k^2 = [1 - \vartheta^{(p)}]^2 [2 + \vartheta^{(p)}], \quad (3.80)$$

и тогда получаем для различных областей равновесного заполнения $\theta^{(p)}$ следующие решения для степени заполнения $\theta(0)$ σ -фазы в точках $z = 0$:

а) Для области относительно малого заполнения $\theta < \theta^{(p)} < 1/2$ получаем

$$\frac{\theta(0)}{\theta^{(p)}} = \frac{2 \cos \left\{ \frac{1}{3} \left[\pi + \arccos \left(1 - k^2 \frac{\dot{m}^2}{\dot{m}_{\max}^2} \right) \right] \right\} - \vartheta^{(p)}}{1 - \vartheta^{(p)}}. \quad (3.81)$$

Приближенные формулы имеют вид

$$\frac{\theta(0)}{\theta^{(p)}} = 1 - \sqrt{\frac{2 + \vartheta^{(p)}}{3}} \frac{\dot{m}}{\dot{m}_{\max}} \quad \text{для} \quad k \frac{\dot{m}}{\dot{m}_{\max}} \ll 1 \quad (3.82)$$

и

$$\frac{\theta(0)}{\theta^{(p)}} = \frac{2}{3(1 - \theta^{(p)})} \left[1 - \frac{2}{3} \vartheta^{(p)} - k^2 \frac{\dot{m}^2}{\dot{m}_{\max}^2} \right] \quad \text{для} \quad k \frac{\dot{m}}{\dot{m}_{\max}} \approx 1. \quad (3.83)$$

Для очень малых равновесных заполнений $\theta^{(p)} \ll 1$ эти уравнения с учетом $\vartheta^{(p)} \approx \theta^{(p)}$ переходят в формулы для первого предельного случая хемосорбции в σ -фазе с неограниченным числом мест.

б) Для области $1/2 < \theta^{(p)} < 1$ при анодной поляризации получаются следующие выражения для степени заполнения σ -фазы в точках $z=0$:

$$\frac{\theta(0)}{\theta^{(p)}} = \frac{\vartheta^{(p)} - 2 \cos \left\{ \frac{1}{3} \left[\pi - \arccos \left(1 - k^2 \frac{\dot{m}^2}{\dot{m}_{\max}^2} \right) \right] \right\}}{\vartheta^{(p)} - 1} \quad (3.84)$$

для $k \frac{\dot{m}}{\dot{m}_{\max}} < \sqrt{2}$,

$$\frac{\theta(0)}{\theta^{(p)}} = \frac{\vartheta^{(p)} - 2 \operatorname{ch} \left[\frac{1}{3} \operatorname{Arch} \left(k^2 \frac{\dot{m}^2}{\dot{m}_{\max}^2} - 1 \right) \right]}{\vartheta^{(p)} - 1} \quad \text{для } k \frac{\dot{m}}{\dot{m}_{\max}} > \sqrt{2}. \quad (3.85)$$

Этим выражениям соответствуют следующие приближенные формулы:

$$\frac{\theta(0)}{\theta^{(p)}} = 1 - \sqrt{\frac{2 + \vartheta^{(p)}}{3}} \frac{\dot{m}}{\dot{m}_{\max}} \quad \text{для } k \frac{\dot{m}}{\dot{m}_{\max}} \ll 1, \quad (3.86)$$

$$\frac{\theta(0)}{\theta^{(p)}} = \frac{\vartheta^{(p)} - \sqrt{3}}{\vartheta^{(p)} - 1} + \frac{1}{3} \frac{1 - k^2 \frac{\dot{m}^2}{\dot{m}_{\max}^2}}{\vartheta^{(p)} - 1} \quad \text{для } k \frac{\dot{m}}{\dot{m}_{\max}} \approx 1, \quad (3.87)$$

$$\frac{\theta(0)}{\theta^{(p)}} = \frac{\vartheta^{(p)}}{\vartheta^{(p)} - 1} \left(1 - \sqrt[3]{\frac{\dot{m}^2}{\dot{m}_{\max}^2}} \right) \quad \text{для } k \frac{\dot{m}}{\dot{m}_{\max}} \gg 1. \quad (3.88)$$

в) Для $\theta^{(p)} = 1/2$ уравнение (3.72) вырождается и его можно тогда решить с помощью простой показательной формулы.

Так как $\vartheta^{(p)} = 1$, для любого значения $\lambda = l_1 \sqrt{\frac{v_0 p}{D \underline{p}}}$ решение имеет вид

$$\frac{\theta(0)}{\theta^{(p)}} = 1 - \frac{\dot{m}}{\dot{m}_{\max}}, \quad (3.89)$$

где

$$\dot{m}_{\max} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{D v_0 \frac{p}{\underline{p}}}.$$

Второй предельный случай: $\lambda = l_1 \sqrt{\frac{v_0 p}{D \vartheta^{(p)} \underline{p}}} \ll 1$.

Длина поры над мениском электролита также должна быть достаточно малой, чтобы при анодной поляризации в σ -фазе не могло произойти значительного падения концентрации. Мы и сейчас в случае адсорбции по Ленгмюру можем поступить, как и прежде при вычислении, которое привело нас к уравнению (3.68), и получить для заполнения σ -фазы в точках стенки поры с $z=0$ следующее выражение:

$$\frac{\theta(0)}{\theta^{(p)}} = \frac{\vartheta^{(p)} - \sqrt{1 - [1 - (\vartheta^{(p)})^2] \frac{\dot{m}}{\dot{m}_{\max}}}}{\vartheta^{(p)} - 1}. \quad (3.90)$$

Максимально возможная плотность потока частиц \dot{m}_{\max} , который может протекать через плоскость верхнего края мениска $z=0$, имеет вид

$$\dot{m}_{\max} = l_1 v_0 \frac{p}{\underline{p}}. \quad (3.91)$$

Обсуждение результатов. Приведенное заполнение $\theta(0)/\theta^{(p)}$ в случае адсорбции по Ленгмюру зависит от приведенной плотности потока частиц \dot{m}/\dot{m}_{\max} подобно тому, как ранее от нее зависела приведенная активность $a(0)/a^{(p)}$ при адсорбции с неограниченным числом мест. Расхождения, получаемые для различных предельных случаев в зависимости от \dot{m}/\dot{m}_{\max} , не очень характерны, ибо наиболее сильная зависимость соответствует пропорциональности $\left(\frac{\dot{m}}{\dot{m}_{\max}}\right)^2$, а наиболее слабая — пропорциональности $\left(\frac{\dot{m}}{\dot{m}_{\max}}\right)^{1/2}$.

Что же касается физического смысла обоих рассмотренных предельных случаев, то можно сослаться на комментарии, следующие за уравнением (3.71). И то, что там сказано о возможном влиянии смачивающей пленки, справедливо здесь без каких-либо ограничений.

3.42. СТАЦИОНАРНЫЙ ТОК МЕЖДУ ХЕМОСОРБИРОВАННОЙ ФАЗОЙ И ЭЛЕКТРОЛИТОМ

3.421. σ -Фаза с неограниченным числом мест

Для того чтобы определить поляризацию η и концентрацию σ атомарного водорода в σ -фазе в нижней части поры, следует исходить из уравнений (3.41) — (3.43). Однако в

уравнении (3.41) обмен с молекулярным водородом, растворенным в электролите, полагается равным нулю. Это означает, что имеет место равновесие концентраций между растворенным молекулярным водородом и σ -фазой; однако скорость диффузии молекул в электролите пренебрежимо мала. С учетом условия стационарного состояния ($\partial\sigma/\partial\tau = 0$) из уравнений (3.41) и (3.32) следует

$$\left. \begin{aligned} D \frac{d^2 a}{dz^2} - \frac{1}{F} j(z) &= 0, \\ \frac{d^2 \eta}{dz^2} - 2\rho j(z) \frac{1}{r} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (3.92)$$

Из этих уравнений можно исключить $j(z)$ и после однократного интегрирования получить

$$D \frac{da}{dz} - \frac{r}{2F\rho} \frac{d\eta}{dz} = A. \quad (3.93)$$

Это уравнение показывает, что сумма диффузионного тока в σ -фазе и ионного тока в электролите при постоянной анодной поляризации постоянна на каждом уровне поры z .

В плоскости верхнего края мениска $z = 0$ из уравнений (3.42) и (3.34) имеем $D \left(\frac{da}{dz} \right)_{z=0} = -\dot{m}$ и $\left(\frac{d\eta}{dz} \right)_{z=0} = 0$. Отсюда для постоянной A в уравнении (3.93) получаем $A = -\dot{m}$. Если же в уравнение (3.93) подставить значения для da/dz и $d\eta/dz$ на нижнем конце поры, которые получаются из уравнений (3.33) и (3.43), то $A = \frac{I}{2\pi r F}$. Следовательно, плотность диффузионного потока \dot{m} в σ -фазе в точках $z = 0$ связана с полным током поры I , выходящим из поры, т. е. при $z = -l_2$ (конец поры со стороны электролита), при помощи соотношения

$$I = -2\pi r \dot{m} F. \quad (3.94)$$

После интегрирования уравнения (3.93) получаем

$$Da(z) - r \frac{\eta(z)}{2F\rho} = \frac{Iz}{2\pi r F} + B. \quad (3.95)$$

Если это уравнение записать для $z = 0$ и для $z = -l_2$ и вычесть из первого уравнения второе, то получим

$$\eta(-l_2) = \eta(0) + \rho l_2 \frac{I}{\pi r^2} - 2F \frac{\rho}{r} D [a(0) - a(-l_2)]. \quad (3.96)$$

Здесь измеряемая поляризация $\eta(-l_2)$ связана со стационарным анодным током поры I . Поляризация $\eta(-l_2)$ представляет собой сумму 1) поляризации $\eta(0)$ на границе трех фаз

в точке $z = 0$, состоящей из концентрационной поляризации и активационной поляризации, 2) омической поляризации $\rho l_2 I / \pi r^2$, которая могла бы возникнуть, если бы весь ток I , выходящий из поры, перешел поверхность раздела между σ -фазой и электролитом в точках $z = 0$, 3) за вычетом члена, учитывающего часть тока, переходящую границу раздела ниже трехфазной границы вследствие диффузии вдоль σ -фазы; эта часть в электролите не дает падения напряжения.

В то время как $a(0)$ определена через диффузию σ -фазы уравнениями (3.63) и (3.71) для двух предельных случаев, $\eta(0)$ и $a(-l_2)$ являются пока неизвестными функциями тока. Для их определения можно из уравнения (3.95) вычислить активность $a(z)$ в σ -фазе в точке z и подставить ее в формулу для плотности тока электрохимической реакции j [см. уравнение (3.92)]. Используя уравнение (3.92), получаем

$$\frac{d^2 \eta}{dz^2} = \frac{2\rho j_0^{(p,c)}}{r} \left[\frac{\frac{r\eta(z)}{2\rho} + \frac{Iz}{2\pi r} + BF}{F Da^{(p)}} \times \right. \\ \left. \times \exp\left(\frac{\alpha F \eta(z)}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\beta F \eta(z)}{RT}\right) \right]. \quad (3.97)$$

Однако решение этого трансцендентного дифференциального уравнения второго порядка в общем виде невозможно, так что и здесь мы должны ограничиться приближенными решениями.

Сначала рассмотрим случай, когда электрохимической поляризацией (активационной поляризацией) можно пренебречь. В этом случае в уравнении (3.30) исчезает первое слагаемое и между активностью $a(z)$ и поляризацией $\eta(z)$ получается следующая зависимость:

$$a(z) = a^{(p)} \exp\left(-\frac{F\eta(z)}{RT}\right). \quad (3.98)$$

При этом принимается, что активность ионов OH^- не зависит от тока; следовательно, имеет место равенство $a_{\text{OH}^-}/a_{\text{OH}^-}^{(e)} = 1$.

Из уравнения (3.98) следует

$$a(0) - a(-l_2) = a^{(p)} \left\{ \exp\left[-\frac{F\eta(0)}{RT}\right] - \exp\left[-\frac{F\eta(-l_2)}{RT}\right] \right\}. \quad (3.99)$$

Положим, что поляризация в точках $z = -l_2$ определяется главным образом двумя первыми слагаемыми в уравнении (3.96). Тогда получается приближенное соотношение

$$\eta(-l_2) = \eta(0) + \frac{\rho l_2 I}{\pi r^2}.$$

Это значение подставляем в показательную функцию уравнения (3.99), вводим уравнение (3.99) в третье слагаемое уравнения (3.96) и получаем

$$\eta(-l_2) = \eta(0) + \frac{\rho l_2 I}{\pi r^2} - \frac{2F\rho Da^{(p)}}{r} \times \\ \times \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{F\rho l_2 I}{\pi r^2 RT} \right] \right\} \exp \left[-\frac{F\eta(0)}{RT} \right]. \quad (3.100)$$

Рассмотрим физический смысл приведенного выше уравнения (3.100). Для этого представим себе, что в сосуд с электролитом помещен в качестве диафрагмы диффузионный электрод, имеющий N равных по величине пор на 1 см^2 геометрической поверхности, и измеряется его сопротивление по постоянному току R . Тогда $\eta(-l_2)$ — потенциал на одной стороне, а $\eta(0)$ — на другой стороне диафрагмы, измеренные относительно обратимого водородного электрода при прохождении тока плотности $i = NI$. Согласно этому, $R = \frac{\eta(-l_2) - \eta(0)}{NI}$ является сопротивлением по постоянному току, и, следовательно, используя уравнение (3.100), можно записать

$$R = \frac{\rho l_2}{N\pi r^2} - \frac{2\rho Da^{(p)}F}{ri} \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{F\rho l_2 i}{N\pi r^2 RT} \right] \right\} \exp \left[-\frac{F\eta(0)}{RT} \right]. \quad (3.101)$$

Соответственно этому сопротивление по постоянному току такого рода электродных тел состоит из собственно сопротивления диафрагмы $\rho l_2 / N\pi r^2$ (первое слагаемое), не зависящего от электродного потенциала, минус член (второе слагаемое), который учитывает диффузию электронейтральных атомов водорода в σ -фазе. Так как этот член зависит от электродного потенциала $\eta(0)$ и общей плотности тока i , то и измеренное сопротивление R такого рода диафрагмы зависит от потенциала и плотности тока. Следовательно, уравнение (3.101) можно проверить путем непосредственного измерения сопротивления диафрагмы. В настоящее время проводятся такого рода измерения с ДСК-электродами.

Если пренебречь третьим слагаемым в уравнении (3.96) по сравнению со вторым, то это означает, что ток поры I проходит главным образом в электролите¹⁾, а переход тока из σ -фазы в электролит должен в основном происходить на узком участке ($0 \geq z \geq -\gamma$) вблизи границы трех фаз. Такое упрощение особенно оправдывается при оазисообразном распре-

¹⁾ То есть почти весь ток проходит всю длину заполненной электролитом части поры l_2 . — Прим. ред.

делении активных областей по поверхности поры, ибо в этом случае с самого начала диффузия в σ -фазе вдоль всей стенки поры невозможна. Таким образом, упрощая, принимаем следующее распределение потенциала и тока по длине поры:

$$j = \frac{I}{2\pi r l}; \quad \eta(z) = \eta(0); \quad a(z) = a(0) \quad \text{для} \quad 0 \geq z \geq -\gamma; \\ j \ll \frac{I}{2\pi r l} \quad \text{для} \quad -\gamma > z \geq -l_2.$$

Если далее предположить, что $\alpha = \beta = 0,5$ и $a_{\text{OH}^-} = a_{\text{OH}^-}^{(c)}$, то с учетом $I_0 = 2\pi r l j_0^{(p,c)}$ получаем из (3.30)

$$\eta(0) = \frac{2RT}{F} \text{Arsh} \left\{ \frac{I}{2I_0} \left[\frac{a^{(p)}}{a(0)} \right]^{1/2} \right\} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a(0)}{a^{(p)}}. \quad (3.102)$$

Это значение для $\eta(0)$ подставляем в уравнение (3.96)¹⁾ и для измеряемой поляризации поры получаем

$$\eta(-l_2) = \frac{2RT}{F} \text{Arsh} \left\{ \frac{I}{2I_0} \left[\frac{a^{(p)}}{a(0)} \right]^{1/2} \right\} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a(0)}{a^{(p)}} + \frac{\rho l_2}{\pi r^2} I. \quad (3.103)$$

Для $a(0)/a^{(p)}$ следует подставить значение, определенное в разд. 3.41, причем вместо $\dot{m}/m_{\text{макс}}$ войдет отношение $I/I_{\text{макс}}$; $I_{\text{макс}}$ — максимально возможный стационарный анодный ток поры, который, согласно уравнению (3.94), получается из следующего выражения:

$$I_{\text{макс}} = -2\pi r \dot{m}_{\text{макс}} F.$$

Из уравнения (3.103) можно вывести приближенные формулы, в которых учитываются уравнения (3.64), (3.65) и (3.71).

Первый предельный случай: $\lambda \gg 1$.

$$\eta(-l_2) = \left[\frac{\rho l_2}{\pi r^2} + \frac{RT}{F} \left(\frac{1}{I_0} + \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{1}{I_{\text{макс}}} \right) \right] I \quad \text{для} \quad \frac{I}{I_0}, \frac{I}{I_{\text{макс}}} \ll 1, \quad (3.104)$$

$$\eta(-l_2) = \frac{\rho l_2}{\pi r^2} I + \frac{2RT}{F} \ln \frac{3I}{2I_0} \left(1 - \frac{I^2}{I_{\text{макс}}^2} \right) \quad \text{для} \quad \frac{I}{I_{\text{макс}}} \approx 1. \quad (3.105)$$

Второй предельный случай: $\lambda \ll 1$.

$$\eta(-l_2) = \left[\frac{\rho l_2}{\pi r^2} + \frac{RT}{F} \left(\frac{1}{I_0} + \frac{1}{2I_{\text{макс}}} \right) \right] I \quad \text{для} \quad \frac{I}{I_0}, \frac{I}{I_{\text{макс}}} \ll 1, \quad (3.106)$$

$$\eta(-l_2) = \frac{\rho l_2}{\pi r^2} I + \frac{2RT}{F} \ln \frac{I}{I_0} \sqrt{1 - \frac{I}{I_{\text{макс}}}} \quad \text{для} \quad \frac{I}{I_{\text{макс}}} \approx 1. \quad (3.107)$$

¹⁾ При пренебрежении третьим членом уравнения (3.96). — Прим. ред.

3.422. σ -Фаза с ограниченным числом мест

В данном случае для вычисления стационарного анодного тока между σ -фазой и электролитом исходим из уравнений (3.44) и (3.33) и относящихся к ним граничных условий. Снова пренебрегая в уравнении (3.44) обменом σ -фазы с растворенным в электролите молекулярным водородом, можно провести такой же расчет, как и в предыдущем разделе. Таким образом, получим уравнение (3.96), в котором снова пренебрегаем третьим слагаемым.

Отличие данного расчета от расчета предыдущего раздела выявляется при применении уравнения (3.30), в которое вместо $j_0^{(p, c)}$ вводится плотность обменного тока $j_0^{*(p, c)} = (1 - \theta) j_0^{(p, c)}$ [см. также уравнение (3.26)]. Подставляем $I_0 = 2\pi r \gamma j_0^{(p, c)}$ и получаем с учетом $\frac{1}{1 - \theta} = 1 + \theta^{(p)} \frac{a(0)}{a^{(p)}}$ следующее уравнение для измеряемой поляризации поры:

$$\eta(-l_2) = \frac{2RT}{F} \operatorname{Arsh} \left\{ \frac{I}{2I_0} \frac{1 + \theta^{(p)} \frac{a(0)}{a^{(p)}}}{\left[\frac{a(0)}{a^{(p)}} \right]^{1/2}} \right\} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a(0)}{a^{(p)}} + \frac{\rho l_2}{\pi r^2} I. \quad (3.108)$$

Вместо $a(0)/a^{(p)}$ следует ввести функции от I/I_{\max} , которые можно вывести из вычисленных в разд. 3.412 значений $\theta(0)/\theta^{(p)}$, учитывая равенство $\dot{m}/\dot{m}_{\max} = I/I_{\max}$.

Для малых токов поры имеем $Ia(0)/a^{(p)} \approx 1$. Тем самым получаем из уравнения (3.108) следующее приближенное решение:

$$\eta(-l_2) = \frac{RTI}{FI_0(1 - \theta^{(p)})} \left\{ 1 + \frac{[2\theta^{(p)} - 1]I}{2[1 - \theta^{(p)}]} \left[\frac{d\left(\frac{\theta}{\theta^{(p)}}\right)}{dI} \right]_{I=0} \right\} - \frac{RTI}{F(1 - \theta^{(p)})} \left[\frac{d\left(\frac{\theta}{\theta^{(p)}}\right)}{dI} \right]_{I=0} + \frac{\rho l_2 I}{\pi r^2}. \quad (3.109)$$

Для больших токов I/I_{\max} приблизительно равно $Ia(0)/a^{(p)} \leq 1$. В качестве приближенного решения получаем

$$\eta(-l_2) = \frac{2RT}{F} \ln \left[\left(\frac{I}{I_0} \right) \frac{a(0)}{a^{(p)}} \right] + \frac{\rho l_2 I}{\pi r^2}. \quad (3.110)$$

В соответствии с большим разнообразием выражений для $\theta(0)/\theta^{(p)}$, приведенных в разд. 3.412, получаем различного вида поляризационные характеристики для различных степеней заполнения. Приводим некоторые приближенные формулы для малых и больших значений I/I_{\max} .

а) При малой степени заполнения $\theta^{(p)} \ll 1$ $\frac{\theta}{\theta^{(p)}} \approx \frac{a}{a^{(p)}}$.

Соотношения между током и поляризацией, вычисленные для этого случая при адсорбции по Лэнгмюру, лишь несущественно отличаются от приведенных в предыдущем разделе для σ -фазы с неограниченным числом мест.

б) При почти полном заполнении σ -фазы $\theta^{(p)} \approx 1$, $\theta^{(p)} \gg 1$ и в соответствии с уравнением (3.80) имеем $k \approx \theta^{(p)^{3/2}}/\sqrt{2}$.

Первый предельный случай: $\lambda \gg 1$. Из уравнения (3.86) получаем для малых токов следующее соотношение:

$$\frac{\theta(0)}{\theta^{(p)}} = 1 - \frac{I}{I_{\max} \sqrt{3(1 - \theta^{(p)})}}. \quad \text{С учетом этого соотношения}$$

$$\eta(-l_2) = \frac{RTI}{FI_0[1 - \theta^{(p)}]} \left\{ 1 - \frac{I/I_{\max}}{2\sqrt{3}[1 - \theta^{(p)}]^{3/2}} \right\} +$$

$$+ \frac{RT(I/I_{\max})}{\sqrt{3}F[1 - \theta^{(p)}]^{3/2}} + \frac{\rho l_2 I}{\pi r^2} \quad \text{для } \frac{I}{I_0}, \frac{I}{I_{\max}} \ll 1. \quad (3.111)$$

Для токов, близких по величине к предельной плотности тока I_{\max} из уравнения (3.88), получается соотношение

$$\frac{a(0)}{a^{(p)}} = \frac{1 - \left(\frac{I}{I_{\max}} \right)^{3/2}}{\theta^{(p)} \left(\frac{I}{I_{\max}} \right)^{3/2}}.$$

С учетом этого из уравнения (3.110) следует

$$\eta(-l_2) = \frac{2RT}{F} \ln \left[\frac{I}{I_0} \frac{1 - \left(\frac{I}{I_{\max}} \right)^{3/2}}{\theta^{(p)} \left(\frac{I}{I_{\max}} \right)^{3/2}} \right] + \frac{\rho l_2 I}{\pi r^2} \quad \text{для } \frac{I}{I_{\max}} \approx 1. \quad (3.112)$$

Второй предельный случай: $\lambda \ll 1$. В данном случае следует исходить из уравнения (3.90), из которого

$$\left[\frac{d\left(\frac{\theta}{\theta^{(p)}}\right)}{dI} \right]_{I=0} = \frac{-(\theta^{(p)} + 1)}{2I_{\max}}.$$

Подставляя это выражение в уравнение (3.109), приближенно

(учитывая $\theta^{(p)} \gg 1$) получим

$$\eta(-l_2) = \frac{RTI}{FI_0[1-\theta^{(p)}]} \left\{ 1 - \frac{I/I_{\max}}{4[1-\theta^{(p)}]^2} \right\} + \frac{RT(I/I_{\max})}{2F[1-\theta^{(p)}]^2} + \frac{\rho l_2}{\pi r^2} I \quad \text{для} \quad \frac{I}{I_0}, \quad \frac{I}{I_{\max}} \ll 1. \quad (3.113)$$

Для больших токов $I \approx I_{\max}$ из уравнения (3.90) получаем

$$\frac{a(0)}{a^{(p)}} = \frac{1 - \sqrt{\frac{I}{I_{\max}}}}{1 + \theta^{(p)} \sqrt{\frac{I}{I_{\max}}}}.$$

С учетом этого уравнение (3.110) переходит в следующее:

$$\eta(-l_2) = \frac{2RT}{F} \ln \left[\frac{I}{I_0} \frac{1 - \sqrt{\frac{I}{I_{\max}}}}{1 + \theta^{(p)} \sqrt{\frac{I}{I_{\max}}}} \right] + \frac{\rho l_2}{\pi r^2} I \quad \text{для} \quad \frac{I}{I_{\max}} \approx 1. \quad (3.114)$$

в) При средней величине заполнения $\theta^{(p)} = 1/2$. В этих условиях первый и второй предельные случаи соответствуют одному и тому же соотношению $\frac{\theta(0)}{\theta^{(p)}} = 1 - \frac{I}{I_{\max}}$,

из которого следует, что $a(0)/a^{(p)} = \frac{1 - I/I_{\max}}{1 + I/I_{\max}}$. Таким образом, можно написать уравнение для поляризации, справедливое для токов I любой величины;

$$\eta(-l_2) = \frac{2RT}{F} \operatorname{Arsh} \left\{ \frac{\frac{I}{I_0}}{\sqrt{1 - \left(\frac{I}{I_{\max}}\right)^2}} \right\} + \frac{RT}{F} \ln \frac{1 - \frac{I}{I_{\max}}}{1 + \frac{I}{I_{\max}}} + \frac{\rho l_2}{\pi r^2} I. \quad (3.115)$$

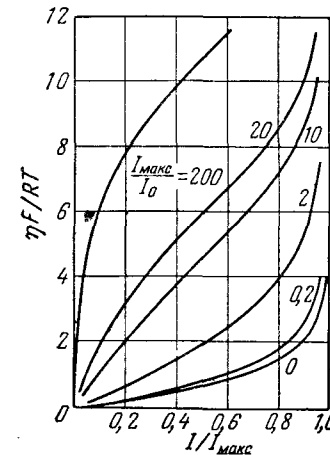
Этому выражению соответствуют две приближенные формулы

$$\eta(-l_2) = \frac{2RT}{F} \left(\frac{I}{I_0} + \frac{I}{I_{\max}} \right) + \frac{\rho l_2}{\pi r^2} I \quad \text{для} \quad \frac{I}{I_0}, \quad \frac{I}{I_{\max}} \ll 1, \quad (3.116)$$

$$\eta(-l_2) = \frac{2RT}{F} \ln \frac{I}{I_0} \frac{1 - \frac{I}{I_{\max}}}{1 + \frac{I}{I_{\max}}} + \frac{\rho l_2}{\pi r^2} I \quad \text{для} \quad \frac{I}{I_{\max}} \approx 1. \quad (3.117)$$

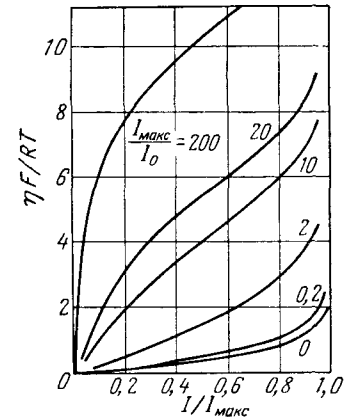
3.423. Обсуждение поляризационной характеристики $(\eta - I)$ идеальной поры

Как вытекает из уравнений (3.103) и (3.108), измеряемая при помощи капилляра Лuggина поляризация поры $\eta(-l_2)$ при стационарной анодной нагрузке состоит из трех компонент: активационной поляризации (первое слагаемое), концентрационной поляризации (второе слагаемое) и омической поляризации (третье слагаемое). Омическая поляризация, представляющая собой падение напряжения на чисто омическом



Фиг. 17.

Фиг. 17. Первый предельный случай. Зависимость приведенной суммы концентрационной и активационной поляризаций $\eta F/RT$ от приведенного тока поры I/I_{\max} ; I_{\max}/I_0 — параметр.



Фиг. 18

Фиг. 18. Второй предельный случай. (См. подпись к фиг. 17.)

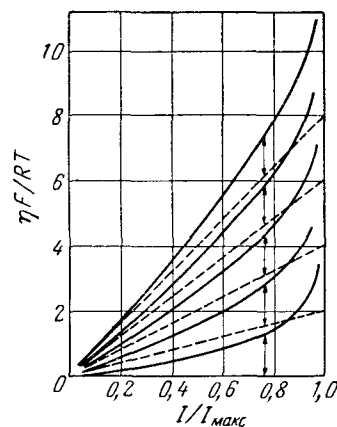
сопротивлении, пропорциональна току I . Обе другие компоненты являются более сложными функциями I .

В то время как для малых отношений I/I_{\max} все три компоненты влияют на поляризацию, для $I/I_{\max} \approx 1$ концентрационная поляризация преобладает над двумя остальными и для $I/I_{\max} = 1$ $\eta(-l_2)$ становится бесконечно большой.

Если не учитывать омической поляризации, то ход поляризационной характеристики $(\eta - I)$, очевидно, определится соотношением между I_{\max} и $I_0 = 2\pi r j_0^{(p,c)}$. Для того чтобы это показать, на фиг. 17 и 18 представлены поляризационные характеристики $(\eta - I)$ для некоторых значений отношения

$I_{\text{макс}}/I_0$ для случая σ -фазы с неограниченным числом мест (отвечающего при адсорбции по Лэнгмюру условию $\theta^{(p)} \ll 1$). При этом фиг. 17 относится к первому предельному случаю ($\lambda \gg 1$), фиг. 18 — ко второму ($\lambda \ll 1$). По осч абсцисс отложен приведенный ток поры $I/I_{\text{макс}}$, по оси ординат — приведенная поляризация $\eta F/RT$.

Из фиг. 17 и 18 видно, что поляризационные характеристики в обоих предельных случаях для равных отношений



Фиг. 19

Фиг. 19. Первый предельный случай. Зависимость приведенной суммы концентрационной и омической поляризаций $\eta F/RT$ от приведенного тока поры $I/I_{\text{макс}}$.

Данные кривые содержат одинаковые доли концентрационной поляризации (обозначены стрелками между кривыми и пунктирными прямыми) и разные — омической поляризации

Фиг. 20. Второй предельный случай. (См. подпись к фиг. 19.)

$I_{\text{макс}}/I_0$ качественно не отличаются. Адсорбция по Лэнгмюру в случае среднего и большого заполнения также приводит к подобному семейству кривых. Основание для такого вывода заключается в том, что полученное в разд. 3.41 значение для отношения $\theta(0)/\theta^{(p)}$ всегда ведет к дробным алгебраическим функциям $a(0)/a^{(p)}$ переменной $I/I_{\text{макс}}$. Характерные различия этих функций значительно ослабляются логарифмированием, тем более что самая сильная функция зависит только от $I^2/I_{\text{макс}}^2$, а самая слабая — от $\sqrt{I/I_{\text{макс}}}$. Для того чтобы из стационарных анодных характеристик ($\eta - I$) можно было получить сведения о механизме токообразующей реакции, следует заняться их количественным рассмотрением.

Однако из-за неизвестной величины омической поляризации количественный анализ значительно усложняется. Чтобы получить примерное представление о влиянии сопротивления электролита, мы нанесли на фиг. 19 и 20 некоторые характеристики, в которых при пренебрежении активационной поляризацией учтены лишь концентрационная и омическая поляризации. Обе фигуры относятся к σ -фазе с неограниченным числом мест, а именно: фиг. 19 — для первого предельного случая ($\lambda \gg 1$), фиг. 20 — для второго ($\lambda \ll 1$). На фигурах приведенная поляризация $\eta F/RT$ дана как функция приведенного тока поры $I/I_{\text{макс}}$. Из сравнения фиг. 19 и 17 видно, что о большой омической поляризации можно говорить тогда, когда поляризационная характеристика ($\eta - I$), несмотря на большой начальный наклон, не обнаруживает точки перегиба. С другой стороны, наличие точки перегиба всегда указывает на большую величину активационной поляризации.

3.43. ЗАВИСИМОСТЬ СТАЦИОНАРНОЙ АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ОТ ДАВЛЕНИЯ ГАЗА И АКТИВНОСТИ ИОНОВ OH^-

В выражении для $\eta(-I_2)$ значения токов I_0 и $I_{\text{макс}}$ зависят от давления водорода. Из уравнения (3.27) получаем $j_0^{p,c} \sim [a^{(p)}]^{1-\alpha}$, и из уравнения (3.10) для $v = 0$ $a^{(p)} \sim p^{1/2}$. Таким образом, $j_0^{p,c} \sim p^{1/4}$, если подставить $\alpha = 0.5$. Так как $I_0 = 2\pi r \gamma j_0^{p,c}$, I_0 так же зависит от давления, как и $j_0^{p,c}$ (пропорционально $p^{1/4}$), т. е. очень слабо. Если, например, давление увеличить в 10 раз, то I_0 увеличится только в 1,8 раза по сравнению с его исходным значением.

Напротив, $I_{\text{макс}}$ в соответствии с уравнением (3.62) пропорционален $p^{3/4}$ в первом предельном случае или пропорционален p во втором. Следовательно, максимально возможный ток поры $I_{\text{макс}}$ при увеличении давления водорода в 10 раз должен возрасти соответственно в 5,6 и 10 раз.

Влияние зависимости I_2 от давления будет рассмотрено в разд. 3.5.

Концентрация ионов OH^- входит в I и p через $a_{\text{OH}}^{(c)}$. Ток $I_0 = 2\pi r \gamma j_0^{p,c}$, согласно уравнению (3.27), пропорционален $[a_{\text{OH}}^{(c)}]^{1/2}$. Так как $I_{\text{макс}}$ определяется только через предыдущую стадию и тем самым не зависит от $a_{\text{OH}}^{(c)}$, то, следовательно, отношение $I_0/I_{\text{макс}}$ пропорционально $[a_{\text{OH}}^{(c)}]^{1/2}$. Поэтому, когда варьируется величина $a_{\text{OH}}^{(c)}$, на одном и том

же электроде при постоянном давлении водорода должны быть получены различные по виду кривые, представленные на фиг. 17 и 18.

Зависимость же удельного сопротивления электролита ρ от $a_{\text{OH}}^{(c)}$ более сложна. Едкое кали, например, имеет зависящий от температуры максимум проводимости при $5 \div 7$ н. КОН, который при преобладающей в поляризационной характеристике поры омической поляризации должен проявиться в виде минимума на кривых зависимости поляризации от тока поры.

Из предположения, что в реакции между σ -фазой и электролитом имеет место механизм прототропного перехода, следует, что в щелочном растворе внутри водородного электрода в качестве продукта реакции появляется вода. Эта вода, которая должна быть удалена из пор электрода путем диффузии, вызывает разбавление электролита внутри пор, что со своей стороны приводит к дополнительной поляризации. Эта составляющая поляризации не учтена.

3.4. КОНЦЕНТРАЦИЯ ВОДОРОДА В ХЕМОСОРБИРОВАННОЙ ФАЗЕ ПРИ АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Условие $j(z) \ll I/2\pi r\gamma$ для $-\gamma \gg z \gg -l_2$ означает, что концентрация σ -фазы на поверхности поры при стационарной анодной нагрузке находится в равновесии с электролитом, причем равновесная активность в данном месте z определяется через электрохимическую поляризацию $\eta(z)$. Это, естественно, имеет место лишь в предположении, что диффузионный ток в σ -фазе пренебрежимо мал по сравнению с частью тока, проходящей через электролит [см. уравнение (3.96)].

Это обстоятельство имеет значение при обсуждении различных способов определения поляризации газовых диффузионных электродов.

Старый метод стационарного измерения поляризации при помощи капилляра Лuggина дает правильную величину поляризации поры $\eta(-l_2)$ с прибавлением более или менее большой величины омической поляризации, вызванной тем, что отверстие капилляра нельзя точно установить в точке $z = -l_2$. Эту дополнительно измеренную омическую поляризацию, не причисляемую к поляризации электрода, можно исключить по методу варьирования положения зонда [10].

В последнее время эту часть омической поляризации пытаются исключить тем, что на некоторое время прерывают поляризующий постоянный ток и определяют поляризацию с помощью какой-либо электронной измерительной установ-

ки непосредственно после разрыва цепи [11, 12]. В определенных условиях этот метод дает истинную величину поляризации электрода по постоянному току, но при некоторых обстоятельствах — меньшую величину.

При выключении стационарного постоянного тока I электрическое поле внутри электролита исчезает, однако внутри поры в силу электрохимической емкости и падения концентрации в σ -фазе оно остается. Следовательно, ток внутри поры продолжает протекать в виде тока короткого замыкания и после размыкания наружной цепи, причем выходящие из границы трех фаз линии тока заканчиваются на стенке поры. Этот ток короткого замыкания протекает до тех пор, пока во всех точках стенки поры в σ -фазе вновь не установится равновесие, соответствующее току $I = 0$.

Как можно легко убедиться без сложного расчета, измерение по вышеизложенному методу прерывателя даст правильную величину поляризации, если доля активационной поляризации мала по сравнению с двумя другими (концентрационной и омической) поляризациями, ибо в этом случае поляризация дается уравнением (3.103) также непосредственно после выключения тока.

Однако если в $\eta(-l_2)$ содержится значительная доля активационной поляризации, то к поляризации, определенной из уравнения (3.103), мгновенно добавляется отрицательная доля перенапряжения разряда, ибо ток короткого замыкания после выключения проходит внутри поры через поверхность раздела электролит — стенка поры в точках $z = -l_2$ как (катодный) ток разряда; благодаря этому измеряемая поляризация оказывается слишком малой.

3.5. ЭЛЕКТРОД КАК СИСТЕМА ПОР В УСЛОВИЯХ СТАЦИОНАРНОЙ АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Плотность анодного тока i так называемого диффузионного электрода, который стационарно протекает при определенной поляризации η , складывается из токов отдельных пор.

Вообще в идеальной системе пор в соответствии с уравнением (3.4) при определенном давлении p некоторые поры свободно продуваются, другие полностью заполнены электролитом и только в одной части пор образуется мениск жидкости.

В реальной же системе пор мениски жидкости возникают во всех местах, в которых капиллярное давление больше, чем давление газа, поскольку оно передается из газовой камеры через каналы, по всей длине которых капиллярное давление

ни в одном месте не бывает больше, чем давление газа. Таким образом, как число этих мест, так и их расстояние от поверхности электрода со стороны электролита (глубина проникновения электролита l_2) являются функциями давления газа.

Полученные соотношения можно до некоторой степени оправдать тем, что расчет ведут, пользуясь некоторой средней зависящей от давления глубиной проникновения $\bar{l}(p)$ и средним не зависящим от давления поперечным сечением электролита q в заполненной электролитом части электрода. Следовательно, q — часть сечения электрода, не занятая материалом электрода (приходящаяся на 1 см^2). Если при этом $\Phi(p)$ — число образующихся на 1 см^2 геометрической поверхности электрода менисков жидкости, то часть тока, приходящаяся на отдельные мениски, будет

$$I = \frac{i}{\Phi(p)}. \quad (3.118)$$

Таким образом, из уравнения (3.103) получается поляризация η диффузионного электрода, аноднополяризованного плотностью тока i :

$$\eta = \frac{2RT}{F} \text{Arsh} \left\{ \frac{i}{2I_0\Phi(p)} \left[\frac{a^{(p)}}{a(0)} \right]^{1/2} \right\} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a(0)}{a^{(p)}} + \frac{\bar{l}(p)}{q} i. \quad (3.119)$$

В данном случае в силу наличия функции распределения мениском $\Phi(p)$, кроме обсужденной выше зависимости поляризации от давления, тока обмена и максимальной силы тока отдельной поры, приходится еще рассматривать дополнительное влияние давления. Так, $i_0 = I_0\Phi(p)$ можно рассматривать как выходящий из электрода ток обмена (на единицу поверхности электрода), который пропорционален числу менисков, образующихся на 1 см^2 геометрической поверхности электрода. Например, если $\Phi(p)$ имеет ясно выраженный максимум для определенного давления газа, то плотность тока обмена i_0 , определенная для всего электрода из стационарной кривой постоянного тока, должна для этого же давления показать максимум. И максимальная плотность тока должна в этом случае иметь максимум, ибо $i_{\text{макс}} = \Phi(p)I_{\text{макс}}$ пропорциональна функции распределения менисков $\Phi(p)$. Напротив, из отношения $i_0/i_{\text{макс}}$ функция $\Phi(p)$ выпадает, так как $i_0/i_{\text{макс}}$ имеет такую же зависимость от давления, как и соответствующее выражение для отдельной поры.

Наконец, от давления зависит омическая часть поляризации $\rho \bar{l}(p)i/q$; с ростом давления она монотонно падает, ибо мениски при этом движутся в сторону электролита.

Ниже (см. разд. 5.2) будет показано, что имеющиеся к настоящему времени данные по измерению анодной поляризации еще не позволяют провести далеко идущий анализ механизма работы электрода в смысле этих разделов. Это отчасти связано с трудностями, появляющимися в случае измерения поляризации ДСК-электродов в большом диапазоне давлений водорода и при весьма различных концентрациях электролита. Несмотря на это, развитые здесь представления способствовали качественному пониманию многих явлений, относящихся к ДСК-электродам, и тем самым способствовали развитию технологических работ, направленных на улучшение электродов.

Эти представления должны устранить трудности, которые особенно связаны с понятием линейной границы трех фаз как геометрическим местом возникновения э.д.с. Они показывают, каким образом области, расположенные вблизи границы трех фаз, участвуют в процессе электрохимического растворения газа. В дальнейшем нужно определить с помощью подходящих экспериментов многие параметры и, таким образом, получить конкретную количественную характеристику примыкающей к границе трех фаз области. В этом смысле выводы этих разделов одновременно должны восприниматься как программа дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nikuradse A., Ulbrich R., Das Zweistoffsystem Gas-Metall, Verlag R. Oldenbourg, München, 1950.
2. Stackelberg M., Bischoff H., Z. Elektrochem., 59, 467 (1955).
3. Scheibe W., диплом. раб., Braunschweig, 1955.
4. Tafel J., Z. phys. Chem., 50, 641 (1905).
5. Volmer M., Erdey-Gruz T., Z. phys. Chem., 150, 205 (1930).
6. Bockris J. O'M., Potter E. C., J. Electrochem. Soc., 99, 169 (1952).
7. Conway B. H., Bockris J. O'M., Linton H., J. chem. Phys., 24, 834 (1952).
8. Breiter M., Clamroth R., Z. Elektrochem., 58, 493 (1954).
9. Marko A., Kordes K., Österr. Chem.-Ztg., 52, 127 (1951).
10. Breiter M., Guggenberger Tr., Z. Elektrochem., 60, 594 (1956).
11. Witherspoon R. R., Urbach H., Yeager E., Novorka F., US Naval Research, Tr. № 4, 1954.
12. Yeager E., Cey T. S., Staicopoulos D., Novorka F., US Naval Research, Tr. № 6, 1951.
13. Knorr C. A., Z. Elektrochem., 59, 674 (1955) (Обзорная статья о перенапряжении водорода).
14. Hütte I., Verlag Wilhelm E., Berlin, 1955, S. 63.

Технология изготовления водородного двухскелетного электрода с катализатором на основе никеля

4.1. ИЗГОТОВЛЕНИЕ ДСК-ЭЛЕКТРОДА

4.1.1. ОДНОСЛОЙНЫЙ ДСК-ЭЛЕКТРОД

Авторы поставили перед собой задачу создать новый водородный электрод, который мог бы работать с газами технической чистоты при низких температурах ($t \leq 100^\circ\text{C}$) и низком избыточном давлении газа ($p \approx 3 \text{ атм}$).

К электроду, в частности, предъявляются следующие требования:

а) активность материала электрода должна быть такой же, как у наиболее активных из известных до сих пор катализаторов гидрирования, чтобы ниже 100°C можно было получить значительную скорость ионизации водорода;

б) наряду с очень высокой активностью материал электрода в то же время должен иметь максимальную стойкость против отравления;

в) механическая прочность электродов должна быть настолько высокой, чтобы они выдерживали нагрузку до 4 кг/см^2 ;

г) электрод должен обладать хорошей электропроводностью;

д) исходные материалы должны обеспечивать изготовление электродов заданной пористости;

е) исходные материалы должны быть щелочестойкими;

ж) исходные материалы должны содержать по возможности наиболее дешевые металлы.

Согласно соответствующей литературе [1], пористый катализатор, спеченный из порошка карбонильного никеля, считается среди катализаторов гидрирования не только умеренно активным, но и особенно чувствительным к отравлению. Напротив, порошок никеля Ренея отличается не только максимальной активностью, но он также относительно нечувствителен к загрязнениям, особенно к соединениям серы. Как известно, идея Ренея [2] состоит в том, чтобы сплавить каталитически активный металл типа никеля с каталитически неактивной добавкой, например алюминием, а затем химически растворить неактивную часть. Тогда получается никель Ренея в виде мелкозернистого пиррофорного порошка с боль-

шой внутренней поверхностью. Однако, хотя этот катализатор и удовлетворяет требованиям пунктов «а», «б» и «ж», он, несомненно, не удовлетворяет требованиям «в», «г» и «д».

Если же попытаться спрессовать и спечь этот порошок в виде электрода требуемой формы, то в лучшем случае опять получится компактный никель с его незначительной активностью и легкой отравляемостью.

Из этого затруднения можно выйти, используя полученное спеканием пористое металлическое тело определенной формы, обладающее достаточной механической прочностью и электропроводностью. Находящиеся в порах этого тела зерна сплава Ренея после выщелачивания неактивной составляющей образуют микроскелет с большой внутренней поверхностью [3]. Благодаря правильному выбору состава сплава Ренея, величины зерен и соотношения между количествами карбонильного никеля и сплава Ренея, оптимальным условиям прессования и спекания, а также благодаря особому процессу «контролируемой активации», в ходе которого растворяются неактивные составляющие сплава Ренея (Al или Zn) (при этом удается избежать уменьшающей активность рекристаллизации), можно получить электроды свесьюма однопористой величиной пор. Только в порах с равновесным радиусом $r_0 = \sigma / 2p_k$ (σ — коэффициент поверхностного натяжения электролита, p_k — капиллярное давление, равное избыточному давлению водорода) может существовать мениск (водород — электролит, граница трех фаз которого (водород — электролит — электрод) является геометрическим местом возникновения э.д.с. Каждая такая пора вносит несколько микроампер в общую плотность тока, достигающую при количестве равновесных пор в несколько сотен тысяч на 1 см^2 несколько сотен миллиампер на 1 см^2 . Наши однослойные электроды являются газовыми диффузионными электродами, имеющими один, по возможности наиболее гомопористый слой. При поступлении в электрод с одной стороны водорода, а с другой стороны (под действием капиллярного всасывания) электролита в этом слое может возникнуть граница трех фаз большой протяженности. Наши гомопористые электроды показывают, хотя и очень незначительное, но все же конечное статистическое рассеяние по величине радиусов пор. Если рабочее давление водорода выбирается соответственно среднему значению величины пор, то неизбежна известная потеря электрохимически неиспользованного водорода через крупные поры.

Такой однослойный ДСК-электрод изготавливается следующим образом: из никеля и алюминия приготавливается сплав

Ренея. Сплав дробится и размалывается в шаровой мельнице. Затем полученный порошок путем отсева и воздушной сепарации разделяется на фракции с определенной величиной зерен. Выбирается определенная фракция и смешивается в определенном соотношении с материалом опорного скелета. Эта смесь порошков помещается в матрицу (диаметр пуансона 40 мм) и прессуется под давлением около 4000 кг/см². Затем спрессованное изделие спекается и полученное таким путем тело электрода подвергается процессу двухступенчатой активации, в ходе которого возникают приблизительно одинаковые поры, а сплав Ренея благодаря растворению неактивной составляющей активируется. Готовый однослойный ДСК-электрод до своего использования хранится под водой.

4.111. Приготовление сплава

Согласно обобщающей работе Шретера [4] по металлам Ренея, в качестве неактивной составляющей для сплава Ренея на основе никеля могут служить Si, Al, Mg и Zn. О применении Zn имеются новые данные Мюллера [5]. В качестве добавки для получения каталитически весьма активного никеля Ренея авторы применяют алюминий. По Шретеру, хемосорбция водорода на никеле Ренея вызывается недостатком электронов в 3d-оболочке. Сначала эти места заняты тремя электронами алюминия, а после его растворения вновь освобождаются. Активность полученных таким путем катализаторов Ренея очень различна, так как она зависит от вида твердых растворов, возникающих при изготовлении сплава. Опыт показывает, что сплавы с содержанием алюминия от 40 до 70 вес. % наиболее пригодны для получения активного никеля Ренея.

В работе применяется сплав с составом: 50 вес. % Al и 50 вес. % Ni [6]. Он выплавляется из зерен 99,8%-ного алюминия и анодного никеля в угольном тигле под флюсом CaCl₂.

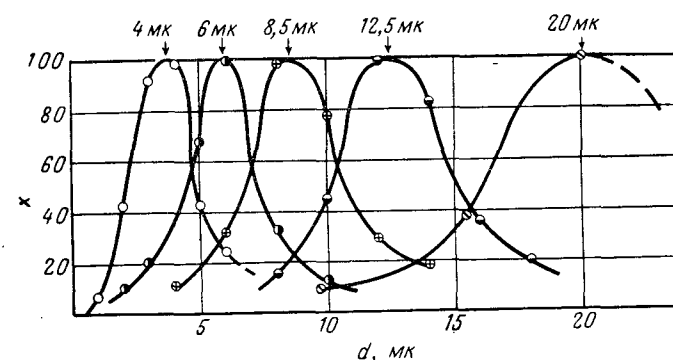
Часть ДСК-электродов изготовлялась из обычных имеющихся в продаже сплавов, по составу одинаковых с применявшимися в данной работе и воспроизводящих их свойства.

4.112. Измельчение сплава

Полученный сплав грубо дробится под прессом, что не представляет труда вследствие хрупкости сплава. Затем грубо измельченный сплав несколько часов размалывается в порошок в вибрационной или шаровой мельнице.

4.113. Рассев и сортировка порошка с помощью набора сит и воздушного сепаратора

Размолотый порошок в основном содержит зерна величиной от 1 до 80 мк. Распределение зерен по размерам зависит от продолжительности помола. Такое широкое распределение зерен приведет к электроду с неравномерной пористой структурой. Однако электроды должны быть по возможности наиболее гомопористыми, ибо при наличии слишком крупных



Фиг. 21. Статистическое распределение зерен порошка сплава Ренея по размерам после сепарации с помощью аппарата Гонеля. Величина максимума функции распределения для каждой фракции зерен принята за 100.

пор топливный газ проникает в электролит неиспользованным, а слишком мелкие поры заполняются электролитом благодаря высокому капиллярному давлению. Чтобы получить равномерную структуру пор, необходимо выбрать из порошка зерна определенной величины.

Сначала порошок с помощью прибора для ситового отсева разделяется на различные фракции вплоть до 40 мк. В связи с тем что граница ситового отсева лежит около 40 мк, дальнейшая сортировка порошка требует перехода к другим методам, например к воздушной сепарации, отмучиванию или седиментации.

В работе применялся метод воздушной сепарации. По этому методу для сортировки частиц используется зависимость скорости осаждения от величины зерна. Эта зависимость выражается формулой Стокса $V = 2(\rho - \rho_1)gr^2/9\eta\rho_1$, где V — скорость осаждения, ρ — плотность частиц, ρ_1 — плот-

ность среды, g — ускорение силы тяжести, r — радиус частиц и ν — кинематическая вязкость среды.

Эта формула точно выведена для частиц шаровой формы и пригодна лишь для ламинарного потока. На практике же оказывается, что с хорошей точностью она может быть применена для всех частиц, размер которых приблизительно одинаков в трех измерениях, что примерно соответствует нашему порошку сплава Ренея.

Воздушный сепаратор, построенный Зенгером [7] по типу Гонеля [8], работает так, что скорость осаждения подлежащих сортировке частиц компенсируется в поднимающемся вверх регулируемом потоке воздуха. Для демонстрации остроты настройки воздушного сепаратора на фиг. 21 показано распределение величины зерен отдельных проб.

4.114. Смешение порошка сплава Ренея с порошком карбонильного никеля

Как видно из разд. 4.11, к материалу опорного скелета предъявляется требование при последующем прессовании и спекании так связать зерна порошка сплава Ренея, чтобы электрод во время активации не рассыпался в порошок. Для этой цели выбирается порошок карбонильного никеля со средним диаметром зерен 5 мк. Он хорошо спекается, имеет высокую электропроводность и устойчив в растворе КОН, который служит электролитом и активатором.

Теперь возникает вопрос, в каком соотношении следует смешать друг с другом порошки сплава Ренея и карбонильного никеля, чтобы, с одной стороны, достичь требуемой прочности, а с другой — не слишком уменьшить процентную долю порошка сплава Ренея, определяющего активность электрода. Показано [6], что смесь 1 вес. ч. порошка сплава Ренея с 2 вес. ч. порошка карбонильного никеля в основном удовлетворяет требуемым условиям. Если применить порошки по возможности с одинаковой величиной зерен, то при этом составе смеси каждое зерно сплава окажется окруженным зернами карбонильного никеля, а скелет из карбонильного никеля будет иметь связанную и поэтому прочную структуру.

Порошки смешиваются около 12 час во вращающемся барабане. Для смешения особенно тонких фракций порошков, склонных к комкованию, служит сосуд кубической формы, вращающийся вокруг трех своих осей. Этим гарантируется получение однородной смеси.

4.115. Прессование пластинчатых электродов из смеси порошков

Прессование пластинчатых электродов производится в пресс-форме, состоящей из трех частей:

- 1) матрицы с наружным диаметром 100 мм, внутренним — 40 мм и высотой 50 мм;
- 2) верхнего пуансона диаметром 40 мм, высотой 60 мм;
- 3) нижнего пуансона диаметром 40 мм, высотой 15 мм.

Для того чтобы пуансоны не сплющивались и плотно сидели в матрице, они закалены.

В матрицу помещается около 20 г смеси порошков. Смесь при помощи шабера равномерно распределяется по матрице. Это позволяет достигнуть по возможности равномерного распределения плотности, благодаря чему создаются условия для получения гомопористого электрода.

Затем смесь порошков формуется под давлением около 4000 кг/см² до получения прочного образца диаметром 40 мм и толщиной 2—4 мм.

Под давлением зерна порошка плотно спрессовываются, что создает условия для диффузии при последующем спекании. Из обзорных работ по технике спекания Киффера, Готта [9] и Скаупи [10] можно заключить, что при прессовании никелевого порошка под давлением выше 10 000 кг/см² плотность спрессованного изделия не повысится выше 83% плотности компактного никеля. При давлении 2000 кг/см² плотность изделия достигает примерно 60% плотности никеля. На прессуемость порошка оказывает влияние его ковкость. У хрупкого никеля Ренея, входящего в состав пресспорошка в количестве 50 вес. %, ковкость меньше, чем у порошка карбонильного никеля. Поэтому получаемая плотность имеет, вероятно, значительно меньшую величину. Однако это не является недостатком, так как мы стремимся получить по возможности наиболее пористый электрод.

Согласно различным предварительным опытам, для Ni-ДСК-электродов наиболее подходящим оказалось указанное выше давление прессования 4000 кг/см².

Воздействие пресса определяет распространение давления в прессуемом изделии. Это воздействие может осуществляться с одной стороны, а при применении на том же самом прессе соответствующим образом сконструированной пресс-формы — с двух сторон. В последнем случае распределение плотности было бы более благоприятным, так как распространение давления в порошке не подчиняется зако-

нам гидростатики. Однако по конструктивным соображениям и учитывая относительно малую толщину ДСК-электродов, мы отказались от двухсторонне работающей пресс-формы.

4.116. Спекание спрессованного электрода

При спекании благодаря возникающим при высоких температурах процессам диффузии спрессованные под давлением зерна металлического порошка спекаются друг с другом.

Спрессованный электрод спекается при 650—700°С в атмосфере водорода в течение 30 мин, не считая время нагрева и охлаждения.

Низкая температура спекания может удивить, так как, согласно уравнению Аррениуса, преобразованному Хюттигом [11] специально для процессов спекания, скорость реакции k находится в экспоненциальной зависимости от температуры:

$$-\ln \tau = -\frac{Q}{RT} + \ln k_0.$$

Здесь $\tau = 1/k$ — время, необходимое для достижения определенных значений свойств (плотности, проводимости и т. д.); Q — теплота активации процесса; k_0 — константа.

Начиная создавать ДСК-электроды, авторы работали также с температурами спекания 1000—1200°С (температура плавления никеля 1453°С, алюминия 660°С). При этом, хотя и получались очень прочные электроды, но по своим электрохимическим свойствам они были совершенно непригодны. Причину этого нужно видеть в том, что в процессе спекания участвует двухкомпонентная система Al—Ni, которая при подводе тепла стремится перейти в более бедное энергией интерметаллическое соединение NiAl. Таким образом, при этих высоких температурах спекания получается электрод, не содержащий больше твердого раствора, необходимого для образования катализатора Ренея (разд. 4.111).

Выбранная низкая температура спекания 650—700°С позволяет получить Ni-ДСК-электроды с достаточной механической прочностью, а также избежать нежелательного взаимодействия между зернами опорного скелета и сплава Ренея.

4.117. Активация электрода

При активации находящийся в электроде сплав Ренея благодаря растворению алюминия переходит в каталитически активную форму никеля Ренея.

4.117. ОБЫЧНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ

В качестве растворителя применялся 6 н. КОН, который не действует на каталитически активный компонент и карбонильный никель.

Разложение сплава происходит экзотермически и сопровождается бурным выделением водорода и образованием алюминатов. Выделение газообразного водорода является визуальной мерой протекания процесса активации. Если активация проводится при комнатной температуре, то со временем она прекращается. При повышении температуры образование газовых пузырьков снова усиливается. Этот процесс при периодической смене щелочи продолжают до тех пор, пока при температуре около 80°С больше не возникает пузырьков водорода. На этом активация считается законченной. Из-за чувствительности катализатора к кислороду готовые ДСК-электроды хранятся в слабощелочном водном растворе.

Со времени открытия Ренея процесс активации подвергался все новым и новым исследованиям. Причину этого следует, пожалуй, искать в еще не полностью выясненном вопросе: какие факторы определяют свойства катализатора Ренея.

Сначала считали, что катализатор состоит из чистого никеля. Однако Аубри [12] установил, что после активации в металле Ренея еще остается несколько процентов алюминия. Этот нерастворенный алюминий, по-видимому, определяет активность катализатора, ибо при его дальнейшем удалении путем продолжительной обработки щелочью катализатор становится неактивным.

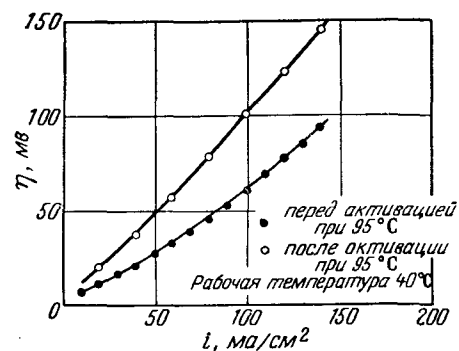
По Терминасову и Белецкому [13], из сплава Ni₂Al₃ после удаления всего алюминия получается никель с гексагональной кристаллической решеткой. Однако при температуре окружающей среды гексагональная форма неустойчива и при нагревании превращается в кубическую. Поэтому значительная эффективность таких катализаторов, помимо связи ее с высокодисперсной структурой и наличием дефектов в кристаллической решетке, могла бы быть связана также с существованием этой метастабильной формы кристалла.

Далее установлено, что для каталитического действия никеля Ренея важно высокое содержание в нем водорода [14—17]. Если из порошка Ренея, содержащего от 0,5 до 1,2 атома водорода на 1 атом никеля, удалить водород, то катализатор теряет свою активность.

Пилькун (см. разд. 5.1) провел исследования по адсорбции и десорбции водорода порошком Ренея и ДСК-электродами. Относительно значения содержания водорода в никеле Ренея

он пришел к следующему выводу: никель Ренея можно нагревать приблизительно до 80°C без существенного изменения или потери его активности. Выделившийся водород вновь полностью адсорбируется. При нагревании до 100°C и выше способность к адсорбции заметно уменьшается. При этом катализатор необратимо изменяет свою структуру и переходит в значительно менее активную форму.

Все проведенные исследования и их результаты позволяют считать, что при изготовлении катализаторов Ренея целесообразно уделить наибольшее внимание температуре и продолжительности активации. Поэтому не удивительно, что



Фиг. 22. Поляризационные характеристики ДСК-электрода. Омические потери исключены.

непрерывно разрабатываются новые способы активации [18—20].

Мы поставили перед собой условие, чтобы температура активации ДСК-электродов в общем не превышала температуру, при которой они должны работать в качестве анодно поляризуемых водородных электродов.

Фиг. 22 иллюстрирует отрицательное влияние на ДСК-электрод слишком высокой температуры активации. Опыт был проведен следующим образом. Сначала полученный спеканием электрод обрабатывался в интервале температур 20 — 40°C в 6 н. КОН до тех пор, пока не прекращалось заметное выделение газа. Затем электрод в качестве водородного электрода помещался в полуэлемент (см. разд. 4.2) и снималась его поляризационная характеристика в 6 н. КОН при 40°C . Измерения производились относительно насыщенного каломельного электрода. После этого электрод вынимался из полуэлемента и свыше 15 час подвергался активации при температуре около 95°C . Затем вновь снималась поляризацион-

ная характеристика в полуэлементе при 40°C . Сравнив полученные характеристики, можно видеть, что поляризация, представляющая собой меру электрохимических свойств ДСК-электродов, после активации при 95°C стала при той же нагрузке больше. Это означает, что каталитическая активность электрода при повышенной температуре активации уменьшилась.

Как уже показано, для создания каталитически активного ДСК-электрода необходимо путем активации получить никель с сильно неупорядоченной решеткой. Мы достигаем этого тем, что пытаемся при низких температурах растворить из твердого раствора сплава Ренея максимальное количество алюминия.

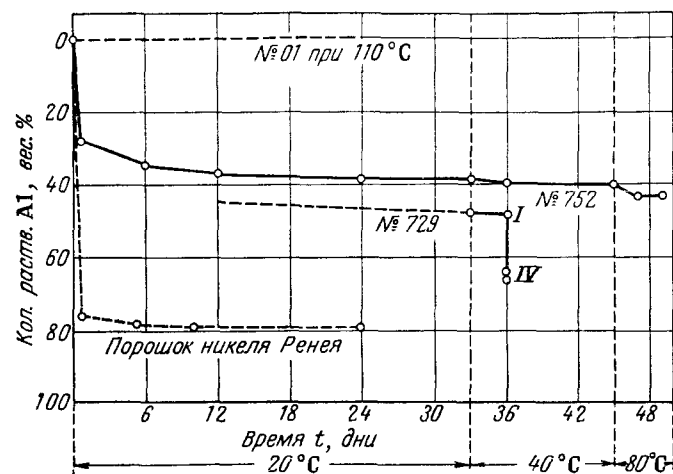
Скорость растворения алюминия уменьшается с увеличением содержания никеля в твердом растворе. Известно [21], что из соединения NiAl алюминий нельзя перевести в раствор даже при помощи горячего КОН. Хотя порошок сплава тонко размолот, но он спрессован и спечен с опорным скелетом из порошка карбонильного никеля, поэтому при низких температурах нельзя ожидать быстрого и полного растворения алюминия.

Для выяснения этого, по Бильцу [22], при помощи ортоксифинолина было проведено определение количества алюминия, растворенного из приготовленных различными способами ДСК-электродов. На фиг. 23 приведено количество растворенного алюминия в зависимости от времени и температуры. Рассматривая кривую растворения алюминия из электрода № 752, можно заключить по ее крутому наклону, что уже в первые часы процесса активации растворяется большая часть алюминия, вообще переходящего в раствор.

В период от 12 до 33 дней растворяется дополнительно лишь около 1,5 вес. % Al. Повышение температуры до 40°C также незначительно увеличивает скорость растворения. Всего у этого типа электродов растворяется около 40 вес. % Al. При 20°C , вероятно, подобным же образом ведет себя и электрод № 729 (в области пунктирной линии измерения не производились). Первое измерение, проведенное через 33 дня, дало 48,1 вес. % растворенного алюминия. При повышении температуры до 40°C через 1 день растворилось дополнительно лишь 0,4 вес. % Al. То, что из этого электрода за то же самое время растворяется больше алюминия, объясняется наличием в нем меньшего количества порошка опорного скелета. При активации электрода № 01 алюминий вообще не растворялся. Это можно объяснить особыми условиями изготовления электрода (см. разд. 4.116). Такие электроды,

конечно, непригодны в качестве водородных электродов, так как их электрохимическая активность определяется лишь структурой спеченного из никеля пористого тела и поэтому при рабочих температурах 20–80°С низка. (При 40°С даже не устанавливается водородный потенциал.)

Понижение доли карбонильного никеля в смеси порошков, давления прессования и температуры спекания, а также выбор других размеров зерен сплава Ренея могут привести к



Фиг. 23. Количество растворенного алюминия из различных ДСК-электродов в зависимости от времени и температуры.

Для сравнения приведена кривая растворения алюминия из порошка никеля Ренея такого же состава (50 вес. % Al; 50 вес. % Ni).

электродам, из которых при температуре активации 20°С может раствориться более 50 вес. % Al, введенного в сплав. Однако такие изменения технологических параметров изготовления ограничиваются требуемыми оптимальными свойствами ДСК-электрода.

Доказательством того, что, согласно сделанному выше предложению, из сплава Ренея может раствориться больше алюминия, является приведенная для сравнения кривая растворения Al из порошка сплава Ренея. При этом речь идет о порошке такого же состава, который употреблялся для изготовления электродов № 01, 729 и 752. Средняя величина зерен этого порошка также соответствует величине зерен порошка, из которого изготавливались электроды. Согласно приведенной кривой, уже в течение нескольких часов раствори-

лось 80 вес. % Al. Эта цифра довольно близка к данным Ватта и Паркера [23] о растворимости алюминия из порошка сплава Ренея.

4.1172. КОНТРОЛИРУЕМАЯ АКТИВАЦИЯ

Примененный к ДСК-электродам обычный процесс выщелачивания сплавов Ренея связан со следующими недостатками:

1. Продолжительное время выщелачивания.
2. Большой остаток нерастворившегося алюминия в катализаторе Ренея.

Для устранения этих недостатков мы разработали метод так называемой контролируемой активации [24].

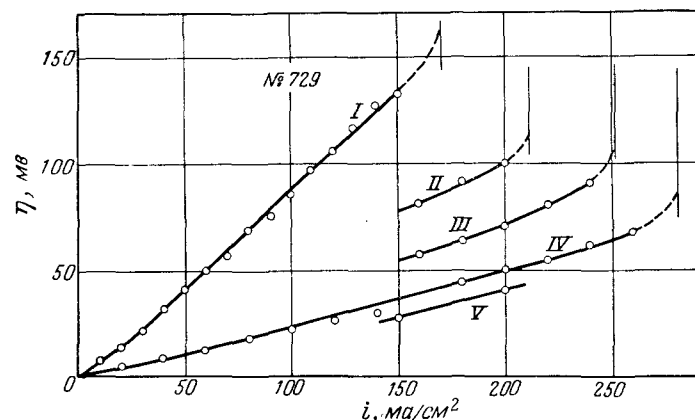
Этот метод заключается в том, что активированный по описанному выше способу или еще не активированный электрод помещается в раствор КОН и подвергается анодной поляризации, благодаря которой в раствор может перейти прочно связанный алюминий. На фиг. 23 можно видеть влияние этого метода на ход кривой растворения алюминия из электрода № 729. В течение первых 32 дней при температуре активации 20°С в раствор перешло 48,1 вес. % Al. Благодаря повышению температуры до 40°С растворилось еще 0,4 вес. %. Вслед за этим в 5 н. растворе КОН была проведена контролируемая активация. При потенциале $-0,150$ в (относительно насыщенного каломельного электрода) примерно за 1 час в раствор перешло еще 17,3 вес. % Al, так что всего растворилось 65%.

Таким образом, без подвода тепла в раствор дополнительно переходит довольно значительная часть алюминия. Этот процесс оказывает благоприятное действие на активность электрода и его электрохимические свойства.

На фиг. 24 приведены различные поляризационные характеристики ДСК-электрода № 729. Кривая I снята после растворения 48,5 вес. % Al путем обычной активации в течение 36 дней, кривая IV — после проведенной вслед за этим контролируемой активации. Электрохимические свойства электрода улучшились: поляризация стала меньше, а предельная плотность тока возросла на 50%.

Контролируемую активацию с тем же успехом можно проводить и через несколько дней после начала выщелачивания. Она может проводиться даже в начале выщелачивания при условии осторожного понижения потенциала и поддержания его при помощи стабилизатора напряжения. При этом важно, чтобы после контролируемой активации электрод имел

возможность вновь присоединить водород, которого он лишился при анодной поляризации; в противном случае электрод оказывается неработоспособным. Мы выполняем это требование или путем катодного выделения водорода, или путем его 24-часовой продувки через электрод. С точки зрения эффективности метода вовсе не обязательно проводить контролируруемую активацию только во время или после обычной



Фиг. 24. Поляризационные характеристики электрода № 729 при проведении контролируемой активации.

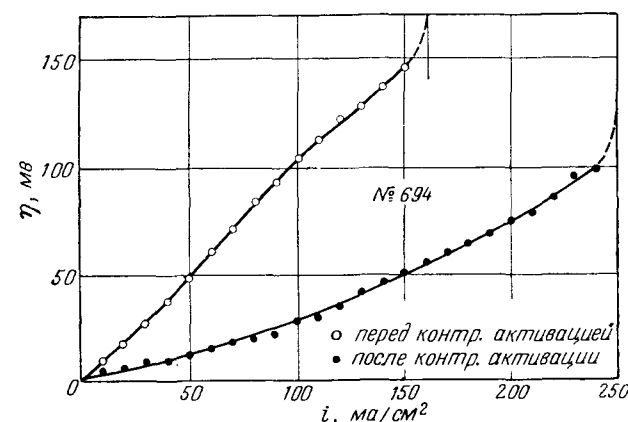
Характеристики I и IV сняты по достижении активных состояний I и IV электрода (фиг. 23); рабочее давление — 2,4 атм, рабочая температура 40° С.

активации. Ее можно также проводить во время работы ДСК-электрода под избыточным давлением водорода. А именно если указанная поляризация электрода проводится так, что превышает предельную плотность тока электрода и он переходит в область все более положительных потенциалов (причем путем регулирования нагрузки предотвращается выделение кислорода на электроде), то после выключения тока и установления (через некоторое время) водородного потенциала достигается улучшение его электрохимических свойств. Об этом свидетельствуют поляризационные характеристики электрода № 694 на фиг. 25.

Для пояснения процесса контролируемой активации можно рассмотреть его ход и действие на примере находящегося в рабочем режиме электрода № 694. Процесс представлен диаграммой на фиг. 26. Диаграмма сокращена в несущественных цифрах и сжата по оси времени.

Электрод находится в полуэлементе под давлением водорода 2,2 атм и при температуре электролита 40° С. После 24-часовой выдержки в этих условиях электрод имеет равновесный потенциал —1,146 в (относительно насыщенного каломельного электрода).

При анодной нагрузке 120 ма/см² электрод через 24 час обнаруживает постоянную поляризацию 122 мв (точность измерения составляет ± 2 мв).



Фиг. 25. Поляризационные характеристики электрода № 694 до и после применения контролируемой активации.

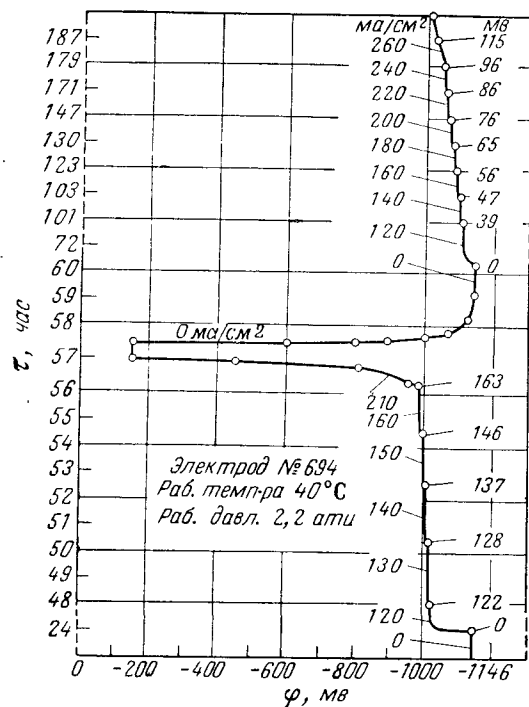
Рабочее давление 2,3 атм, рабочая температура 40° С.

Через каждые 2 час нагрузка увеличивается на 10 ма/см². При увеличении плотности тока до предельной величины, составляющей перед контролируемой активацией около 150 ма/см², поляризация растет линейно.

Поскольку выбранная плотность тока незначительно превышает предельную, то смещение потенциала ДСК-электрода, согласно опыту, происходит очень медленно. Чтобы в течение удобного для наблюдения промежутка времени быстро прийти к желаемому потенциалу электрода, плотность тока повышалась до 210 ма/см². На диаграмме это изображается скачком кривой. После этого потенциал электрода все время падает. После того как требуемый потенциал электрода (—0,150 в) достигнут, его в течение 30 мин поддерживают неизменным (путем непрерывного регулирования нагрузки). При этом плотность тока снижается до 60 ма/см².

Затем ток отключается, и электрод разгружается. Сразу же скачком повышается потенциал. Электрод вновь погло-

щает выделившийся при анодной нагрузке водород (см. разд. 5.1), так что уже приблизительно через 5 час равновесный потенциал электрода достигает значения $-1,148$ в, т. е. на 2 мв выше исходного. В течение последующих 9 час равновесный потенциал не изменяется.

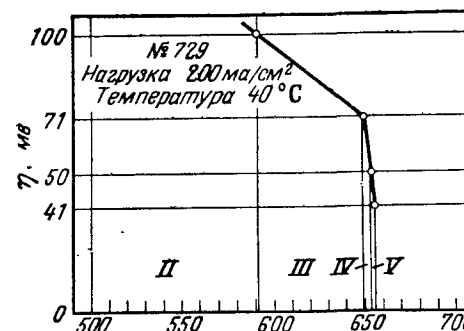


Фиг. 26. Изменение во времени потенциала электрода № 694 перед контролируемой активацией во время и после нее при различных нагрузках.

Изменение нагрузки электрода через различные промежутки времени указывает на улучшение его характеристик, а именно на уменьшение поляризации и на увеличение плотности предельного тока. Так, например, при плотности тока 120 ма/см^2 поляризация уменьшается на 83 мв и составляет теперь только 39 мв. Если перед контролируемой активацией предельная плотность тока была менее 160 ма/см^2 , то теперь при этой же нагрузке потенциал электрода остается устойчивым. После контролируемой активации предельная плотность тока составляет около 230 ма/см^2 , т. е. увеличивается почти в 1,5 раза.

4.11721. Замечания к процессу контролируемой активации

Снижение поляризации и повышение предельной плотности тока вследствие контролируемой активации указывает на уменьшение концентрационной поляризации (см. разд. 3.42); возникшие благодаря дополнительному растворению алюминия новые активные центры никеля повысили скорость реакции $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_{\text{адс}}$, в свою очередь влияющей на скорость



Фиг. 27. Поляризация электрода № 729 при плотности тока 200 ма/см^2 (рабочее давление 2,4 атм, рабочая температура 40°C) в зависимости от количества перешедшего в раствор алюминия.

Четыре ступени II, III, IV и V, соответствующие определенным количествам растворимого алюминия, получены при помощи анодной поляризации электрода при различных потенциалах (метод ступенчатой контролируемой активации).

последующих стадий. Чтобы исследовать влияние количества растворенного алюминия на свойства электрода, мы провели процесс контролируемой активации электрода № 729 при различных потенциалах (ступенчатая контролируемая активация). На фиг. 27 приведена зависимость поляризации этого электрода от количества растворенного алюминия при плотности тока 200 ма/см^2 .

Ступень I соответствует количеству алюминия, растворившегося к моменту времени I на кривой фиг. 23 (растворилось $1,834 \text{ г Al}$); ступень II соответствует смещению потенциала с $-1,132$ до $-1,000$ в (растворилось $0,591 \text{ г Al}$); ступень III соответствует смещению потенциала с $-1,000$ до $-0,450$ в (растворилось $0,058 \text{ г Al}$); ступень IV соответствует смещению потенциала с $-0,450$ до $-0,150$ в (растворилось $0,005 \text{ г Al}$); ступень V соответствует смещению потенциала с $-0,150$ до $-0,100$ в (растворилось $0,004 \text{ г Al}$).

Сравнение показывает, что количество растворяемого алюминия уменьшается от ступени к ступени. Это понятно, если предположить, что процесс изготовления обуславливает различную прочность связи алюминия со скелетом электрода.

В противоположность ступеням II и III растворение всего лишь 0,009 г алюминия в ступенях IV и V вызывает снижение поляризации на 30 мВ, т.е. на такую же величину, что и в ступени III (29 мВ) при растворении 0,058 г алюминия. Этот факт позволяет предположить, что при растворении энергетически очень прочно связанного алюминия возникают особенно активные центры.

Дальнейшее повышение каталитической активности можно осуществить с помощью окислительно-восстановительного процесса. Дело в том, что если в процессе контролируемой активации потенциал электрода все время смещается в положительную сторону, то в конце концов электрод теряет весь содержащийся в нем водород. В 6 н. КОН это состояние достигается приблизительно при $-0,4$ в (относительно насыщенного каломельного электрода) (см. разд. 5.12). При дальнейшем смещении потенциала в положительную сторону на электроде адсорбируется кислород, который вначале слабо связан с электродом. Если процесс контролируемой активации проводится при $-0,15$ в (относительно насыщенного каломельного электрода), то подведенный после него водород может удалить имеющийся на электроде кислород. Благодаря этому дополнительно возникает каталитически активный никель.

О том, что при восстановлении солей и окислов никеля образуется каталитически активный никель, было известно еще из исследований по катализу [1]. Существует, например, метод гидрирования масел — процесс Люша — Болтона [25], в котором применяется активный никель, изготовленный путем анодного окисления и последующего восстановления.

Если анодная поляризация электрода проводится длительное время вплоть до выделения на нем кислорода, то в результате образования окисла никеля активные центры необратимо разрушаются.

Из опытов с электродом, содержащим только карбонильный никель, можно заключить, что последний вследствие малой каталитической активности в данных рабочих условиях не способствует улучшению электрохимических свойств ДСК-электродов.

В порядке пояснения влияния контролируемой активации на ДСК-электрод на основании изложенного материала можно сказать, что благодаря растворению при низкой темпе-

ратуре прочно связанного алюминия дополнительно возникают активные центры, обуславливающие снижение поляризации и повышение предельной плотности тока. К этому, возможно, прибавляется добавочное улучшение за счет окислительно-восстановительного процесса, являющегося результатом сильной анодной поляризации, имеющей место в процессе контролируемой активации.

Решение этого вопроса требует специального изучения на основе современного состояния исследований каталитических свойств никеля Ренея [1] влияния на эти свойства никеля, алюминия, водорода, а также окиси алюминия и алюмоната калия, содержание которых зависит от анодной поляризации в процессе контролируемой активации.

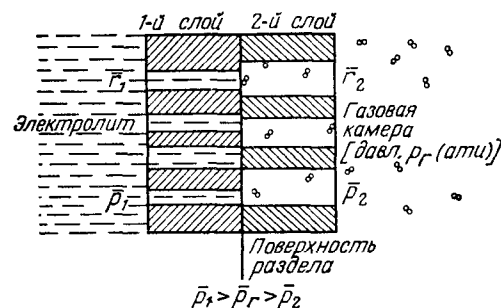
4.12. ДВУХСЛОЙНЫЙ ЭЛЕКТРОД

Определение степени использования газа показывает (см. разд. 4.21312), что в электрохимически активных однослойных ДСК-электродах электрохимически сжигается только 15% подведенного водорода, в то время как остальные 85% газа через крупные поры проникают в электролит неиспользованными. Хотя путем снижения рабочего давления можно избежать нежелательного пропускания газа, однако одновременно под действием сил капиллярного всасывания в электрод будет проникать электролит. Из-за этого необходимая для создания э.д.с. граница трех фаз станет короче, что при данных рабочих условиях приведет к ухудшению электрохимических свойств электрода.

Эти трудности можно преодолеть, применив двухслойные ДСК-электроды, в которых степень использования газа без снижения давления достигает более 90%. Как показывает уже само название, такой электрод состоит из двух слоев, имеющих различный средний радиус пор.

С помощью фиг. 28 можно объяснить принцип, используемый также и Бэконом [35, 36] в его электродах для топливного элемента высокого давления. Пусть \bar{r}_1 — средний радиус пор слоя, находящегося на стороне электролита, \bar{p}_1 — капиллярное давление в этом слое, \bar{r}_2 — средний радиус пор слоя, прилегающего к газовой камере (см. разд. 4.2), и \bar{p}_2 — капиллярное давление во втором слое. Электролит может полностью заполнить первый слой, если давление газа p_r меньше p_1 , но не может проникнуть во второй слой, если одновременно $p_r > p_2$. Таким образом, если выполнено условие $p_1 > p_r > p_2$, то граница трех фаз образуется на поверхности раздела первого и второго слоев. Следовательно, мелкопори-

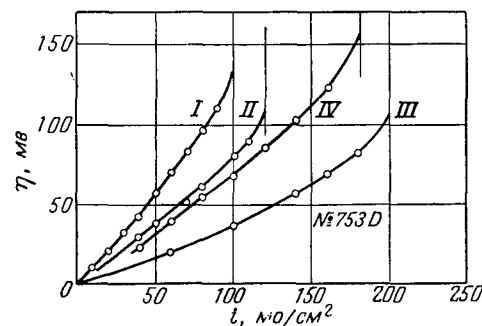
стый первый слой действует как газонепроницаемый слой. Второй слой мы называем рабочим слоем.



Фиг. 28. Принципиальная схема двухслойного ДСК-электрода.

При условии $\bar{p}_1 > p_T > \bar{p}_2$ на поверхности раздела первого и второго слоев образуется граница трех фаз; \bar{p}_1 — среднее капиллярное давление электролита в первом слое, \bar{p}_2 — во втором слое, p_T — давление водорода (рабочее давление).

Двухслойный ДСК-электрод изготавливается следующим образом. Сначала в матрицу помещается смесь порошков рабо-



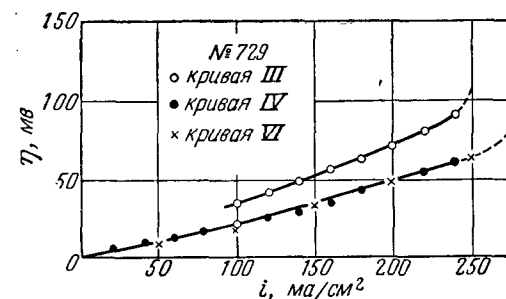
Фиг. 29. Применение метода контролируемой активации к двухслойному электроду № 753D (рабочее давление 2,7 ати, рабочая температура 40° С).

Кривая I — поляризационная характеристика перед контролируемой активацией; кривая II — после первой активации при потенциале $-0,15$ в (относительно насыщенного каломельного электрода); кривая III — после второй активации при том же потенциале; кривая IV — влияние выделения водорода при катодной поляризации на электрохимические свойства электрода (после снятия кривой II).

чего слоя (как это описано в разд. 4.115). Затем на нее равномерно засыпается смесь порошков запорного слоя. Запорный слой делается по возможности максимально тонким и не плотнее, чем это необходимо. Капиллярное давление в нем должно быть лишь на несколько десятых атмосферы выше,

чем рабочее давление в рабочем слое. При снятии электрических характеристик таких двухслойных ДСК-электродов оказалось [7], что поляризация у них больше, чем у однослойного электрода, изготовленного из того же материала, что и рабочий слой. Это можно объяснить сопротивлением, которое создает мелкопористый слой.

Если к двухслойному ДСК электроду применить контролируемую активацию, то в этом случае поляризация также уменьшается, а предельная плотность тока возрастает. Это



Фиг. 30. Повторное применение метода контролируемой активации к однослойному электроду № 729 при одинаковом потенциале.

Кривая IV — поляризационная характеристика после активации при $-0,15$ в; кривая VI — после повторной активации также при $-0,15$ в (кривые III и IV идентичны соответствующим кривым фиг. 24).

видно из хода поляризационных характеристик электрода № 753D на фиг. 29. Однако при однократной анодной поляризации электрода до $-0,150$ в и его последующем отдыхе полная эффективность процесса активации еще не достигается. Вероятно, при применении метода контролируемой активации к двухслойным ДСК-электродам необходимо проводить анодную поляризацию во второй и третий раз.

У однослойных электродов столь же значительного улучшения свойств на основе двукратной контролируемой активации при одинаковом потенциале нельзя заметить. Это следует из поляризационных характеристик электрода № 729 (фиг. 30).

Здесь кривая IV является поляризационной характеристикой после первой контролируемой активации до $-0,15$ в в течение 30 мин, кривая IV — после второй активации при тех же условиях.

Проведенная после этого анодная поляризация электрода № 729 до $-0,10$ в привела к дополнительному заметному

улучшению свойств (кривая V на фиг. 24). Кривые III и IV на фиг. 30 идентичны с теми же кривыми на фиг. 24.

Дальнейшее улучшение двухслойных электродов получается при выделении на них водорода после процесса контролируемой активации, что, например, видно из кривой IV электрода № 753D на фиг. 29.

4.13. ДСК-ЭЛЕКТРОДЫ С ДОБАВКАМИ ЖЕЛЕЗА

По экономическим соображениям важен вопрос, можно ли, не ухудшая электрохимических свойств ДСК-электродов, полностью или частично заменить никель в опорном скелете или катализаторе Ренея более дешевым металлом.

Ниже излагаются результаты исследований по замене никеля железом.

4.131. Замена никеля в опорном скелете железом

В смеси порошков для приготовления ДСК-электродов на 1 вес. ч. порошка сплава Ренея приходится в общем от 1,5 до 3,0 вес. ч. порошка карбонильного никеля. Это означает, что 60—75% общего веса неактивированного электрода приходится на долю карбонильного никеля и лишь 40—25% на долю сплава Ренея.

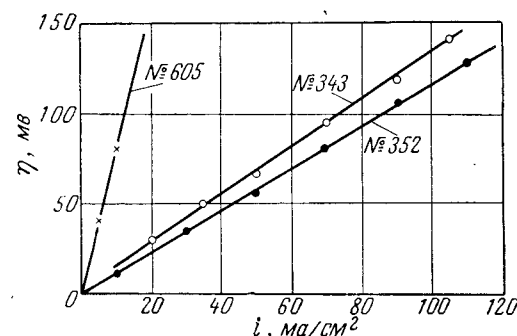
Из этих данных следует, что наибольшее количество никеля, который можно заменить, находится в опорном скелете электрода. При замене никеля опорного скелета железом материал катализатора не изменяется; поэтому можно ожидать, что останутся неизменными и каталитические свойства электрода. Исходя из этого, была сделана попытка в первую очередь заменить железом карбонильный никель опорного скелета.

Электрод № 355, в опорном скелете которого содержалось 100% железа, в противоположность электродам с опорным скелетом из карбонильного никеля обнаружил после спекания значительное набухание: его диаметр увеличился на 2 мм. Прочность краев электрода была так мала, что они крошились при незначительном механическом воздействии. Все это исключало последующую эксплуатацию электрода.

В ДСК-электроде № 352 было заменено железом только 50 вес.% никеля опорного скелета. Он показал незначительное набухание и имел прочные края. Электрод активировался, и была снята его поляризационная характеристика (фиг. 31). Для сравнения на фиг. 31 приведена характеристика электрода № 343, который изготовлялся при тех же

условиях, но его опорный скелет целиком состоит из карбонильного никеля. Сравнение этих характеристик показывает, что введение железа в опорный скелет не изменяет электрохимические свойства электрода. Обнаруживаемое незначительное улучшение свойств лежит в пределах точности, с которой мы можем воспроизводить ДСК-электроды имеющимися в нашем распоряжении средствами.

Электроды, в которых железом заменено 75% никеля опорного скелета, обнаружили такие же недостатки, как и электроды, в опорном скелете которых находилось 100% железа.



Фиг. 31. Поляризационные характеристики ДСК-электродов с железом в опорном скелете.

Электрод № 605: 100% железа; № 352: 50% железа; № 343: 100% никеля (для сравнения).

Чтобы получить работоспособные электроды с высоким содержанием железа в опорном скелете, соотношение между сплавом Ренея и карбонильным никелем было изменено на 1:3, а температура спекания повышена до 750°С. Изготовленные таким образом электроды по-прежнему разбухали, но были прочны и имели крепкие края. Поэтому эксплуатация таких электродов казалась возможной. Однако при активации в КОН у большинства электродов появились трещины, а некоторые из них разламывались.

Некоторые электроды, по неизвестным причинам не разрушившиеся, обнаружили очень незначительную электрохимическую активность. На фиг. 31 приведена поляризационная характеристика электрода № 605, в опорном скелете которого 100% карбонильного железа. Из сравнения этого электрода с электродом № 352 нельзя, однако, сделать вывод, что при содержании в опорном скелете более 50 вес.% железа электрохимические свойства электродов принципи-

ально ухудшаются. При использовании таких электродов обнаруживается неравномерное прохождение газа, что обуславливает более короткую границу трех фаз, а вместе с этим и ухудшение электрохимических свойств по сравнению с электродами, через которые газ проходит равномерно. Несмотря на многочисленные попытки, не удалось получить хорошо работающие электроды с содержанием железа в опорном скелете более 50%. Далее следует учесть, что для получения хоть сколько-нибудь работоспособных электродов могли быть выбраны и неоптимальные параметры изготовления (см. разд. 4.142).

Относительно набухания электродов, совершенно отчетливо заметного по увеличению диаметра, можно отметить следующее:

1. Набухание обнаруживается после спекания и, очевидно, вызывается им.

2. При постоянной температуре спекания набухание уменьшается с увеличением в составе исходной смеси доли опорного скелета (табл. 44.1)¹⁾. Оно также уменьшается с увеличением температуры спекания при постоянном составе смеси.

Таблица 4.1

Номер ДСК-элект- рода	Состав смеси сплав — Ni — Fe	Температура спекания, °C	Диаметр, мм
598	1:0 :3	750	40,4
600	1:0 :2,5	750	41,2
621	1:0,76:2,24	780	40,2
594	1:0,38:1,12	750	40,2
573	1:0,38:1,12	650	40,8
587	1:0 :1,5	750	41,2
577	1:0 :1,5	650	41,7
729	1:1,5 :0	650	40,2
678	1:2 :0	700	40,6
679	1:0 :2	700	41,8

3. У ДСК-электродов, состоящих из сплава Реней и порошка карбонильного никеля, существенного набухания не обнаруживается (электрод № 729).

¹⁾ Приведенная авторами таблица не столько свидетельствует об этом утверждении, сколько о зависимости набухания от соотношения между составными частями опорного скелета, например электроды № 678 и 679, а также № 577 и 729. — Прим. ред.

Отмеченные факты позволяют предположить, что причиной набухания электродов является диффузионный обмен между составными частями смеси порошков. Согласно исследованию Май [27], такое набухание при спекании может происходить, когда составные части порошка имеют различные коэффициенты диффузии. Он характеризует это явление, наблюдаемое на Fe—Ni, Cu—Al и других бинарных смесях порошков, как диффузионное набухание. Если один компонент получает от другого путем диффузии больше вещества, чем сам отдает, то он набухает за счет принятого компонента.

Рассуждения Май приложимы также и к набуханию имеющейся у нас тройной смеси порошков. Более высокая подвижность атомов алюминия приводит к тому, что они при спекании проникают в железо, а это приводит к набуханию. Диффузионное набухание смеси Fe—Ni, по Май [27], мало, так как в этом случае каждый компонент получает столько же вещества, сколько отдает.

Резюмируя, можно сказать, что замена железом до 50% никеля опорного скелета возможна. При этом сохраняются такие же электрохимические свойства, как и у электродов со 100%-ным содержанием никеля в опорном скелете. Повышение содержания железа в опорном скелете до 100% приводит к явлениям набухания и саморазрушения электродов, которые до сих пор делали невозможным изготовление хорошо работающих и воспроизводимых электродов.

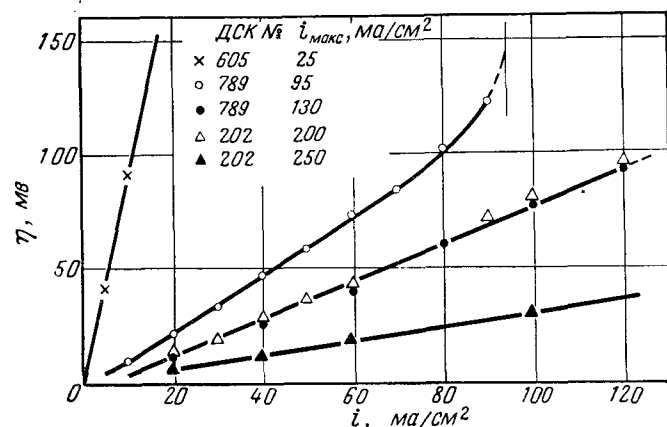
Однако применение другого метода — метода горячего прессования [9, 10] — при изготовлении ДСК-электродов с высоким содержанием железа в опорном скелете позволяет преодолеть указанные затруднения.

Горячее прессование характеризуется тем, что во время прессования порошок нагревается. При этом можно обойтись более низким давлением прессования и температурой спекания.

Метод горячего прессования прежде всего помогает преодолеть известные трудности порошковой металлургии, например такие, как изготовление спеканием тел из порошков металлов и сплавов с очень различными температурами плавления.

При разработке специального типа кислородных электродов авторы столкнулись с аналогичными проблемами, которые Фризе [28] удалось решить при помощи горячего прессования. Используя соответствующий опыт Фризе, авторы изготовили методом горячего прессования ДСК-электрод № 202 с опорным скелетом из карбонильного никеля. Он

показал очень хорошие электрохимические свойства (фиг. 32). Однако электроды, изготовленные методом горячего прессования, пока еще ненадежно воспроизводятся по своим электрохимическим характеристикам. Причина этого заключается в еще недостаточном исследовании влияния на пористость электрода таких технологических параметров, как давление, температура, величина зерен и состав смеси порошков.



Фиг. 32. Поляризационная характеристика ДСК-электрода № 789, изготовленного методом горячего прессования, со 100%-ным содержанием железа в опорном скелете (омическое падение напряжения исключено). Электрод № 605 изготовлен по методу спекания тоже со 100%-ным содержанием железа в опорном скелете; электрод № 202 изготовлен по методу горячего прессования со 100%-ным содержанием никеля в опорном скелете (характеристики двух последних электродов приведены для сравнения).

○, △ после обычной активации; ●, ▲ после контролируемой активации.

Применение метода горячего прессования для изготовления ДСК-электродов с высоким содержанием железа в опорном скелете представляется перспективным особенно потому, что благодаря иному механизму диффузии, обусловленному одновременным действием давления и температуры, можно не опасаться набухания электродов.

Факты показывают, что изготовленные по этому методу электроды с 75 или 100%-ным содержанием железа в опорном скелете не набухают и, кроме этого, во время активации не произошло ни одного случая «саморазрушения». Однако эти электроды обладают чрезвычайно малой пористостью. Применяя более грубую фракцию порошка для опорного скелета, удалось получить хорошо электрохимически работаю-

щий электрод № 789 со 100%-ным содержанием железа в опорном скелете. В табл. 4.2 приведены технологические параметры изготовления этого электрода, электрода № 202 и плохо работающего холоднопрессованного электрода № 605. Для сравнения приведены также технологические параметры электрода № 729 (см. разд. 4.117).

Электрохимические свойства ДСК-электрода № 789 приведены на фиг. 32. Сравнивая их с поляризационной характеристикой электрода № 605, изготовленного по методу холодного прессования с последующим спеканием, можно отметить прогресс, к которому привело применение метода горячего прессования при изготовлении ДСК-электродов со 100%-ным содержанием железа в опорном скелете. Далее для сравнения приведена характеристика электрода № 202, изготовленного тоже методом горячего прессования, но со 100%-ным содержанием карбонильного никеля в опорном скелете. Его поляризация меньше, а предельная плотность тока больше почти в 2 раза.

Ввиду того что оптимальные условия изготовления электродов методом горячего прессования еще не определены, нельзя из сравнения поляризационных характеристик электродов № 789 и 202 делать вывод, что электроды со 100%-ным содержанием железа в опорном скелете должны быть хуже. Согласно первым данным, представляется вероятным, что в противоположность методу холодного прессования при горячем прессовании существенное влияние на пористость электрода оказывает давление.

Таблица 4.2

Номер ДСК-электрода	Сплав Рення (диаметр зерен), мкм	Опорный скелет (диаметр зерен), мкм	Горячее прессование		Холодное прессование	
			температура, °С	давление, кг/см²	температура, °С	давление, кг/см²
789	10—50	40	415	4000	—	—
605	75	5	—	—	750	3800
202	35	5	500	3800	—	—
729	50	5	—	—	700	3800

После снятия поляризационных характеристик оба электрода подверглись контролируемой активации. В обоих случаях поляризация уменьшилась, а предельная плотность тока увеличилась. Характеристика электрода № 789 после контролируемой активации совпадает в начальной области с характеристикой неактивированного электрода № 202.

У этих электродов следует отметить факт незначительного снижения поляризации после контролируемой активации. Например, при нагрузке 50 ма/см^2 она снижается не так сильно, как у электрода № 729 или 694 (см. разд. 4.1172). Причина такого малого снижения поляризации и малого повышения предельной плотности тока, возможно, заключается в том, что вследствие горячего прессования уменьшается обмен веществом между катализатором и опорным скелетом. Поэтому сплав сохраняет свой первоначальный состав. Напротив, при спекании с повышением температуры обмен вещества благодаря диффузии увеличивается, причем смесь порошков стремится перейти в состояние меньшей энергии (см. разд. 4.1416).

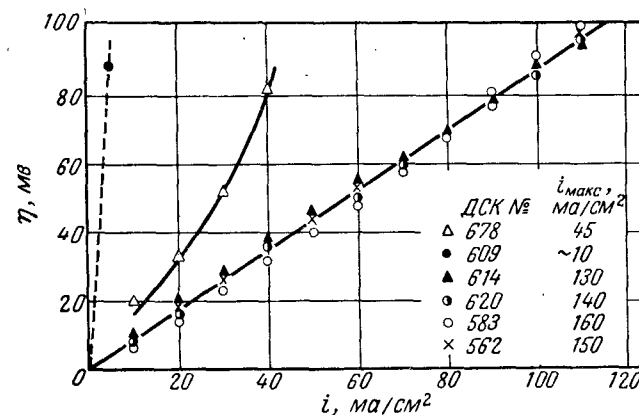
Вследствие меньшей возможности диффузии при горячем прессовании можно считать, что уже при обычной активации изготовленных по этому методу электродов растворяется больше алюминия, чем при активации спеченных электродов. Благодаря этому сразу возникает больше активных центров, и последующая контролируемая активация, естественно, не может привести к сильному снижению поляризации.

4.132. Замена никеля в сплаве Ренея железом

Замена никеля железом в сплаве Ренея с составом 50 вес.% Ni и 50 вес.% Al возможна лишь в количестве 20—12,5% от веса электрода, так как, согласно разд. 4.131, от 60 до 75% веса электрода приходится на опорный скелет. Поэтому количественно эта замена не представляет особого интереса, тем более что имеется опасность изменения каталитических свойств никеля Ренея при увеличении содержания в нем железа. Так, при полной замене никеля железом получается так называемое железо Ренея — активное железо, не обладающее, согласно работе Шретера [4], такими хорошими каталитическими свойствами, как никель Ренея.

Были изготовлены электроды, в которых никель в сплаве был заменен железом на 50% (электрод № 583) и на 100% (электрод № 678). На фиг. 33 приведены поляризационные характеристики этих электродов и электрода № 562, не содержащего железа в катализаторе Ренея. Опорный скелет трех этих электродов полностью состоит из карбонильного никеля. Можно видеть, что между поляризационными характеристиками электродов № 583 и 582 не существует почти никакой разницы. В то же время электрод № 678, в котором катализатором является железо Ренея, обнаруживает худшие электрохимические свойства.

Далее на фиг. 33 приведены характеристики электродов, у которых, как и у электрода № 583, заменено железом не только 50% никеля в сплаве Ренея, но одновременно карбонильным железом заменено 50% (электрод № 620), 75% (электрод № 614) и 100% (электрод № 609) карбонильного



Фиг. 33. Поляризационные характеристики ДСК-электродов, содержащих железо как в сплаве Ренея, так и в опорном скелете. Для сравнения помещена характеристика электрода № 562, содержащего только никель.

Номер ДСК-электрода	Сплав Ренея (Al—Ni—Fe)	Опорный скелет (Ni—Fe)
562	50 : 50 : 0	100 : 0
583	50 : 25 : 25	100 : 0
678	50 : 0 : 50	100 : 0
620	50 : 25 : 25	50 : 50
614	50 : 25 : 25	25 : 75
609	50 : 25 : 25	0 : 100

никеля в опорном скелете. Эти электроды обнаруживают хорошие электрохимические свойства.

По сравнению с остальными поляризационная характеристика электрода № 609 значительно хуже. Правда, этот электрод изготавливается с весовым соотношением порошков сплава Ренея и опорного скелета 1:3 (материал катализатора Ренея «разбавлен»; ср. разд. 4.1414), так как при соотношении 1:1,5, как у электродов № 562, 583, 620 и 614, он «саморазрушался» при активации. Трудности изготовления этого типа электродов аналогичны тем, с которыми мы встретились у электродов, не имеющих железа в сплаве Ренея (см. разд. 4.131). Метод горячего прессования в этом случае,

по-видимому, тоже позволил бы получить хорошо работающие электроды.

Из раздела о ДСК-электродах с добавками железа вытекает следующий вывод: можно, не ухудшая электрохимических свойств ДСК-электродов, заменить железом до 50% никеля как в опорном скелете, так и в сплаве Ренея. В связи с характерными для порошковой металлургии трудностями воспроизводимые работоспособные ДСК-электроды с содержанием более 50% железа в опорном скелете (соответственно более 75% в случае содержащего железо сплава Ренея) могут быть получены только методом горячего прессования.

Во время и после измерений на электродах, содержащих железо, не обнаруживалось никаких заметных коррозионных явлений вследствие происходящих на электродах электрохимических реакций. Правда, по Пурбэ [29], чистое железо при определенных условиях может корродировать с образованием ферритов, если железо находится при водородном потенциале в электролите со значением $pH > 12$. Однако этого процесса не происходит, если потенциал металла приблизительно на 100 мВ положительнее водородного потенциала, т. е. соответствует потенциалу работающего ДСК-электрода. Кроме того, при сплавлении с железом около 25 вес.% никеля достигается граница стойкости, после чего хорошие антикоррозионные свойства никеля передаются железу, как и в случае содержащего железо сплава Ренея [30].

4.14. ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДСК-ЭЛЕКТРОДОВ

4.14.1. Технологические параметры

Для изготовления электродов с минимальной поляризацией и по возможности наиболее высокой предельной плотностью тока необходимо определить оптимальные технологические параметры.

Свойства холоднопрессованных ДСК-электродов определяются следующими технологическими параметрами:

Соотношением компонентов в сплаве Ренея.

Величиной зерен сплава Ренея.

Величиной зерен карбонильного никеля.

Количественным составом смеси порошков сплава Ренея и опорного скелета.

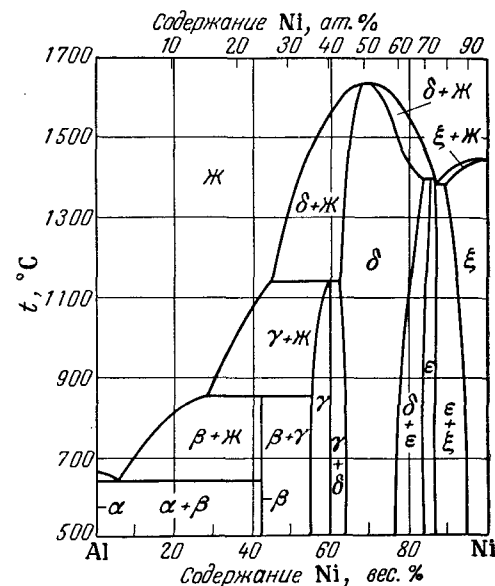
Давлением прессования.

Температурой спекания.

Продолжительностью спекания.

4.14.1. СООТНОШЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ В СПЛАВЕ РЕНЕЯ

Для исследования влияния соотношения компонентов в сплаве Ренея оно выбиралось так, чтобы, согласно диаграмме



Фиг. 34. Диаграмма состояния сплава алюминий — никель (по Финку и Уилли).

состояния Al—Ni (фиг. 34), получались различные твердые растворы. Были изготовлены три группы электродов.

Таблица 4.3

Номер группы электродов	Состав сплава Al—Ni, вес. %	Твердый раствор
1	70/30	Al + NiAl ₃
2	60/40	Al + NiAl ₃
3	50/50	NiAl ₃ + Ni ₂ Al ₃

В табл. 4.3 приведены выбранные соотношения и соответствующие им твердые растворы (по Финку — Уилли [31]). Снятие электрохимических характеристик этих групп электродов показало [6], что наилучшими электрохимическими

свойствами обладают электроды третьей группы. Электроды первой группы обнаруживают наихудшие свойства.

Причину этого следует искать в совместном действии таких параметров, как соотношение компонентов в сплаве Ренея, количественный состав смеси и температура спекания. Так, незадолго перед достижением температуры спекания (700°C) электроды первой группы в противоположность электродам второй и третьей групп самопроизвольно разогреваются.

В свою очередь причина этого, вероятно, заключается в наличии в спрессованном электроде тонкораспределенного алюминия из сплава Ренея (см. табл. 4.3) и также тонкораспределенного порошка карбонильного никеля. Перед достижением установленной для электродов всех трех групп температуры спекания (700°C), согласно диаграмме состояния, появляется жидкая фаза алюминия. Хорошо подвижный жидкий алюминий диффундирует в окружающий порошок карбонильного никеля, причем благодаря его большой реакционной активности при взаимодействии с никелем имеет место значительный тепловой эффект [32]. Выделение тепла ввиду его медленного отвода приводит к повышению температуры и увеличению вследствие этого скорости реакции. В течение нескольких секунд электрод может нагреться более чем до 1000°C , благодаря чему имеющиеся в сплаве твердые растворы частично переходят в интерметаллическое соединение NiAl . Относительно этого соединения известно, что из него нельзя растворить алюминий.

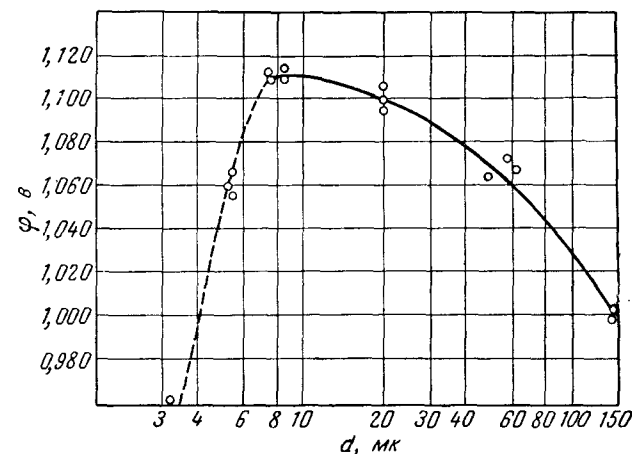
4.1412. ВЕЛИЧИНА ЗЕРЕН ПОРОШКА СПЛАВА РЕНЕЯ

Значительное влияние на электрохимические свойства электродов имеет также величина зерен сплава Ренея. С уменьшением величины зерен увеличивается поверхность катализатора и поэтому уменьшается поляризация. С другой стороны, поры становятся уже и, кроме этого, приходится перейти к менее благоприятным соотношениям между сплавом Ренея и карбонильным никелем. Оптимальная величина зерен составляет 7—10 мк [7] (фиг. 35).

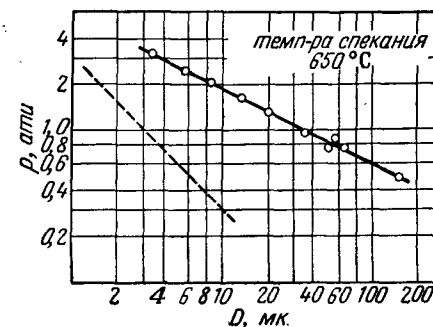
Так как диаметр зерен определяет величину пор, то он влияет и на рабочее давление в электродах. Средний диаметр пор можно определить, измерив капиллярное давление: $d = 4\sigma/p_k$ (d — диаметр пор, σ — коэффициент поверхностного натяжения, p_k — капиллярное давление).

На фиг. 36 приведено капиллярное давление p_k как функция диаметра зерен D сплава Ренея. Так как в логарифми-

ческой системе координат указанная зависимость изображается прямой с тангенсом угла наклона $-1/2$, то $p_k \sim D^{-1/2}$.



Фиг. 35. Потенциал различных ДСК-электродов в зависимости от размера зерен сплава Ренея при плотности тока 20 ма/см^2 и рабочей температуре 20°C .



Фиг. 36. Капиллярное давление различных ДСК-электродов в зависимости от размера зерен сплава Ренея.

Пунктирная прямая соответствует теоретической связи между капиллярным давлением и радиусом пор: $(p_k = 4\sigma/d)$ (d — диаметр пор, σ — коэффициент поверхностного натяжения). Измерение производилось в дистиллированной воде.

Пунктирная прямая представляет собой теоретическую зависимость между капиллярным давлением и диаметром пор: $p_k = 4\sigma/d$. Средний радиус пор при заданной величине зерен находится следующим образом: определяется капиллярное

давление по данной величине зерен (сплошная прямая); значение абсциссы пунктирной прямой при этом давлении дает величину диаметра пор.

4.1413. ВЕЛИЧИНА ЗЕРЕН ПОРОШКА КАРБОНИЛЬНОГО НИКЕЛЯ

Величина зерен порошка карбонильного никеля у всех спекавшихся ДСК-электродов оставалась неизменной (средний диаметр 5 мк), ибо ее изменение не позволяет ожидать какого-либо существенного влияния на электрохимические свойства электродов. Однако с целью получения лучшей пористости (см. разд. 4.131) для электродов, изготовлявшихся методом горячего прессования, использовались более грубые фракции зерен.

4.1414. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ СМЕСИ ПОРОШКОВ СПЛАВА РЕНЕЯ И ОПОРНОГО СКЕЛЕТА

Опорный скелет из карбонильного никеля должен придать электроду хорошую механическую прочность (см. разд. 4.11). Прочность электрода не должна быть выше требуемой, ибо в противном случае добавление лишнего порошка карбонильного никеля ухудшило бы электрохимические свойства электрода вследствие «разбавления» активного материала. Кроме того, часть порошка сплава Ренея была бы полностью окружена карбонильным никелем, вследствие чего она не могла бы принимать участие в электрохимической реакции.

Для определения наиболее благоприятного состава смеси порошков мы принимаем следующие упрощающие предположения:

1. Зерна сплава Ренея должны иметь форму шариков и быть одинаковыми по величине; это же относится и к зернам карбонильного никеля.

2. Шарики должны быть упакованы максимально плотно.

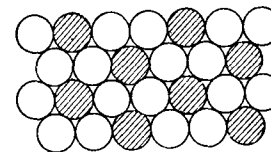
При этих предположениях относительно просто можно рассчитать некоторые специальные случаи [7]:

Случай 1. Зерна обоих порошков имеют одинаковую величину.

Принимая во внимание, что с точки зрения прочности каждое зерно сплава Ренея должно быть окружено зернами опорного скелета, непосредственно из фиг. 37 следует, что на одно зерно сплава Ренея приходится два зерна карбонильного никеля (объемное соотношение 1:2).

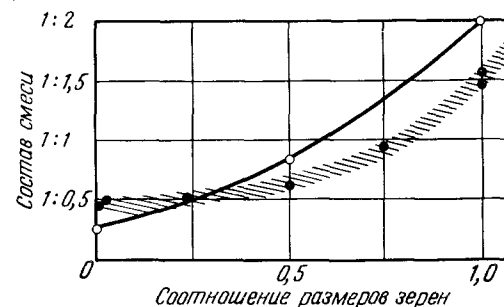
Случай 2. Зерна карбонильного никеля меньше зерен сплава Ренея,

Если представить себе, что все расположенные согласно фиг. 37 шарики являются зернами сплава Ренея, то для карбонильного никеля, зерна которого, по сделанному предположению, меньше зерен катализатора, остается пространство



Фиг. 37. Схематическое представление смеси равновеликих зерен сплава Ренея (заштрихованные) и карбонильного никеля (светлые) для оценки их оптимального соотношения.

между соприкасающимися друг с другом зернами сплава Ренея. Такой электрод тоже, по-видимому, не должен разрушаться, так как опорный скелет из карбонильного никеля



Фиг. 38. Состав смеси (отношение количества порошка сплава Ренея к количеству порошка карбонильного никеля) в зависимости от соотношения размеров зерен.

Кривая соответствует приблизительно рассчитанному составу смеси, заштрихованная область — экспериментальным данным.

имеет замкнутую структуру. Относительный объем оставшегося промежуточного пространства равен 0,256 (объемное соотношение 1:0,256).

Случай 3. Зерна сплава Ренея вдвое больше зерен карбонильного никеля.

Для этого случая расчет дает объемное соотношение 1:0,86.

Состав смеси порошков при данном соотношении размеров зерен можно получить экстраполяцией, согласно фиг. 38. Экспериментальные данные занимают на этой фигуре

заштрихованную область. Для малой величины соотношения размеров зерен (крупные — зерна сплава Ренея) расчетное значение состава смеси больше экспериментального, ибо практически зерна сплава не соприкасаются друг с другом, как это было нами принято. Промежуточное (между шариками) пространство довольно велико, и для его заполнения требуется больше карбонильного никеля. При больших величинах соотношения размеров зерен расчетные значения, напротив, становятся меньше экспериментальных. Это можно объяснить слипанием порошка сплава Ренея.

4.1415. ДАВЛЕНИЕ ПРЕССОВАНИЯ

Все электроды прессовались под давлением около 3800 кг/см^2 . Уменьшение давления при прочих равных технологических параметрах приводило к уменьшению прочности, что можно было бы компенсировать одним лишь повышением температуры спекания, связанным с отрицательными последствиями (см. разд. 4.1416). Повышение давления прессования создает на поверхности электрода уплотнения, нарушающие гомопористость.

4.1416. ТЕМПЕРАТУРА СПЕКАНИЯ

Температура спекания очень сильно влияет на прочность и электрохимические свойства ДСК-электродов.

Таблица 4.4

Номер электрода	Весовой состав смеси сплав — опорный скелет	Температура спекания (30 мин), °C	Поляризация при 20 ма/см^2 , мВ
317	1:2	650	11
318	1:2	680	16
319	1:2	730	56
320	1:2	760	60
31	1:3	730	80
32	1:3	800	95
33	1:3	900	160

Из табл. 4.4 видно, как ухудшаются электрохимические свойства ДСК-электродов (рабочая температура 40°C) при повышении температуры спекания и увеличении доли опорного скелета в составе смеси (ср. разд. 4.1414).

При высоких температурах твердый раствор сплава Ренея переходит в интерметаллическое соединение NiAl , из которого алюминий невозможно растворить (ср. разд. 4.116). Поэтому необходимо выбрать максимально низкую температуру спекания. Нижняя граница (около 650°C) определяется требуемой прочностью ДСК-электродов.

4.1417. ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТЬ СПЕКАНИЯ

Продолжительность спекания всегда была равна 30 мин. Сюда не включается время, необходимое для нагрева спрессованного электрода.

4.142. Оптимальные условия изготовления ДСК-электродов

Рассмотрев влияние условий изготовления на свойства ДСК-электродов, пришли к следующим оптимальным технологическим параметрам:

- Соотношение компонентов в сплаве Ренея: 50 вес. % Al на 50 вес. % Ni.
- Величина зерен сплава Ренея $d = 6 \div 10 \text{ мк}$.
- Величина зерен карбонильного никеля (опорный скелет) $d = 5 \text{ мк}$.
- Состав смеси сплава Ренея и карбонильного никеля: 1 вес. ч. порошка сплава Ренея на 2 вес. ч. порошка карбонильного никеля.
- Давление прессования (для электрода весом 20 г, толщиной 2—3 мм) 3800 кг/см^2 .
- Температура спекания 680°C .
- Продолжительность спекания 30 мин (исключая время нагрева и охлаждения).

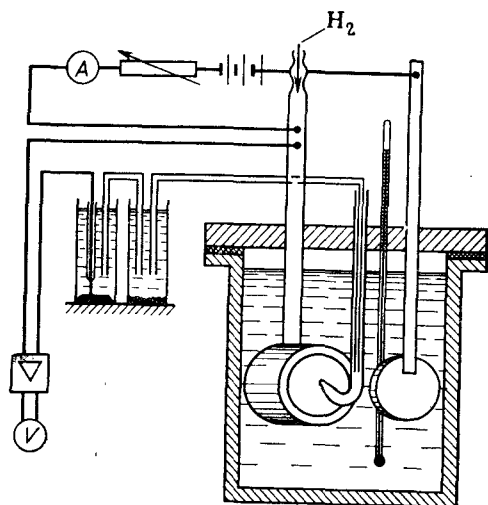
Примером ДСК-электродов, изготовленных при этих параметрах, могут служить электроды № 271 и 659 (см. фиг. 49).

4.2. РАБОТА С ДСК-ЭЛЕКТРОДОМ

Для ввода в работу ДСК-электроды вставляются в державку из щелочестойкой стали или впрессовываются в оправу из плексигласа.

Измерительная ячейка для определения электрохимических свойств ДСК-электродов выполнена в виде полуэлемента. При анодной поляризации электрода на него с помощью вспомогательного электрода из никеля накладывается внешнее напряжение. Потенциалы электрода замеряются по отношению к насыщенному каломельному электроду, связанному через сифон с капилляром Луггина. Чтобы исключить

падение напряжения в электролите, капилляр Лuggина располагается вплотную к поверхности электрода. Разность потенциалов между ДСК-электродом и электродом сравнения измерялась при помощи усилителя постоянного тока фирмы «У. Кникка» с входным сопротивлением $>10^{10}$ ом. На фиг. 39 приведена измерительная схема полуэлемента, помещенного в термостат. Электрохимически неиспользованный водород



Фиг. 39. Полуэлемент и измерительная схема для снятия поляризационных характеристик.

Слева — поляризуемый электрод в державке, справа — вспомогательный электрод.

отводится через проточный холодильник (на фиг. 39 не показан). Электролитом служит 6 н. КОН.

4.21. ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ

Работа водородных ДСК-электродов связана со следующими эксплуатационными параметрами:

- 1) концентрация электролита;
- 2) температура электролита;
- 3) давление водорода.

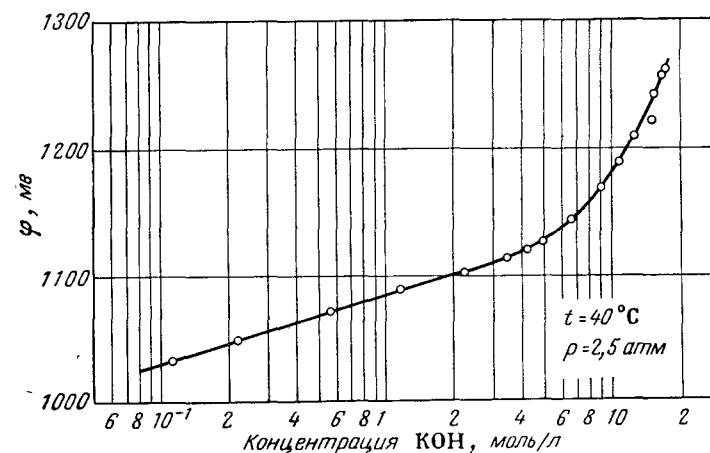
4.211. Концентрация электролита

Как известно, на основании соотношения Нернста

$$\varphi_0(n)(p_{H_2}, T) = -2,3 \frac{RT}{F} [\text{pH}(T) + \lg p_{H_2}]$$

существует зависимость обратимого потенциала от значения рН.

Из фиг. 40 видно, что для ДСК-электродов эта зависимость подтверждается при малых концентрациях электролита (Траверс и Аубри [34] впервые доказали, что на порошке никеля Ренея устанавливается обратимый водородный потенциал). Во избежание возможной поляризации при применении однослойного ДСК-электрода измерение проводилось на двухслойном ДСК-электроде.



Фиг. 40. Потенциал φ ДСК-электрода относительно насыщенного каломельного электрода в зависимости от концентрации электролита (КОН).

Концентрация КОН не влияет на работоспособность ДСК-электродов. Но с точки зрения получения оптимальной проводимости и для возможности сравнения результатов во всех исследованиях была принята 6 н. концентрация электролита.

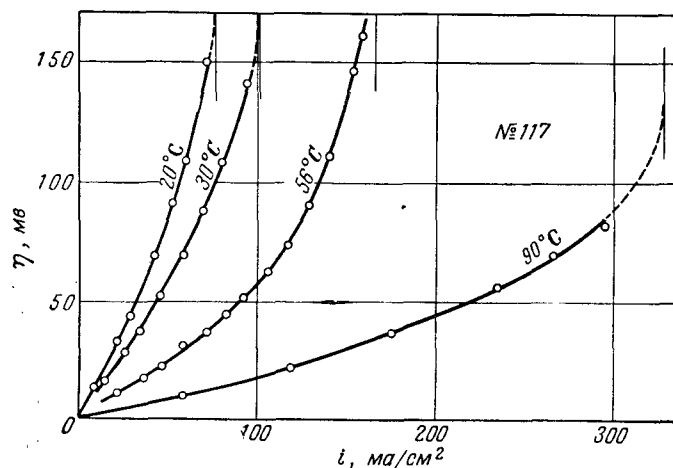
4.212. Температура электролита

Согласно Аррениусу, скорость любой реакции увеличивается с повышением температуры, так что и в нашем случае при повышении температуры электролита следует ожидать уменьшения поляризации одинаково нагруженных ДСК-электродов.

Поэтому водородно-кислородный элемент Бэкона [35, 36] работает при температуре около 220°С. При более низких температурах элемент не дает высоких плотностей тока (порядка 400 ма/см^2), так как в качестве электродов в нем

используется только пористый никель. В противоположность ДСК-электродам на никелевых электродах при комнатной температуре водородный потенциал не устанавливается.

Из фиг. 41 видно, что с ростом температуры уменьшается поляризация и увеличивается предельная плотность тока



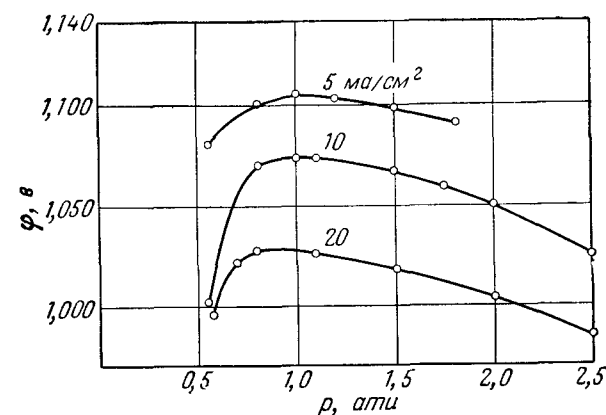
Фиг. 41. Поляризационные характеристики при различных рабочих температурах (электрод № 117).

электрода. Для сравнения электродов, изготовленных различными способами, несущественно, при каких температурах проводятся исследования. Вообще же работа велась при температуре электролита 40°C.

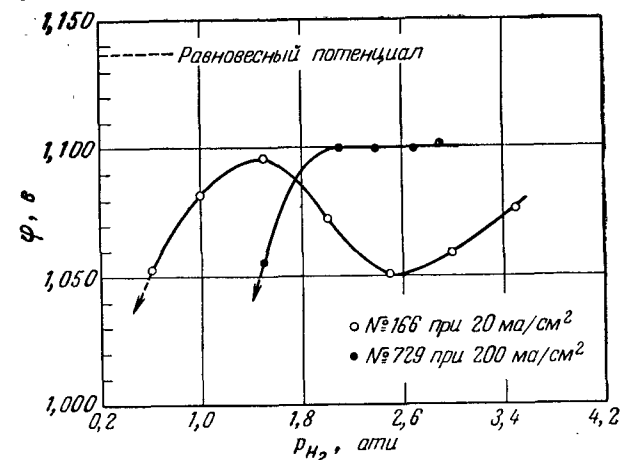
4.213. Давление водорода

Рабочее давление «продавливает» водород через пористый электрод. Если оно очень велико, то электролит вытесняется из электрода и необходимая для реакции граница трех фаз становится короче. Это в свою очередь ведет к увеличению поляризации при нагрузке. То же самое относится и к слишком низкому давлению, так как в этом случае электрод полностью пропитывается электролитом, и молекулярный водород может проникать лишь в поры, капиллярное давление в которых меньше рабочего. В этом случае говорят о «затопленном электроде».

Фиг. 42 подтверждает эти предположения. На ней приведен потенциал электрода № 102 при различных нагрузках

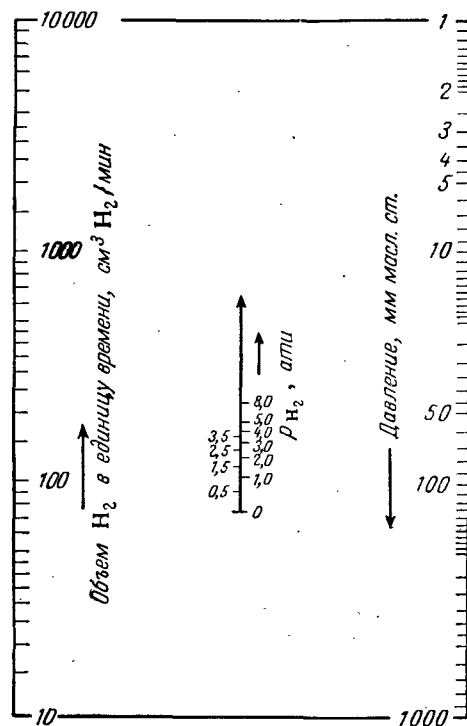


Фиг. 42. Электродный потенциал ϕ в зависимости от давления водорода p_{H_2} при стационарной анодной поляризации. Существование максимума ϕ , зависящего от размера пор, свидетельствует о гомопористости ДСК-электродов.



Фиг. 43. Электродный потенциал ϕ двух электродов с различными функциями распределения пор в зависимости от давления водорода при стационарной анодной поляризации.

в зависимости от давления водорода. С понижением давления потенциал очень быстро уменьшается, с ростом давления тоже можно отметить уменьшение потенциала. Существует не зависящий от нагрузки минимум поляризации.



Фиг. 44. Номограмма для расчета расхода водорода. Соединя установленное рабочее давление с величиной подвода газа (измеряемого посредством масляного дифманометра) и продолжая прямую до пересечения со шкалой расхода, получают количество расходуемого водорода.

Несколько иную зависимость обнаруживает электрод № 166 на фиг. 43. У него при увеличении давления за минимумом поляризации следует второе уменьшение поляризации. Кроме того, на фиг. 43 приведена часть характеристики другого электрода (№ 729), у которого снижение поляризации происходит только при высоком рабочем давлении.

Такую различную зависимость нагруженного электрода от давления можно объяснить различной функцией распределения пор (число пор в зависимости от их радиуса). Гомопо-

ристые электроды обнаруживают особенно хорошо выраженный минимум поляризации.

Из этих наблюдений следует, что установление произвольного рабочего давления нецелесообразно. Для реального ДСК-электрода его следует подобрать так, чтобы электрод работал в области наименьшей поляризации.

4.2131. ИЗМЕРЕНИЯ ОБЪЕМНОГО РАСХОДА ГАЗА

Для определения объемного расхода газа и степени его использования служит расходомер, установленный на линии подвода водорода. Расходомер показывает количество водорода, подведенного к электроду. По отдаваемому электродам току можно вычислить количество электрохимически использованного водорода ($1 \text{ а} \approx 0,116 \text{ норм. см}^3 \text{ H}_2/\text{сек}$).

Для того чтобы найти объемный расход неиспользованного газа через электрод, нужно от количества подведенного водорода отнять количество электрохимически использованного водорода. Степень использования газа ($\epsilon_{\text{ит}}$) указывает, сколько процентов подведенного водорода преобразуется в электроде в электроэнергию:

$$\epsilon_{\text{ит}} = \frac{\text{Электрохимически использованный H}_2}{\text{Подведенный H}_2} \cdot 100\%.$$

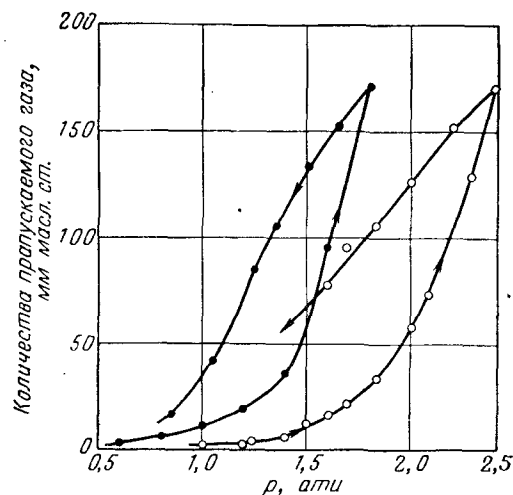
В качестве расходомера применяется масляный манометр, которым измеряется падение давления водорода, протекающего через дроссельный капилляр. Из снятых показаний манометра по приложенной номограмме (фиг. 44) можно быстро определить потребление водорода при данном давлении.

4.21311. Явления гистерезиса

На фиг. 45 приведены результаты измерения объемного расхода газа через два горячепрессованных ДСК-электрода в зависимости от давления газа (нагрузка $i = 0$). Оба электрода различаются, особенно по величине зерен сплава

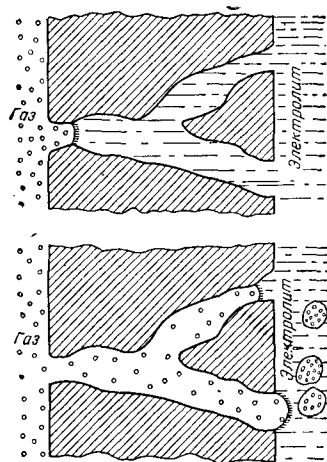
Таблица 4.5

Номер электрода	Диаметр зерна сплава Ренея (50 вес. % Al + 50 вес. % Nb), мк	Состав смеси в весовых частях	Давление прессования, кг/см ²	Температура, °C
739	75—100	1:1,6	5000	450
740	35—50	1:1,8	5000	450

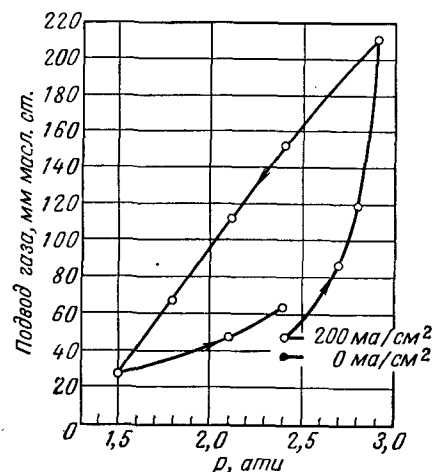


Фиг. 45. Гистерезис пропускной способности двух различно изготовленных ДСК-электродов ($i=0$) в зависимости от давления газа. Стрелки указывают последовательность изменения давления.

● электрод № 739; ○ электрод № 740.



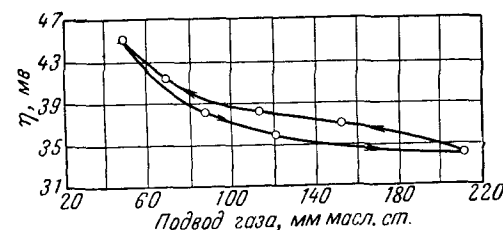
Фиг. 46. Схема строения электрода, объясняющая явление гистерезиса его пропускной способности. Образование мениска электролита при определенном давлении газа: при увеличении давления (верхняя схема) и при уменьшении давления (нижняя схема).



Фиг. 47. Явление гистерезиса поляризуемого ДСК-электрода (№ 729, $i=200 \text{ ма/см}^2$). Подвод газа = потребление (электрохимическое превращение) + пропуск газа (без электрохимического превращения).

Ренея. В табл. 4.5 приведены их технологические параметры. Из фиг. 45 видно, что при повышении давления выше 1,0 *ати* количество газа, пропускаемого электродом № 739, быстро увеличивается. В то же время у электрода № 740, имеющего более мелкие зерна сплава Ренея, это явление наступает лишь при давлении около 1,5 *ати*. У обоих электродов характеристики объемного расхода газа имеют гистерезис, который можно объяснить колебаниями радиуса каждой отдельной поры по ее длине (фиг. 46).

На фиг. 47 приведено количество газа, пропускаемого электродом № 729, в зависимости от давления газа, но теперь при постоянной нагрузке 200 *ма/см*². Далее на фиг. 48



Фиг. 48. Поляризация η электрода № 729 в зависимости от подвода газа при плотности тока 200 *ма/см*².

показана зависимость поляризации этого электрода при тех же самых условиях от количества подведенного газа. Из фиг. 47 и 48 видно, что в противоположность количеству пропускаемого газа поляризация с изменением давления мало изменяется. Лишь в области давлений ниже 1,8 *ати* поляризация при понижении давления сильно увеличивается. В этом случае электрод практически «затопляется» (очень много пор целиком заполнено электролитом), в результате чего не может больше образоваться достаточно длинная для выработки тока граница трех фаз.

4.21312. Определение степени использования газа в однослойных и двухслойных электродах

На фиг. 47 нанесена точка замера с координатами 2,4 *ати* и 40 *мм масл. ст.* Она получается при отключении нагрузки от электрода. Уровень масла понижается при этом на 7 *мм*. Полученное изменение количества подводимого газа с 47 до 40 *мм масл. ст.* соответствует потреблению газа при прохождении тока. С помощью номограммы фиг. 45 можно опре-

делить, что в этом случае на получение электроэнергии расходуется водорода $14 \text{ см}^3/\text{мин}$. Такое количество газа соответствует току $1,98 \text{ а}$. Замерено $2,0 \text{ а}$. Степень использования газа составляет $\epsilon_{\text{иг}} = 14,6\%$. Таким образом, в однослойном электроде № 729 при нагрузке 200 ма/см^2 электрохимически сгорает лишь $14,6\%$ подводимого газа. Такая малая степень использования газа в однослойных электродах явилась причиной создания так называемых двухслойных электродов (см. разд. 4.12).

В табл. 4.6 приведены электрические характеристики и степень использования газа двухслойного ДСК-электрода

Таблица 4.6

Измерение	Нагрузка, ма/см^2	Поляризация, мв	Потребление газа, мм масл. ст.	Степень использования газа $\epsilon_{\text{иг}}, \%$	Температура, $^\circ\text{C}$	Давление, ати
До контролируемой активации	0	0	0,9		40	2,7
	100	126	4,5	80	40	2,7
	160		Электродный потенциал резко падает			
После контролируемой активации	0	0	0,7		40	2,7
	100	36	4,6	85	40	2,7
	160	67	7,0	90	40	2,7

№ 753 (технологические параметры этого электрода — в табл. 4.7, поляризационные характеристики — на фиг. 29 и 49). В связи с получившимся при изготовлении изъямом электрод незначительно пропускает газ. Коэффициент использования газа для двухслойных ДСК-электродов составляет около 90% . При улучшении процесса изготовления электродов этот коэффициент можно еще более повысить.

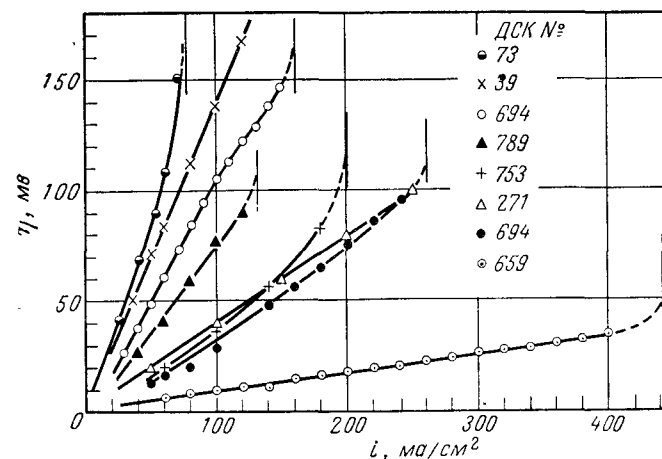
4.3. СРАВНЕНИЕ ЭЛЕКТРОДОВ РАЗЛИЧНОГО ТИПА

ДСК-электроды различного типа можно сравнить по их поляризационным характеристикам, представленным на фиг. 49 (поляризация η дана в зависимости от нагрузки i при рабочей температуре 40°C). Об электрохимических свойствах можно судить по предельной плотности тока и по наклону прямолинейной части характеристики (дифференциальное удельное поляризационное сопротивление — $\text{ом} \cdot \text{см}^2$).

Табл. 4.7, содержащая данные об изготовлении, о предельной плотности тока, дифференциальном удельном поля-

ризационном сопротивлении и степени использования газов для ряда электродов, дает обзор развития водородных ДСК-электродов.

Электрод № 39 является одним из лучших полых цилиндрических ДСК-электродов. Его предельная плотность тока составляет 140 ма/см^2 , дифференциальное удельное поляризационное сопротивление $1,4 \text{ ом} \cdot \text{см}^2$.



Фиг. 49. Поляризационные характеристики различно изготовленных ДСК-электродов.

№ 39 — один из лучших полых цилиндрических электродов; № 73 — один из первых дисковых электродов; № 271 — изготовлен по оптимальным параметрам; № 694 до (○) и после (●) контролируемой активации; № 659 — изготовлен по оптимальным параметрам и подвергнут контролируемой активации; № 753 — двухслойный электрод после контролируемой активации; № 789 — однослойный электрод со 100% -ным содержанием железа в опорном скелете (неактивированный электрод состоит из $16,6 \text{ вес. } \%$ алюминия, $16,6 \text{ вес. } \%$ никеля и $66,6 \text{ вес. } \%$ железа).

Электрод № 73 является одним из первых работоспособных плоских ДСК-электродов. Так как еще не было хорошо известно влияние технологических параметров на работу электрода, он обладает плохими электрохимическими свойствами.

Значительный прогресс принесло знание оптимальных технологических параметров. Это видно на примере электродов № 271 и 659. После контролируемой активации электрод № 659 имеет предельную плотность тока 440 ма/см^2 и дифференциальное удельное поляризационное сопротивление $0,1 \text{ ом} \cdot \text{см}^2$. Изготовленный для сравнения электрод № 694 с отклонением технологических параметров от оптимальных

Таблица 4.7

Номер ДСК- элек- трода	Сплав Рення		Состав смеси сплав Рення—Ni—Fe в весо- вых частях	Давление прессования, кг/см ²
	Al—Ni—Fe, вес. %	диаметр зерен, мк		
01	60/40	≤ 75	1:3:0	5500
31	60/40	≤ 75	1:3:0	5500
32	60/40	≤ 75	1:3:0	5500
33	60/40	≤ 75	1:3:0	5500
39	50/50	≤ 75	1:2:0	5500
73	50/50	≤ 75	1:3	3800
117	50/50	≤ 60	1:2:0	3800
202	50/50	≤ 35	1:1,5:0	3800
271	50/50	6—10	1:2:0	3800
343	50/50	≤ 75	1:1,5:0	3800
348	50/50	≤ 75	1:0:1,5	3800
352	50/50	≤ 75	1:0,75:0,75	3800
562	50/50	≤ 75	1:1,5:0	3800
583	50/25/25	≤ 75	1:1,5:0	3800
594	50/50	≤ 75	1:0,38:1,12	3800
605	50/50	≤ 75	1:0:2,5	3800
609	50/25/25	≤ 75	1:0:3	3800
614	50/25/25	≤ 75	1:0,38:1,12	3800
620	50/25/25	≤ 75	1:0,75:0,75	3800
659	50/50	6—10	1:2	3800
678	60/40	≤ 75	1:2:0	3800
679	60/40	≤ 75	1:0:2	3800
694	50/50	≤ 50	1:1,5:0	3800
729	50/50	≤ 50	1:1,5:0	3800
752	50/50	6—15	1:2:0	3800
753	50/50	6—15	1:2:0	3800
	50/50 двухслойный	6	1:2:0	3800
756	100	3—5	1:0,1 (NH ₄) ₂ CO ₃	3100
789	50/50	10—50	1:0:2	4000

Темпе- ратура спекания, °C	Время спекания или горя- чего прес- сования, мин	Темпе- ратура горячего прессова- ния, °C	Дифферен- циальное удельное поляриза- ционное сопро- тивление, ом·см ²	Предельная плотность тока, ма/см ²	Степень использования газа (в скобках дан номер раздела)
1100	120	—	Водородный потенциал не устанавливается (4.116)		
730	30	—	15,0		
800	30	—	16,0		
900	30	—	27,2		(4.1416)
700	30	—	1,4	140	ε _{нг} ≈ 10% (4.142)
700	30	—	1,7	75	(4.142)
700	30	—	1,0	120	(4.211)
—	3	500	0,3	250	ε _{нг} ≈ 15% (4.131)
680	5	—	0,4	260	ε _{нг} ≈ 15% (4.3)
650	30	—			(4.131)
700	30	—			
650	30	—			
650	30	—			
650	30	—			
700	30	—			
750	30	—	9,0	25	(4.131)
700	30	—			
700	30	—			
650	30	—			
680	5	—	(0,7) ¹⁾ 0,1	(170) ¹⁾ 440	ε _{нг} ≈ 20% (4.3)
700	30	—			(4.131)
700	30	—			(4.131)
650	30	—	(1,0) ¹⁾ 0,4	(160) ¹⁾ 260	ε _{нг} ≈ 20% (4.131)
700	30	—	0,3	200	ε _{нг} = 14,6% (4.1172)
700	30	—			
700	30	—			
700	30	—	0,4	200	ε _{нг} = 90% ²⁾ (4.12)
650	30	—	Водородный потенциал не устанавливается (4.1172)		
—	2	415	0,8	120	ε _{нг} = 6% (4.131)

¹⁾ В скобки заключены значения максимального тока до контролируемой активации.²⁾ При 160 ма/см².

значений (величина зерен сплава Ренея около 50 мк) работает хуже.

Одним из лучших двухслойных ДСК-электродов является электрод № 753. После контролируемой активации он обладает почти такими же хорошими свойствами, как и электрод № 271. При этом степень использования газа в электроде при плотности тока 160 ма/см² составляет 90%. Материал рабочего слоя электрода удовлетворяет условиям, предъявляемым к оптимально работающим ДСК-электродам типа № 271 и 659.

Электрод № 789 является однослойным ДСК-электродом, изготовленным методом горячего прессования. Его опорный скелет состоит на 100% железа. Подобный электрод № 605, но изготовленный методом спекания, обладает предельной плотностью тока, равной лишь 25 ма/см², и значительно худшими электрохимическими свойствами. Путем дальнейших исследований условий изготовления можно, по-видимому, улучшить электрохимические свойства электродов, изготовляемых методом горячего прессования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schwab G.-M., Handbuch der Katalyse, Band 5 (Heterogene-Katalyse II).
2. Raney M., пат. США 1563587, 1925.
3. Justi E., Scheibe W., Winsel A., пат. ФРГ 1019361, 1954.
4. Шретер Р., сб. «Новые методы препаративной органической химии», ИЛ, 1950.
5. Müller D., Über die katalytische Wirkung eines Raney-Nickels aus Ni-Zn-Legierung, дисс., Т. Н. Braunschweig, 1954.
6. Scheibe W., диплом. раб., Braunschweig, 1955.
7. Sängner G., диплом. раб., Braunschweig, 1956.
8. Gonell H. W., Zs. des VDI, 72, 924—950 (1928).
9. Kieffer R., Hotop W., Pulvermetallurgie und Sinterwerkstoffe, Verlag Springer, Berlin-Göttingen, 1948.
10. Skaupy F., Metallkeramik, Verlag Chemie, Weinheim, 1950.
11. Hüttig G. F., Zur Kinetik der Sinterung, Zs. f. Elektrochemie u. angew. physik. Chemie, 54, 89—91 (1950).
12. Aubry, Bull. Soc. chim. France, 5, 1333 (1958).
13. Терминасов Ю. С., Белецкий М. С., ДАН СССР, Нов. сер., LXIII, № 4, 411—413 (1948).
14. Chadwell A. J., Kirsilis S., Smith H. A., J. Phys. Chem., 59, 820 (1955).
15. Фрейдлин Л. Х., Зимина Н. И., ДАН СССР, Нов. сер., LXXIV, № 5, 955 (1950).
16. Raney M., Ind. Eng. Chem., 32 (1940).
17. Vandael C., Ind. Chim. Belg., 17, 581 (1952).
18. Paul R., Hilly G., Bull. Soc. France, 3, 2330 (1936).
19. Adcins A., Billica H. R., J. Am. Chem. Soc., 70, 695 (1948).
20. Nishimura S., Urushibara Y., Bull. Chem. Soc. Japan, 30, 199 (1957).

21. Schwab G. M., Zorn H., Zs. f. phys. Chemie, B52 (1936).
22. Biltz H., Ausführung quantitativer Analysen, Verlag Hirzel, Stuttgart, 1953.
23. Watt W., Parker G., J. Am. Chem. Soc., 70, 695 (1948).
24. Friese K. H., Justi E., Scheibe W., Winsel A., патентная заявка ФРГ, № R 22403 IVa/12g.
25. Lush E. J., J. Soc. Chem. Ind., 42 (1923).
26. Grüneberg G., диплом. раб., Braunschweig, 1956.
27. May K., Archiv f. Metallkunde, 2, 154 (1948).
28. Friese K. H., DSK-Elektroden für die kathodische Reduktion von Sauerstoff, дисс. Т. Н. Braunschweig, 1959.
29. Pourbaix M. J., Metaux, 22, 121—129 (1946).
30. Houdremont E., Handbuch der Sonderstahllkunde, Verlag Springer, Berlin, 1943.
31. The American Society for Metals, Metals Handbook, Ohio, 1948.
32. Weibke E., Kubaschewski O., Thermochemie der Legierungen, Verlag Springer, Berlin, 1943.
33. Grüneberg G., дисс., Т. Н. Braunschweig, 1958.
34. Travers A., Aubry J., Atti des X° Congresso Internazionale Di Chimica, Roma, 1938.
35. Bacon F. T., Am. Chem. Soc., Ind. Eng. Chem., 46, 11a (1954).
36. Bacon F. T., англ. пат. 667289, 1952; пат. США 2716670, 1955.

Измерения различных свойств ДСК-электродов

5.1. АДСОРБЦИЯ И ДЕСОРБЦИЯ ВОДОРОДА НА НИКЕЛЕ РЕНЕЯ И ДСК-ЭЛЕКТРОДАХ

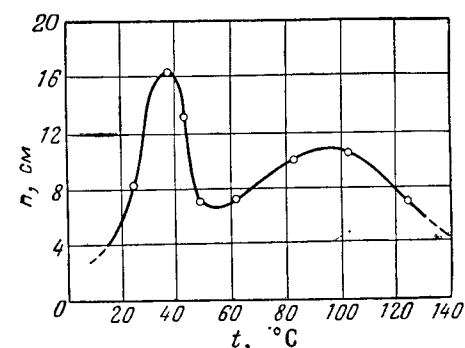
Способность Ni — ДСК-электродов адсорбировать водород в значительной степени определяется соответствующими свойствами никеля Ренея, образующего активную часть электродов. Поэтому представляет интерес наряду с исследованием способности ДСК-электродов адсорбировать и десорбировать водород исследовать эти же свойства у никеля Ренея.

5.11. ИССЛЕДОВАНИЯ ПОРОШКА НИКЕЛЯ РЕНЕЯ

Литературные данные о содержании водорода в никеле Ренея различны, а на механизм связи между никелем и водородом существуют противоречивые взгляды. Некоторые авторы, как Вандайл [1] и Реней [2], предполагают образование гидроксида никеля, в то время как другие, например Фрейдлин и Зиминова [3], оспаривают это. В более поздней работе Смит, Хадвелл и Кирслис [4] сообщают, что содержание водорода в никеле Ренея колеблется от 0,5 до 1 атома водорода на 1 атом никеля и, очевидно, зависит от методов изготовления и длительности хранения катализатора.

В следующих исследованиях путем непосредственных измерений при помощи вакуумной аппаратуры изучались адсорбция и десорбция водорода в зависимости от температуры и давления. Аппаратура состояла из реакционного сосуда и двух стеклянных колб различной величины, при помощи которых можно было впускать в реакционное пространство или удалять из него определенные количества водорода. В реакционном пространстве исследуемая проба помещалась в стеклянной трубке, залитой метиловым спиртом. Спирт можно было затем удалить путем откачивания и вымораживания. Таким образом, проба не соприкасалась с кислородом воздуха. Адсорбированные или десорбированные количества газа определялись по измеренным разностям давлений и известным объемам.

Оказалось, что активированный никель Ренея содержит от 0,7 до 1 атома водорода на 1 атом никеля, что довольно хорошо согласуется с уже опубликованными результатами [4]. Далее исследовалась десорбция водорода в зависимости от температуры. Большая часть газа выделяется уже при комнатной температуре и нормальном давлении, а именно получено $48 \text{ см}^3/\text{г}$, что соответствует 0,25 атома водорода на 1 атом никеля. При понижении давления можно извлечь из катализатора при 20°C еще 0,1—0,25 атома водорода на 1 атом никеля. При повышении температуры можно было наблюдать интересный и воспроизводимый эффект. На фиг. 50.



Фиг. 50. Количество десорбированного водорода в зависимости от температуры.

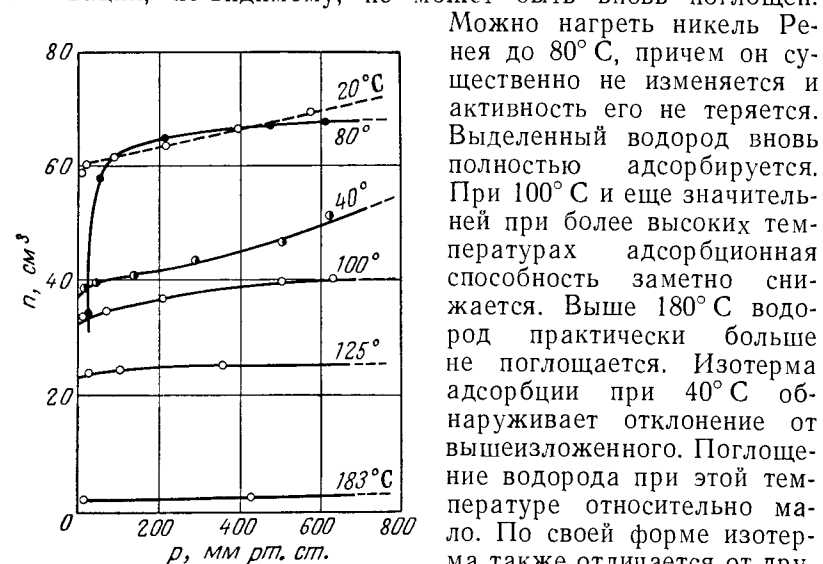
виден четко выраженный минимум десорбции между 50 и 70°C . Представляется вероятным, что в никеле Ренея имеется различно связанный водород: часть его отдается уже при низких температурах (ниже 50°), в то время как остальная часть может быть десорбирована лишь при повышенных температурах. В первом случае можно говорить о «поверхностно» связанном водороде, который из-за большой пористости катализатора может содержаться в значительном количестве. Тогда во втором случае это должен быть водород, который прочнее и стабильнее внедрен в решетку никеля Ренея. Можно ожидать, что удаление этого водорода при повышенных температурах частично изменяет структуру катализатора; это также подтверждается адсорбционными измерениями.

При быстрой десорбции водорода, т. е. когда равновесное давление не устанавливается, оказывается, что выделение газа в области второго максимума (фиг. 50) может быть

весьма бурным процессом, ведущим к раскаливанию никеля Ренея.

Результаты опытов по изотермической адсорбции водорода в зависимости от давления приведены на фиг. 51. По оси ординат отложено содержание водорода в катализаторе. Из результатов измерений могут быть сделаны следующие выводы.

Часть водорода, выделенного при комнатной температуре, может быть вновь адсорбирована. Только водород, который улетучивается уже при нормальном давлении и вскоре после активации, по-видимому, не может быть вновь поглощен.



Фиг. 51. Адсорбция водорода никелем Ренея в зависимости от давления (при различных температурах).

Можно нагреть никель Ренея до 80°C, причем он существенно не изменяется и активность его не теряется. Выделенный водород вновь полностью адсорбируется. При 100°C и еще значительней при более высоких температурах адсорбционная способность заметно снижается. Выше 180°C водород практически больше не поглощается. Изотерма адсорбции при 40°C обнаруживает отклонение от вышеизложенного. Поглощение водорода при этой температуре относительно мало. По своей форме изотерма также отличается от других.

Выше 100°C, где начинается десорбция стабильно внедренного в решетку водорода, катализатор, очевидно, необратимо изменяет свою структуру и переходит в значительно менее активную форму. С этой точки зрения, по-видимому, целесообразно выбрать в качестве рабочей температуры для ДСК-электродов температуру ниже 100°C.

Далее рассмотрим вопрос о скорости адсорбции и десорбции водорода. Адсорбция водорода является процессом, состоящим из двух стадий: во-первых, собственно адсорбции и, во-вторых, стадии растворения газа. Аналогично десорбция водорода определяется собственно десорбцией и диффузией

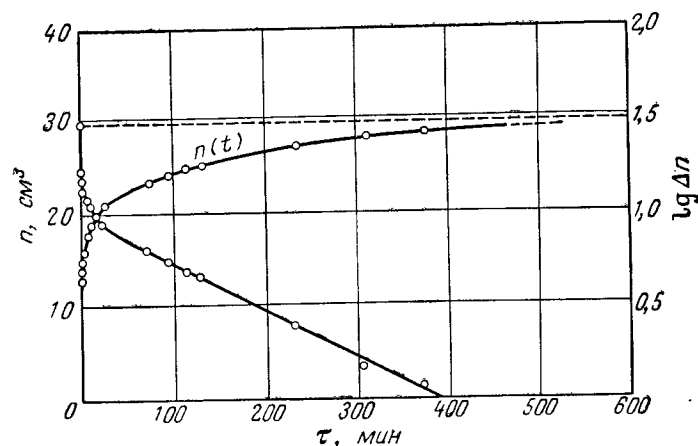
водорода изнутри катализатора к наружной поверхности. Уравнение реакции имеет вид



Обе стадии являются активационными процессами. Это значит, что для них справедлива следующая зависимость от температуры:

$$n = n_0 e^{-E/2kT}, \quad (5.2)$$

где E — теплота растворения или соответственно энергия активации адсорбции. Процесс диффузии, как показывает эксперимент, является значительно более медленным, чем адсорбция или десорбция. В начале реакции определяющим



Фиг. 52. Адсорбция водорода при 80°C и логарифм адсорбированного количества водорода в зависимости от времени.

скорость процессом будет адсорбция (соответственно десорбция); диффузией при этом можно пренебречь. Далее, когда на поверхности установится постоянное равновесие, скорость реакции будет определять диффузия. Фиг. 52 иллюстрирует ход адсорбции водорода во времени при 80°C. Если нанести на график логарифм количества газа, поглощенного за определенное время (см. фиг. 52), то можно увидеть, что для больших значений τ мы имеем дело с реакцией первого порядка¹⁾. Подобные кривые получаются также для других температур и для случая десорбции водорода.

¹⁾ Точнее, по ординате отложен не логарифм количества адсорбированного газа, а логарифм разности между максимальной адсорбцией и адсорбцией за время τ . — Прим. ред.

Можно также теоретически показать, что протекающий во времени процесс диффузии в первом приближении может быть представлен в виде реакции первого порядка со скоростью

$$k_D = \frac{\pi^2}{d^2} D, \quad (5.3)$$

где D — коэффициент диффузии дифференциального уравнения Фика, а d — характеристическая толщина модельного тела из порошка Ренея. Для процесса адсорбции водорода, протекающего согласно фиг. 52, $k_D = 5,62 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. В качестве модельных тел реального высокопористого и неупорядоченного катализатора выбирались гомогенные пластинки толщиной d , в которые с обеих сторон мог диффундировать водород.

Сам коэффициент диффузии не может быть определен по скорости реакции k_D , так как характеристическая толщина модели катализатора неизвестна. Однако температурная зависимость k_D делает возможным вычисление энергии активации диффузии E_D . Так как k_D прямо пропорциональна коэффициенту диффузии, то справедливо соотношение

$$k_D = k_0 e^{-\frac{E_D}{2RT}}. \quad (5.4)$$

Из наших измерений получилось следующее среднее значение:

$$E_D = 22,9 \text{ ккал/моль},$$

в то время как для компактного никеля приводится значение $E_D = 26,8 \text{ ккал/моль}$ [5]. Оба значения незначительно отличаются друг от друга. В никеле Ренея уже ниже 100°C диффузия водорода имеет определяющее значение, тогда как в компактном никеле она измерима лишь при температурах вблизи точки плавления. Это, вероятно, является одним из факторов, служащих основанием для работы никелевых ДСК-электродов при температурах между 20 и 100°C , так как в процессе работы водород постоянно должен подаваться путем диффузии к границе трех фаз.

Обычно при активации сплав никеля с алюминием во избежание сильного разогрева подается в КОН малыми количествами. Чтобы исследовать влияние температуры активации на содержание водорода, несколько проб активировалось иначе, а именно никель Ренея во время активации нагревался до температуры кипения КОН. При этом можно было установить, что при комнатной температуре и низких давлениях катализатор вообще не выделяет водорода. Первый

максимум выделения водорода на фиг. 50 меньше ожидаемого, а общее содержание водорода было определено лишь в $0,4$ атома водорода на 1 атом никеля, что соответствует приблизительно половине обычного значения. Таким образом, водород, который может выделяться при низких температурах, частично улетучивается уже во время процесса активации. Это противоречит результатам Смита, Бедойта и Фуцэка [6], которые измеряли влияние условий активации на каталитическую активность и установили лишь незначительную зависимость между ними.

5.12. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ДСК-ЭЛЕКТРОДОВ

Содержание водорода в ДСК-электродах определялось путем снятия их электрохимических характеристик. Происходило это следующим образом: электроды, изготовленные описанным выше методом (разд. 4.1), помещались в электролит (6 н. КОН) и анодно поляризовались без подачи водорода извне. При этом содержащийся в электроде атомарный водород и часть нерастворившегося в процессе активации алюминия переходили в электролит. Вспомогательным электродом служила никелевая пластина, а потенциал ДСК-электрода измерялся по насыщенному каломельному электроду сравнения. Опыты могли проводиться в атмосфере различных газов (воздух, азот, водород) и при любых температурах между 20 и 100°C . В ходе измерений электроды должны были анодно поляризоваться все меньшими токами, пока наконец вблизи значения $0,4 \text{ з}$ (по отношению к насыщенному каломельному электроду) потенциал уже при самой малой нагрузке не падал до нуля. Ниже этой критической точки имело место окисление катализатора. Таким образом, через электрод можно было пропустить следующее количество электричества:

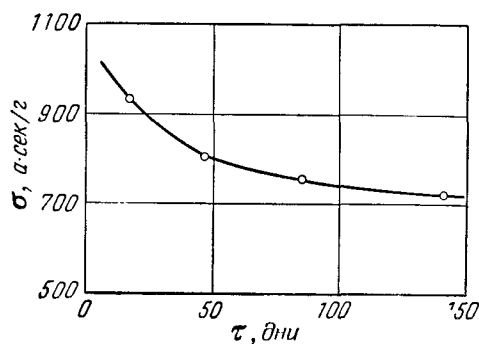
$$Q_M = 430 \div 823 \text{ а} \cdot \text{сек/г}.$$

В эти значения входит также количество электричества, которое добавляется за счет растворения остаточного алюминия. Вычисляя отсюда содержание водорода относительно количества активного никеля Ренея, содержащегося в электроде, получаем от $0,68$ до $1,2$ атома водорода на 1 атом никеля, что несколько превосходит значение, найденное для чистого порошка Ренея.

Содержание водорода, как и в порошке Ренея, зависит от условий активации. Электроды, которые активировались при

комнатной температуре (что требовало длительного времени), содержали значительно больше водорода.

Далее исследовалось изменение содержания водорода в ДСК-электродах во времени. Для этого после активации электрод хранился при комнатной температуре в 6 н. КОН. На фиг. 53 представлено содержание водорода σ в зависимости от времени хранения электрода; фактически на фигуре представлен эффект «старения». Со временем выделение водорода становится меньше. Это явление «старения», очевидно, основывается на медленной перегруппировке катализатора в более компактный никель.



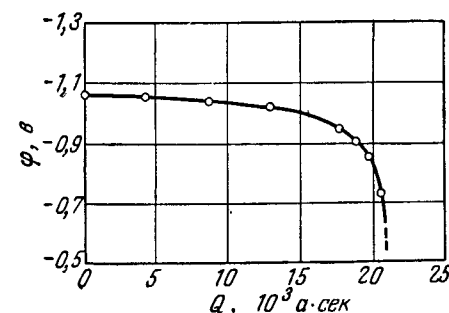
Фиг. 53. Эффект «старения» никелевых ДСК-электродов (содержание водорода в зависимости от времени).

Чтобы определить химический потенциал $\Delta\mu$ водорода в хемосорбированной фазе (σ -фазе), можно измерить потенциал электрода без поляризации. Как известно, справедливо уравнение

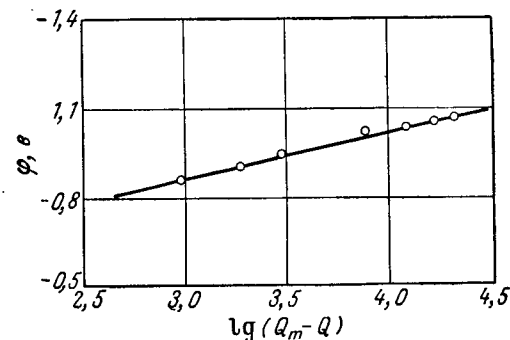
$$\varphi = -\frac{\Delta\mu}{zF}, \quad (5.5)$$

причем φ — разность потенциалов между электродом и электролитом, а z — валентность. Для определения φ как функции концентрации водорода σ в хемосорбированной фазе через некоторые ДСК-электроды при 20° пропускались различные по величине количества электричества и после этого измерялся равновесный потенциал электрода. Значение этого потенциала устанавливается обычно очень медленно. На фиг. 54 приведена зависимость потенциала φ (по насыщенному каломельному электроду) от прошедшего через электрод количества электричества Q (Q относится к электроду весом 20 г). Разность $(Q_m - Q)$ представляет собой меру содержания во-

дорода в электроде, если Q_m является максимальным количеством электричества, которое можно пропустить через элек-



Фиг. 54. Равновесный потенциал никелевого ДСК-электрода в зависимости от пропущенного количества электричества (подвод водорода к электроду отсутствует).



Фиг. 55. Равновесный потенциал в зависимости от логарифма содержания водорода.

трод. Согласно фиг. 55, где φ выражено через $(Q_m - Q)$, имеет место следующая закономерность:

$$\varphi = A \ln \sigma + B \quad (5.6)$$

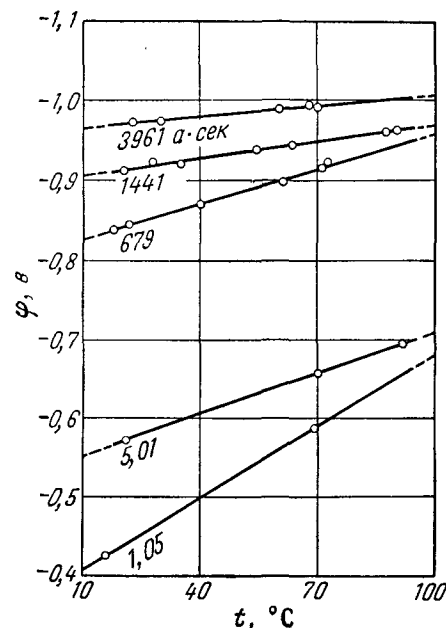
(A и B — постоянные), что соответствует зависимости Нернста — зависимости химического потенциала от активности a водорода в σ -фазе

$$\Delta\mu = RT \ln a. \quad (5.7)$$

При этом активность зависит от концентрации водорода, согласно следующему уравнению:

$$a = \sigma^{1/z} = \sigma^x. \quad (5.8)$$

Для случая идеального атомарного раствора z должно быть равно 1 (или $x=1$). Из наклона прямой на фиг. 55 можно определить величины z (соответственно x). При различных измерениях получились значения для z от 0,18 до 0,23 и соответственно для x от 4,35 до 5,56. Эти цифры, таким



Фиг. 56. Равновесный потенциал в зависимости от температуры при различном содержании водорода в электроде.

образом, говорят о значительном отклонении от идеального случая. Результаты получаются лучше, если избежать растворения остаточного алюминия из электрода во время его разряда; это можно осуществить при адсорбции водорода в процессе его катодного выделения. При этом получим значения z от 0,36 до 0,50 и x от 2,8 до 2,0. В наиболее благоприятном случае предыдущее уравнение принимает вид

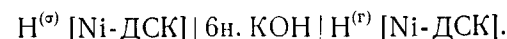
$$a = \sigma^2, \quad (5.8a)$$

т. е. оно все еще существенно отличается от идеального случая. Это может означать, что атомарный водород ведет себя в электроде как газ в вырожденном состоянии. Вероятно, он

находится в диссоциированном состоянии, и тогда можно говорить о протонном и электронном газах¹⁾.

Равновесный потенциал Ni-ДСК-электрода зависит от температуры. На фиг. 56 приведена температурная зависимость равновесного потенциала при различных концентрациях водорода.

В этих измерениях электроды совсем не содержат «мешающего» алюминия. Из фиг. 56 видно, что равновесный потенциал при постоянной σ в интервале температур от 10 до 100°С изменяется линейно (с хорошим приближением). Из этих электрохимических измерений могут быть определены термодинамические характеристики адсорбированного водорода как функции содержания водорода. С этой целью рассматривается следующий элемент:



При этом $H^{(\sigma)} [Ni-ДСК]$ означает адсорбированную фазу никеля Ренея с известным содержанием водорода σ , $H^{(r)} [Ni-ДСК]$ означает обратимый водородный электрод, реализуемый при помощи Ni-ДСК-электрода, омываемого водородом.

Пусть $\mu^{(\sigma)}$ — химический потенциал водорода в адсорбированной фазе, $\mu^{(r)}$ — химический потенциал газообразного водорода и $\mu^{(эл)}$ — химический потенциал протонов (гидратированных) в электролите. Если обозначить через $\varphi^{(r)}$ скачок потенциала в двойном слое Гельмгольца обратимого электрода, через $\varphi^{(\sigma)}$ скачок потенциала в двойном слое второго электрода, то условие электрохимического равновесия получается в следующем виде:

$$\mu^{(\sigma)} - \mu^{(эл)} = -F\varphi^{(\sigma)}, \quad (5.9a)$$

$$\mu^{(эл)} - \frac{1}{2} \mu^{(r)} = -F\varphi^{(r)}. \quad (5.9б)$$

Суммируя эти выражения, получаем

$$\mu^{(\sigma)} - \frac{1}{2} \mu^{(r)} = -F[\varphi^{(\sigma)} + \varphi^{(r)}] = -FE. \quad (5.9в)$$

Продифференцировав это уравнение по температуре при постоянном давлении и учтя, что $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S$, получаем

$$S^{(\sigma)} - \frac{1}{2} S^{(r)} = F\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p. \quad (5.10)$$

¹⁾ Представление о частичной диссоциации адсорбированных атомов водорода является сомнительным. — Прим. ред.

Таким образом, по температурному коэффициенту э. д. с. можно рассчитать изменение энтропии адсорбции.

Энтальпия реакции ΔH , т. е. теплота адсорбции, получается из уравнения $\Delta G + T\Delta S = \Delta H$ или

$$\Delta H = -F \left[E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right]. \quad (5.11)$$

Следующая таблица содержит результаты измерений и вычисленные по ним значения работы реакции, теплового эффекта реакции и изменения энтропии реакции $\frac{1}{2}\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_{\text{адс}}$ при 40°C в зависимости от содержания водорода σ (2-атом = моль) ДСК-электрода:

σ		E	$(\partial E/\partial T)_p$	ΔG	ΔS	ΔH
а·сек	10^{-3} моль	мв	мв/град	ккал/моль	кал/моль·град	ккал/моль
1,05	0,011	618	-2,9	-14,2	-69,4	-35,9
5,01	0,052	511	-1,7	-11,7	-39,2	-24,8
679	7,04	250	-1,4	-5,8	-32,2	-15,9
1441	14,1	193	-0,61	-4,5	-14,1	-8,9
3961	41,1	139	-0,42	-3,2	-9,7	-6,2

На фиг. 57 представлена зависимость температурного коэффициента $(\partial E/\partial T)_p$ от концентрации. Кривая соответствует следующему уравнению:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = -\frac{R}{F} \ln a + \text{const} = -\frac{R}{F} \ln \sigma^x + \text{const}. \quad (5.12)$$

В идеальном случае x вновь должен быть равным 1, но получается значение $x=3,5$. Таким образом, здесь, как и выше, имеет место отклонение от идеального случая.

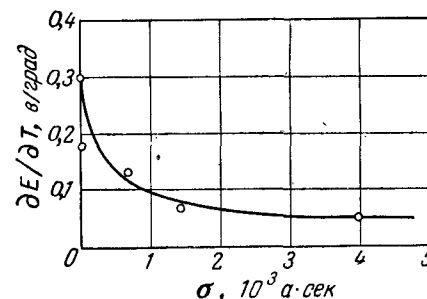
Чтобы показать, что уже описанное выше соотношение между химическим потенциалом и концентрацией водорода

$$\Delta \mu = RT \ln \sigma^x \quad (5.7a)$$

оправдывается также и для температур выше 20°C, из зависимости э. д. с. от температуры определены соответствующие значения для 45 и 70°C и выражены через логарифм концентрации водорода (фиг. 58). При этом вновь получилось достаточное приближение к прямой Нернста с теми же значениями x , как и выше.

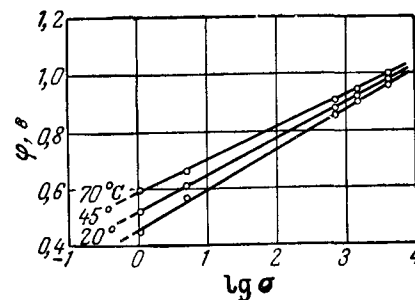
На основании измерений адсорбционной способности порошка Ренея по отношению к водороду для ДСК-электродов

также можно было бы ожидать, что адсорбция существенно зависит от содержания водорода. Особенно низкой должна быть адсорбционная способность электродов, из которых заранее удален весь водород. Одним из методов адсорбирования водорода на электродах является катодное выделение.



Фиг. 57. Температурный коэффициент $(\partial E/\partial T)_p$ в зависимости от содержания водорода σ .

Пока на катоде не возникает газовых пузырьков, количество адсорбированного водорода может непосредственно определяться по количеству электричества, использованного для катодной поляризации. С увеличением количества адсорбированного водорода потенциал ДСК-электродов растет.



Фиг. 58. Равновесный потенциал ϕ в зависимости от логарифма содержания водорода σ при различных температурах.

Можно установить, что химический потенциал водорода, введенного в электрод путем катодной поляризации, подчиняется той же самой закономерности Нернста, что и выше. Найденные при этом значения x значительно ближе к идеальному, чем полученные при измерениях разрядным методом.

Оказалось, что в отличие от адсорбции на порошке Ренея в данном случае водород мог адсорбироваться и тогда, когда электрод предварительно был полностью разряжен. Даже электроды, на которых имелось небольшое количество кислорода, были в состоянии легко поглощать водород. При помощи длительной катодной поляризации в этих случаях можно

было достичь даже такой концентрации водорода, какую имеют свежее активированные электроды. При удалении устойчиво введенного в решетку водорода структура никеля Ренея в данном случае, очевидно, не изменяется. Вероятно, это объясняется влиянием электролита, который препятствует перестройке катализатора Ренея.

Иначе выглядят соотношения при адсорбции из газовой фазы. Для этих опытов использовалось зажимное приспособление, с помощью которого можно было с одной стороны продавливать водород через поры электрода. В этом случае водород поглощался вновь лишь тогда, когда электрод имел еще относительно высокое содержание его, что соответствует результатам опытов с порошком Ренея.

5.2. ДСК-ЭЛЕКТРОД В УСЛОВИЯХ СТАЦИОНАРНОЙ АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

5.21. СВОЙСТВА ХЕМОСОРБИРОВАННОЙ ФАЗЫ НА ДСК-ЭЛЕКТРОДАХ

ДСК-электрод Юсти, Шайбе и Винзеля [7] является водородным диффузионным электродом. Он состоит из опорного скелета, в основном из карбонильного никеля, в котором в качестве активного вещества распределен каталитически высокоактивный никель Ренея. Электрохимическое поведение этого электрода по отношению к водороду определяется катализатором Ренея, который распределен на внутренней поверхности пористого электрода в виде отдельных участков. Траверс и Аубри [8] первыми нашли, что на порошке никеля Ренея устанавливается обратимый водородный потенциал. При получении никеля Ренея путем растворения алюминия из сплава Ni—Al при помощи щелочного раствора [9] получается никель с сильно неупорядоченной кристаллической структурой, содержащей большое количество водорода в атомарной форме. Этот водород относительно легко подвижен и способен к обмену, так что никель Ренея, находящийся в контакте с двумя фазами, содержащими водород, может установить между ними равновесие. На этом основывается каталитическое действие никеля Ренея на реакции гидрирования.

Если имеется содержащая водород фаза — газообразный водород и вторая фаза — водный раствор электролита, то возникающая на поверхности раздела между металлом Ренея и электролитом электрохимическая разность потенциалов вызывает процесс установления равновесия до тех пор, пока

во всех трех фазах электрохимический потенциал водорода не станет одинаковым; тогда достигается обратимый водородный потенциал.

Интересно, что ДСК-электрод вследствие вышеупомянутого свойства никеля Ренея обладает большой химической емкостью по водороду. В предыдущем разделе было показано, что поглощаемое ДСК-электродом количество водорода соответствует следующему соотношению: 1,2 атома водорода на 1 атом никеля в катализаторе.

Такие же большие значения соотношения атомов были найдены и другими авторами [4] при адсорбционных измерениях на никеле Ренея. Таким образом, нельзя говорить о никеле Ренея как о растворе водорода в никеле, так как водород влияет на свойства никеля Ренея; он действует стабилизирующе на решетку никеля. Действительно, при удалении из никеля Ренея всего водорода катализатор необратимо изменяется.

Важный вывод следует из сильной зависимости активности a от концентрации σ хемосорбированного водорода. В разд. 5.1 мы экспериментально нашли для нее следующее соотношение:

$$\frac{a}{a_0} = \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^x,$$

где x равно от 2 до 2,8. Таким образом, для достижения анодной или катодной концентрационной поляризации приблизительно 60 мВ концентрация в σ -фазе в идеальном случае должна измениться в 10 раз. В случае же реальной σ -фазы активность изменяется в 10 раз, а концентрация — лишь в $10^{1/x}$ раз.

5.22. ОБРАТИМЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

Траверс и Аубри [8] впервые доказали для давлений водорода до 100 атм, что на порошке никеля Ренея устанавливается обратимый водородный потенциал. Для узкого интервала давлений, который, согласно данным разд. 3.1, применяется для ДСК-электрода при работе с чистым водородом, мы также смогли подтвердить справедливость формулы Нернста

$$\varphi = \varphi_0 - \frac{RT}{F} \ln \sqrt{p_{H_2}}.$$

Для исследования большого интервала парциальных давлений планируются опыты со смесями инертных газов с водородом.

О зависимости потенциала неработающего ДСК-электрода от давления нужно далее сказать следующее: у ДСК-электрода низкой активности, работающего с большим пропуском газа (большое количество пор свободно продувается), при известных условиях обнаруживается сдвиг потенциала по сравнению с обратимым до 220 мВ в положительную сторону. Таким образом, пропуск газа вызывает в этом случае поляризацию, соответствующую анодному току потерь величиной порядка миллиампер на 1 см² [10]. Напротив, на очень активных электродах даже при очень сильном пропуске газа поляризация относительно мало сказывается на нулевом потенциале.

Протекание водорода через полностью продуваемые поры электрода можно предотвратить, нанося, по Бэкону [11], на первоначальный электрохимически активный слой мелкопористый запорный слой (см. разд. 4.12). В этом случае рабочее давление выбирается так, чтобы поры рабочего слоя, согласно уравнению (3.46), оставались свободными, в то время как мелкопористый запорный слой, согласно (3.4а), был заполнен электролитом. Такие ДСК-электроды с двойным слоем исследовались Г. Зенгером; они показали точно ожидаемую по формуле Нернста зависимость от давления, но при этом обладали большим омическим сопротивлением при нагрузке [согласно уравнению (3.69)].

Этот последний факт позволяет провести первое знакомство с соотношениями между величинами отдельных диффузионных сопротивлений и сопротивлений реакции. Такой электрод с двойным слоем можно попытаться заменить идеальной пористой системой, в которой отдельные поры заполнены жидкостью на глубину $l_2 = d$; d — толщина мелкопористого слоя. Согласно уравнению (3.41), на любой активной области поверхности пор происходит установление равновесия между σ -фазой, электролитом и молекулярным водородом, растворенным в электролите, причем электрохимическое равновесие между σ -фазой и электролитом выражается разностью потенциалов в соответствующем месте. Но над поверхностью мениска электролита имеет место давление p , а на выходе из поры (для $z = -l_2$) вследствие диффузии молекулярного водорода внутрь электролита — соответственно меньшая летучесть p_1 .

Таким образом, для получения на выходе из поры такого же потенциала электрода (относительно раствора), как и непосредственно у мениска электролита, необходимо, чтобы было велико или сопротивление диффузии водорода в электрод по сравнению с сопротивлением электролита в поре

и сопротивлением реакции, или сопротивление обмену между σ -фазой и растворенным в электролите молекулярным водородом по сравнению с сопротивлениями электролита и реакции.

В связи с тем что точность измерений составляет 2 мВ, вызываемый разностью давлений ток должен быть так мал, чтобы соответствующее ему падение напряжения на сопротивлении электролита в поре было меньше чем 1—2 мВ. Исходя из определенного Финке [19] по методу протекания Вика и Фойгта [22] среднего радиуса пор (2 мк), можно оценить общее сечение q всех пор на 1 см² (при числе пор на 1 см², равном $7 \cdot 10^5$): $q = 8 \text{ мм}^2$. При этом для 5,2 н. КОН, 25°С и толщины запорного слоя $d = 0,2 \text{ см}$ сопротивление электролита получается примерно равным 5 ом·см². Это значит, что вызываемый перепадом давления ток теперь должен быть менее 200 мкА/см².

Зависимость обратимого потенциала ДСК-электрода от концентрации КОН в электролите измерялась на двухслойном электроде и приведена на фиг. 40. Измерения проводились при давлении водорода 2,5 ат и температуре 40°С, электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод; потенциал ДСК-электрода представлен в зависимости от логарифма концентрации КОН.

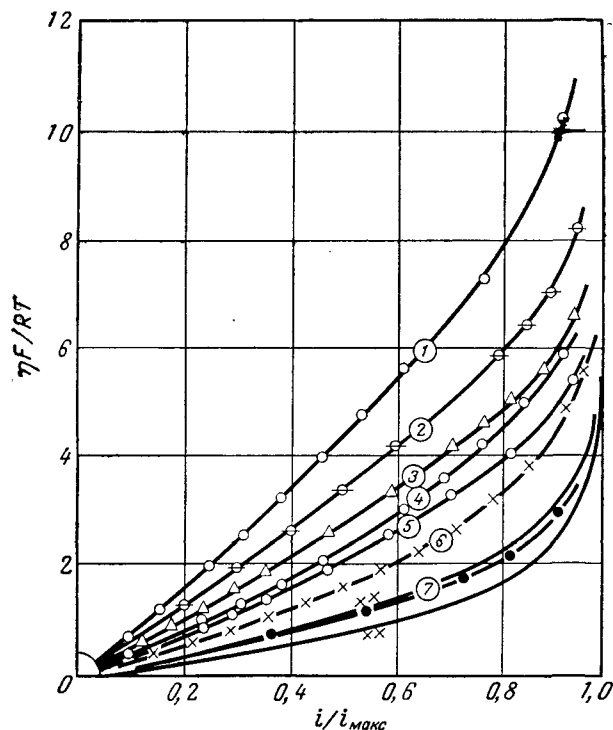
5.23. СТАЦИОНАРНАЯ АНОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ДСК-ЭЛЕКТРОДА

На фиг. 59 в приведенных координатах представлены некоторые анодные поляризационные характеристики, снятые Грюнебергом [10] при различных температурах, постоянном давлении и постоянной концентрации КОН (5,2 н.). Приведенная поляризация $\eta F/RT$ дана в зависимости от приведенного тока $i/i_{\text{макс}}$.

Потенциал исследуемого электрода измерялся по отношению к насыщенному каломельному электроду при помощи капилляра Лuggина, который настолько близко подводился к поверхности электрода, что приходящееся на 1 см² сопротивление электролита (между капилляром и поверхностью электрода) при комнатной температуре незначительно превышало 0,1 ом·см².

Кривые 1—3 фиг. 59 соответствуют неустойчивому положению менисков, которое при 90°С переходит в устойчивое. Снятые после этого кривые 4—7 соответствуют менискам, расположенным ближе к электролиту. Так как, согласно выводам разд. 3.4, отношение $i_{\text{макс}}/i_0$ зависит от температуры, но не зависит от $\Phi(p)$; то смещение кривой 4 по срав-

нению с кривой 1, снятой приблизительно при той же температуре 20°С, может произойти лишь на величину изменения



Фиг. 59. Характеристики анодной поляризации электрода в приведенных координатах ($\eta F/RT$ в зависимости от i/i_{\max}).

1—3 соответствуют неустойчивому состоянию положений менисков; 4—7 — устойчивому; температуры у кривых 1—7 соответственно 18, 31, 43, 20, 30, 56, 90°С.

содержащейся в уравнении (3.119) омической поляризации. Для $i/i_{\max} = 0,5$ получается

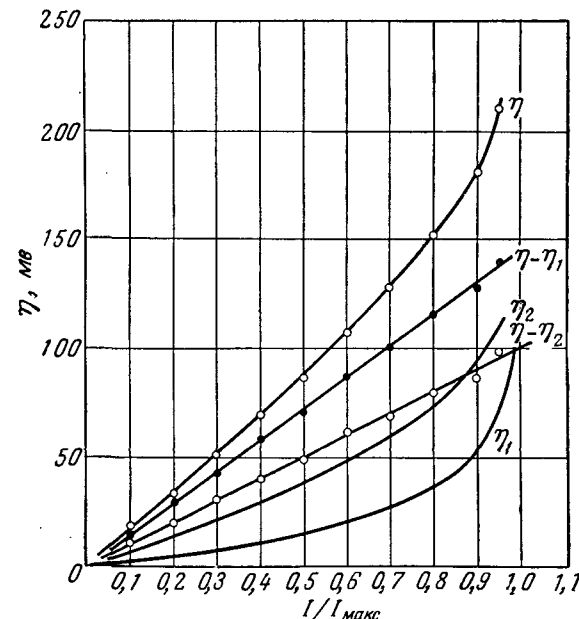
$$\frac{\rho}{2q} (l_1 i_{\max 1} - l_4 i_{\max 4}) \approx 100 \text{ мВ.} \quad (5.13)$$

Так как $i_{\max 1} = 39 \text{ (мА/см}^2\text{)}$, $i_{\max 4} = 76 \text{ (мА/см}^2\text{)}$, то приблизительно получается

$$R_1 = 2R + 2,5 \text{ (ом} \cdot \text{см}^2\text{)}. \quad (5.14)$$

Таким образом, перед переходом менисков в установившееся положение сопротивление электролита в порах должно составлять по меньшей мере $2,5 \text{ ом} \cdot \text{см}^2$.

Однако далее из значения приведенной поляризации для $i/i_{\max} = 0,5$ можно видеть, что отношение i_{\max}/i_0 должно быть меньше 5 независимо от того, касается ли это предельного случая 1 или 2. Определить, исходя из данного экспериментального материала, который из этих двух случаев



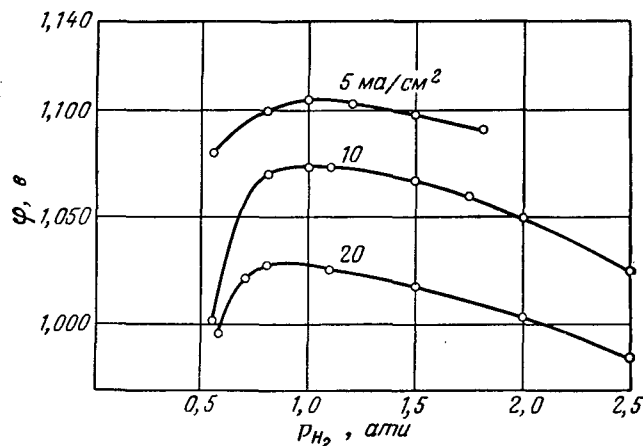
Фиг. 60. Пример анализа поляризационных характеристик.

η — кривая 2 из фиг. 59; η_1 — чисто концентрационная поляризация (в соответствии с первым предельным случаем), η_2 — сумма концентрационной и активационной поляризаций (в соответствии со вторым предельным случаем для $i_{\max}/i_0 = i_{\max}/i_0 = 2$); $(\eta - \eta_1)$ и $(\eta - \eta_2)$ — разностные кривые.

правильно описывает механизм работы ДСК-электрода, так же трудно, как и точно разделить поляризацию на три составляющие в соответствии с уравнением (3.119). На фиг. 60 для примера приведена кривая 2 из фиг. 59, которую можно разделить различным образом. Величина η на фиг. 60 — это первоначальная кривая 2 из фиг. 59, η_1 — кривая чисто концентрационной поляризации в соответствии с первым предельным случаем, η_2 — сумма концентрационной и активационной поляризаций для отношений $i_0/i_{\max} = 0,5$ в соответствии со вторым предельным случаем. Кривые разностей $(\eta - \eta_1)$ и $(\eta - \eta_2)$ в обоих случаях являются почти

прямыми линиями, т. е. обе могут рассматриваться как составляющие омической поляризации и вместе с η_1 (соответственно η_2) полностью описать кривую 2.

Имеющийся в настоящее время опытный материал по стационарной анодной поляризации электрода еще не позволяет делать широких выводов. Следует также иметь в виду, что



Фиг. 61. Электродный потенциал в зависимости от избыточного давления газа в режиме постоянной анодной нагрузки (отчетливо выражен минимум поляризации).

определение максимальной плотности тока в связи с чрезвычайно большим (в этом случае) временем установления потенциала электрода, в свою очередь обусловленным его большой химической емкостью, ненадежно; благодаря этому измерения в области $i/i_{\max} \geq 0,9$ неточны.

В случаях когда омическая поляризация во много раз превосходит концентрационную, не всегда можно вводить в рассмотрение среднюю глубину \bar{l} проникновения электролита. Это связано с тем, что поры, в которых мениски расположены более близко к электролиту, в соответствии с уравнением (3.119) будут при малой поляризации с самого начала давать большую часть тока и через них будет проходить ток почти максимальной величины много раньше, чем через поры, в которые мениск электролита проник очень глубоко. Тем не менее совпадение форм кривых фиг. 17—20 с ожидаемыми согласно теории свидетельствует об однородной структуре исследованных электродов.

Подтверждается также предсказанный минимум на кривой зависимости поляризации от давления газа (с плотностью тока в качестве параметра); электрод, характеристики которого приведены на фиг. 61, отличается очень однородной структурой пор.

5.24. ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО ДЛИТЕЛЬНОСТИ РАБОТЫ И РЕГЕНЕРАЦИЯ

Опыты по длительности работы позволяют установить, как изменяются электрохимические свойства (равновесный потенциал, поляризация и предельная плотность тока) ДСК-электродов спустя недели и месяцы их работы при анодной поляризации. Основанием такого рода изменений является изменение каталитических свойств материала электрода (никель Ренея, никель), в свою очередь связанных со следующими факторами:

А. Отравление каталитических центров из-за наличия в топливном газе и электролите каталитических ядов.

Б. Рекристаллизация активного никеля при рабочей температуре.

В. Закупорка пор силикатами, карбонатами и гидроокисями, падающими на ДСК-электроды.

Изменения электрохимических свойств по причинам А и Б при рабочей температуре около 80°C и применении полученного электролизом водорода не наблюдались. Указанная в пункте В закупорка пор имела место и вела к росту поляризации, а после снятия около 700 а·час приводила к падению потенциала.

Загрязнение водорода окисью углерода и углекислым газом на 2—3% приводит при рабочей температуре 80°C приблизительно за 2 месяца к отложению плотного налета K_2CO_3 на поверхности электрода со стороны газовой камеры. Этот слой, естественно, приводит к закупорке пор и препятствует необходимой для хода реакции адсорбции водорода.

Далее оказалось, что при длительной работе при 80°C часть еще не выделившегося при активации электрода алюминия благодаря анодной поляризации переходит в раствор в виде алюмината калия. Вероятно, в раствор переходит также небольшое количество никеля и железа (если оно имеется в опорном скелете). Однако оба металла, если они переходят в раствор, при любой концентрации щелочи тотчас выпадают из раствора в виде рыхлых гидроокисей.

Из стеклянных сосудов, содержащих электролит, из всех стеклянных частей, применяющихся для измерительной

ячейки (см. разд. 4.2), в раствор переходит кремний в виде силиката, а, например, из сосуда для электролита, изготовленного из стали марки V2A, в раствор переходят (хотя и в небольших количествах) и тотчас выпадают в виде гидроокисей никель и железо. Названные выше вещества, переходя в раствор, постепенно снижают щелочность электролита. Если осадки находятся глубоко в порах электрода, то быстрое выравнивание концентрацией электролита при помощи конвекции невозможно. При этом после снижения рН до 12 появляется студнеобразный осадок рыхлой гидроокиси алюминия, а также осадок гидратированной кремниевой кислоты.

Все эти вещества могут закупорить поры и тем самым воспрепятствовать ходу реакции на ДСК-электродах, что в конце концов при анодной поляризации вызовет падение установившихся электродных потенциалов.

ДСК-электроды, которые по названным выше причинам больше не могут работать под нагрузкой, полностью восстанавливаются при помощи процесса регенерации [23]. Регенерация происходит следующим образом.

От осажденного слоя K_2CO_3 ДСК-электроды освобождаются промывкой в дистиллированной воде. На первой стадии регенерации электроды многократно кипятятся в свежем высококонцентрированном растворе КОН для удаления осадка кремниевой кислоты, а также гидрата окиси алюминия. Далее, если имеются осадки гидроокисей никеля или железа, то на второй стадии регенерации электроды кипятятся в растворе КОН низкой концентрации (менее 1 н. КОН), в который для растворения гидроокиси железа добавляется в больших количествах винная или лимонная кислота или их соли, а для растворения гидроокиси никеля — этилендиаминтетрауксусная кислота (торговое название «комплексон П»). На третьей стадии регенерации происходит восстановление NiO и внедрение водорода в решетку Ni путем сильной катодной поляризации при одновременном кипячении электродов в свежем растворе КОН умеренной концентрации.

Применяя этот метод, удалось повысить подлежащее снятию с электрода количество электричества с 700 до нескольких тысяч $a \cdot час$.

Если ДСК-электроды работают при температуре около $40^\circ C$, то засорение пор можно уменьшить и, возможно, даже избежать. Так, например, электрод № 729 (см. разд. 4.117 и 4.3) после работы на протяжении 2 месяцев (причем было получено около $100 a \cdot час$) в течение следующих 25 дней непрерывно поляризовался током 1,5—2 a (около $500 a \cdot час$); при этом изменения поляризации не наблюдалось. Рабочее

давление, подвод газа и температура электролита (см. разд. 4.2) оставались в это время почти постоянными. Этот длительный опыт одновременно показывает, что улучшение электрохимических свойств, полученное благодаря проведенной в первые недели работы электрода контролируемой активации, не исчезает, что можно видеть из следующего сопоставления:

Измерение	Поляризация при $i=200 \text{ ма/см}^2$, мв	Рабочее давление, атм	Подвод газа, мм масл. ст.	Время, недели
До контролируемой активации	Электроды портились в результате превышения предельной плотности тока			2
После контролируемой активации	41 После снятия	2,3 500 $a \cdot час$	62	8
	42	2,4	72	11

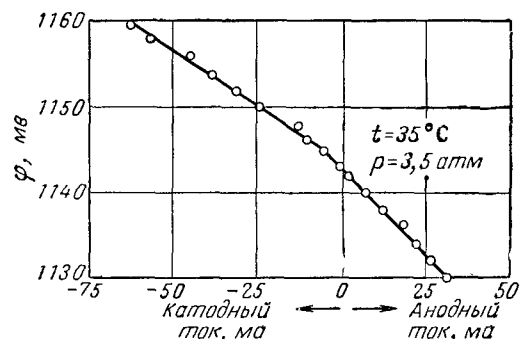
5.3. ДСК-ЭЛЕКТРОД В УСЛОВИЯХ СТАЦИОНАРНОЙ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

При стационарной катодной поляризации линии тока также проникают в поры электрода. Если бы в этом случае обмен между σ -фазой и газом происходил только на границе трех фаз внутри поры, то вблизи обратимого потенциала катодная и анодная ветви стационарной поляризационной характеристики должны были бы иметь одинаковый наклон. Активность a также выражалась бы уравнением (3.98). Однако так как $\eta(z)$ отрицательно, то в месте $z = -l_2$, т. е. на конце пор со стороны электролита, поляризация имеет наибольшее отрицательное значение и при этом, согласно уравнению (3.98), там также наблюдается наибольшая концентрация водорода в σ -фазе. Это, однако, приводит к тому, что в этом месте имеется также наибольший перепад летучестей по отношению к растворенному в электролите молекулярному водороду. В предыдущем разделе из стационарной вольтамперной кривой 2 электрода № 117 (см. фиг. 60) было определено сопротивление электролита в порах; оно оказалось выше $2,5 \text{ ом} \cdot \text{см}^2$, так что катодный ток 10 ма/см^2 вызвал бы на нем падение напряжений 25 мв. Поэтому без учета концентрационной и активационной поляризаций по уравнению (3.98) активность водорода в σ -фазе на конце пор повысилась бы по крайней мере вдвое по сравнению с равновесным значением. Благодаря этому в областях электрода, расположенных наиболее близко к электролиту, происходит

усиленная диффузия водорода в электролит и образование новой свободной газовой фазы в форме маленьких пузырьков, в которых выделившийся водород отводится от электрода.

Таким образом, предположение о том, что при электролизе происходит только обмен между σ -фазой и газом на мениске электролита внутри поры, оказывается несостоятельным. Напротив, с ростом тока все большая часть внутренней поверхности электрода покрывается выделяющимся водородом.

Анодная и катодная ветви вольтамперной характеристики высокоактивного ДСК-электрода вблизи обратимого потен-



Фиг. 62. Электродный потенциал в зависимости от плотности тока вблизи обратимого значения.

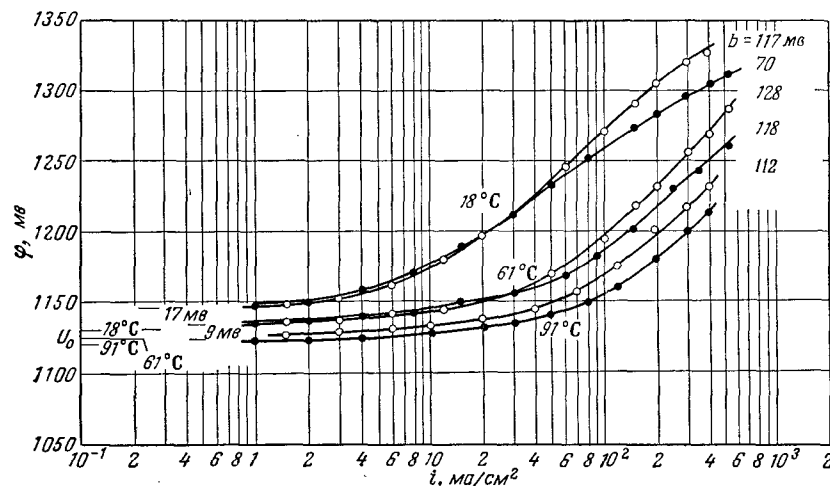
циала приведены на фиг. 62. Электрод работал при давлении водорода 3,5 атм и температуре 35°C. Потенциал дан в зависимости от плотности тока. Из малых значений поляризации следует, что рассматриваемый электрод был исключительно активен, а мениск располагался вблизи контактирующей с электролитом стороны электрода. Наклон вольтамперной характеристики возле обратимого потенциала для катодной и анодной ветвей одинаков. Таким образом, вблизи обратимого потенциала электрод работает полностью обратимо.

На фиг. 63 в порядке первого ознакомления приведены некоторые катодные поляризационные характеристики (ток откладывается в логарифмическом масштабе). Кривые сняты с электрода при температурах 18, 61 и 91°C. Электрод находился в электролите, насыщенном водородом при атмосферном давлении.

Как видно из кривых, уже при нагрузке 1 ма/см² при 18°C перенапряжение составляет 17 мв. При 61°C соответствующее значение равно 9 мв, и при 91°C оно упало почти до 0. Так как уже при малой нагрузке можно наблюдать образование

пузырьков газа, то можно предположить, что наблюдаемое перенапряжение является концентрационным, а связанная с ним потеря энергии необходима для преодоления поверхностного натяжения при образовании пузырьков водорода.

Для больших плотностей тока в этих координатах получаются прямые Тафеля с наклоном $d\varphi/d \lg i \approx 2RT/F$. Это указывает на замедленный разряд.



Фиг. 63. Потенциал φ водородного никелевого ДСК-электрода (относительно насыщенного каломельного электрода сравнения) в зависимости от логарифма плотности катодного тока $\lg i$ при температурах 18, 61, 91°C; электролит — 6 н. KOH; b наклон прямых Тафеля.

Если построить графики перенапряжений, учитывая полученное путем экстраполяции $i \rightarrow 0$ (в линейном масштабе) значение, то для области плотностей тока $i \geq 1$ ма/см² полученная зависимость может быть объяснена на всем своем протяжении при помощи одного только перенапряжения реакции.

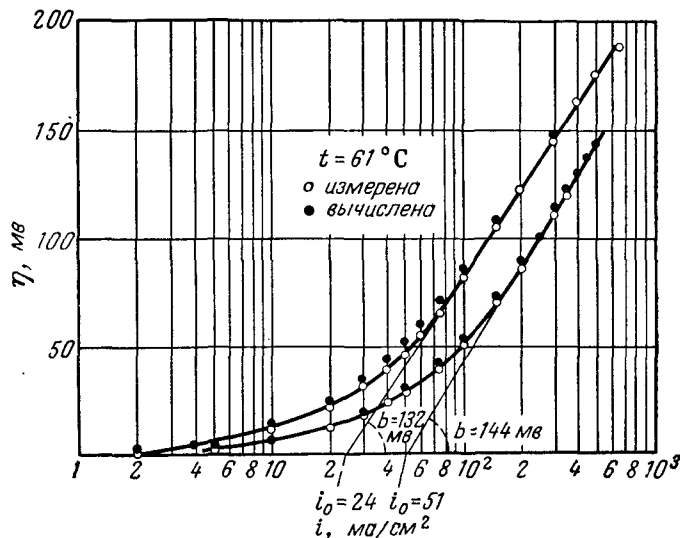
На фиг. 64 такое построение приведено для двух других кривых. Для чисто активационной поляризации при $\alpha = 0,5$ уравнение (3.102) дает

$$\eta = \frac{2RT}{F} \operatorname{Arsh} \frac{i}{2i_0}. \quad (5.15)$$

Для больших значений i/i_0 отсюда получается приближенное выражение

$$\eta = \frac{2RT}{F} \ln \left(\frac{i}{i_0} \right), \quad (5.16)$$

которое графически изображается прямой, пересекающей ось η в точке $i = i_0$. Таким способом для представленных на фиг. 64 кривых были определены плотности тока обмена i_0 , равные 24 и 51 ма/см^2 , и наклоны прямых Тафеля, равные 132 и 144 мВ . При помощи полученных таким образом значений i_0 и $d\eta/d \lg i$ по уравнению (5.15) были вычислены точки, нанесенные на фиг. 64 в виде черных кружков. Они



Фиг. 64. Поляризация η того же электрода, что и на фиг. 63, в зависимости от логарифма плотности катодного тока $\lg i$.

○ измеренные значения; ● значения, подсчитанные по формуле для замедленного разряда; b — наклон прямых Тафеля; i_0 — плотность тока обмена. За нуль шкалы η выбран потенциал начала образования пузырьков газа.

хорошо совпадают с экспериментальными точками на всем протяжении кривых.

Определенные из фиг. 64 плотности тока обмена лежат как раз на границе требуемого (согласно анодному режиму работы электрода) минимального значения $i_0 \approx 0,2 i_{\text{макс}}$, соответствующего примерно $i_0 > 20 \text{ ма/см}^2$.

Из измерений, относящихся к катодному выделению водорода на ДСК-электродах, необходимо сделать вывод, что образование пузырьков газа начинается после достижения в σ -фазе определенной активности a . После этого диффузия в σ -фазе к этим пузырькам и рекомбинация атомов водорода в молекулы происходит так быстро, что реакция определяется только скоростью разряда.

5.31. ГЛУБИНА ПРОНИКНОВЕНИЯ ЛИНИЙ ТОКА В ЭЛЕКТРОД

Исходя из предыдущих соображений, кажется невозможным на основании уравнений гл. III вывести охватывающее все виды поляризации общее соотношение между катодным перенапряжением и плотностью тока водородного диффузионного электрода. Постоянное возникновение новой газовой фазы в виде пузырьков водорода создает бесчисленные геометрические соотношения, которые, кроме того, постоянно изменяются, как только пузырьки отрываются от электрода. Однако, исходя из первых (своего рода ориентировочных) измерений, представленных на фиг. 63 и 64, можно предположить, что определяющей стадией в реакции катодного выделения водорода на ДСК-электродах является замедленный разряд. Сделав это предположение, можно попытаться получить данные о глубине проникновения линий тока в поры диффузионного газового электрода при катодном выделении водорода. При этом предполагается, что пузырьки газа в порах не препятствуют переносу тока в электролите.

Для случая чистого замедленного разряда из уравнения (3.102) получается следующее соотношение между поляризацией $\eta(z)$ и током $i_n(z)$, проходящим через единицу поверхности стенки поры в точках z :

$$i_n(z) = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{F\eta(z)}{2RT} \right] - \exp \left[-\frac{F\eta(z)}{2RT} \right] \right\} = 2j_0 \operatorname{sh} \frac{F\eta(z)}{2RT}. \quad (5.17)$$

Коэффициенты реакции α и β приняты равными 0,5, а j_0 и $\eta(z)$ относятся к моменту начала образования пузырьков.

В качестве следующего уравнения для определения глубины проникновения линий тока необходимо принять уравнение (3.32):

$$\frac{d^2\eta(z)}{dz^2} = \frac{2\rho}{r} i_n(z). \quad (5.18)$$

Исключая $i_n(z)$ из уравнений (5.17) и (5.18), получаем

$$\frac{d^2\eta}{dz^2} = \frac{4\rho}{r} j_0 \operatorname{sh} \frac{F}{2RT} \eta. \quad (5.19)$$

Это дифференциальное уравнение может быть точно проинтегрировано. Далее в отличие от условий на фиг. 15 мы принимаем, что начало системы координат совпадает с геометрической поверхностью электрода со стороны электролита и что поры можно считать бесконечно длинными.

Имеем следующие граничные условия:

$$\frac{d\eta}{dz} = 0 \quad \text{для} \quad z = \infty, \quad (5.20)$$

$$\eta = 0 \quad \text{для} \quad z = 0. \quad (5.21)$$

Так как при катодном выделении водорода $d\eta/dz$ всегда должно быть меньше или равно нулю, первое интегрирование дает следующее уравнение:

$$\frac{d\eta}{dz} = -\sqrt{\frac{2A}{B}} [\operatorname{ch}(B\eta) - 1]^{1/2}, \quad (5.22)$$

где

$$A = \frac{4\rho j_0}{r} \quad \text{и} \quad B = \frac{F}{2RT}. \quad (5.23)$$

Это дифференциальное уравнение интегрируется при условии, что в точках $z=0$ $\eta=\eta_0$. При этом перенапряжение электродов η_0 может быть измерено при помощи зонда. Получаем

$$\eta = \frac{4}{B} \operatorname{Arth} \left\{ \operatorname{th} \left(\frac{B\eta_0}{4} \right) \exp \left[-\sqrt{AB} z \right] \right\}. \quad (5.24)$$

Общий ток поры I связан с $i(z)$ следующим соотношением:

$$I = 2\pi r \int_0^\infty i_n(z) dz. \quad (5.25)$$

При этом из уравнения (5.18) с учетом уравнений (5.23) получается поляризационная зависимость для поры

$$\eta_0 = \frac{4RT}{F} \operatorname{Arsh} \sqrt{\frac{F\rho}{32\pi^2 r^3 j_0 RT}} I. \quad (5.26)$$

Принимая обозначение

$$I_0 = \sqrt{\frac{32\pi^2 r^3 j_0 RT}{F\rho}}, \quad (5.27)$$

получаем

$$\eta_0 = \frac{4RT}{F} \operatorname{Arsh} \frac{I}{I_0} = \frac{4RT}{F} \ln \left[\frac{I}{I_0} + \sqrt{\left(\frac{I}{I_0} \right)^2 + 1} \right]. \quad (5.28)$$

При $I/I_0 \ll 1$ эта функция аппроксимируется уравнением

$$\eta_0 = \frac{4RT}{F} \frac{I}{I_0}, \quad (5.29)$$

а при $I/I_0 \gg 1$ — уравнением

$$\eta_0 = \frac{4RT}{F} \ln \left(2 \frac{I}{I_0} \right). \quad (5.30)$$

При больших токах поляризационная характеристика выделения водорода в отдельной поре в полулогарифмической системе координат переходит в известную прямую Тафеля,

которая имеет теперь не характерный для теории замедленного разряда наклон $2RT/F$, а двойной наклон $4RT/F$.

Возникает вопрос, следует ли ожидать удвоения наклона прямых Тафеля под влиянием структуры пор и в случае других механизмов реакции выделения водорода, имеющих поляризационные характеристики также в виде прямых Тафеля. При исследовании этого вопроса исходим из того, что активность водорода в σ -фазе зависит от плотности тока в соответствующем месте. Подставляем

$$\frac{a}{a^{(p)}} = \left(1 - \frac{i_n}{i_{n, \text{макс}}} \right)^k. \quad (5.31)$$

Здесь $i_{n, \text{макс}}$ — нормирующая плотность тока, которая в анодном режиме представляет собой предельную плотность тока, k — показатель степени, значение которого ясно из приведенных в разд. 3.41 рассуждений. Уравнение (3.102) с учетом уравнения (5.31) имеет вид

$$i_n(z) = 2j_0 \left(1 - \frac{i_n}{i_{n, \text{макс}}} \right)^{k/2} \operatorname{sh} \left[\frac{F\eta}{2RT} + \frac{k}{2} \ln \left(1 - \frac{i_n}{i_{n, \text{макс}}} \right) \right]. \quad (5.32)$$

Поскольку перенапряжение реакции мало по сравнению с концентрационной поляризацией, вызываемой накоплением водорода, можно принять аргумент sh -функции меньшим 1. Разлагая в ряд, получаем из уравнения (5.32)

$$\eta = \frac{RT}{Fj_0} \frac{i_n}{\left(1 - \frac{i_n}{i_{n, \text{макс}}} \right)^{k/2}} - \frac{RT}{F} k \ln \left(1 - \frac{i_n}{i_{n, \text{макс}}} \right). \quad (5.33)$$

Уравнение (5.33) представляет прямую Тафеля лишь тогда, когда можно пренебречь первым слагаемым по сравнению со вторым. Тогда получаем

$$i_n(z) = i_{n, \text{макс}} \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{F\eta}{kRT} \right] \right\}. \quad (5.34)$$

Подставляя $i_n(z)$ в (5.18), имеем дифференциальное уравнение

$$\frac{d^2\eta}{dz^2} = \frac{2\rho}{r} i_{n, \text{макс}} \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{F\eta}{kRT} \right] \right\}. \quad (5.35)$$

Первое интегрирование этого уравнения при условиях $d\eta/dz=0$ и $\eta=0$ (для $z=\infty$) дает

$$\left(\frac{d\eta}{dz} \right)^2 = \frac{4\rho}{r} i_{n, \text{макс}} \left\{ \eta + \frac{kRT}{F} \left(\exp \left[-\frac{F\eta}{kRT} \right] - 1 \right) \right\}. \quad (5.36)$$

Для точек $z = 0$ $\eta = \eta_0$; далее $\left(\frac{d\eta}{dz}\right)_{z=0} = \frac{\rho I}{\pi r^2}$, и отсюда

$$\left(\frac{\rho I}{\pi r^2}\right)^2 = \frac{4\rho}{r} i_{\text{п. макс}} \left\{ \eta' + \frac{kRT}{F} \left(\exp \left[-\frac{F\eta}{kRT} \right] - 1 \right) \right\}. \quad (5.37)$$

В случае большой отрицательной поляризации уравнение (5.37) соответствует прямой Тафеля

$$-\eta_0 = \frac{2kRT}{F} \ln \frac{I}{I_0}, \quad (5.38)$$

где

$$I_0 = \frac{\pi r^2}{\rho} \sqrt{\frac{4\rho}{r} \frac{kRT i_{\text{п. макс}}}{F}}. \quad (5.39)$$

Таким образом, и в этом случае нужно рассчитывать концентрационную поляризацию в поре с удвоением наклона прямых Тафеля.

В заключение рассмотрения вопроса о выделении водорода на отдельной поре необходимо сделать замечание о глубине проникновения тока в пору. При этом накладывается ограничение, заключающееся в том, что поляризация определяется только перенапряжением реакции. В качестве меры глубины проникновения мы принимаем уровень \bar{z} , на котором через сечение поры протекает лишь $1/e$ часть общего тока I . Величина \bar{z} определяется из уравнения

$$e \int_{\bar{z}}^{\infty} i_{\text{п}}(z) dz = \int_0^{\infty} i_{\text{п}}(z) dz. \quad (5.40)$$

Из уравнений (5.18) и (5.24) следует

$$\frac{2\rho}{r} \int_{z_1}^{z_2} i_{\text{п}}(z) dz = \left(\frac{d\eta}{dz} \right)_{z=z_2} - \left(\frac{d\eta}{dz} \right)_{z=z_1}$$

и

$$\frac{d\eta}{dz} = -4 \sqrt{\frac{A}{B}} \frac{\exp[-\sqrt{AB} z] \operatorname{th} \left(\frac{B\eta_0}{4} \right)}{1 - \operatorname{th}^2 \left(\frac{B\eta_0}{4} \right) \exp[-2\sqrt{AB} z]}.$$

Отсюда с учетом уравнений (5.23) (5.24) и (5.28) окончательно получаем

$$\bar{z} = -\sqrt{\frac{RT}{2F\rho r j_0}} \ln \frac{1}{e} \frac{\sqrt{1 + \left(\frac{I}{I_0} \right)^2} + 1}{\sqrt{1 + \left(\frac{I}{eI_0} \right)^2} + 1}. \quad (5.41)$$

Чтобы получить представление о порядке величины глубины проникновения, подставим $j_0 = 10 \text{ ма/см}^2$ и $\rho = 2 \text{ ом} \cdot \text{см}$. Тогда для $I = I_0$ получаем следующие величины глубины проникновения:

$$\bar{z} = 0,7 \text{ мм, когда } r = 10 \text{ мк;}$$

$$\bar{z} = 0,3 \text{ мм, когда } r = 2 \text{ мк.}$$

Из уравнения (5.27) при принятых соотношениях получается

$$I_0 = 6,3 \cdot 10^{-6} \text{ а, когда } r = 10 \text{ мк,}$$

$$I_0 = 5,7 \cdot 10^{-7} \text{ а, когда } r = 2 \text{ мк.}$$

По созданному Викке и Фойгтом [22] методу определения пористости для ДСК-электродов были получены следующие значения [19]:

$$\text{средний радиус пор } \bar{r} = 1,96 \text{ мк,}$$

$$\text{число пор на } 1 \text{ см}^2 N = 7,2 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}.$$

Таким образом, уже при плотности тока $i = NI_0 = 0,4 \text{ а/см}^2$ (по отношению к геометрической поверхности электрода) глубина проникновения равна 0,3 мм.

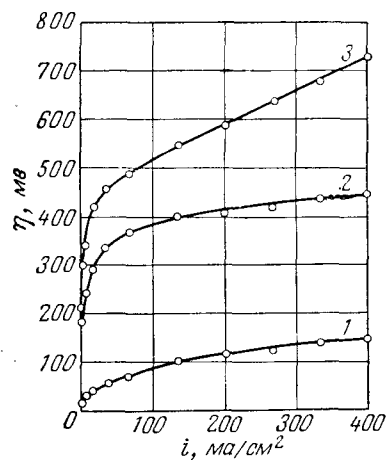
Выделение водорода на пористых телах

Таким образом, установлено, что во всех случаях, в которых выделение водорода на гладком материале характеризуется прямыми Тафеля, на идеальной поре также получается прямая Тафеля, но с двойным наклоном. Этот результат, конечно, значительно затрудняет анализ механизма выделения.

Приняв пористое тело идеальным, мы упрощаем дальнейший анализ. Реальный электрод по своей геометрической форме находится между предельными случаями идеально гладкого и идеально пористого тела. При беглом рассмотрении можно полагать, что прямые Тафеля по своему наклону лежат между двумя предельными случаями.

Прежде чем вплотную заняться этой проблемой, необходимо еще раз напомнить структуру и характерные свойства ДСК-электрода. Уже упоминалось о том (см. разд. 4.14), что только около 20—30% никеля находится в электроде в форме активного никеля Ренея. Остальная часть электрода состоит из менее активного опорного скелета из карбонильного никеля. Тем не менее и при выделении водорода свойства ДСК-электрода практически определяет никель Ренея. Для дока-

зательства приводим фиг. 65, на которой представлено водородное перенапряжение на трех различных никелевых катодах в зависимости от плотности тока (при 25° С в 5 н. КОН). Можно сравнить кривые 1 и 2, из которых кривая 2 снята на никелевом электроде с



Фиг. 65. Водородное перенапряжение η на трех различных никелевых катодах в зависимости от плотности тока электролиза i . Нуль шкалы η соответствует катодному потенциалу 1100 мВ (относительно насыщенного каломельного электрода сравнения).

1 — никелевый ДСК-электрод при 23° С; 2 — высокопористый аккумуляторный электрод при 25° С; 3 — никелевая жестя при 28° С; электролит 5 н. КОН.

лируется общим электродным потенциалом. Так, в области прямых Тафеля для общей плотности тока получается следующее уравнение:

$$i = i_0 \exp \left[-\frac{F\eta_0}{2kRT} \right], \quad (5.42)$$

где

$$i_0 = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} n(r_{\lambda}) I_0(r_{\lambda}) \quad (5.43)$$

представляет собой результирующую плотность тока обмена, $n(r_{\lambda})$ — функция распределения пор на 1 см² геометрической поверхности. Подставляя, например, для I_0 значение из урав-

нения (5.27), получаем

$$i_0 = \sqrt{\frac{8\pi^2 j_0 RT}{F\rho}} \sum_{\lambda} n(r_{\lambda}) r_{\lambda}^{3/2}. \quad (5.44)$$

В случае идеального пористого тела сохраняется удвоенный наклон прямых Тафеля. Результирующая плотность тока обмена i_0 является функцией плотности тока обмена j_0 стенки поры и удельного сопротивления электролита ρ .

В заключение коротко рассмотрим случай, когда на части геометрической поверхности электрода, полагаемого идеально пористым, механизм выделения водорода совпадает с механизмом, который имеет место на стенке поры. Общая плотность тока тогда равна

$$i = i_0^{(e)} \exp \left[-\frac{F\eta_0}{kRT} \right] + i_0^{(r)} \exp \left[\frac{F\eta_0}{2kRT} \right], \quad (5.45)$$

где $i_0^{(e)}$ — плотность тока обмена, приходящаяся на гладкую поверхность электрода; $i_0^{(r)}$ — плотность тока обмена, приходящаяся на поры. Справедливо следующее уравнение:

$$i = i_0^{(r)} \exp \left[-\frac{F\eta_0}{2kRT} \right] \left\{ \frac{i_0^{(e)}}{i_0^{(r)}} \exp \left[-\frac{F\eta_0}{2kRT} \right] + 1 \right\}. \quad (5.46)$$

Если $i_0^{(e)}/i_0^{(r)}$ мало, то до тех пор, пока $\frac{i_0^{(e)}}{i_0^{(r)}} \exp \left[-\frac{F\eta_0}{2kRT} \right]$

пренебрежимо мало по сравнению с единицей, процесс выделения водорода описывается прямой Тафеля с наклоном $2kRT/F$. С ростом поляризации это условие нарушается. Тогда получается прямая Тафеля с наклоном kRT/F . Таким образом, отношение $i_0^{(e)}/i_0^{(r)}$ определяет возможность и момент перехода от одной области прямой Тафеля к другой. Больше об этом ничего сказать нельзя.

Из предыдущих рассуждений, между прочим, ясно вытекает, что линии тока при достаточном увеличении поляризации все более вытесняются изнутри электрода. Это справедливо уже для отдельной поры, но еще в большей мере для всего электрода, когда гладкая область его поверхности участвует в выделении водорода. В экспериментальном разделе этой главы указывается важный в техническом отношении верхний предел глубины проникновения линий тока.

В заключение следует еще исследовать зависимость плотности тока обмена от температуры. Полагая

$$j_0 \sim \exp\left[-\frac{Q_1}{RT}\right],$$

$$\rho \sim \exp\left[\frac{Q_2}{RT}\right],$$

получаем

$$i_0 \sim \sqrt{T \exp\left[-\frac{Q_1 + Q_2}{RT}\right]};$$

отсюда

$$\frac{d(\ln i_0)}{d\left(\frac{1}{RT}\right)} \approx -\frac{Q_1 + Q_2}{2}. \quad (5.47)$$

Таким образом, мы получаем для плотности тока обмена идеально пористого тела энергию активации, равную среднему арифметическому из энергии активации процесса, определяющего потенциал, и энергии активации процесса переноса тока в электролите.

Несколько слов о выделении водорода на пористых электродах. Анализ показывает, что не следует удивляться, если на пористых электродах получается другой результат, чем на гладких поверхностях. Однако пористое тело может вести себя и как гладкая поверхность. Таким образом, при обсуждении результатов измерений для пористых тел наряду с механизмом выделения водорода на гладких поверхностях следует учитывать и другие явления, имеющие такое же важное значение.

5.32. ОБЪЯСНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК

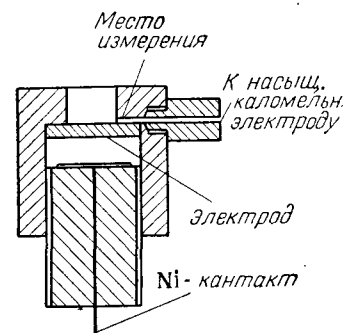
5.32.1. Измерительные устройства

Для получения характеристик катодного выделения водорода на ДСК-электродах в установившемся режиме применялись различные измерительные устройства. Держатели ДСК-электродов изготовлялись из плексигласа, который хорошо оправдал себя для подобных целей.

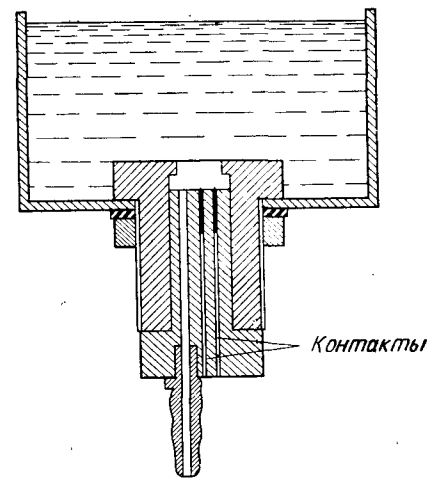
Вследствие пористости электродов возникла трудность в помещении капилляра Лuggина на одном и том же расстоянии от поверхности электрода, что существенно при сравнении результатов. Поэтому при исследовании влияния технологических параметров применялись три одинаковых держателя; измерение потенциала производилось через высверленный в самом держателе канал, выполненный в виде капил-

ляра Лuggина. Эскиз этого держателя приведен на фиг. 66.

Правда, при этом всегда измерялась известная часть омического падения напряжения, а при повышенных плотностях тока (начиная примерно с 300 мА/см^2) измерениям заметно мешало образование пузырьков газа. Однако холостой опыт с электродом, последовательно помещавшимся во всех трех держателях, показал, что указанная выше ошибка одинакова



Фиг. 66. Плексигласовый электрододержатель (модель 1) с фиксированным положением отверстия для зонда.



Фиг. 67. Плексигласовый электрододержатель (модель 2). Возможна продувка газа.

для всех держателей. Таким образом, сравнимость результатов измерений гарантирована. В качестве вспомогательного электрода применялась платиновая пластинка, помещавшаяся в изолированно подвешенной никелевой сетке. Исследуемый электрод предохранялся от попадания пузырьков кислорода с помощью никелевой сетки. Однако, как выяснилось в дальнейшем, эта мера предосторожности оказалась излишней.

В качестве электродов сравнения использовались насыщенные каломельные электроды. Потенциал измерялся с помощью усилителя постоянного тока (фирмы «Книппа») с малым потреблением тока. Показывающим прибором служил миллиамперметр с точностью 0,2%. В качестве электролита применялся КОН в среднем 5 н. концентрации. Измерительные ячейки помещались в масляной бане, температура которой с помощью термостата могла устанавливаться с точ-

ностью до $\pm 0,5^\circ\text{C}$. В связи с тем что при помощи мешалки было трудно добиться интенсивного перемешивания электролита, в дальнейшем был создан держатель, который позволял продувать газ через испытываемый электрод (фиг. 67). Этот второй держатель герметично (по отношению к газу) помещался в измерительный сосуд, а в качестве вспомогательного электрода использовался водородный ДСК-электрод, так что измерения проводились в насыщенном водородном электролите, который, кроме того, энергично перемешивался газом, постоянно продувавшимся через испытываемый электрод.

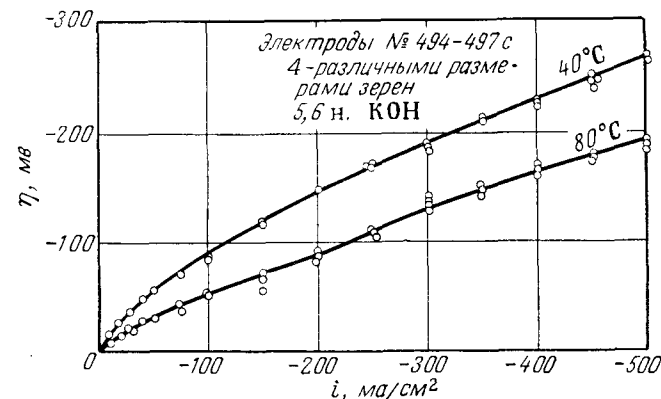
5.322. Зависимость перенапряжения от технологических параметров

Для определения наиболее благоприятных условий изготовления ДСК-электродов для электролиза были проведены серии опытов, причем в каждой серии варьировался какой-нибудь из технологических параметров. После одинаковой активации снимались поляризационные характеристики, для чего электроды с помощью держателей (см. фиг. 66), помещались в измерительную ячейку.

5.3221. ВЕЛИЧИНА ЗЕРЕН

Изготавливались различные электроды из смеси сплава Ренея и карбонильного никеля одинакового состава, но с различной величиной зерен сплава Ренея (при прочих равных условиях). Выбирались следующие величины зерен: $K < 75 \text{ мк}$, $75 \text{ мк} < K < 105 \text{ мк}$, $105 \text{ мк} < K < 150 \text{ мк}$ и $K > 150 \text{ мк}$, где K — диаметр зерен. При снятии вольтамперных характеристик в держателе 1 никакого различия между отдельными электродами не получилось. Кроме того, проверялось, можно ли добиться уменьшения перенапряжения созданием у электрода шероховатой поверхности; результат получился отрицательным. Во всех опытах оказалось целесообразным перед измерением катодно поляризовать электроды высокими плотностями тока при температуре более высокой, чем максимальная температура в последующих измерениях; благодаря этому создавалась «гомогенизация» электродов. Например, в то время как поляризационные характеристики трех маленьких электродов (имеющих, вероятно, все же слегка различное строение), изготовленных из одного большого, при одинаковых условиях измерений отличаются друг от друга, характеристики этих же электродов после катодной поляризации плотностью тока 1000 ма/см^2 при 100°C полностью совпадают

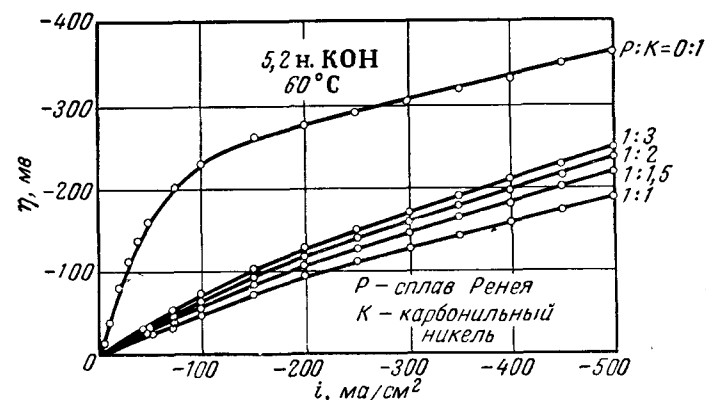
во всей области меньших плотностей тока и температур (фиг. 68). Независимость поляризационных характеристик от



Фиг. 68. Поляризационные характеристики никелевых ДСК-электродов № 494–497.

При изменении величины зерна никеля Ренея характеристики совпадают, если при этом соотношение между сплавом Ренея и карбонильным никелем не изменяется.

величины зерен показывает, что каталитическое действие электрода зависит лишь от процентного содержания имеюще-

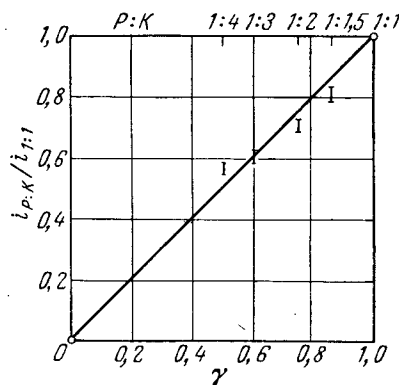


Фиг. 69. Поляризационные характеристики ДСК-электродов с различным соотношением между сплавом Ренея и карбонильным никелем.

гося в нем никеля Ренея. Этот результат находится в согласии с выводами, сделанными Зенгером [20] при исследовании ДСК-электродов в анодном режиме работы.

5.3222. СОСТАВ СМЕСИ НИКЕЛЯ РЕНЕЯ И КАРБОНИЛЬНОГО НИКЕЛЯ

Из материала с одинаковой величиной зерен были изготовлены электроды со следующим соотношением между сплавом Ренея и карбонильным никелем: 1:1; 1:1,5; 1:2; 1:3 и 0:1. Результаты измерений с этими электродами приведены на фиг. 69. Когда для одного и того же перенапряжения были определены соответствующие тому или иному составу смеси



Фиг. 70. Отношение плотности тока $i_{P,K}$, измеренной при постоянной поляризации ДСК-электрода с составом исходной смеси из сплава Ренея и карбонильного никеля в соотношении $P:K$, к плотности тока электрода с $P:K=1:1$ в зависимости от содержания никеля Ренея γ . Линейный характер кривой указывает на пропорциональную зависимость между плотностью тока ДСК-электрода (при постоянной поляризации) и содержанием в нем каталитически активного никеля и на то, что выделение водорода является объемным эффектом.

плотности тока, то оказалось, что они пропорциональны содержанию никеля Ренея в электроде (в вес. %). Таким образом, каталитическое действие ДСК-электродов для электролиза является линейной функцией концентрации никеля Ренея γ (фиг. 70).

5.3223. ТЕМПЕРАТУРА СПЕКАНИЯ

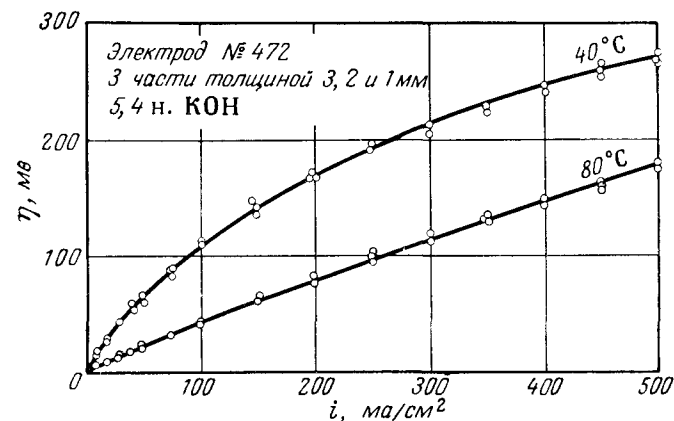
Температура спекания, которая обычно у всех электродов составляла 650°C , в этой серии опытов изменялась от 550 до 850°C через каждые 50°C . До 800°C (в пределах точности измерений) не выявилось никакого влияния температуры; кривые располагались в области низких перенапряжений, обычных для водородных ДСК-электродов. Напротив, характеристика электрода, полученного спеканием при 850°C , была

значительно хуже; она примерно совпадала с характеристиками электродов, изготовленных только из одного карбонильного никеля. Причина такого ухудшения заключается в том, что при 850°C сплав Ренея заметно реагирует с карбонильным никелем опорного скелета и теряет свою активность. Сплав Ренея при этом переходит (вследствие ухода из него алюминия) в интерметаллическую фазу AlNi , устойчивую по отношению к применяемому для активации KOH .

Таким образом, для изготовления электродов температура спекания выше 800°C недопустима.

5.3224. ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ ЭЛЕКТРОДОВ

Чтобы изучить влияние толщины электрода, из двух одинаковых электродов были изготовлены пять электродов меньших размеров, каждый со смоченной геометрической



Фиг. 71. Поляризационные характеристики трех электродов (толщиной 1, 2 и 3 мм), изготовленных из одного и того же ДСК-электрода.

Совпадение характеристик свидетельствует об отсутствии влияния толщины электрода от 1 мм и выше и, следовательно, об ограниченной глубине проникновения линий тока.

поверхностью, равной 1 см^2 . Обточкой на токарном станке и окончательным шлифованием они были доведены до различной толщины: 3,2, 2, 1, 0,45 и 0,28 мм. Снятые характеристики показали, что в пределах точности измерений толщина слоя никакого влияния не оказывает; все кривые совпадают (фиг. 71)¹⁾.

¹⁾ На экономичных электродах (см. разд. 7.3) нам удалось установить отчетливое влияние толщины слоя ниже 0,2 мм, о чем мы сообщим отдельно.

Таким образом, в соответствии с данными эксперимента глубина проникновения линий тока в электрод оказывается меньшей чем 0,28 мм. При этом мы еще находимся в пределах глубин проникновения, определенных в разд. 5.31. К сожалению, изготовить еще более тонкие электроды и экспериментально проверить с их помощью теоретические выводы оказалось невозможным. Тем не менее вывод о влиянии толщины электрода на процесс выделения водорода имеет большое техническое значение: он говорит о том, что применение электродов толще 0,3 мм означало бы излишний расход материала. Но, с другой стороны, такие тонкие ДСК-электроды будут слишком хрупкими, чтобы их можно было помещать в технические электролизеры. Учитывая это, мы создали так называемый экономный электрод, представляющий собой никелевую пластину с напеченным на ней слоем ДСК-материала толщиной около 0,3 мм (подробнее см. в разд. 7.3).

Интересно отметить следующее: ДСК-электрод, состоящий из тела-носителя из одного карбонильного никеля и напеченного на него слоя сплава Ренея толщиной, равной лишь диаметру зерен, в процессе катодного выделения водорода вел себя как чистый носитель без этого слоя. Отсюда со всей очевидностью следует, что при уменьшении толщины слоя активного материала в конце концов все же наступает ухудшение характеристики процесса выделения.

5.323. Зависимость перенапряжения от эксплуатационных параметров

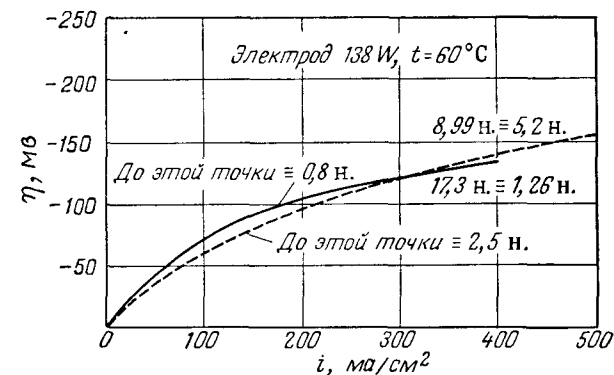
5.3231. КОНЦЕНТРАЦИЯ ЭЛЕКТРОЛИТА

Чтобы установить, какое влияние имеет концентрация электролита (КОН) на процесс выделения водорода на ДСК-электродах, были сняты поляризационные характеристики при различных концентрациях. Температура при этих измерениях была равна 60°С. Опыты показали, что концентрация электролита в рассмотренной области (от 0,8 до 17,3 н.) имеет незначительное влияние на перенапряжение процесса. Как видно из фиг. 72, на которой представлены экспериментальные кривые, отклонения значений поляризации друг от друга не превышают 20 мВ.

5.3232. ТЕМПЕРАТУРА

Стационарные характеристики, которые должны дать вывод о температурной зависимости, были сняты с помощью держателя, изображенного на фиг. 67. Таким образом, можно

было работать с продувкой или без продувки газа через электроды. Создаваемое благодаря продувке интенсивное перемешивание не влияет, между прочим, на поляризацию электрода при плотностях тока выше 10 ма/см². Это объясняется тем, что или выделяющиеся на электроде пузырьки водорода уже достаточно (и без продувки) перемешивают электролит, или, что более вероятно, доля поляризации, которая объясняется замедленным процессом диффузии в электролите, пренебрежимо мала.

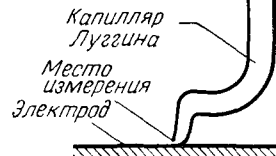


Фиг. 72. Поляризационные характеристики ДСК-электрода № 138 W при различных концентрациях электролита ($t = 60^\circ\text{C}$). Все кривые путем параллельного переноса сдвинуты к одной начальной точке; их совпадение свидетельствует об отсутствии зависимости от концентрации электролита.

В этих измерениях в качестве вспомогательного электрода служил водородный ДСК-анод. Трудности возникли при регулировании положения капилляра Лuggина на исследуемом электроде. Измерительные зонды, которые устанавливались перпендикулярно электроду, вызывали заметное вытеснение линий тока. Согласно подробным исследованиям Пионтелли [16], такой эффект следовало ожидать. Поэтому использовался зонд с отверстием, находящимся сбоку, как показано на фиг. 73. Отверстие зонда находилось на расстоянии лишь 0,4 мм от поверхности электрода. Поэтому вызываемое сопротивлением электролита падение напряжения было мало. Оно составляло при токе 100 ма/см² лишь 7 мВ при 20°С и 3 мВ при 100°С.

На фиг. 74 представлена серия полученных по этой методике характеристик. Перенапряжение дано в зависимости от десятичного логарифма плотности тока.

Эти кривые характерны для процесса выделения водорода на ДСК-электродах и поэтому используются для большого числа дальнейших измерений на ДСК-электродах. Они состоят из прямолинейной области Тафеля при больших и криволинейной ветви при малых плотностях тока; последняя начинается из точки, отвечающей обратимому водородному потенциалу. Экстраполяция прямых Тафеля дает точку пересечения с абсциссой — плотность тока обмена i_0 . Второй характерной величиной поляризационной характеристики процесса выделения водорода является наклон прямых Тафеля, который в зависимости от механизма реакции должен составлять целое или дробное число от величины $2,303RT/F = 59,1$ мВ при 25°С.

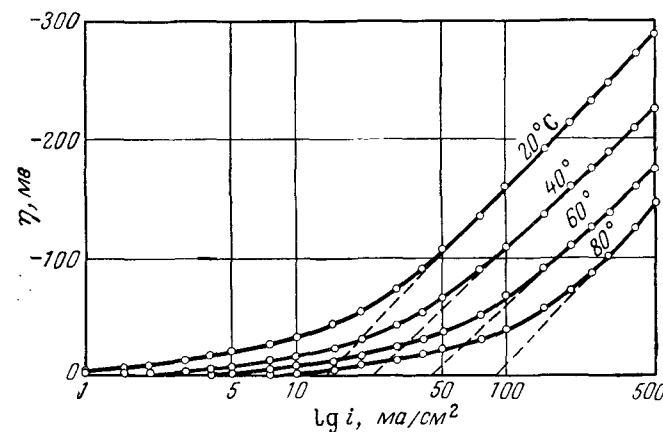


Фиг. 73. Измерительный зонд к электрододержателю модели 2 с боковым отверстием для устранения влияния эффекта экранирования.

На фиг. 75 приведен наклон прямых Тафеля для двух электродов в зависимости от температуры. Сразу же видно, несмотря на неточность определения наклона, что он не зависит от материала электрода, а в известных пределах колеблется от электрода к электроду.

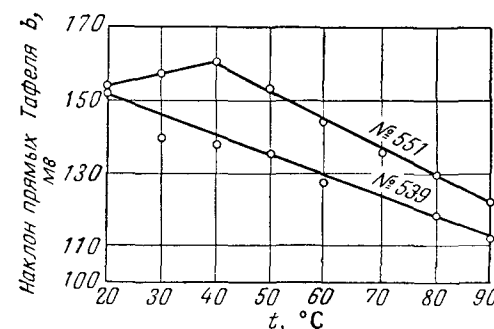
Этот факт можно связать с пористой структурой электродов, так как приходящаяся на поры часть общего тока, согласно уравнению (5.45), различна для различных электродов. На фиг. 76 для нескольких электродов приведено отношение наклона прямых Тафеля к $2,303RT/F$ в зависимости от температуры. При комнатной температуре это отношение имеет значения от 2,6 до 3. Теоретически для чисто активационной поляризации с коэффициентом $\beta=0,5$ на гладких электродах должно было получиться значение 2, на идеально пористых — 4 [см. разд. 5.31, уравнение (5.30)]. С другой стороны, для случая концентрационной поляризации для соответствующего соотношения можно было бы ожидать на гладких электродах значения на идеально пористых $2k$, причем k при замедленной диффузии атомов водорода должно принимать значение 1, при замедленной рекомбинации или замедленной диффузии молекул водорода — значение $1/2$. Однако в обоих случаях значения наклона слишком малы, чтобы полученные при комнатной температуре значения можно было

объяснить только концентрационной поляризацией. Таким образом, приходится считать, что при выделении водорода на



Фиг. 74. Кривые Тафеля ($\eta - \lg i$) для электрода № 537 при различных температурах электролиза (20, 40, 60 и 80°С). Для установления температурной зависимости наклона прямых Тафеля кривые сняты при помощи электрододержателя модели 2 и зонда (см. фиг. 73).

ДСК-электродах в щелочном растворе замедленной стадией, определяющей скорость всего процесса, является разряд.

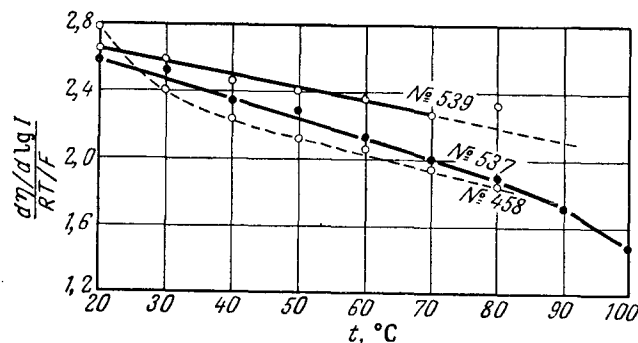


Фиг. 75. Наклон прямых Тафеля для двух электродов в зависимости от температуры.

Можно представить, что лежащее между $2 \times 2,303RT/F$ и $4 \times 2,303RT/F$ значение наклона прямых Тафеля при комнатной температуре, являясь следствием геометрической структуры электродов, для гладкой поверхности получается слишком высоким, а для идеально пористого тела — слишком

низким. Однако остается неясным неправильный ход температурной зависимости, приведенной на фиг. 75 и 76. Согласно вышеизложенному, так как наклон прямых Тафеля пропорционален T , он должен увеличиваться с ростом температуры. Однако, согласно экспериментальным данным, он уменьшается.

Теперь с некоторым основанием можно утверждать, что если необычный наклон прямых Тафеля связан с пористой структурой электрода, то и неожиданный ход его температурной зависимости может также рассматриваться как следствие



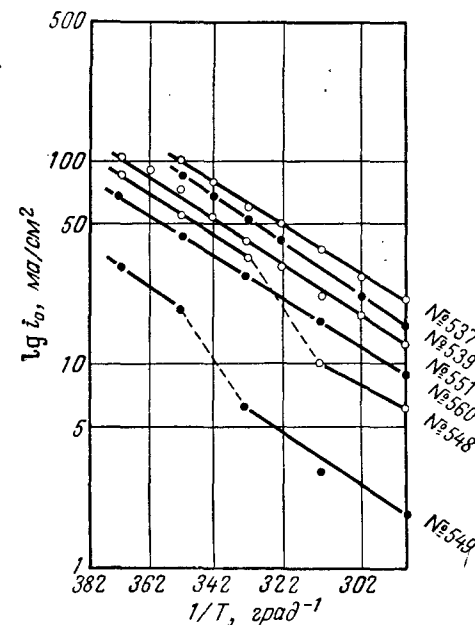
Фиг. 76. Отношение наклона прямых Тафеля к RT/F в зависимости от температуры.

его пористости. Если, например, представить себе, что увеличение истинной плотности тока обмена j_0 как меры замедленности разряда происходит быстрее, чем уменьшение с ростом температуры сопротивления электролита, то в результате в уравнении (5.46) увеличивается частное $i_0^{(e)}/i_0^{(r)}$, так как $i_0^{(e)}$ пропорционально j_0 , а $i_0^{(r)}$ пропорционально $\sqrt{j_0/\rho}$. Вследствие этого выделение водорода происходит главным образом на видимой поверхности электрода, и поэтому значение наклона приближается к $2 \times 2,303 RT/F$, характерному для гладких поверхностей.

Конечно, следует отметить, что, согласно фиг. 75, при повышенных температурах наклон прямых Тафеля уменьшается. Однако этот результат можно довольно просто объяснить ненадежностью экспериментального определения наклона, так как при температуре выше 80°C необходимая прямолинейная область слишком мала.

В начале этой главы на фиг. 64 было показано, что весь ход поляризационных характеристик можно хорошо описать,

если в формулу для перенапряжения разряда на плоской поверхности подставить экспериментально определенные значения наклона прямых Тафеля и плотности тока обмена. При этом все отклонения от теоретически ожидаемого хода по



Фиг. 77. Логарифм плотностей тока обмена различных электродов в зависимости от обратной абсолютной температуры. Из наклона этих прямых получаются следующие величины энергии активации: электрод № 537 — 6,6 ккал/моль; № 539 — 5,4; № 560 — 5,5; № 551 — 5,9; № 548 — 5,5 ккал/моль.

Фольмеру и Эрдей-Грузу [16—18, 21] отражены катодным коэффициентом реакции, который в зависимости от значений температуры должен приниматься равным от 0,8 до 0,4. При комнатной температуре получаются, таким образом, плотности тока обмена порядка $i_0^{(e)} = j_0 = 10 \text{ ма/см}^2$. Предполагая, что это значение j_0 справедливо также и для единицы поверхности пор, получают для тока пор плотность тока обмена $i_0^{(r)} = 400 \text{ ма/см}^2$ [в соответствии с расчетом по уравнению (5.41)]. Это означает, что при этих условиях в противоположность предположению большая часть тока все же должна течь через поры.

Обобщая, можно сказать, что для процесса выделения водорода на ДСК-электродах стадией, определяющей скорость, является стадия разряда. В этом случае наклон прямых Тафеля зависит от пористой структуры электрода. Правда, при этом не учитывались возникающие внутри электрода объемы газа, которые, вытесняя электролит из пор, также могут влиять на величину перенапряжения.

В заключение этого раздела рассмотрим фиг. 77. На ней представлена найденная экспериментально зависимость логарифма плотности тока от величины, обратной абсолютной температуре. Получились прямые линии, и из их наклонов вычислена по уравнению (5.47) энергия активации, равная в среднем 5,8 ккал/моль. Эта величина несколько меньше величины, определенной Грюнебергом [10] для процесса анодного растворения водорода на ДСК-электродах, равной 6,6 ккал/моль.

5.4. КОМПЛЕКСНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ПРИ НАГРУЗКЕ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ С ЧАСТОТОЙ ОТ 27 ДО 30 000 ГЦ

Значение метода переменного тока для анализа электрохимических процессов на электродах иллюстрируется работами Рандлеса [24], Герискера [25], Веттера [26], Делахэя [38], Долина и Эршлера [27], Фрумкина и многих других ученых. Результаты исследования водородных электродов из благородного металла методом переменного тока были недавно опубликованы Брайтером, Камермейером и Кнорром [28].

Как следует из гл. III, при создании водородных диффузионных электродов наряду с вопросами электрохимической кинетики, которые в связи с применением катализатора Ренея в ДСК-электродах имеют свои особенности, возникает вопрос о значении геометрической структуры пористого тела электрода. Оказывается, что к характерным величинам процесса электрохимического растворения водорода прибавляется ряд геометрических характеристик, с помощью которых можно получить лишь самое первое представление о свойствах электродов. Эти геометрические характеристики особенно влияют на зависимость работы электрода в стационарном анодном режиме от условий эксперимента, однако определить из этой зависимости геометрическую структуру электрода очень трудно.

При известных условиях для этого более целесообразно использовать метод переменного тока. Из приведенной в разд. 3.3 эквивалентной схемы электрода можно видеть, что переменный ток очень большой частоты протекает через ем-

кость двойного слоя, расположенного в порах, вблизи электролита как тока смещения. Если пренебречь током разряда (ионизации) (при этом сопротивление реакции принимается бесконечно большим), то с уменьшением частоты линии тока будут все глубже проникать в поры в той мере, в какой сдвигается отношение сопротивления электролита на единицу длины пор к емкостному сопротивлению двойного слоя на единицу поверхности стенки поры.

Существенных изменений не произойдет, если затем учесть совместно с этим ток реакции. Но соотношения тогда становятся гораздо сложнее, так как элементы эквивалентной схемы, описывающие процессы диффузии в σ -фазе и в электролите, сами имеют явную частотную зависимость. Таким образом, в величине сопротивления электрода по переменному току должны отражаться геометрические и электрохимические свойства.

На этом основании были проведены измерения с ДСК-электродами на переменном токе вначале в области частот от 27 гц до 30 кгц. Измерялись значения комплексного сопротивления электрода и сдвиг фазы поляризации по отношению к вызывающему их переменному току. Точность определения значений сопротивления по переменному току составляла около 3%, но она несколько уменьшалась из-за пузырьков газа, образующихся на работающем электроде. Определение угла сдвига фаз происходило с ошибкой менее 0,3°. Вызываемые пузырьками газа помехи имели менее заметное влияние, чем при измерении комплексного сопротивления.

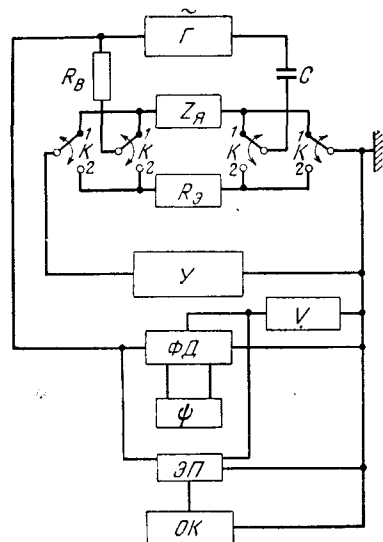
5.41. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

5.411. Измерительная схема

Комплексное сопротивление Z определено, если известны его абсолютное значение $|Z|$ и угол сдвига фаз ϕ . Кроме того, оно определено, когда определены его активная и реактивная составляющие. Таким образом, в любом случае для определения комплексного сопротивления Z требуется знание двух независимых величин. Существует много методов для определения комплексного сопротивления [26]. Наиболее распространенным является мостовой метод. Как указано в разд. 3.3, комплексное сопротивление электролитической ячейки $Z_{я}$ состоит из омической и емкостной составляющих. Соответственно этому в случае применения мостового метода измерений в ветви моста нужно включать эталонные емкости и сопротивления. Для повышения чувствительности емкостные и омиче-

ские сопротивления эталонов и объекта измерения должны быть величинами одного порядка. Можно было ожидать, согласно предварительным опытам, что емкостная составляющая ДСК-электрода равна примерно $C_z \approx 10^4$ мкф. Эталонная емкость такого порядка очень дорога и вряд ли может быть получена, поэтому мы решили применить метод измерения, при котором это затруднение можно обойти.

Речь идет о методе измерения замещением, при котором определяются модуль комплексного сопротивления ячейки $|Z_y|$ и соответствующий ему фазовый угол ϕ . Принцип такого метода заключается в следующем (фиг. 78): генератор Γ



Фиг. 78. Блок-схема цепи переменного тока.

Γ — RC-генератор; Z_y — измерительная ячейка; $R_э$ — эталонное сопротивление; $У$ — усилитель; $\Phi Д$ — фазовый детектор; ψ — фазоуказатель; $\mathcal{E} П$ — электронный переключатель; $О К$ — катодный осциллограф; V — вольтметр; $R_в$ — внешнее сопротивление (3 ком); C — электролитический конденсатор (10 мкф); K — переключатель.

создает переменный ток I , который, протекая по сопротивлению ячейки Z_y , вызывает на нем падение напряжения

$$U_y = Z_y I. \quad (5.48)$$

Оно усиливается усилителем $У$ до напряжения U'_y и измеряется вольтметром V . Затем вместо сопротивления ячейки Z_y при помощи переключателя K (в положении 2) включается эталонное сопротивление $R_э$. Предварительно отградуированное сопротивление $R_э$ меняется до тех пор, пока падение напряжения на нем $IR_э$ не станет равным $|U_y|$. Тогда модуль комплексного сопротивления ячейки $|Z_y|$ равен снятому с $R_э$ показанию.

Определение угла сдвига фаз осуществлялось с помощью фазового детектора $\Phi Д$. Основой его является детекторная лампа типа EQ80, анодный ток которой I_a является мерой сдвига фаз одинаковых по величине управляющих переменных напряжений, приложенных к двум ее управляющим сеткам. Эта зависимость была экспериментально обнаружена с помощью прибора Франка [29]. На одну из двух управляющих сеток подается эталонное переменное напряжение

$$U_s = U_{s,0} \sin \omega t. \quad (5.49)$$

Оно снимается с высокоомного внешнего сопротивления $R_в$. Так как выбирается $R_в \gg |Z|, R_э$, то при переключении K из положения 1 в положение 2 фаза U_s не изменяется. На другую управляющую сетку лампы фазового детектора одно за другим подключаются усиленные переменные напряжения

$$U'_s = U'_{s,0} \sin(\omega t - \beta) \quad (5.50)$$

и

$$U'_y = U'_{y,0} \sin(\omega t - \beta - \phi), \quad (5.51)$$

где β — сдвиг фаз усилителя $У$, а ϕ — подлежащий определению сдвиг фаз в измерительной ячейке.

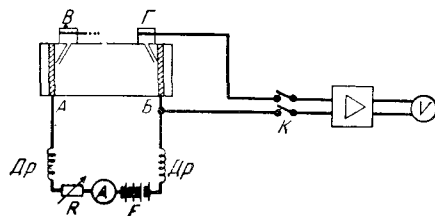
Источником переменного тока служил RC-генератор фирмы «Роде и Шварц» типа BN4085. В этом приборе использовался выход II. С помощью потенциометра на выходе этого прибора можно было установить напряжение в пределах $0 \leq U \leq 30$ в. В связи с тем что измерительная ячейка с водородным ДСК-электродом имела внутреннее сопротивление менее 0,5 ом, для обеспечения синусоидальной формы переменного напряжения в цепь переменного тока необходимо было включить омическое сопротивление $R_в = 3$ ком.

Чтобы при одновременном измерении на постоянном токе не допустить его протекания через RC-генератор, в цепь переменного тока был включен электролитический конденсатор емкостью $C = 10$ мкф.

При исследованиях с переменным током использовалась область частот f от 27 гц до 30 кгц. На частоте 27 гц с учетом емкости электролитического конденсатора и параллельно включенных сопротивлений $R_в = 3$ ком и $R_п = 50$ ком сопротивление цепи переменного тока получается равным $|Z_{27 \text{ гц}}| = 3,43$ ком. При напряжении на выходе $U = 30$ в переменный ток равен $I = 8,5$ ма. На частоте 3 кгц соответствующее сопротивление оказывается равным $|Z_{3 \text{ кгц}}| = 2,43$ ком, переменный ток $I = 10,5$ ма. Возможность регулирования выходного напряжения RC-генератора во всей области частот

позволяла поддерживать величину переменного тока постоянной: $I = 8,5$ ма. Предварительно принимается, что комплексное сопротивление $Z_{эл}$ неотравленного водородного ДСК-электрода на частоте 27 гц составляет около $Z_{эл} = 0,1$ ом \cdot см². При плотности переменного тока 5 ма/см² амплитуда переменного напряжения на водородном ДСК-электроде получается равной $U_{эл} = 5 \cdot 10^{-4}$ в.

При слишком большой амплитуде переменного напряжения комплексное сопротивление электрода $Z_{эл}$ зависит от силы протекающего через него переменного тока I . Чтобы выяснить, имеется ли такая зависимость у водородного ДСК-электрода в диапазоне использованных сил тока, переменный ток



Фиг. 79. Цепь постоянного тока с измерительной ячейкой.

А, Б — исследуемые электроды; В, Г — электроды сравнения; Др — дроссели; Е — батарея; К — рубильник.

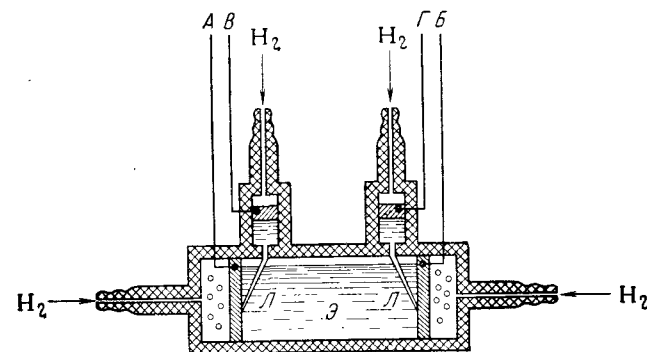
увеличивался путем уменьшения внешнего сопротивления $R_{в}$. При этом комплексное сопротивление ячейки в пределах точности измерений оставалось постоянным. Это позволило отказаться от поддержания постоянной величины переменного тока.

Цепь постоянного тока показана на фиг. 79. Она состоит из батареи Е, сопротивления R и дросселей Др. Дроссели служат для записи переменного тока. Суммарная индуктивность обоих дросселей L равна 0,09 гн. При низкой частоте $f = 27$ гц дроссели имеют сопротивление по переменному току $X_L = L\omega = 15$ ом. Источником питания служит аккумулятор на 24 в.

Усилитель. Собственно усилитель [29] состоит из четырех каскадов усиления с общим усилением около 10^5 . Входное сопротивление составляет 1 Мом. Усиление напряжения в области частот 50 гц $< f < 15$ кгц с точностью $\pm 3\%$ остается неизменным.

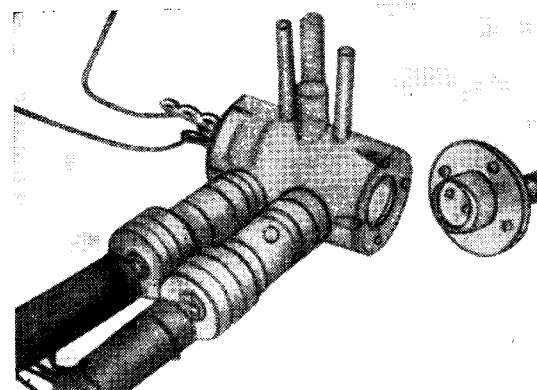
В большей части описанных здесь опытов использовалась ячейка из плексигласа, схема и фотография которой соответ-

ственно показаны на фиг. 80а и 80б. Она содержала четыре водородных ДСК-электрода, из которых А и Б являлись исследуемыми, а В и Г служили электродами сравнения.



Фиг. 80а. Схематическое изображение употреблявшейся в большинстве случаев измерительной ячейки из плексигласа с четырьмя водородными ДСК-электродами.

А, Б — исследуемые электроды; В, Г — электроды сравнения; Л — капилляры Лугина; Э — электролит.



Фиг. 80б. Фотография измерительной ячейки из плексигласа, схематически изображенной на фиг. 80а. Диаметр ячейки 40 мм.

Гальваническая связь между исследуемыми электродами и электродами сравнения устанавливалась при помощи стеклянных капилляров, оканчивающихся непосредственно около А и Б. Поверхность каждого электрода составляла 81 мм².

Вначале также использовалась ячейка из плексигласа (ячейка Б) с двумя пластинчатыми электродами, расположенными на расстоянии 5 мм друг от друга. Оба электрода были одинаково обработаны. Сопротивлением одного электрода считалась половина измеренного сопротивления обоих электродов. На измерения, проведенные с этой ячейкой, имеются соответствующие ссылки.

Для контроля независимости эталонного сопротивления и других частей измерительной установки (проводников, цепи постоянного тока и т. д.) от частоты измерительная ячейка, изображенная на фиг. 80б, заменялась эквивалентной цепью из специальной проволоки с теми же самыми значениями сопротивлений и тем же самым расположением измерительных линий, как и в ячейке. При этом оказалось, что ошибка в определении модуля комплексного сопротивления в области частот 27 гц — 50 кГц составляла 2%, а в определении угла сдвига фаз в пределах от 27 гц до 12 кГц составляет 0,3%. Постоянный ток в цепи не изменялся. Приведенные в табл. 5.1 результаты измерений подтверждают точность измерений на установке.

Таблица 5.1

$f, \text{ гц}$	27	30	45	60	100	200	400	600
$ Z , 10^{-3} \text{ ом}$	98	99	101	101	101	101	101	101
$\varphi, \text{ град}$	0,1	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

$f, \text{ гц}$	1000	2000	5000	10^4	$12 \cdot 10^4$	$20 \cdot 10^4$	$50 \cdot 10^4$
$ Z , 10^{-3} \text{ ом}$	101	101	101	101	101	101	101
$\varphi, \text{ град}$	0,0	0,1	0,0	0,3	0,3	—	—

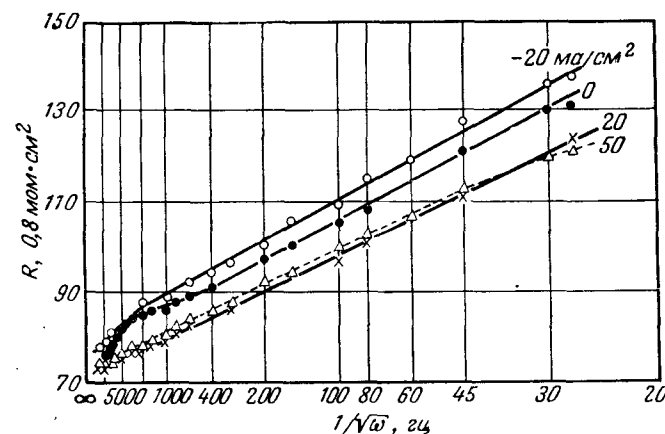
5.412. Измерения

Измерения проводились на нескольких ДСК-электродах при анодной и катодной поляризации постоянным током. Расстояние от измерительного зонда до поверхности электрода составляло 0,28 мм, поверхность электрода была равна 81 мм², так что добавочное сопротивление электролита снаружи пор при удельном сопротивлении $\rho = 1,8 \text{ ом} \cdot \text{см}$ составляло приблизительно 0,065 ом, или соответственно 0,052 ом·см².

На фиг. 81 приведена зависимость активной составляющей комплексного сопротивления от частоты (точнее, от $1/\sqrt{\omega}$) при различных значениях стационарного постоянного тока. Во

всей области частот от 27 гц почти до 5 кГц в выбранной системе координат получаются прямые линии, причем почти все из них имеют одинаковый наклон к оси $1/\sqrt{\omega}$. При частотах выше 5 кГц эти зависимости несколько отклоняются от прямолинейного хода, а в области частот от 15 до 30 кГц активная составляющая остается постоянной.

Кривые, снятые при анодной поляризации постоянным током, практически совпадают с кривой для $i_{\pm} = 10 \text{ ма/см}^2$. Кривые катодной поляризации при 30 кГц на несколько мом·см²



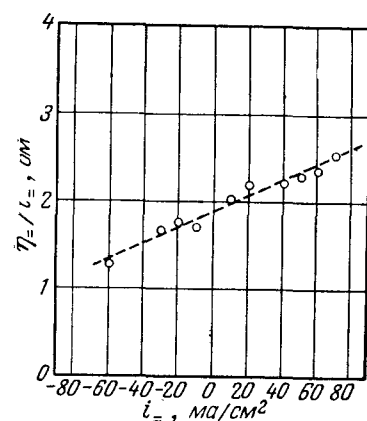
Фиг. 81. Активная составляющая сопротивления ДСК-электрода № 356 R в зависимости от $1/\sqrt{\omega}$ при различных стационарных плотностях постоянного тока i_{\pm} ; $t = 23^{\circ} \text{C}$; $p_{\text{H}_2} = 2 \text{ ат.м.}$, электролит — 5 н. КОН.

отличаются от значений при других частотах. Однако это добавочное сопротивление, по всей вероятности, можно приписать увеличению сопротивления электролита, вызываемому большим количеством маленьких пузырьков газа, возникающих при выделении водорода. Если графики зависимости активных составляющих сопротивления от частоты построить так, чтобы их значения при частоте 30 кГц совпадали, то тогда все характеристики для анодной и катодной поляризаций постоянным током лежат ниже прямой, соответствующей нулевой нагрузке, и выше прямой для анодной поляризации $i_{\pm} = 20 \text{ ма/см}^2$. В этом случае они приблизительно могут быть выражены следующим уравнением:

$$R = 60 + 520 \frac{1}{\sqrt{\omega}} \quad (\text{мом} \cdot \text{см}^2). \quad (5.56)$$

Сравнивая значение активной составляющей при частоте 30 кГц, равное $0,06 \text{ ом} \cdot \text{см}^2$, с долей входящего в него сопротивления электролита снаружи пор, равной $0,052 \text{ ом} \cdot \text{см}^2$, получим при этой частоте для активной составляющей комплексного сопротивления на поверхности раздела электрод — электролит максимальное значение $0,008 \text{ ом} \cdot \text{см}^2$.

На фиг. 82 приведены определенные из значений поляризации по постоянному току поляризационные сопротивления



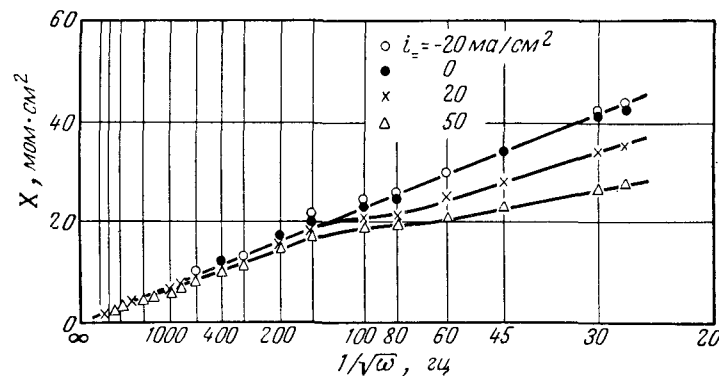
Фиг. 82. Сопротивление электрода № 356 по постоянному току η_{+}/i_{+} в зависимости от i_{+} ; $t = 23^{\circ} \text{C}$; $p_{\text{H}_2} = 2 \text{ атм}$; электролит — 5 н. КОН.

бражать в зависимости от $1/\sqrt{\omega}$ также получают прямые, но только в области частот $f > 200 \text{ гц}$. При меньших частотах они переходят в прямые с меньшим наклоном. Выражение для реактивной составляющей комплексного сопротивления для частот $f > 200 \text{ гц}$ имеет вид

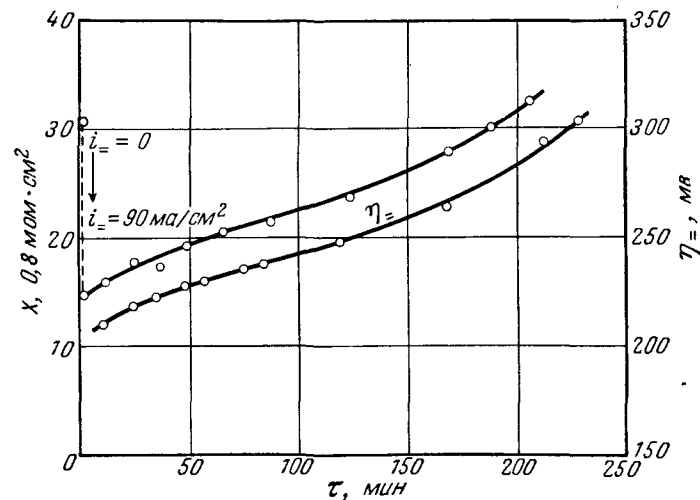
$$X = 460 \frac{1}{\sqrt{\omega}} \text{ (мом} \cdot \text{см}^2\text{)}. \quad (5.57)$$

Если нагрузить ДСК-электрод током плотностью большей, чем предельная плотность анодного тока $i_{\text{макс}}$, то реактивная составляющая X сначала резко падает, но затем снова растет с ростом поляризации. На фиг. 84 представлена зависимость от времени поляризации η_{+} и реактивной составляющей сопротивления при частоте 30 гц. Ход кривых приводит к предположению, что реактивная составляющая X является функцией частоты и потенциала электрода.

На фиг. 85 приведена реактивная составляющая X при различных частотах в зависимости от поляризации. Прежде



Фиг. 83. Реактивная составляющая сопротивления ДСК-электрода № 356 X в зависимости от $1/\sqrt{\omega}$ при различных плотностях постоянного тока i_{+} ; $t = 23^{\circ} \text{C}$; $p_{\text{H}_2} = 2 \text{ атм}$; электролит — 5 н. КОН.

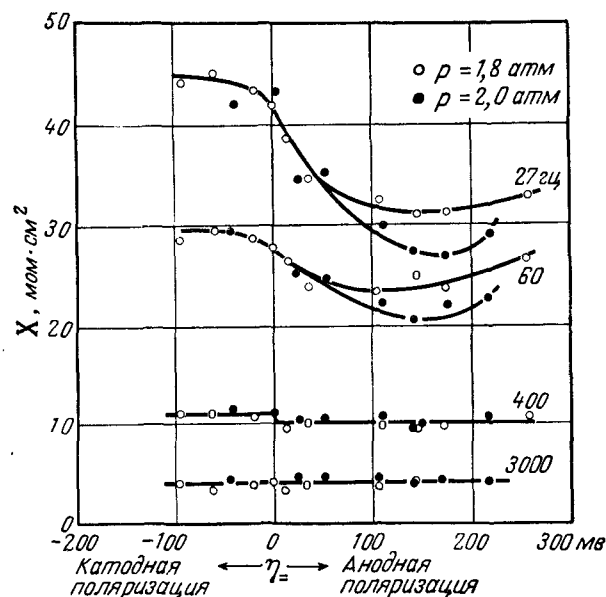


Фиг. 84. Реактивная составляющая сопротивления ДСК-электрода № 356 на частоте 30 гц X и поляризация η_{+} в зависимости от времени τ после включения постоянного тока плотностью $i_{+} = 90 \text{ ма/см}^2$.

всего видно, что с ростом частоты зависимость становится все слабее и при 3 кГц реактивная составляющая X практически постоянна. При 400 гц уже можно уловить изменение реак-

тивной составляющей X на величину от 0,002 до 0,003 $\text{ом} \cdot \text{см}^2$, хотя это значение еще находится в пределах возможной ошибки измерений. При частоте 60 гц и особенно 27 гц имеет место отчетливо выраженная зависимость.

Следует еще упомянуть опыт, в котором снималась частотная зависимость сопротивления по переменному току



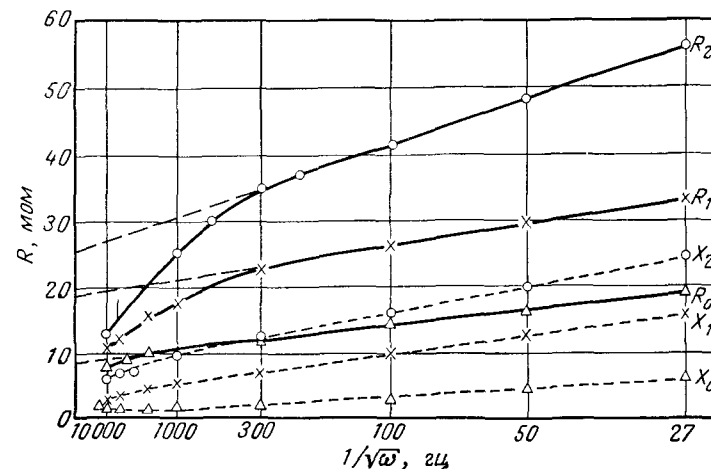
Фиг. 85. Реактивная составляющая сопротивления ДСК-электрода X в зависимости от поляризации постоянного тока η для двух давлений водорода (1,8 и 2 атм). Частота переменного тока является параметром. Электролит — 5 н. КОН, $t = 23^\circ \text{C}$.

ДСК-электрода с тремя различными содержаниями водорода. Этот опыт проводился в ячейке Б (см. стр. 246). Ненадежность результатов была при этом выше, чем в более поздних измерениях (только что описанных). Поэтому не следует придавать большого значения абсолютным величинам приведенных на фиг. 86 результатов измерений (особенно на высоких частотах). Но так как все три пучка кривых содержат одинаковые погрешности, то они все-таки отчетливо показывают влияние, которое оказывает удаление водорода на комплексное сопротивление ДСК-электрода.

В этом опыте сначала измерялось комплексное сопротивление электродов при обратимом потенциале ($-1,132 \text{ в}$ по

сравнению с насыщенным каломельным электродом) и 20°C . Пучок кривых с индексом 0 (см. фиг. 86) передает частотную зависимость активной и реактивной составляющих комплексного сопротивления, вычисленных, исходя из измеренного модуля и фазового угла.

Затем из электрода электрохимическим путем было удалено количество водорода, эквивалентное 1 $\text{а} \cdot \text{час}$;



Фиг. 86. Активные составляющие R_0, R_1, R_2 и реактивные составляющие X_0, X_1, X_2 комплексного сопротивления ДСК-электрода в зависимости от $1/\sqrt{\omega}$. Кривые R_0, X_0 сняты на электроде, насыщенном водородом при атмосферном давлении; кривые R_1, X_1 — после анодного растворения количества водорода, эквивалентного 1 $\text{а} \cdot \text{час}$; R_2, X_2 — 2 $\text{а} \cdot \text{час}$.

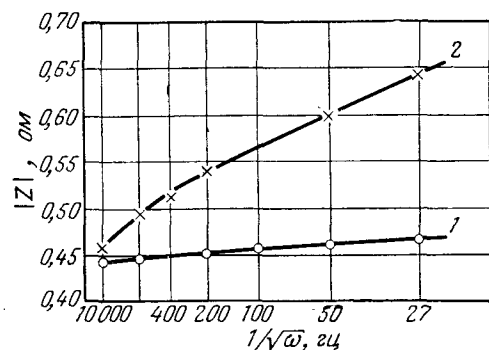
процесс удаления водорода продолжался 12 час. Сразу же после этого были сняты частотные зависимости при потенциале — 630 мВ (по отношению к насыщенному каломельному электроду); пучок кривых помечен индексом 1. В течение 1 час потенциал изменился до —675 мВ. Спустя еще 10 час потенциал улучшился и достиг —890 мВ. Новые измерения частотной зависимости составляющих комплексного сопротивления электрода повторили в пределах точности замеров значения пучка кривых 1.

После дальнейшего удаления водорода в количестве, соответствующем нагрузке 1 $\text{а} \cdot \text{час}$ на электрод, его потенциал составлял сначала лишь —10 мВ по отношению к каломельному электроду. Результаты этих измерений передает пучок кривых 2. После 10-часового ожидания эти значения можно

было воспроизвести, хотя потенциал при этом изменился лишь до -435 мВ.

Из сравнения трех пучков кривых видно, что составляющие комплексного сопротивления электрода в зависимости от степени удаления водорода почти удвоились и соответственно утроились. Интересно то, что обратное смещение потенциала после удаления водорода не вызывает больше никаких изменений.

Наконец, в связи с этим интересно еще сравнить комплексное сопротивление Ni-ДСК-электрода при работе с кислородом с сопротивлением электрода при работе с водородом в



Фиг. 87. Модуль $|Z|$ комплексного сопротивления двух последовательно включенных ДСК-электродов в зависимости от $1/\sqrt{\omega}$.

1 — водородный электрод, 2 — кислородный электрод; давление газов 2,6 атм; расстояние между электродами 15 мм; поверхность электродов около 7 см²; $t=21^\circ$ С; электролит — 6 н. КОН.

условиях одинаковых давлений газа и температур. На фиг. 87 приведены результаты сравнения комплексных сопротивлений двух электродов. Для этого опыта также использовалась ячейка Б, но расстояние между электродами в этих измерениях составляло 15 мм. Видно, что в области частот от 27 гц до 10 кгц сопротивление кислородного электрода изменяется приблизительно на 0,2 ом, а водородного — приблизительно только на 0,02 ом.

5.42. ПОПЫТКА ОБЪЯСНЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Если сравнить результаты измерений комплексного сопротивления ДСК-электродов с результатами, полученными другими авторами на водородных электродах из благородных металлов, то можно отметить, что они имеют противоречивый

характер. Так, например, Кнорр с сотр. [28] получил на чистой платине в области катодных перенапряжений для активной и реактивной составляющих комплексного сопротивления параллельные друг другу прямые (на диаграмме $Z - 1/\sqrt{\omega}$), наклоны которых с ростом катодной поляризации уменьшаются. Например, в то время как для $\eta=0$ составляющие комплексного сопротивления на частоте 30 гц были больше 1 ом·см², для $\eta=-48$ мВ они составили менее $0,05$ ом·см². Брейтер, Каммермайер и Кнорр объяснили этот факт с помощью предположения, что стадией, определяющей скорость всего процесса, является диффузия молекулярного водорода в электролите, и добились количественного согласия между теорией и экспериментом до значения поляризации $\eta=-45$ мВ, при котором начинается образование пузырьков газа.

В анодной области до $\eta=50$ мВ они обнаружили снижение проводимости, отвечающее росту сопротивления, что также можно приписать диффузии молекул водорода в электролите. Затем, начиная с $\eta=50$ мВ, снова имеет место падение сопротивления приблизительно до $\eta=110$ мВ, после чего оно опять растет. Можно считать, что в области η от 50 мВ почти до 400 мВ определяющей является адсорбция атомарного водорода на поверхности платины. При поляризации электрода комплексное сопротивление в этой области изменяется соответственно дифференциальной адсорбционной емкости.

Результаты проведенных этими авторами измерений на других благородных металлах несколько отличаются от результатов измерений на гладкой платине, что, например, связано с замедленной рекомбинацией атомов водорода на золотых электродах; но в основном эти результаты совпадают.

Так как, согласно результатам измерений на постоянном токе, ДСК-электрод представляет собой обратимый водородный электрод, для понимания его особенностей в первую очередь необходимо выяснить, чем он отличается от упомянутых водородных электродов и что он имеет с ними общего.

1. Опыты Брейтера, Каммермайера и Кнорра проводились на проволоках, истинная поверхность которых мало отличалась от геометрической. ДСК-электрод является пористым телом с транспортными макропорами и микропористым скелетом катализатора, т. е. поверхность, через которую проходит переменный ток, совершенно неопределенна.

2. В цитированных работах электролитом служила концентрированная H_2SO_4 , а в настоящей работе — концентрированный КОН. Это различие обуславливает другой механизм

электродного процесса (прототропный переход вместо разряда H_2O^+), влияние которого на комплексное сопротивление неопределенно.

3. Свойства σ -фазы, т. е. ее адсорбционная емкость и ее диффузионное сопротивление, у ДСК-электрода при соответствующих условиях другие, чем у упомянутых электродов из благородных металлов.

4. Условия для диффузии молекулярного водорода в электролите в обоих случаях практически одинаковы.

Отсюда в первую очередь можно заключить, что диффузия молекул водорода не может определять скорость процесса, так как тогда, согласно опытам Кнорра с сотр. [28], было бы установлено более сильное и прежде всего противоположное влияние катодной поляризации на наклон прямых сопротивления в диаграмме $Z - 1/\sqrt{\omega}$ (см. фиг. 81 и 83). Таким образом, можно сказать, что вызываемый переменным напряжением поток нейтральных атомов до или после рекомбинации должен восприниматься гораздо большей емкостью, чем это соответствует возможности растворения водорода в электролите, если только вообще протекание переменного тока в основном обеспечивается механизмом электродного процесса.

5.421. Первая теоретическая концепция: ДСК-электрод как идеально гладкая поверхность

Линейный ход активной и реактивной составляющих комплексного сопротивления на диаграмме $Z - 1/\sqrt{\omega}$ позволяет предполагать, что гомогенная диффузия является стадией, определяющей сопротивление электрода. Так как при этом вопрос о диффузии молекул водорода в электролите отпадает, то рассматривается лишь диффузия атомов водорода в катализаторе.

Для обсуждения этой возможности мы предполагаем, что ДСК-электрод может рассматриваться как гладкая поверхность, покрытая достаточно толстым слоем никеля Ренея. «Достаточно толстый» означает, что толщина слоя велика по сравнению с глубиной проникновения концентрационных волн, вызывающих в катализаторе переменный ток (эти волны будут рассмотрены ниже). Далее предполагаем, что емкость двойного слоя очень мала и переменный ток, протекающий через нее, пренебрежимо мал.

Для гладкого непористого электрода можно все величины отнести к геометрической поверхности и таким образом формально отказаться от различия между истинной и геометри-

ческой поверхностями. На этом основании можно взять составленные в разд. 3.2 для единицы поверхности стенки поры уравнения обмена между фазами, но относить их теперь уже к геометрической поверхности.

Если коэффициент реакции $\alpha = 1/2$, то уравнение (3.30), связывающее поляризацию с током, имеет вид

$$\eta = \frac{2RT}{F} \text{Arsh} \left[\frac{i}{2i_0} \sqrt{\frac{a^{(p)}}{a}} \right] - \frac{RT}{F} \ln \frac{a}{a^{(p)}}. \quad (5.59)$$

В наших только что рассмотренных опытах с переменным током падение напряжения переменного тока на электроде составляло максимально 1 мВ и, следовательно, было меньше RT/F . Из этого следует, что соответствующие переменному току составляющие величин активности и концентрации также достаточно малы, и поэтому частное двух таких составляющих можно заменить производной. Кроме того, любую зависящую от тока величину можно разложить на постоянную и переменную составляющие.

Таким образом, имеем

$$\begin{aligned} i &= i_{\text{с}} + i_{\sim} e^{i\omega\tau}, \\ \eta &= \eta_{\text{с}} + \eta_{\sim} e^{i\omega\tau}, \\ a &= a_{\text{с}} + a_{\sim} e^{i\omega\tau}, \\ \sigma &= \sigma_{\text{с}} + \sigma_{\sim} e^{i\omega\tau}, \end{aligned}$$

где $i_{\text{с}}$, $\eta_{\text{с}}$, $a_{\text{с}}$, $\sigma_{\text{с}}$ — значения постоянных составляющих; i_{\sim} , η_{\sim} , a_{\sim} , σ_{\sim} — комплексные амплитуды переменных составляющих; ω — круговая частота переменного тока.

В соответствии с известными методами электрохимии [28] для величины комплексного сопротивления получается следующее уравнение:

$$\frac{\eta_{\sim}}{i_{\sim}} = Z = \frac{d\eta}{di} = \left(\frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{i_{\text{с}}, a_{\text{с}}} + \left(\frac{\partial \eta}{\partial a} \right)_{i_{\text{с}}, a_{\text{с}}} \frac{da}{di}. \quad (5.60)$$

Индексы $i_{\text{с}}$, $a_{\text{с}}$ означают, что производные берутся при постоянных значениях плотности тока i и активности a атомов водорода в катализаторе.

В уравнении (5.60) первое слагаемое рассматривается как сопротивление реакции. Из уравнения (5.59) получаем для него действительное значение

$$R_p = \frac{RT}{Fi_0} \sqrt{\frac{a^{(p)}}{a_{\text{с}}}} \frac{1}{\text{ch} \left[\frac{F\eta_{\text{с}}}{2RT} + \frac{1}{2} \ln \frac{a_{\text{с}}}{a^{(p)}} \right]}. \quad (5.61)$$

Далее, для комплексного сопротивления диффузии в σ -фазе с учетом уравнения (5.59) получаем

$$Z_{\sigma} = -\frac{RT}{Fa_{\pm}} \left\{ 1 + \operatorname{th} \left[\frac{F\eta_{\pm}}{2RT} + \frac{1}{2} \ln \frac{a_{\pm}}{a^{(p)}} \right] \right\} \frac{da}{di}. \quad (5.62)$$

Для зависимости между активностью и потоком диффузии в концентрационной волне σ -фазы на поверхности раздела σ -фаза — электролит, пользуясь известными методами [25, 26], находим следующее выражение:

$$-\frac{da}{di} = \frac{1-i}{\frac{d\tau}{da} \sqrt{2D\omega}}, \quad (5.63)$$

если диффузия в σ -фазе описывается уравнением $\partial\sigma/\partial\tau = D \operatorname{div} \operatorname{grad} \sigma$ или

$$-\frac{da}{di} = \frac{1-i}{\sqrt{\frac{d\tau}{da}} \sqrt{2D\omega}}, \quad (5.64)$$

когда диффузия протекает согласно уравнению $\partial\sigma/\partial\tau = D \operatorname{div} \operatorname{grad} a$.

Учитывая этот результат, получаем из уравнения (5.62) выражение для комплексного сопротивления σ -фазы

$$Z_{\sigma} = \frac{RT}{Fa_{\pm}} \left\{ 1 + \operatorname{th} \left[\frac{F\eta_{\pm}}{2RT} + \frac{1}{2} \ln \frac{a_{\pm}}{a^{(p)}} \right] \right\} \frac{1-i}{\left(\frac{d\tau}{da} \right)^{\gamma/2} \sqrt{2D\omega}}. \quad (5.65)$$

Здесь следует подставлять $\gamma = 2$ для диффузии по уравнению $\partial\sigma/\partial\tau = D \operatorname{div} \operatorname{grad} \sigma$ и $\gamma = 1$ для диффузии по уравнению $\partial\sigma/\partial\tau = D \operatorname{div} \operatorname{grad} a$.

Во всех этих формулах a и σ имеют размерность $a \cdot \text{сек}/\text{см}^2$. На это следует обращать внимание при численной оценке.

Сопротивление реакции R_p и сопротивление σ -фазы Z_{σ} суммируются, согласно уравнению (5.60), в общее сопротивление электрода Z . Отсюда их сумма и, следовательно, каждое из них в отдельности должны быть меньше или равны измеренному сопротивлению, так как сопротивление емкости двойного слоя мы предположили бесконечно большим. Величина R_p не зависит от частоты, Z_{σ} пропорционально $1/\sqrt{\omega}$. Поэтому для больших частот активная составляющая Z равна сопротивлению реакции. Из фиг. 81 совместно с уравнением (5.61) для стационарной поляризации $\eta_{\pm} = 0$ получается

$$R = 0,06 \text{ ом} \cdot \text{см}^2 \text{ для } \omega \rightarrow \infty.$$

Однако в этой величине несколько более $0,052 \text{ ом} \cdot \text{см}^2$ составляет сопротивление электролита, так что на долю сопротивления реакции в соответствии с уравнением (5.61) при $i_{\pm} = 0$, $a_{\pm} = a^{(p)}$ остается

$$R_p = \frac{RT}{Fi_0} \leq 0,008 \text{ ом}/\text{см}^2, \\ i_0 \geq 3200 \text{ ма}/\text{см}^2.$$

При анодной поляризации постоянный ток выходит из пор. Поэтому можно принять, что для внешней области ДСК-электрода, через которую проходит большая часть переменного тока, а также для активного слоя нашего гипотетического гладкого электрода устанавливается соответствующее поляризации равновесие активностей; при этом справедливо [ср. гл. III, уравнение (3.98)] выражение

$$\frac{i}{2i_0} \ll \frac{a_{\pm}}{a^{(p)}} \approx \exp \left[-\frac{F\eta_{\pm}}{RT} \right]. \quad (5.66)$$

Подставляя это выражение в формулу для сопротивления реакции, получаем

$$R_p = \frac{RT}{Fi_0} \exp \left[-\frac{F\eta_{\pm}}{2RT} \right]. \quad (5.67)$$

Для семи значений плотности анодного тока активная составляющая сопротивления на частоте 30 кГц колебалась между $0,058$ и $0,064 \text{ ом} \cdot \text{см}^2$, т. е. изменялась в общем только на $0,006 \text{ ом} \cdot \text{см}^2$, хотя поляризация составляла при этом до 219 мВ . Таким образом, для анодной поляризации мы находим следующее условие:

$$R_p = \frac{RT}{Fi_0} \exp \left[\frac{F\eta_{\pm}}{2RT} \right] \leq 0,012 \text{ ом} \cdot \text{см}^2 \quad (5.68)$$

при

$$0 \leq \eta_{\pm} \leq 219 \text{ мВ}.$$

Уже здесь следует указать на то, что малые изменения сопротивлений, соответствующих частоте 30 кГц, проще всего можно объяснить изменением сопротивления электролита, связанным с образованием газовых пузырьков и колебаниями температуры, тем более что между -90 и 219 мВ при стационарной поляризации изменение сопротивления в общем остается меньше $15 \cdot 10^{-3} \text{ ом} \cdot \text{см}^2$. Во всяком случае, определенное из сопротивления, отвечающего частоте 30 кГц, минимальное значение плотности тока обмена в анодной области противоречит нашему объяснению катодной поляризации при

выделении водорода на ДСК-электродах. Для этого случая в разд. 5.3 было принято, что скорость всего процесса определяет сама электрохимическая стадия, и для комнатной температуры определена плотность тока обмена 20 ма/см^2 . Более подробно об этом сказано ниже.

В отличие от анодной поляризации при катодной поляризации постоянный ток вместе с переменным током проходит главным образом через внешние области ДСК-электрода. Для пяти различных значений катодных поляризаций в пределах $-95 \text{ мв} \leq \eta_{\text{к}} \leq 0$ найдено, что сопротивление, соответствующее частоте 30 кгц , изменяется при этом тоже лишь на $0,008 \text{ ом} \cdot \text{см}^2$. Чтобы сохранить в силе предположение, согласно которому через емкость двойного слоя не проходит заметного тока, в катодной области также следует принять минимальное значение плотности тока обмена $i_0 = 3000 \text{ ма/см}^2$. Однако при этом замедленный разряд не может больше оставаться стадией, определяющей скорость выделения водорода, а поляризация должна объясняться концентрационной поляризацией, которая возникает вследствие накопления в катализаторе атомов водорода. Таким образом, в области катодных нагрузок также должно быть справедливо уравнение (5.66), которое можно считать пригодным для следующей области поляризаций:

$$-90 \leq \eta_{\text{к}} \leq 215 \text{ мв}.$$

Теперь рассмотрим играющий основную роль для комплексного сопротивления гипотетический слой катализатора. Из уравнения (5.65) с учетом уравнения (5.66) и условия

$$\frac{F\eta_{\text{к}}}{2RT} + \frac{1}{2} \ln \frac{a_{\text{к}}}{a^{(p)}} \ll 1$$

получаем

$$Z_{\text{с}} = \frac{RT}{Fa_{\text{к}}} \frac{1-i}{\left(\frac{d\sigma}{da}\right)^{1/2} \sqrt{2D\omega}}. \quad (5.69)$$

По этой формуле активная и реактивная составляющие сопротивления электрода должны быть равны друг другу. Из фиг. 81 и 83 видно, что это условие приблизительно выполняется. Далее, из обеих фигур заключаем, что для частот выше 150 гц наклон обеих прямых сопротивления на диаграмме $Z - 1/\sqrt{\omega}$ практически не зависит от поляризации, вызываемой постоянным током, в пределах $-90 \leq \eta_{\text{к}} \leq 215 \text{ мв}$ и вместе с этим, согласно формуле (5.66), также и от ста-

ционарной активности $a_{\text{к}}$. Но это может иметь место лишь тогда, когда в уравнении (5.69)

$$a_{\text{к}} \left(\frac{d\sigma}{da}\right)^{1/2} D^{1/2} = \text{const}. \quad (5.70)$$

Предполагая D не зависящим от σ , получаем в соответствии со значением γ следующие соотношения между $a_{\text{к}}$ и σ :

$$a_{\text{к}} = a^{(p)} \exp \{A[\sigma - \sigma^{(p)}]\}, \quad (5.71)$$

$$A = 25D^{1/2}; \quad (5.71a)$$

для закона диффузии $\partial\sigma/\partial\tau = D \operatorname{div} \operatorname{grad} \sigma$ и

$$a_{\text{к}} = \frac{a^{(p)}}{1 - Aa^{(p)}[\sigma - \sigma^{(p)}]}, \quad (5.72)$$

$$A = 0,6 \cdot 10^3 D \quad (5.72a)$$

для закона диффузии $\partial\sigma/\partial\tau = D \operatorname{div} \operatorname{grad} a$.

Значения A в уравнениях (5.71a) и (5.72a) определяются из наклона прямых, передающих частотную зависимость реактивной составляющей (фиг. 83) и равного, согласно уравнению (5.57),

$$\frac{dX}{d\left(\frac{1}{\sqrt{\omega}}\right)} = 0,46 \cdot 10^{-3} \text{ ом} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1/2}.$$

Формула (5.72a) практически идентична изотерме Лэнгмюра в области больших заполнений. Когда концентрация σ равна числу имеющихся мест s , активность становится бесконечно большой. Из сравнения (5.72) следует

$$Aa^{(p)} = [s - \sigma^{(p)}]^{-1}, \quad (5.73)$$

и отсюда

$$\frac{a_{\text{к}}}{a^{(p)}} = \frac{1}{1 - \frac{\sigma - \sigma^{(p)}}{s - \sigma^{(p)}}} = \frac{1 - \theta^{(p)}}{1 - \theta}, \quad (5.74)$$

где $\theta = \sigma/s$ — степень заполнения. Если $\theta \approx \theta^{(p)} \approx 1$, то можно записать

$$\frac{a_{\text{к}}}{a^{(p)}} = \frac{1 - \theta^{(p)}}{\theta^{(p)}} \frac{\theta}{1 - \theta}, \quad (5.75)$$

и учитывая, что $a \sim p^{1/2}$, имеем уравнение Лэнгмюра.

Общее число мест в катализаторе, исходя из уравнений (5.73) и (5.72а), равно

$$s = \sigma^{(p)} + \frac{10^{-3}}{0,6Da^{(p)}}.$$

Подставляя вместо D значение коэффициента диффузии водорода в палладии при комнатной температуре ($D = 3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ [31] должен отвечать правильному порядку величины), получаем

$$s = \sigma^{(p)} + \frac{56}{a^{(p)}} a \cdot \text{сек/см}^2$$

и соответственно

$$s = \sigma^{(p)} + 0,58 \cdot 10^{-3} \frac{1}{a^{(p)}} \text{ г-атом Н/см}^3.$$

При атомном весе никеля 59 и удельном весе $8,9 \text{ г/см}^3$ на 1 см^3 приходится $0,15 \text{ г-атом Ni}$. В соответствии с этим катализатор к уже имеющемуся количеству водорода (составляющему при давлении 1 атм около 1 атома водорода на 1 атом никеля) может сорбировать еще максимум $4 \cdot 10^{-3}$ атомов водорода на 1 атом никеля. Эта величина находится в пределах возможного, так как, согласно разд. 5.1, адсорбция водорода при потенциале 50 мв (по отношению к обратимому водородному потенциалу) в основном уже закончена.

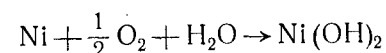
Приведенную на фиг. 86 зависимость сопротивления электрода от количества выделенного из катализатора водорода можно было бы объяснить тем, что в этой σ -области изотерма (5.72) больше уже не оправдывается, а справедливо, как показано в разд. 5.1, уравнение (5.8) или (5.8а):

$$a = \sigma^2.$$

Действительно, в пределах справедливости этого уравнения адсорбции комплексное сопротивление σ -фазы, согласно уравнению (5.69), по мере роста количества выделенного водорода должно увеличиваться.

Однако объяснить отклонение реактивной составляющей от прямолинейной зависимости в области анодной поляризации (см. фиг. 83) также сопротивлением концентрационных волн в σ -фазе не удастся. Фиг. 84 показывает, что реактивная составляющая и поляризация изменяются во времени одинаково, и, наконец, из фиг. 85 следует, что реактивная составляющая сопротивления электрода для частот ниже 150 гц является четко выраженной функцией поляризации с минимумом между $150 < \eta = < 200 \text{ мв}$ (считая от обратимого водородного потенциала).

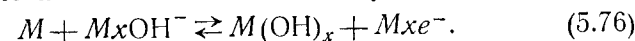
Теперь интересно отметить, что максимальная полезная работа реакции



составляет $-48,91 \text{ ккал/моль}$. Это значение получается из работ образования $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и H_2O , соответственно равных $-105,6$ и $-56,69 \text{ ккал/моль}$. Так как порядок приведенной выше реакции равен 2, то потенциал обратимого $\text{Ni}-\text{Ni}(\text{OH})_2$ -электрода относительно потенциала обратимого кислородного электрода получается равным $-1,06 \text{ мв}$ и соответственно относительно потенциала обратимого водородного электрода $+170 \text{ мв}$. Минимум реактивной составляющей сопротивления при частоте 30 гц находится, таким образом, вблизи обратимого потенциала $\text{Ni}-\text{Ni}(\text{OH})_2$ -электрода.

К этому необходимо, конечно, добавить, что указанное выше значение потенциала обратимого $\text{Ni}-\text{Ni}(\text{OH})_2$ -электрода отнесено к нормальному кристаллическому никелю как исходному материалу и твердому $\text{Ni}(\text{OH})_2$ как конечному продукту. Однако, имея дело с никелем Ренея, нельзя говорить о действительном кристалле никеля, а гидроокись никеля нужно, по-видимому, рассматривать скорее как нестехиометрическое образование на поверхности электрода. Поэтому процесс окисления никеля Ренея также должен соответствовать не определенному потенциалу, а известной области потенциалов, в которой каждое значение соответствует определенной степени окисления поверхности.

Пусть M — число атомов никеля на 1 см^2 геометрической поверхности, x — степень окисления отдельного атома никеля, т. е. число групп (OH) , приходящихся на 1 атом Ni . Тогда процесс окисления можно записать следующим образом:



Каждой степени окисления x соответствует определенный обратимый потенциал окисления $\varphi(x)$. Тогда изменение степени окисления x во времени связано с плотностью тока i следующим соотношением:

$$i = e^- \frac{d(Mx)}{d\tau} = e^- M \frac{dx}{d\tau} = e^- M \frac{dx}{d\varphi} \frac{d\varphi}{d\tau} = C^* \frac{d\varphi}{d\tau} \quad (5.77)$$

Выражение $e^- M dx/d\varphi$ рассматриваем как дифференциальную емкость C^* окисления поверхности. Величина C^* зависит от потенциала; таким образом, интеграл

$$(1/e^- x_0) \int_{-\infty}^{\infty} C^* d\varphi = M \quad \text{непосредственно указывает на число}$$

атомов никеля на 1 см² геометрической поверхности, если x_0 обозначает максимальную степень окисления.

Так как окисление поверхности, согласно уравнению (5.76), связано с переходом ионов OH⁻ через двойной слой, последнему следует приписать сопротивление перехода (собственно сопротивление реакции) R_p^* ом·см², которое прибавляется к емкостному сопротивлению $Z_s^* = 1/i\omega C^*$. Проводимость процесса окисления поверхности, таким образом, равна $(R_p^* + Z_s^*)^{-1}$. Если ее сложить с проводимостью, соответствующей рассмотренному до этого механизму работы водородного электрода $(R_p + Z_s)^{-1}$, она дает полную проводимость электрода.

Используя далее определенное экспериментальное условие $R_p \ll R_s$ и подставляя $Z_s = (1 - i)R_s$ и $Z_s^* = -\frac{i}{\omega C^*} = -iR_s^*$, получаем выражение для сопротивления электрода

$$Z = \left[\frac{1}{(1 - i)R_s} + \frac{1}{R_p^* - iR_s^*} \right]^{-1}. \quad (5.78)$$

Так как для частот выше 150 гц R_s мало по сравнению с $R_p^* + R_s^*$, уравнение (5.78) можно разложить в ряд по R_s и получить, пренебрегая степенями большими, чем R_s^2 , следующее приближенное выражение:

$$Z = R_s \left\{ 1 - \frac{2R_s^*R_s}{R_p^{*2} + R_s^{*2}} - i \left[1 - \frac{2R_p^*R_s}{R_p^{*2} + R_s^{*2}} \right] \right\}. \quad (5.79)$$

Согласно этому уравнению, активная и реактивная составляющие комплексного сопротивления электрода отклоняются от прямолинейного хода на диаграмме $Z - 1/\sqrt{\omega}$ при повышенных частотах ($f > 150$ гц) в том случае, когда по мере уменьшения частоты нельзя больше пренебрегать поправочными членами по сравнению с единицей. Отклонение активной составляющей определяется преимущественно сопротивлением R_s^* , отклонение реактивной составляющей — главным образом сопротивлением R_p^* . Так как эксперимент показал при почти постоянной активной составляющей большое отклонение реактивной составляющей, то R_p^* в соответствии с этим должно быть больше, чем R_s^* .

Фиг. 83 и 85 показывают, что отклонение реактивной составляющей от прямолинейного хода является функцией поляризации η_{\pm} . Поэтому влияющее на это отклонение сопротивление реакции R_p^* тоже должно быть функцией поля-

ризации. Из нижней кривой фиг. 83, отклонение которой от прямой на частоте 30 гц составляет около 35%, и уравнения (5.79) можно оценить сопротивление реакции приблизительно в 0,2 ом·см². Исходя из этого, порядок величины плотности тока обмена i_0^* электрохимической реакции окисления поверхности получается равным $i_0^* \approx 150$ ма/см². Для поляризации $\eta_{\pm} = 142$ мв это соответствует приблизительно максимуму отклонения. Для больших и меньших поляризаций нужно было бы принять соответственно этому меньшие отклонения и меньшие плотности тока обмена i_0^* .

Правда, оказалось невозможным с помощью значений R_p и C^* объяснить отклонение кривых от прямолинейного хода на фиг. 83 в большей области частот. Однако вследствие этого все выводы из изучения комплексного сопротивления электрода, а также предпосылки, положенные в его основу, ставятся под сомнение. Так, например, нельзя объяснить, почему i_0 должно быть более чем в 20 раз больше i_0^* , хотя в обоих случаях через двойной слой переходят ионы OH⁻.

Особые трудности возникают, если попытаться связать выводы, полученные из данного объяснения комплексного сопротивления электрода, с явлениями поляризации при катодном выделении водорода. В разд. 5.3 мы получили для больших катодных плотностей тока прямые Тафеля вида

$$\eta_{\pm} = -\frac{kRT}{F} \ln \frac{i}{i_0}.$$

Из представленных на фиг. 76 значений k можно прийти к выводу (см. разд. 5.3) о том, что замедленной стадией является разряд, и связать отклонение от значения $k = 2$ с пористой структурой электрода. Однако, исходя из полученных представлений о величине и природе комплексного сопротивления электрода, необходимо рассматривать катодную поляризацию как следствие накопления водорода в никеле

Ренея и положить $\eta_{\pm} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm}}{a^{(p)}}$. Сравнивая обе формулы для η_{\pm} , получаем

$$\frac{i}{i_0} = \left(\frac{a_{\pm}}{a^{(p)}} \right)^{1/k}. \quad (5.80)$$

Это выражение является уравнением скорости выделения водорода из катализатора. Если даже принять, что глубина проникновения катодного постоянного тока в поры ДСК-электрода значительно меньше, чем переменного тока, и

подставить, как и на гладком электроде, вместо $k = 2$ значение $k^* = k/2 = 1$, то все же не удастся прийти к удовлетворительному решению проблемы. В качестве стадии, определяющей скорость стационарного выделения водорода катализатором, могла бы рассматриваться диффузия атомов водорода в катализаторе к центрам рекомбинации, сама рекомбинация или десорбция образовавшихся молекул водорода. Хотя с точки зрения этих трех возможностей формально и можно объяснить соотношение $i/i_0 = a_-/a^{(p)}$ замедленной диффузией, оно ведет при величине тока $i_0 = 20 \text{ ма/см}^2$ и $D = 3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ к слишком большим расстояниям диффузии (около 10^{-3} см). Рекомбинация и десорбция молекул водорода отпадают, так как они ведут, согласно уравнению (5.80), к маловероятному закону скоростей.

В связи с этими трудностями сомнительна гипотеза, объясняющая протекание переменного тока за счет механизма одной только электрохимической стадии электродного процесса, а комплексное сопротивление электрода — концентрационными волнами в катализаторе. Между прочим, линейный характер частотной зависимости активной и реактивной составляющих (на диаграмме $Z - 1/\sqrt{\omega}$) может вызываться геометрией электрода; это имеет место, когда переменный ток в основном протекает через емкость двойного слоя.

5.422. Вторая теоретическая концепция: ДСК-электрод как идеально пористое тело

В основе второй попытки объяснить комплексное сопротивление электрода лежит предположение о возможности замены ДСК-электрода моделью идеально пористого тела, разработанной в разд. 3.1.

Для расчета распределения тока в электроде возвращаемся к идеальной картине цилиндрической поры (см. фиг. 15) [32, 33]. Система координат теперь выбирается так, что ее начало находится в плоскости геометрической поверхности электрода и ось z , совпадая с осью поры, направлена в сторону газовой камеры.

Учитывая, что связанная с переменным током составляющая поляризации η_{\sim} в экспериментах всегда была меньше 1 мв и, следовательно, меньше RT/F , можно аналогичные составляющие отдельных величин внутри пор также считать малыми и вместо частных от деления двух таких переменных составляющих подставлять производные. В дальнейшем мы, как и прежде, делим любую зависящую от тока величину G

на постоянную G_{\sim} и переменную $G_{\sim} e^{i\omega t}$ составляющие, причем G является комплексной амплитудой G , а ω — круговая частота переменного тока.

В начале расчета сделаем два упрощающих допущения:

1. Диффузия молекулярного водорода не дает вклада в комплексное сопротивление, так что, как и прежде, можно пренебречь обменом между водородом, растворенным в электролите, и водородом σ -фазы.

2. Изменение концентрации атомов водорода в катализаторе вследствие их диффузии вдоль стенок пор пренебрежимо мало по сравнению с изменением, которое вызывает собственно электрохимическая реакция. Учитываются лишь те концентрационные волны, которые распространяются в σ -фазе в радиальном направлении. Поэтому уравнение (5.65) можно применить и для комплексного сопротивления Z_{σ} единицы поверхности стенки поры:

$$Z_{\sigma} = (1 - i) R_{\sigma} = \frac{RT}{Fa_{\sim}} \frac{1 - i}{\left(\frac{d\sigma}{da}\right)^{1/2} \sqrt{2D\omega}} \times \left\{ 1 + \text{th} \left[\frac{F\eta_{\sim}}{2RT} + \frac{1}{2} \ln \frac{a_{\sim}}{a^{(p)}} \right] \right\}. \quad (5.81)$$

Для удельного сопротивления реакции R_p поверхности поры можно воспользоваться без изменений уравнением (5.61)

$$R_p = \frac{RT}{Fj_0} \sqrt{\frac{a^{(p)}}{a_{\sim}}} \left\{ \text{ch} \left[\frac{F\eta_{\sim}}{2RT} + \frac{1}{2} \ln \frac{a_{\sim}}{a^{(p)}} \right] \right\}^{-1}. \quad (5.82)$$

Удельное сопротивление емкости двойного слоя C стенки поры обозначим через Z_c : $Z_c = 1/i\omega C$. R_p и Z_{σ} являются функциями $\eta = (z)$ и $a = (z)$. Поэтому они изменяются с изменением z . Но в части поры, через которую протекает в основном переменный ток, можно рассматривать $\eta = (z)$ и $a = (z)$ как постоянные и считать их равными значениям, имеющимся на конце поры при $z = 0$. Основание для этого дает эксперимент, который для сопротивления электрода по переменному току показывает в 40 раз меньшее значение, чем для сопротивления по постоянному току. Хотя сопротивление электролита не зависит от частоты, глубина проникновения линий тока зависит, однако, от сопротивления поверхности раздела. Так как теперь различное сопротивление по постоянному и переменному токам связано только с различными значениями сопротивлений поверхности раздела, глубина проникновения переменного тока мала по сравнению

с глубиной проникновения постоянного тока и предположение, таким образом, оправдано.

В соответствии с уравнением (3.32) $d^2\eta/dz^2 = 2\rho i(z)r^{-1}$. Отсюда, отбрасывая постоянную составляющую, получаем для переменной амплитуды следующее выражение:

$$\frac{d^2\eta_{\sim}}{dz^2} = 2\rho i_{\sim}(z)r^{-1}. \quad (5.83)$$

Учитывая, что проводимость стенки поры складывается из проводимости емкости двойного слоя Z_C^{-1} и проводимости, отвечающей механизму собственно электрохимической реакции $(R_p + Z_{\sigma})^{-1}$, получаем для переменного тока, протекающего через единицу поверхности поры на уровне z , следующее выражение:

$$i_{\sim}(z) = [Z_C^{-1} + (R_p + Z_{\sigma})^{-1}] \eta_{\sim}. \quad (5.84)$$

Из уравнений (5.83) и (5.84) следует

$$\frac{d^2\eta_{\sim}}{dz^2} = \frac{2\rho}{r} [Z_C^{-1} + (R_p + Z_{\sigma})^{-1}] \eta_{\sim}. \quad (5.85)$$

Для этого дифференциального уравнения из уравнений (3.33) и (3.34) получаем следующие граничные условия:

$$\left(\frac{d\eta_{\sim}}{dz}\right)_{z=\infty} = 0, \quad (5.86)$$

$$\frac{\pi r^2}{\rho} \left(\frac{d\eta_{\sim}}{dz}\right)_{z=0} = -I_{\sim}. \quad (5.87)$$

Уравнение (5.86) учитывает малую по сравнению с длиной пор глубину проникновения переменного тока, уравнение (5.87) связывает переменную составляющую поляризации $\eta_{\sim}(0)$ на конце поры $z=0$ с общим переменным током поры I_{\sim} . Уравнение (5.85) с учетом уравнения (5.86) решается подстановкой $\eta_{\sim} = Ae^{-\lambda z}$, где

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\rho}{r} [Z_C^{-1} + (R_p + Z_{\sigma})^{-1}]}. \quad (5.88)$$

Далее из уравнения (5.87) следует $A = \rho I_{\sim} / \pi r^2$.

Отсюда комплексное сопротивление отдельной поры радиусом r [$Z_{\text{пора}} = \eta_{\sim}(0) / I_{\sim}$] равняется

$$Z_{\text{пора}} = \frac{\rho}{\pi r^2 \lambda}. \quad (5.89)$$

В пористом электроде проводимости отдельных пор складываются с учетом функции распределения $n(r)$ пор по радиусу. Для комплексного сопротивления Z электрода с гео-

метрической поверхностью 1 см^2 получается следующее выражение:

$$Z = \left[\int_0^{\infty} n(r) Z_{\text{пора}}^{-1}(r) dr \right]^{-1}.$$

В частности, отсюда для гомопористого электрода с N порами одинакового радиуса r (на 1 см^2) сопротивление электрода с единичной поверхностью получается равным

$$Z = \frac{\rho}{\pi r^2 N \lambda}. \quad (5.90)$$

Для дальнейших расчетов вновь используем $Z_C = -iR_C$, $Z_{\sigma} = (1 - i)R_{\sigma}$. Тогда

$$\lambda = \left(\frac{2\rho}{r}\right)^{1/2} \left\{ \frac{R_p + R_{\sigma}}{(R_p + R_{\sigma})^2 + R_{\sigma}^2} + i \left[\frac{1}{R_C} + \frac{R_{\sigma}}{(R_p + R_{\sigma})^2 + R_{\sigma}^2} \right] \right\}^{1/2} \quad (5.91)$$

Справедливо соотношение

$$(A + iB)^{-1/2} = \sqrt{\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{1}{A^2 + B^2}} \times \\ \times \left(\sqrt{1 + \frac{A}{\sqrt{A^2 + B^2}}} - i \sqrt{1 - \frac{A}{\sqrt{A^2 + B^2}}} \right). \quad (5.92)$$

Отсюда с учетом уравнений (5.90) и (5.91) для комплексного сопротивления электрода получается следующее выражение:

$$Z = \frac{\rho}{2\pi r^2 N} \sqrt{\frac{r}{\rho}} \sqrt{\frac{R_C^2 [(R_p + R_{\sigma})^2 + R_{\sigma}^2]}{(R_p + R_{\sigma})^2 + (R_C + R_{\sigma})^2}} \times \\ \times \left(\sqrt{1 + \frac{R_C (R_p + R_{\sigma})}{\sqrt{[(R_p + R_{\sigma})^2 + R_{\sigma}^2][(R_p + R_{\sigma})^2 + (R_C + R_{\sigma})^2]}}} - \right. \\ \left. - i \sqrt{1 - \frac{R_C (R_p + R_{\sigma})}{\sqrt{[(R_p + R_{\sigma})^2 + R_{\sigma}^2][(R_p + R_{\sigma})^2 + (R_C + R_{\sigma})^2]}}} \right). \quad (5.93)$$

Этот результат нужно теперь обсудить для частного случая и сравнить с экспериментом. Предположим, что сопротивление емкости двойного слоя R_C велико по сравнению с сопротивлением реакции R_p и сопротивлением σ -фазы R_{σ} . Таким образом, подставляя $R_C \gg R_p, R_{\sigma}$, получаем из

уравнения (5.93)

$$Z = \frac{\rho}{2\pi r^2 N} \sqrt{\frac{r}{\rho}} \left[\sqrt{V(R_p + R_s)^2 + R_s^2} + (R_p + R_s) - \right. \\ \left. - i \sqrt{V(R_p + R_s)^2 + R_s^2} - (R_p + R_s) \right]. \quad (5.94)$$

Если дополнительно положить, что $R_p \gg R_s$, то можно, разложив уравнение (5.94) в ряд по R_s/R_p и пренебрегая членами второй степени и выше, получить следующее выражение для Z :

$$Z = \frac{\rho}{\pi r^2 N} \sqrt{\frac{r}{\rho}} R_p \left(1 + \frac{R_s}{2R_p} - i \frac{R_s}{\sqrt{2} R_p} \right). \quad (5.95)$$

Так как R_p не зависит от частоты, а R_s изменяется пропорционально $1/\sqrt{\omega}$, то и для $R_c \gg R_p \gg R_s$ на диаграмме $Z - 1/\sqrt{\omega}$ для активной и реактивной составляющих получаются прямые линии с различным наклоном. Однако предположения $R_p \gg R_s$ и одновременно $R_c \gg R_p$ для ДСК-электрода не соответствуют действительности. Из величины активной составляющей для высоких частот также следует (с учетом входящего в результат замера сопротивления электролита — около $0,052 \text{ ом} \cdot \text{см}^2$), что

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} Z \leq 0,008 \text{ ом} \cdot \text{см}^2.$$

Но это условие дает такое малое значение R_p , что неравенство $R_p \gg R_s$ для большей части частот не может быть выполнено.

Условие $R_c \gg R_s \gg R_p$ с учетом уравнения (5.94) приводит к следующему выражению для сопротивления электрода:

$$Z = \frac{\rho}{2\pi r^2 N} \sqrt{\frac{R_s r}{\rho}} (V\sqrt{2} + 1 - i\sqrt{V\sqrt{2} - 1}). \quad (5.96)$$

Согласно этому уравнению, Z изменяется как $R_s^{1/2}$, т. е. пропорционально $\omega^{-1/4}$. Поэтому, строя график зависимости Z от $\omega^{-1/4}$, получаем для активной и реактивной составляющих прямые линии с увеличенным в 2,4 раза наклоном для активной составляющей.

Этот результат противоречит экспериментальным данным, согласно которым активная и реактивная составляющие изменяются пропорционально $1/\sqrt{\omega}$. Таким образом, предположение $R_c \gg R_s \gg R_p$ в случае модели электрода в виде идеально пористого тела также не приводит к правильному объяснению значения сопротивления ДСК-электрода.

Можно еще предположить, что переменный ток проходит через поверхность раздела электрод — электролит главным образом благодаря емкости двойного слоя и тем самым она определяет сопротивление электрода Z . Подставляя в уравнение (5.93)

$$R_c \ll R_p + R_s,$$

и разлагая уравнение в ряд по R_c , получаем следующую приближенную формулу (пренебрегая членами третьей и выше степеней):

$$Z = \frac{\rho}{2\pi r^2 N} \sqrt{\frac{r}{\rho}} R_c \left(1 + \frac{R_p R_c}{2[(R_p + R_s)^2 + R_s^2]} - \right. \\ \left. - \frac{3}{8} \frac{2(R_p + R_s)^2 - R_s^2}{[(R_p + R_s)^2 + R_s^2]^2} R_c^2 - i \left[1 - \frac{(R_p + 2R_s) R_c}{2[(R_p + R_s)^2 + R_s^2]} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{3}{8} \frac{2R_s^2 - R_p^2}{[(R_p + R_s)^2 + R_s^2]^2} R_c^2 \right] \right). \quad (5.97)$$

Согласно нашему определению, $R_c = 1/\omega C$.

Таким образом, комплексное сопротивление идеально пористого электрода, в котором весь ток, вследствие того что $R_c/(R_p + R_s) \approx 0$, течет через емкость двойного слоя, в соответствии с уравнением (5.97) характеризуется линейной зависимостью его активной и реактивной составляющих от $1/\sqrt{\omega}$; причем получающиеся на диаграмме $Z - 1/\sqrt{\omega}$ прямые линии имеют одинаковый наклон

$$\frac{1}{1-i} \frac{dz}{d(1/\sqrt{\omega})} = \frac{\rho}{2\pi r^2 N} \sqrt{\frac{r}{\rho}} \cdot \frac{1}{C}. \quad (5.98)$$

Этот наклон не зависит от поляризации и определяется только геометрической структурой электрода (N, r), состоянием его поверхности, которое находит свое выражение в величине C , и удельным сопротивлением электролита ρ .

На основе этой модели можно попытаться объяснить экспериментальные результаты. Линейный характер указанной частотной зависимости активной и реактивной составляющих Z для частот выше 200 гц (см. фиг. 81 и 83) находится в соответствии со сделанным предположением, что только емкость двойного слоя проводит переменный ток через поверхность раздела электрод — электролит. В этом случае прямые активной и реактивной составляющих должны иметь одинаковый наклон. Частичное выполнение этого требования

можно объяснить идеализированным описанием ДСК-электрода моделью идеально пористого тела, которая лишь отчасти воспроизводит реальную структуру. Положенная в основу уравнения (3.32) (5.83) картина потенциальных поверхностей в отдельной поре для малых глубин проникновения также выполняется не очень точно, и поэтому экспериментальные результаты дают несколько меньшую составляющую сопротивления электролита.

Предположение о том, что переменный ток течет через емкость двойного слоя и что прямо пропорциональная $1/\sqrt{\omega}$ зависимость составляющих комплексного сопротивления электрода вызывается его пористой структурой, делает понятным, почему сопротивление электрода (по существу емкостное сопротивление двойного слоя) на частотах выше 200 гц в области значений потенциала водородного электрода ($-90 < \eta = < 219$ мв) не зависит от потенциала. Смещение активной составляющей сопротивления (см. фиг. 81) в области катодной поляризации можно легко объяснить увеличением сопротивления электролита, связанным с появлением на электроде множества мелких пузырьков газа.

Зная N , r , ρ и $\frac{dZ}{d(\omega^{-1/2})}$, можно с помощью уравнения (5.98) определить удельную емкость поверхности пор ДСК-электрода. К сожалению, значения N и r для электрода № 356, который чаще всего использовался в измерениях на переменном токе, неизвестны. Однако из других опытов с подобными ДСК-электродами известно, что для N можно принять значение $7,2 \cdot 10^{-5}$ пора/см², а для r — значение $1,9 \cdot 10^{-4}$ см (как это уже делалось в разд. 5.3). Удельное сопротивление электролита ρ принимаем равным $1,8$ ом · см², а для наклона прямых используем значение из уравнения (5.56): $\frac{dZ}{d(\omega^{-1/2})} = 0,52$ ом · см² · сек^{-1/2}. Используя эти данные, получаем из уравнения (5.98) значение удельной емкости двойного слоя поверхности пор $C = 47\,000$ мкф/см².

Сравнивая это значение с емкостью гладкой металлической поверхности, для которой с учетом специфической адсорбции ионов получается от 20 до 100 мкф/см², можно прийти к выводу, что истинная поверхность стенок поры приблизительно в 500—2000 раз больше геометрической поверхности идеальной поры.

Удельный вес сухого ДСК-электрода составляет около 4 г/см³. В 1 см³ заключается геометрическая поверхность пор около 850 см². Таким образом, исходя из определенной выше удельной емкости двойного слоя стенки поры, находим, что

истинная удельная поверхность ДСК-электрода равна примерно $10\text{--}40$ м²/г.

При расстоянии между атомами никеля в решетке около $5 \cdot 10^{-8}$ см на 1 м² истинной поверхности катализатора приходится приблизительно $4 \cdot 10^{18}$ атомов никеля. Если представить себе, что в расчете на 1 атом никеля на поверхности может хемосорбироваться 1 атом водорода, то 1 г ДСК-материала может хемосорбировать от 40 до $160 \cdot 10^{18}$ атомов водорода, т. е. $(6,6 \div 26,6) \cdot 10^{-5}$ г-атом/г, или $(1,8 \div 7,2) \cdot 10^{-3}$ а · час/г.

В разд. 5.1 мы определили, что все сорбированное количество водорода равно 430—823 а · сек/г, или 0,12—0,23 а · час/г. Если исходить из наименьшего значения $0,12$ а · час/г, то получается, что на поверхностных атомах может адсорбироваться максимум 1,5—6% водорода, в то время как большая часть накапливается во внутренних областях катализатора. Этот результат находится в согласии с наблюдавшимся при электрохимическом разряде катализатора (см. разд. 5.1) медленным установлением потенциала, которое тогда объяснялось медленной диффузией атомов водорода из внутренних областей катализатора к поверхности.

Выше $\eta = 300$ мв наклон прямых на диаграмме $Z = 1/\sqrt{\omega}$ с ростом поляризации увеличивается. Это видно из фиг. 92, на которой изображено изменение сопротивления ДСК-электрода при ступенчатом выделении из него большей части поглощенного водорода. В свете приводимого в данном разделе объяснения комплексного сопротивления ДСК-электрода можно свести этот эффект к изменению емкости двойного слоя C в уравнении (5.98), которое может иметь следующие причины:

- 1) C зависит от потенциала; величина истинной поверхности катализатора не меняется;
- 2) емкость двойного слоя при снижении содержания водорода уменьшается вследствие уменьшения поверхности катализатора.

Первое предположение отпадает, ибо сопротивления, измеренные сразу же после десорбции водорода при значительных положительных потенциалах, в процессе окончательного установления потенциала больше не изменяются. Во время повышения потенциала, которое в разд. 5.1 объяснялось диффузией, выравнивающей концентрацию атомов водорода в катализаторе, потенциал сдвигался в отрицательную сторону более чем на 300 мв. Такое значительное изменение потенциала должно было быть заметно, если бы C зависело от потенциала.

Поэтому можно считать, что второе предположение, по которому с выделением накопленного в никеле Ренея водорода происходит уменьшение истинной поверхности катализатора, является правильным. Этот результат согласуется с исследованиями Смита, Хадвелла и Кирслиса [4], которые путем прямого измерения поверхности никеля Ренея тоже нашли, что поверхность катализатора при удалении водорода уменьшается.

Показанное на фиг. 87 изменение наклона прямых сопротивлений ДСК-электрода при переходе от работы с водородом к работе с кислородом можно также свести к уменьшению истинной поверхности. Для кислородного диффузионного электрода прямая частотной зависимости Z от частоты имеет в 7 раз больший наклон, чем для водородного диффузионного электрода. Поэтому истинная поверхность электрода при переходе от работы с водородом к работе с кислородом должна была бы составлять $1/7^2 \approx 0,02$ прежней поверхности.

Теперь остается еще исследовать, можно ли найти на основе этих представлений убедительное объяснение для отклонения частотной зависимости реактивной составляющей от прямолинейного хода на диаграмме $Z - 1/\sqrt{\omega}$ (см. фиг. 81) в области частот, меньших 150 гц.

Для этой цели примем, что при уменьшении частоты все возрастающая часть переменного тока проходит за счет механизма собственно электрохимической реакции на границе раздела электролит—электрод и протекает в виде концентрационных волн атомов водорода в катализаторе (σ -фазе). Тогда из уравнения (5.97) можем подсчитать, поскольку в нем нельзя больше пренебрегать по сравнению с единицей поправочным членом, линейным относительно R_c , что частотная зависимость активной составляющей Z отклоняется от прямолинейного хода для больших значений сопротивлений, а реактивной составляющей — для меньших значений. При этом реактивная составляющая тем больше отклоняется от прямолинейного хода по сравнению с активной составляющей, чем больше R_s по сравнению с R_p .

На фиг. 85 в области малых частот очень ярко выражен характер зависимости реактивной составляющей сопротивления от поляризации по постоянному току. Тем не менее очень трудно найти такие значения R_p и R_s , чтобы экспериментальные кривые можно было бы получить из уравнения (5.97). Однако, чтобы получить представление о порядке величин R_p и R_s , можно для примера взять нижнюю кривую из фиг. 83 и в первом приближении в соответствии с уравнением

(5.97) получить отклонение от прямой

$$A = \frac{(R_p + 2R_s) R_c}{2(R_p + R_s)^2 + R_c^2}.$$

При $C = 47\,000$ мкф/см² R_c (150 гц) = 0,023 ом·см, R_c (30 гц) = 0,114 ом·см². На частоте 150 гц отклонение $A \approx 10\%$, на 30 гц $A \approx 37\%$. При этих значениях имеем

$$R_p \approx 0,1 \text{ ом} \cdot \text{см}^2,$$

$$Z_s \approx (1 - j) 950/\sqrt{\omega} \text{ ом} \cdot \text{см}^2.$$

Обе эти величины справедливы для значения поляризации $\eta = 142$ мв, которое, согласно фиг. 85, лежит вблизи максимума отклонения.

$R_p = 0,1 \text{ ом} \cdot \text{см}^2$ вместе с уравнением (5.81) приводит к плотностям тока обмена $j_0 \approx 300 \text{ ма/см}^2$ (относительно поверхности пор), которым, согласно уравнению (5.44), соответствуют плотности тока обмена $i_0 \approx 2000 \text{ ма/см}^2$ (относительно геометрической поверхности электрода). Этот результат снова противоречит фактически измеренным плотностям тока обмена, равным 20—50 ма/см². Выход из этого противоречия можно искать в том, чтобы объяснить рассмотренное отклонение обратимым окислением катализатора, обсужденным в связи с уравнением (5.76). Тогда с помощью несколько видоизмененного уравнения (5.97) из отклонения нижней кривой (см. фиг. 88) получаются следующие значения сопротивления реакции R_p^* и емкостного сопротивления $Z_c^* = i/\omega C^*$ процесса окисления поверхности:

$$R_p^* = 0,115 \text{ ом} \cdot \text{см}^2,$$

$$R_s^* = 33,8/\omega \text{ ом} \cdot \text{см}^2,$$

$$C^* = 30\,000 \text{ мкф/см}^2.$$

Эти значения справедливы примерно для максимума отклонения при $\eta = 142$ мв. Для больших и меньших значений поляризации R_s^* и, очевидно, R_p^* становятся больше, ибо при значительно более отрицательных потенциалах гидроокись на поверхности не образуется, а при значительно более положительных потенциалах окисление поверхности уже заканчивается.

Поскольку Z_s^* фактически является чисто емкостным сопротивлением, то при переходе к измерениям в области меньших частот ($f < 30$ гц) снова должна иметь место прямо пропорциональная зависимость активной и реактивной состав-

ляющих сопротивления электрода от $1/\sqrt{\omega}$. Далее стадией, определяющей скорость всего процесса, должен также стать и механизм собственно электрохимической реакции, который лежит в основе обратимого водородного электрода и который играет особенно важную роль в катодном процессе. Относительно малая плотность тока обмена водородного электрода согласовывается с этим представлением комплексного сопротивления ДСК-электрода.

Конечно, предположение о различных больших по величине сопротивлениях реакции обратимого окисления атомов водорода и атомов катализатора ведет к выводу, что электрохимические процессы в водородном ДСК-электроде происходят не на самих атомах металла, а в пустотах решетки, способных принимать атомы водорода. Отсюда становится понятным, почему никель Ренея с сильно неупорядоченной структурой в противоположность компактному металлу никеля может работать как обратимый водородный электрод.

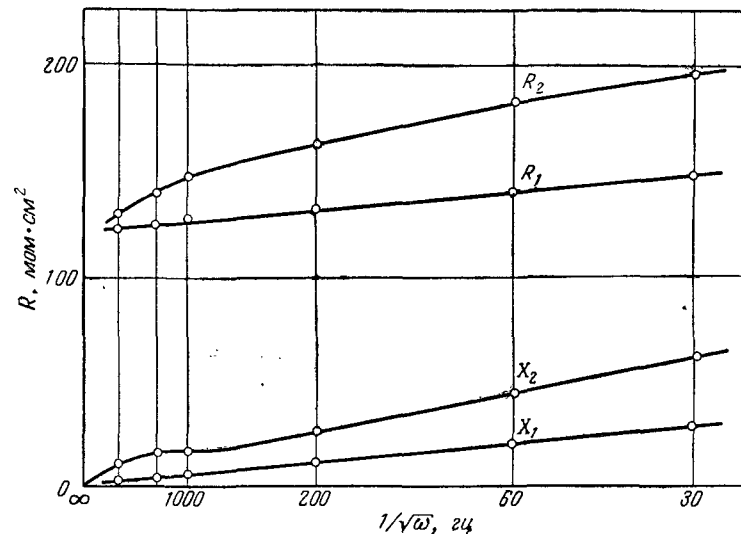
5.423. Сравнение двух теоретических концепций

Вопрос о том, какая модель соответствует ДСК-электроду (модель идеально плоской поверхности или модель идеально пористого тела), решается числом пор, которые сообщаются с поверхностью и глубина которых мала по сравнению с глубиной проникновения тока. Если число этих пор велико по сравнению с числом глубоко проникающих пор, то оправдывается модель плоской поверхности с большой шероховатостью поверхности; в противоположном случае действительному состоянию скорее соответствует модель идеально пористого тела.

Окончательное решение вопроса о том, какая из рассмотренных моделей фактически соответствует механизму прохождения переменного тока через ДСК-электрод, следует отложить до получения более обширных экспериментальных результатов. Однако можно полагать, что развитые представления соответствуют действительности, ибо они не находятся в противоречии с данным объяснением механизма катодного выделения водорода. Согласно этим представлениям, переменный ток в основном проводится емкостью двойного слоя и лишь при анодной поляризации на малых частотах делается заметным обратимое окисление катализатора. Если все же эти представления не оправдываются, то нужно попытаться найти новое объяснение процесса катодной поляризации, в основе которого не лежит замедленный разряд.

В заключение дается описание проведенных в последнее время измерений [37], которые, естественно, не могли быть учтены выдвинутыми теоретическими концепциями. Подробное их изложение содержится в другом месте [36].

Исследовалась зависимость комплексного сопротивления от частоты и потенциала во всей области между водородным



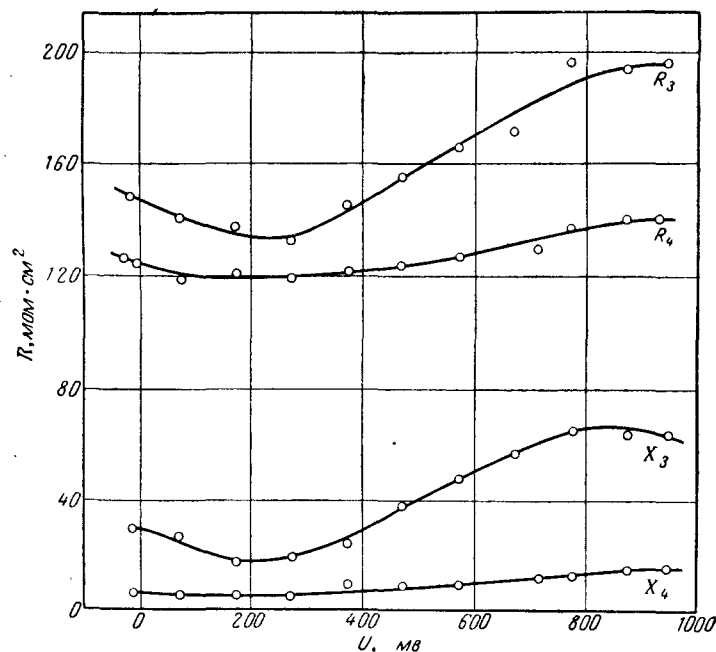
Фиг. 88. Активные $R_{1,2}$ и реактивные $X_{1,2}$ составляющие комплексного сопротивления Z Ni-ДСК-электрода в зависимости от $1/\sqrt{\omega}$; электролит — 5 н. КОН. Кривые R_1, X_1 сняты для свежего электрода при обратимом водородном потенциале; кривые R_2, X_2 — при потенциале 900 мв по отношению к обратимому водородному потенциалу.

и кислородным потенциалами. При этом измерялись комплексные сопротивления Ni-ДСК-электрода, пористого электрода из карбонильного никеля без катализатора Ренея и гладкой никелевой пластинки и сравнивались полученные результаты. Электроды исследовались в ячейке (см. фиг. 80) при тех же условиях, что и электрод № 356.

Для ДСК-электродов в области H_2 -потенциала хорошо подтвердились полученные ранее результаты. Однако частотная характеристика сопротивления при более положительных потенциалах, чем потенциалы, для которых приведены фиг. 81 и 83, заметно отличается от прямолинейной.

Кривые зависимости активной и реактивной составляющих комплексного сопротивления от $1/\sqrt{\omega}$ вначале парал-

лельны, однако вскоре реактивная составляющая отклоняется в сторону более низких значений сопротивления, кривая проходит через плато и переходит в прямую с небольшим наклоном, продолжение которой проходит через начало координат. Приблизительно при этой же частоте активная



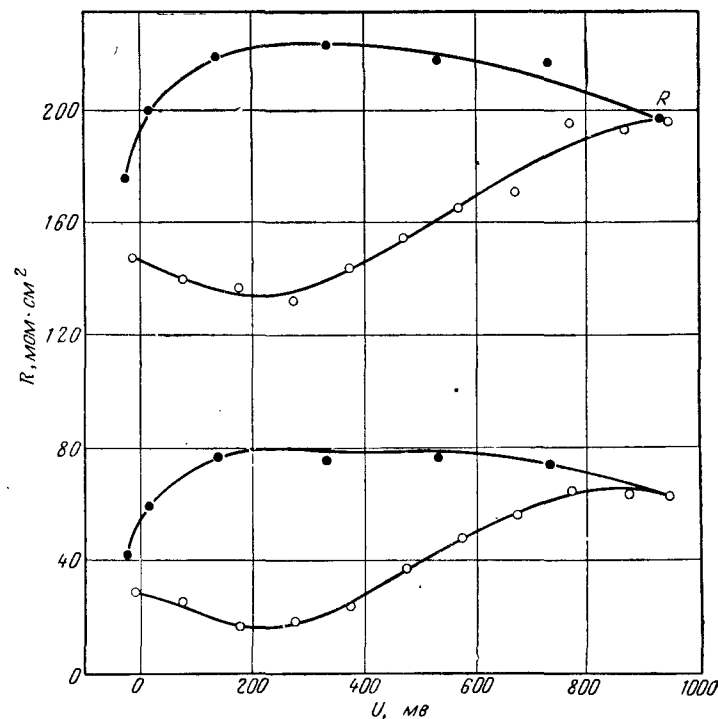
Фиг. 89. Активные $R_{3,4}$ и реактивные $X_{3,4}$ составляющие комплексного сопротивления Z Ni-ДСК-электрода в зависимости от потенциала; измеренного по отношению к обратному водородному потенциалу; электролит — 5 н. КОН. Кривые R_3 , X_3 сняты при частоте 30 гц, кривые R_4 , X_4 — при частоте 2000 гц.

составляющая также переходит в прямую с небольшим наклоном (фиг. 88).

Если при определенной частоте выразить зависимость комплексного сопротивления от потенциала, то аналогично фиг. 85 ход кривых для активной и реактивной составляющих получается одинаковым (фиг. 89). Эта зависимость более ярко выражена при низких частотах. Начиная от частот около 200 гц, исчезает минимум реактивной составляющей сопротивления при потенциале 200 мв по отношению к обратному водородному электроду. Однако даже при 8000 гц

изменение реактивной составляющей в зависимости от потенциала еще равно $8 \cdot 10^{-3}$ ом·см².

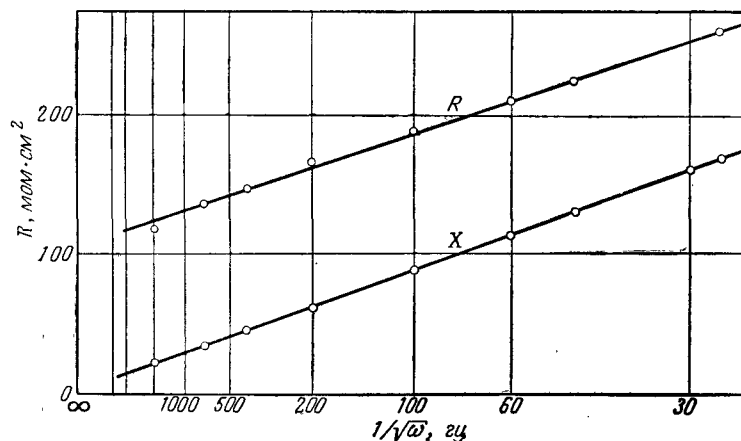
Если снять кривую зависимости сопротивления от потенциала в обратном порядке, изменяя потенциал от 900 мв в



Фиг. 90. Гистерезис зависимости комплексного сопротивления Z ДСК-электрода от потенциала; электролит — 5 н. КОН. Активная R и реактивная X составляющие сопротивления сняты при частоте 30 гц.

сторону водородного потенциала, то обнаруживается гистерезис сопротивления. Максимум сопротивления находится уже не при 900 мв, а в области более отрицательных потенциалов. Форма кривой также другая. Она имеет плоское плато, причем максимальное значение сопротивления значительно выше, чем при снятии кривой в прямом порядке (при изменении потенциала от водородного до 900 мв). Лишь вблизи водородного потенциала сопротивление вновь уменьшается. Однако для достижения прежнего значения сопротивления необходимо длительное сильное пропускание H_2 (фиг. 90).

Активная и реактивная составляющие комплексного сопротивления электрода из карбонильного никеля, выраженные в зависимости $1/\sqrt{\omega}$, в области водородного потенциала представляют собой прямые линии, но с более сильным наклоном, чем для ДСК-электрода (фиг. 91). Форма кривой здесь также несколько зависит от потенциала. Поэтому при



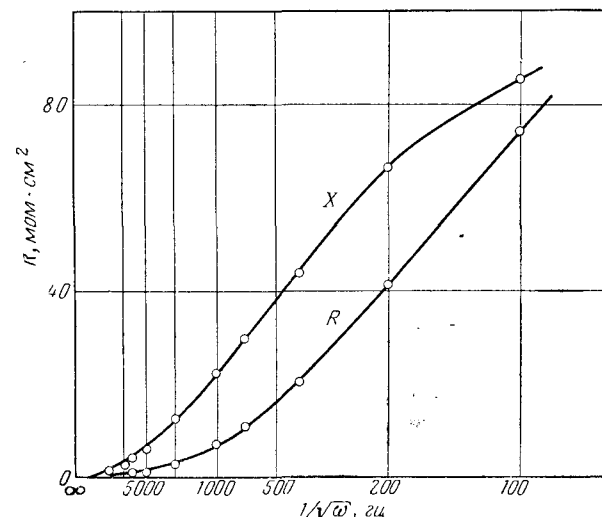
Фиг. 91. Комплексное сопротивление Z электрода из карбонильного никеля в зависимости от частоты; электролит — 5 н. КОН. Активная R и реактивная X составляющие сопротивления сняты при обратимом водородном потенциале.

снятии зависимости сопротивления от потенциала тоже обнаруживается явление гистерезиса, причем ход кривой имеет тот же самый характер, что и раньше.

Этот гистерезис, очевидно, является следствием необратимого изменения состояния поверхности раздела электрод — электролит. Тепловой энергии кТ при температуре опыта недостаточно, чтобы сообщить энергию активации для достижения прежнего состояния. Лишь в том случае, когда благодаря созданию на поверхности раздела электрической разности потенциалов настолько изменится энергетическое положение двойного слоя, что тепловой энергии будет достаточно для изменения состояния поверхности раздела, установится прежнее стабильное состояние.

Совершенно другую форму имеют кривые зависимости комплексного сопротивления гладкой никелевой пластинки в таком же растворе электролита. Вследствие меньшей ис-

тинной поверхности действительная плотность тока на гладком электроде значительно больше, чем на пористом. Напряжение, которое возникает на поверхности раздела благодаря зарядке емкости двойного слоя, может быть поэтому довольно велико (особенно при низких частотах), так что рассматриваемая в данном случае область потенциалов выше, чем исследованная в предыдущих опытах. Вследствие

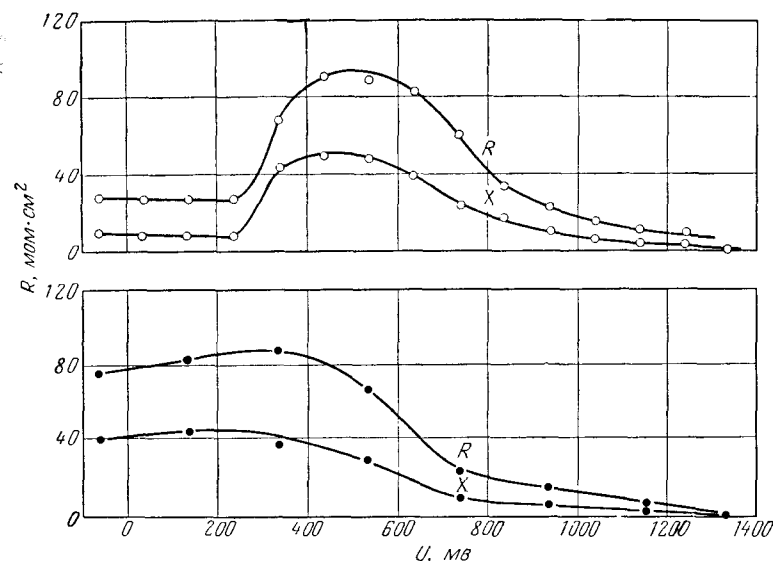


Фиг. 92. Комплексное сопротивление Z никелевой пластинки в зависимости от частоты; электролит — 5 н. КОН. Активная R и реактивная X составляющие сопротивления сняты при потенциале 50 мВ по отношению к обратимому водородному потенциалу.

этого измерения при низких частотах нельзя оценить так высоко, как измерения при высоких частотах.

В противоположность пористым электродам реактивная составляющая сопротивления при частотах выше 100 Гц всегда больше активной составляющей. При частотах выше 1000 Гц реактивная и активная составляющие пропорциональны $1/\omega$, т. е. график их зависимости от $1/\sqrt{\omega}$ имеет форму квадратичной параболы. Никелевая пластина ведет себя в данном случае как чистый конденсатор. При более низких частотах активная и реактивная составляющие сопротивления имеют прямолинейную зависимость от $1/\sqrt{\omega}$ (фиг. 92). Зависимость комплексного сопротивления от потенциала

имеет такой же характер, как и для ДСК-электрода и электрода из карбонильного никеля, включая гистерезис (фиг. 93).



Фиг. 93. Гистерезис зависимости комплексного сопротивления Z никелевой пластинки от потенциала при частоте 200 гц; электролит — 5 н. КОН. Вверху приведены активная R и реактивная X составляющие сопротивления, снятые при изменении потенциала от водородного к кислородному, внизу — эти же характеристики при изменении потенциала в обратном порядке.

Если никелевая пластинка ведет себя при более высоких частотах как идеальный конденсатор, того же следует ожидать и для внутренней поверхности пористого электрода, нагруженной гораздо меньшей плотностью тока. Пористая структура электрода обуславливает проникновение линий тока в электрод, вследствие чего, как подробно обсуждается по второй теоретической концепции, активная и реактивная составляющие сопротивления пропорциональны $1/\sqrt{\omega}$.

Тот факт, что зависимости сопротивления от потенциала для никелевой пластины и электрода из карбонильного никеля имеют одинаковый характер, приводит к выводу, что причиной этого является зависимость двойного слоя от потенциала. Соответственно этому следовало бы исправить

следствие из второй теоретической концепции, согласно которому емкость двойного слоя C может не зависеть от потенциала. То, что сопротивление после полного удаления водорода остается постоянным с изменением потенциала, можно скорее всего объяснить тем, что электрод уже находится в пассивном состоянии, при котором, как видно из фиг. 90, сопротивление не зависит от потенциала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vandael C., *Ind. Chim. Belg.*, **17**, 581 (1952).
2. Raney M., *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 1199 (1940).
3. Фрейдлин Л. X., Зимина Н. И., ДАН СССР, Нов. сер. LXXIV, № 5, 955 (1950).
4. Smith H. A., Chadwell A. J., Kirslis S. S., *J. Phys. Chem.*, **59**, 820 (1955).
5. Nikuradse A., Ulbrich R., *Das Zweistoffsystem Gas-Metall*, München, 1950.
6. Smith H. A., Bedoit W. C., Fuzek J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3769 (1949).
7. Justi E., Scheibe W., Winsel A., пат. ФПГ 1019361, 1954.
8. Travers A., Aubry J., *Atti. des X^o Congresso Internazionale Di Chimica*, Roma, 1938.
9. Шретер Р., сб. «Новые методы препаративной органической химии», ИЛ, 1950.
10. Grüneberg G., диплом. раб., Braunschweig, 1956.
11. Watson R. G., *Direct Current*, **1**, 30 (1952); Васон Е. Т., пат. США 2716670, 30 Aug. 1955.
12. Scheibe W., диплом. раб., Braunschweig, 1955.
13. Justi E., *Akademie der Wiss. u. d. Lit. (Mainz)*, **1** (1956).
14. Winsel A., дисс., Т. Н. Braunschweig, 1957.
15. Piontelli R., *Zs. f. El. Chem.*, **58**, 779 (1955).
16. Bockris J. O., Potter E. C., *J. Electrochem. Soc.*, **92** (April 1952); *J. Chem.-Phys.*, **20**, № 4 (April 1952).
17. Volmer M., Gruz T., *Z. phys. Chem.*, **150**, 205 (1930).
18. Breiter M., Clamroth R., *Z. f. El. Chem.*, **7**, 493 (1954).
19. Finke G., диплом. раб., Т. Н. Braunschweig, 1955.
20. Sängner G., диплом. раб., Braunschweig, 1957.
21. Wirtz H., *Z. f. El. Chem.*, **5**, 305 (1938).
22. Wicke E., Voigt U., *Angew. Chem.*, **B19**, 57 (1947).
23. Grüneberg G., Jung M., Justi E., Spengler H., австр. пат. 199238.
24. Randles J. E., *Discuss. Faraday Soc.*, **1**, 11 (1947).
25. Gerischer H., *Z. phys. Chem.*, **198**, 286 (1951); **199**, 55 (1952); *Z. El. Chem.*, **58**, 9 (1954).
26. Vetter K. J., *Z. Phys. Chem.*, **199**, 300 (1952), «*Elektrochemische Kinetik*», Springer Verlag, Berlin, 1961.
27. Dolin P., Ershler B., *Acta physicochim. USSR*, **13**, 747 (1940).
28. Breiter M., Kammermaier H., Knorr C. A., *Z. El. Chem.*, **58**, 702 (1954); **60**, 37, 119, 454 (1956).
29. Spahrbiel D., диплом. раб., Т. Н. Braunschweig, 1956.
30. Eucken A., Weblus B., *Z. El. Chem.*, **55**, 114 (1951).

31. Nikuradse A., Ulbrich R., Das Zweistoffsystem Gas-Metall, R. Oldenbourg, München, 1950.
32. Winsel A., дисс., Braunschweig, 1957.
33. Ксенжек О. С., Стендер В. В., ДАН СССР, 106, 3, 487—490 (1956).
34. Wien W., *Annalen d. Phys. N. F.*, 58, 37 (1896).
35. Perry J. H., *Chemical Engineers' Handbook*, McGraw-Hill, N. Y., 1950.
36. Winsel A., Bouchain D., *Advanced Energy Conversion*.
37. Bouchain D., диплом. раб., Т. Н. Braunschweig, 1962.
38. Делахей П., Новые приборы и методы в электрохимии. Теория, применение в аналитической и физич. химии, ИЛ, 1957.

Применение ДСК-электродов для электрохимического обогащения тяжелой воды

При электролизе воды остаток ее обогащается дейтерием, а водород выделяется в виде газа. Этот эффект может быть использован для обогащения и получения в чистом виде тяжелой воды D_2O , которая в виде HDO или D_2O содержится в обыкновенной воде в количестве около 0,014 об. % (относительно содержания дейтерия).

Экономичность метода электролитического получения тяжелой воды в значительной мере зависит от двух факторов:

1. Катодного коэффициента разделения $D/H=S$, определяемого по уравнению

$$S = \frac{(c_D/c_H)_{\text{жидкость}}}{(c_D/c_H)_{\text{газ}}} \quad (6.1)$$

(ср. с Кортюмом [1]). В уравнении (6.1) c_D и c_H соответственно означают концентрации дейтерия и водорода в жидкой и образующейся газообразной фазах.

2. Напряжения электролиза, являющегося мерой расхода энергии.

Коэффициент разделения s зависит от материала катода. Для ртути, имеющей особенно большое водородное перенапряжение, $s=3,1$. Для металлов платиновой группы значение коэффициента разделения значительно больше и, согласно Кортюму [1], например, для платины должно быть равным 15. Однако при этом следует заметить, что известной систематической связи между металлом катода и значением коэффициента разделения не имеется.

В разд. 5.3 мы показали, что перенапряжение катодного выделения водорода на никелевом ДСК-электроде особенно мало. Уже одно это свойство могло бы оказаться интересным при использовании ДСК-электрода для электролитического получения тяжелой воды. Но в связи с этим можно предположить, что ДСК-электрод, так же как и платина с ее низким

водородным перенапряжением, должен обладать высоким катодным коэффициентом разделения. После проверки это предположение подтвердилось.

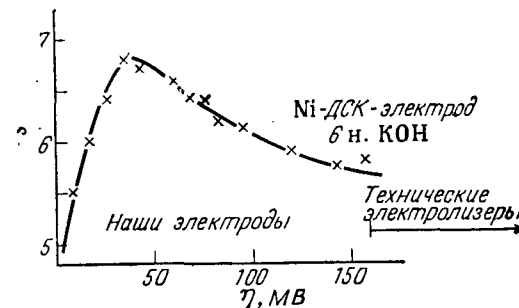
6.1. КАТОДНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ РАЗДЕЛЕНИЯ D/H НА НИКЕЛЕВЫХ ДСК-ЭЛЕКТРОДАХ

Вследствие пористой структуры электрода и большого содержания в нем водорода при определении величины катодного коэффициента разделения $D/H=s$ на никелевых ДСК-электродах можно совершить ошибку. Так, при проверке результата первого ориентировочного измерения, давшего значение $s=10$, оказалось, что в зависимости от предварительной обработки (электрода) могут получаться различные значения s . Если электрод долгое время хранился в щелочи, то при измерении получается слишком малый коэффициент разделения, ибо сначала отдается накопленный в электроде водород. Он содержит такое количество дейтерия, которое соответствует термодинамическому равновесию, с коэффициентом разделения $s=3$. Слишком малые коэффициенты разделения получаются и в том случае, когда выделение водорода происходит вблизи обратимого потенциала с плотностью тока порядка величины плотности тока обмена i_0 . В этом случае заметную роль играет обратная реакция анодного растворения водорода и практически получается термодинамически равновесное значение коэффициента разделения $s=3$. Таким образом, можно ожидать, что коэффициент разделения зависит от перенапряжения, представляющего собой отклонение от обратимого потенциала.

Точное определение коэффициента разделения на никелевых ДСК-электродах в зависимости от перенапряжения проведено Фильштингом [2]. Он следил за тем, чтобы отбор проб происходил в установившемся состоянии выделения водорода. Фиг. 94 иллюстрирует результаты измерений. Катодный коэффициент разделения увеличивается с ростом перенапряжения от значения $s=3$ при обратимом потенциале до максимального значения $s=6,8$ при поляризации $\eta=-40$ мВ. При дальнейшем увеличении поляризации коэффициент s вновь уменьшается.

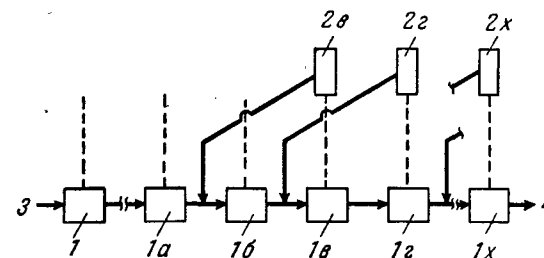
Фильштинх смог точно установить эту связь между коэффициентом разделения и перенапряжением и для других применяемых для катодов металлов. Отсюда вытекают определенные требования к наиболее благоприятной для электрохимического получения дейтерия поляризации водородного катода. Из фиг. 94 видно, например, что технический электро-

лиз воды приводится в области перенапряжений, неблагоприятных для обогащения тяжелой воды. Однако при использовании обычных никелевых электродов этого нельзя избежать,



Фиг. 94. Катодный коэффициент разделения s на никелевых ДСК-электродах в зависимости от поляризации η . Максимум s лежит в области поляризаций 40—70 мВ, чему соответствуют плотности тока 50—200 ма/см^2 (в зависимости от температуры), т. е. в области значений плотностей тока, обычных для технических электролизеров. Последние работают при таких плотностях тока со значениями поляризации, большими 150 мВ, и соответственно низкими значениями s .

так как выделение водорода начинается в этом случае при перенапряжении около 200 мВ и значительной плотности тока



Фиг. 95. Схема установки для обогащения дейтерия.

1—1х — группы электролизеров; 3 — ввод воды в группу 1; 4 — вывод тяжелой воды из группы 1х. Газы, полученные при электролизе, взаимодействуют в контактных печах (2а—2х); образующаяся при этом вода возвращается, если это необходимо, в предшествующие группы электролизеров.

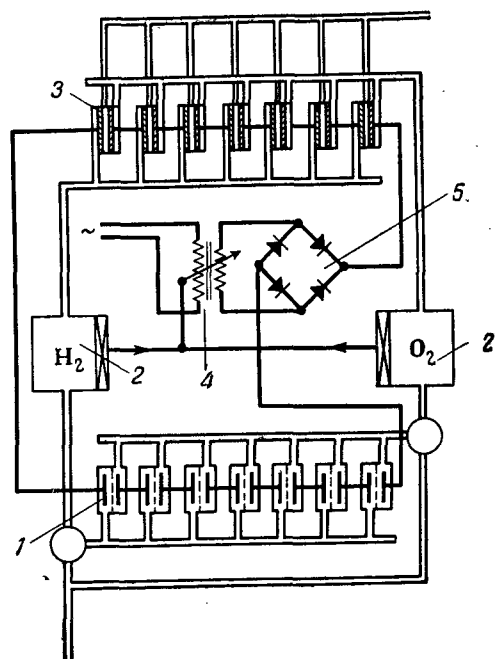
(см. фиг. 65). В это же время через никелевые ДСК-электроды при оптимальной для обогащения дейтерия поляризации протекает ток плотностью 150 ма/см^2 , т. е. такой ток, который используется при техническом электролизе.

На основании этих результатов можно сделать вывод, что ДСК-электрод благодаря его высокому коэффициенту разде-

ления и малой поляризации особенно пригоден для использования в качестве водородного катода при получении тяжелой воды в электролизерах.

6.2. ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ДСК-ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ ТЯЖЕЛОЙ ВОДЫ

В технике электрохимическое получение тяжелой воды производится при помощи многоступенчатого процесса, схематически показанного на фиг. 95. Цифрами 1 — 1х обозна-



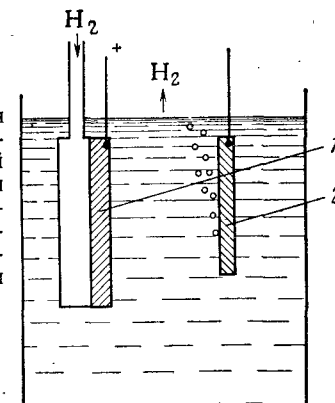
Фиг. 96. Блок-схема обогатительной ступени с обратным получением электроэнергии.

1 — электролизеры; 2 — газометры; 3 — водородно-кислородные топливные элементы; потери возмещаются из внешней цепи с помощью трансформатора 4 и выпрямителя 5.

чены расположенные группами электролизеры, производительность которых определяется количеством воды, подводимой к соответствующей ступени. В группу электролизеров 1 подается обычная вода (стрелка 3), которая разлагается на водород и кислород. Разложение происходит при высоких температурах, так что продукт разложения наряду с газами содержит еще и водяной пар. Водяной пар, содержащий тяжелый изотоп водорода, конденсируется в конденсаторе и подается в следующую ступень.

В то время как полученные в первой ступени бедный дейтерием водород и кислород используются для технических целей, эти же газы, полученные в следующих ступенях, реагируют между собой в контактных печах, образуя воду, которая подводится в одну из предыдущих ступеней с соответствующей концентрацией дейтерия.

Применение никелевого ДСК-электрода в электролизерах такой установки при той же производительности уменьшает напряжение электролиза и увеличивает эффект разделения.



Фиг. 97. Электрохимический элемент для обогащения тяжелой воды с двумя водородными электродами. Водород, богатый дейтерием, подводится к аноду 1, где он полностью растворяется; на катоде 2 выделяется эквивалентное количество водорода, бедного дейтерием. Такая схема позволяет исключить высокие энергопотери кислородных электродов.

В результате этого удешевляется конечный продукт — тяжелая вода.

С энергетической точки зрения этот метод имеет большой недостаток, заключающийся в том, что хотя высококачественная электрическая энергия, подводимая для электролиза к верхним ступеням, сначала частично сохраняется в виде химической энергии гремучего газа, но затем в процессе необратимого взаимодействия продуктов электролиза в контактных печах эта энергия превращается в тепловую, отвод которой представляет бесполезную трату энергии.

Этот недостаток можно устранить, отводя, согласно Юсти [3], продукты электролиза в топливный элемент. Таким образом, большая часть электроэнергии, израсходованной на электролиз, может быть получена вновь.

На фиг. 96 приведена схема, объединяющая топливные элементы и электролизеры. Извне подводится электроэнергия, необходимая лишь для компенсации потерь, имеющих главным образом на кислородном аноде электролизера и кислородном катоде водородно-кислородного топливного элемента,

так как кислородные электроды при температуре ниже 100°С являются необратимыми.

Поэтому Фильштих и Винзель [4] предложили элемент для электрохимического обогащения тяжелой воды, в котором совершенно устраняется двойная потеря энергии на кислородном электроде. Этот элемент состоит из водородного анода и водородного катода. К аноду подводится подлежащий обогащению газ. Газ электрохимически растворяется, причем одновременно на катоде выделяется такое же количество бедного дейтерием водорода. Схема этого элемента приведена на фиг. 97. В качестве обоих электродов могут использоваться никелевые ДСК-электроды.

Исследование эффекта разделения этих элементов для обогащения тяжелой воды еще не закончено. Позднее будет сообщено как о наиболее благоприятном способе работы этих элементов, так и о возможности их использования в многоступенчатой установке для электрохимического получения дейтерия.

ЛИТЕРАТУРА

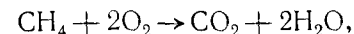
1. Kortüm G., Lehrbuch der Elektrochemie, Verlag Chemie Weinheim/Bergstraße, 1957.
2. Vielstich W., *Z. Elektrochem.*, **63** (1959); см. также Schuchardt H., диплом. раб., Bonn, Juli 1958.
3. Justy E., DAS 1051820, 1955.
4. Vielstich W., Winsel A., пат. ФРГ 1023017, 1956.
5. Becker E. W., Physikertagung Wiesbaden, Physik-Verlag, Mosbach/Baden, 1956, S. 90ff.

Другие области применения ДСК-материалов

7.1. ДСК-ЭЛЕКТРОДЫ ИЗ ДРУГИХ МАТЕРИАЛОВ И ДЛЯ ДРУГИХ ГАЗООБРАЗНЫХ ТОПЛИВ

Предыдущие главы были посвящены исключительно электрохимическим реакциям водорода на никелевых ДСК-электродах. Водород как топливо обладает двумя единственными в своем роде преимуществами — высокой химической активностью и способностью в идеальном случае в качестве продукта окисления давать только воду, появление которой не приводит к расходу электролита. Существует ряд других газообразных топлив, которые экономически еще более важны. Однако их «холодное горение» требует разрешения новых проблем. Это особенно относится к метану (CH₄) и окиси углерода (CO).

С экономической точки зрения в первую очередь следовало бы электрохимически использовать метан: не только потому, что он в огромных количествах появляется как побочный продукт при добыче нефти, например на Ближнем Востоке и в последнее время в Сахаре, но и потому, что, кроме Северной Америки с ее линией дальней передачи природного газа, он большей частью бесполезно выпускается. Имея очень высокую теплотворную способность ($-\Delta H_0 = 212\,800$ ккал/моль) — в 3 раза большую теплотворной способности водорода, — метан представляет и технический интерес. Такая высокая теплотворная способность объясняется тем, что молекула метана объединяет в себе 4 способных к окислению атома водорода и 1 способный к окислению атом углерода. При «холодном горении», согласно реакции



число молекул газообразных реагентов (богатых энтропией) не изменяется, поэтому теоретическая э. д. с. в первом приближении не зависит от температуры (см. фиг. 12). Несмотря на высокую теплотворную способность, она сравнительно мала

($E=1,038$ в), ибо при полной реакции нужно принимать в расчет число зарядов $z=8$.

Однако при неполной реакции могут появляться также и другие, промежуточные продукты окисления, как, например, метиловый спирт и муравьиная кислота, что усложняет схему реакции. Но можно с уверенностью утверждать, что на CH_4 -электрод в качестве начальной реакции должно прежде всего происходить отщепление от молекулы метана по меньшей мере 1 атома водорода.

На данном водородном электроде также наблюдается отщепление от молекулы водорода 1 атома. Таким образом, имеет смысл проверить никелевый ДСК-электрод (очень хорошо работающий в качестве водородного электрода) на метане.

Эти опыты были проведены в том же устройстве, которое использовалось для анодного растворения водорода. Оно подробно описано в разд. 4.2. К никелевому ДСК-электроду вместо газообразного водорода подводился метан.

При температурах ниже 100°C через электроды можно было пропустить лишь такое количество электричества, которое примерно соответствовало имеющемуся в катализаторе Ренея количеству водорода. После этого потенциал электрода падал и больше не восстанавливался.

Этот отрицательный результат может быть объяснен двумя различными причинами: 1) молекула метана не дегидрирует на ДСК-электроде, т. е. метан ведет себя как инертный газ, или 2) она (молекула) активированно адсорбируется и блокирует катализатор.

Чтобы иметь возможность отличить друг от друга обе эти альтернативы, проводились опыты с ДСК-электродами, работавшими со смесями метана и водорода. Так как использовавшиеся однослойные электроды пропускали газ, то можно не опасаться их «захлебывания» из-за скопления в порах подушек инертного газа. Фактически такой ДСК-электрод при работе на смеси, состоявшей из 30% водорода и 70% метана, вел себя так же, как при работе на чистом водороде; даже при работе на смеси из 2% водорода и 98% метана электрод мог еще подвергаться длительным нагрузкам. Правда, в последнем случае максимально достижимые плотности тока (соответствующие меньшему содержанию водорода в газовой смеси) были ниже, чем в случае газовой смеси с 30%-ным содержанием водорода. В состоянии, когда ток был равен нулю, на электроде можно было количественно воспроизвести водородный потенциал, соответствующий меньшему парциальному давлению водорода.

Этим опытом Розенбрух [1] показал, что метан по отношению к никелевому ДСК-электроду ведет себя как инертный газ. Это и не удивительно, ибо энергия связи атомов водорода в молекуле метана значительно выше, чем в молекуле водорода. Поэтому тепловая энергия kT при температурах ниже 100°C недостаточно велика, чтобы обеспечить энергию активации, необходимую для дегидрирования метана.

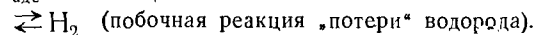
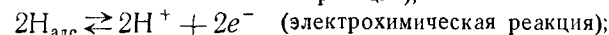
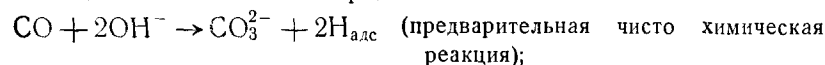
Согласно опытам Бурса (см. гл. I, [27]), в элементах типа Баура — Давтяна с полутвердым электролитом также невозможно электрохимически активировать метан при температурах ниже 750°C , если не применить для этого подходящие никелевые катализаторы. Случайно наблюдаемые первоначальные э.д.с. оказались обусловленными ранее абсорбированным водородом.

Однако Морикава, Треннер, Бенедикт и Тэйлор [2, 3] при изучении обмена дейтерием между CH_4 , с одной стороны, и D_2 , D_2O и CD_4 , с другой стороны, установили, что этот обмен на активном никеле начинается протекать при температуре выше 140°C . При этом они смогли указать реакции диссоциации метана. Отсюда для непосредственного холодного сжигания метана имеется возможность создания гальванических элементов с ДСК-электродами и водными растворами электролитов, работающих в температурном диапазоне примерно от 140 до 200°C и при соответственно повышенных давлениях.

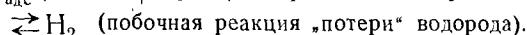
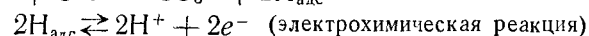
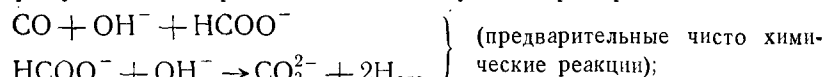
Эти опыты, а также опыты с катализаторами Ренея на основе железа, палладия и вольфрама будут описаны в другой работе. В противоположность метану окись углерода, технически добываемая в больших количествах в смеси с водородом, может давать на определенных электродах анодный ток уже при температурах ниже 100°C . Гофман [4] описал процесс, при котором окись углерода подводится к медному электроду, помещенному в щелочной электролит. Из того факта, что на этом электроде устанавливается по отношению к кислородному электроду потенциал $-1,04$ в (отклонение в зависимости от условий опыта составляет до 60 мв), Гофман [4] делает вывод, что процессом, определяющим потенциал, является электрохимическое растворение водорода, образовавшегося в ходе предварительной реакции.

В рамках нашего рабочего объединения Грюнеберг [5] специально более подробно исследовал в щелочном растворе процессы электрохимического поведения окиси углерода на ДСК-электродах, содержащих медь и никель Ренея. При этом он также сделал вывод о наличии растворения водорода, опреде-

ляющего потенциал электрода:



Грюнеберг нашел, что на никелевых ДСК-электродах наряду с этим встречается еще следующий ряд реакций:



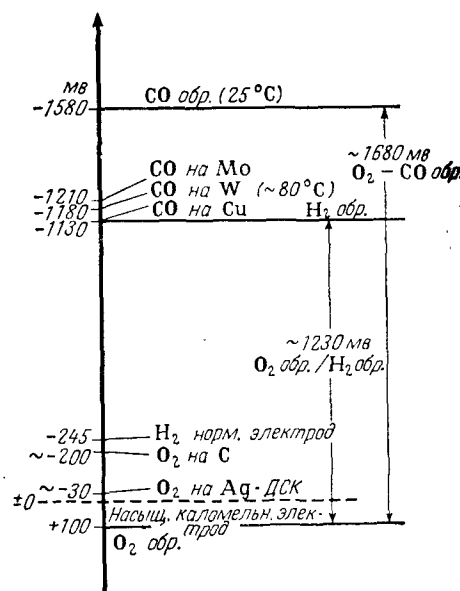
Формиат калия (НСООК) при температурах около 100°С на никелевых ДСК-электродах в едком кали способен давать большие токи. Подробнее это будет рассмотрено в разд. 7.2. Однако этот результат важен и для метанового электрода, на котором тоже возникает формиат (как промежуточный продукт электрохимического окисления), о роли которого в дальнейшем протекании процесса не существует больше сомнения.

Как Гофман, так и Грюнеберг обосновали свою гипотезу предварительного образования водорода на основе измеренных равновесных потенциалов на электродах из окиси углерода, ибо на ДСК-электродах из никеля Ренея (соответственно меди Ренея) с опорным скелетом из карбонильного никеля окись углерода устанавливает обратимый водородный потенциал с точностью до ± 20 мв. Однако такой вывод не является неизбежным, так как обратимый потенциал окиси углерода (фиг. 98) в 5 н. КОН на 450 мв отрицательнее, чем обратимый водородный потенциал [6]. Поэтому наряду с анодным растворением окиси углерода неизбежно должно происходить катодное выделение водорода на электроде. Выделение водорода тем сильнее, чем отрицательнее потенциал и чем меньше водородное перенапряжение на примененном для электрода материале. Исходя из вышесказанного, на обратимом водородном электроде, каким является использованный Грюнебергом никелевый ДСК-электрод, при работе с окисью углерода можно ожидать лишь потенциала, близкого к обратимому водородному потенциалу.

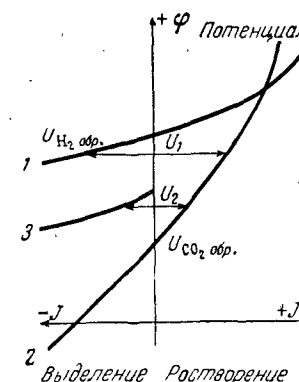
Всякий сдвиг в отрицательную сторону по сравнению с обратимым водородным потенциалом при атмосферном давлении приводит к усиленному выделению водорода и, таким образом, к увеличению скорости электрохимического растворения окиси углерода, протекающего на этом же электроде.

Значит, электрод такого вида неизбежно электрохимически преобразует окись углерода в водород при постоянном потреблении гидроокиси калия.

Это схематически представлено на фиг. 99. Пусть кривая 1 является поляризационной характеристикой обратимого СО-



Фиг. 98. Потенциалы φ (мв) различных газовых электродов в 5 н. КОН (относительно насыщенного каломельного электрода сравнения).



Фиг. 99. Объяснение равновесного потенциала диффузионного электрода из окиси углерода как смешанного потенциала двойного электрода.

электрода, кривая 2 — поляризационной характеристикой обратимого водородного электрода, реализуемого при помощи такого же электрода. Однако работоспособность водородного электрода существенно больше работоспособности СО-электрода. При отсутствии внешнего тока электрод имеет потенциал U_1 , при котором анодный ток растворения окиси углерода равен катодному току выделения водорода.

Из всего сказанного выше следует, что к обратимому СО-потенциалу можно приблизиться только на электродах с большим водородным перенапряжением, т. е. на материалах, которые особенно непригодны для изготовления водородных электродов. Пусть кривая 3 на фиг. 99 является характери-

стикой электрода с большим водородным перенапряжением, на котором растворение окиси углерода протекает в соответствии кривой 1. В качестве равновесного потенциала получаем U_2 , которое по сравнению с U_1 существенно сдвинуто к обратимому СО-потенциалу.

Принцип подбора материала основан на том, что обратимый СО-потенциал вообще может достигаться лишь на электродах с большим водородным перенапряжением. Разумеется, при этом речь идет лишь о необходимом условии, так как, помимо этого, электрод должен также обладать специфической способностью активировать молекулы окиси углерода. Вопрос о том, могут ли одновременно выполняться оба этих условия или они взаимно исключаются, должен решить эксперимент.

Был проверен ряд металлов на их пригодность в качестве СО-электродов. Чтобы получить большие эффективные поверхности, когда это было возможно, изготавливались ДСК-электроды. При этом часто встречались технологические затруднения, о которых мы здесь говорить не будем.

Ниже следует обобщение экспериментальных результатов, которые в основном были получены в электролите 5 н. КОН при температурах от 80 до 90°С. Оно дает представление о пути, который привел к решению проблемы.

Ртуть, через которую при помощи графитового фильтра пропускались мелкие пузырьки окиси углерода, несмотря на большое водородное перенапряжение, показала относительно насыщенного каломельного электрода лишь потенциал —850 мВ. Этот результат был получен при 50°С. При более низких или более высоких температурах потенциал был еще хуже [7].

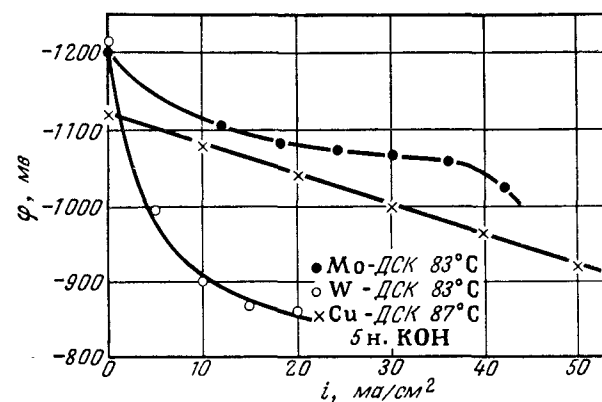
Никелевые ДСК-электроды дают обратимый водородный потенциал. Они способны к длительной нагрузке током около 30 мА/см² при поляризации от 50 до 100 мВ.

Медные ДСК-электроды с опорным скелетом из карбонильного никеля ведут себя аналогично никелевым ДСК-электродам, ибо при спекании всегда образуется также небольшое количество сплава Ni—Al, который при активации дает никель Ренея. Этот никель Ренея и ведет к уменьшению водородного перенапряжения электрода.

Медные ДСК-электроды с опорным скелетом из мелкого медного порошка дают потенциал —1,17 в относительно насыщенного каломельного электрода. При температуре 90°С эти электроды дают до 50 мА/см² при поляризации около 200 мВ.

ДСК-электроды из вольфрама показывают относительно насыщенного каломельного электрода —1,21 в, что до сих пор является лучшим СО-потенциалом. Правда, слишком велика поляризация: при 83°С она составляет свыше 200 мВ при плотности тока 5 мА/см².

ДСК-электроды из молибдена также имеют хороший потенциал: —1,2 в (относительно насыщенного каломельного электрода). При 83°С они позволяют снимать ток 30 мА/см². Поляризация при этой плотности тока составляет 130 мВ.



Фиг. 100. Поляризационные характеристики различных СО-ДСК-электродов.

Для наглядности на фиг. 100 приведены поляризационные характеристики, снятые с различных СО-электродов.

Если СО-электроды работают в крепком растворе КОН, то при температуре окружающей среды в качестве продукта окисления появляется карбонат калия, в связи с чем постоянно меняется рН-характеристика электролита и измерения затрудняются (при длительных испытаниях). Конечно, с точки зрения технических перспектив такого рода топливного элемента с водным электролитом серьезным недостатком является отсутствие простого и дешевого способа регенерации КОН из карбоната и значительные энергетические затраты при процессе каустификации (см. также [37]).

В заключение следует упомянуть, что разработаны ДСК-электроды из палладия [11] для измерения величины рН в кислой и щелочных средах, а также ДСК-электроды на основе серебра, предназначенные для работы в качестве кислородных электродов в топливных элементах [12].

7.2. ДСК-ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ ЖИДКИХ ТОПЛИВ

Несмотря на свою высокую удельную мощность, водородно-кислородный элемент имеет ряд недостатков, которые делают его непригодным для некоторых целей. Баллоны для хранения водорода требуют много места, что создает неудобства, особенно при использовании водородно-кислородного элемента в качестве подвижного источника энергии, например для транспортных целей. К тому же существует опасность взрыва гремучего газа, что требует целого ряда мер предосторожности.

Однако оказалось не обязательным подводить к никелевым ДСК-электродам топливного элемента газообразный водород. Имеются бесчисленные органические соединения, богатые более или менее прочно связанным водородом. Никель Ренея, определяющий каталитическую активность никелевого ДСК-электрода, обладает способностью отщеплять от некоторых органических соединений водород и делать возможным его электрохимическое окисление.

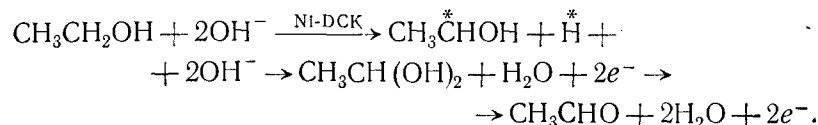
На примере электрохимического получения энергии из метана было показано, что насыщенные углеводороды, содержащие прочно связанный водород, нельзя использовать на никелевых ДСК-электродах в области желательных рабочих температур (ниже 100°С). Значительно большими возможностями обладают спирты, благодаря чему оказалось возможным сконструировать спирто-кислородный элемент с весьма большой удельной мощностью при температуре ниже 100°С. Об этом элементе и его характеристиках кратко сообщено ниже.

Важной отличительной чертой этого спирто-кислородного элемента является то, что он содержит топливо растворенным в электролите.

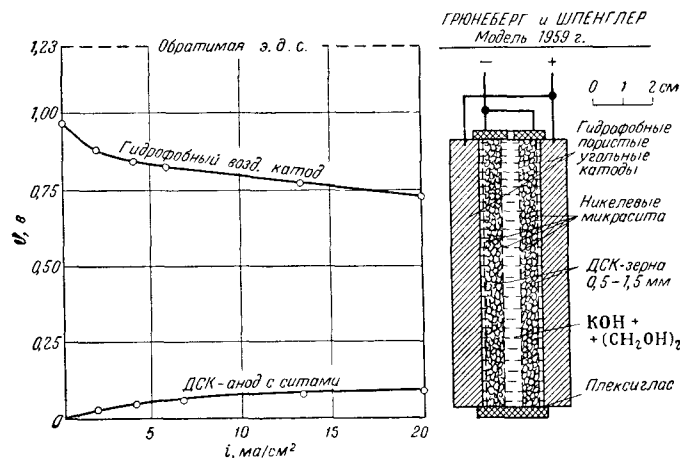
Поэтому ток возникает не на границе трех фаз, как в газовых диффузионных электродах, а на границе двух фаз (электрод — смесь электролита и топлива). В этом случае граница является поверхностью двух фаз [13]. Однако такое устройство (фиг. 101) возможно лишь тогда, когда кислородный катод нейтрален по отношению к топливу; в противном случае на катоде будет происходить необратимое окисление топлива. Мы нашли, что этому условию удовлетворяют угольные кислородные электроды.

Электрохимическое окисление спирта можно представить себе следующим образом: на поверхности катализатора от группы $-\text{CH}_2-\text{OH}$ отщепляется один атом водорода. Оба возникающих при этом радикала $-\dot{\text{C}}-$ и $\dot{\text{H}}$ остаются адсор-

бированными на катализаторе. Отдавая по одному электрону, они присоединяют по одной группе OH^- и десорбируются



В действительности же установлено, что конечным продуктом реакции является ацетат калия $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$, а альдегидная



Фиг. 101. Вольтамперная характеристика и схематический разрез элемента Грюнеберга и Шпенглера, работающего на жидком топливе. К двум катодам подается воздух; аноды состоят из дегидрирующих топливо зерен никелевого ДСК-катализатора, расположенных между никелевыми микроситами. Топливом является этиленгликоль $(\text{CH}_2\text{OH})_2$, смешанный с электролитом.

группа CH_3CHO не появляется [14]. Из этого можно заключить, что от группы $-\text{CH}_2\text{OH}$ в присутствии катализатора одновременно отщепляется второй атом водорода, и поэтому десорбции молекул альдегида не происходит.

Согласно Грюнебергу [14], с двухвалентным спиртом этиленгликолем $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ реакция протекает до оксалата $(\text{KO}_2\text{C} \cdot \text{CO}_2\text{K})$, при этом на 1 моль гликоля приходится количество электричества, равное 8 фарадей. Далее реакция идет до образования из оксалата карбоната K_2CO_3 , т. е. окисление спирта является полным.

Ниже при обсуждении электрохимических свойств таких элементов под спиртовым электродом понимается ДСК-элек-

трод, помещенный в смесь спирта с электролитом. Аналогичное содержание вкладывается и в понятие гликолевого электрода.

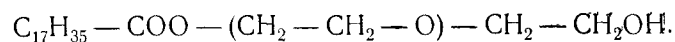
Смеси топлива с электролитом, к которым относятся следующие ниже данные, содержали 120 см³ топлива и 216 г КОН на 360 см³ воды, т. е. растворы электролита были приблизительно 6 н.

Общим для спиртовых никелевых ДСК-электродов является установление на них обратимого водородного потенциала и относительно малая поляризуемость при нагрузке. Ориентировочными данными могут служить следующие: $i_{\text{макс}} = 70 \text{ ма/см}^2$ при $t = 70^\circ \text{C}$ в течение нескольких часов, затем резкое падение потенциала; продолжительная нагрузка примерно до $i = 20 \text{ ма/см}^2$ при поляризации $\eta = 100 \text{ мв}$.

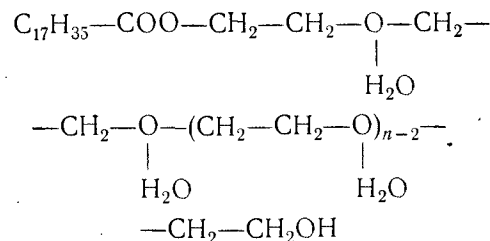
Недостаток описанных электродов заключается в том, что они даже без электрической нагрузки более или менее медленно дегидрируют примешанное к электролиту жидкое топливо и вследствие этого бесполезно потребляют его. Можно исключить бесполезное расходование жидкого топлива, используя описанные в разд. 7.4 «вентильные электроды». Этот тип двухслойного электрода состоит из никелевого ДСК-электрода с равновесными порами (в них и происходит дегидрирование) и нанесенного на него мелкопористого запорного слоя из неактивного материала, например меди; дегидрирование прерывается по тому же принципу, что и в аппарате Киппа [15, 16]. Описанные здесь эксперименты основаны на идее, что гальванические элементы для холодного сжигания жидких топлив имеют такое же право на выбор необходимых веществ (например, с точки зрения смешиваемости с электролитом и легкой дегидрируемости), как и карбюраторные и дизельные двигатели внутреннего сгорания на выбор нефтяных продуктов (например, относительно давления паров, воспламеняемости и октанового числа). Однако, учитывая широкое распространение и дешевизну таких производных нефти, как бензин и дизельное масло, были поставлены опыты по электрохимическому использованию также и этих топлив.

Первая трудность, которую при этом нужно преодолеть, состоит в том, чтобы эти жидкости, гидрофобные и не проводящие тока, сделать ионными проводниками. Для этой цели мы использовали «посредники растворения», как, например, нейтральные мыла, распространенные в продаже в качестве средства для чистки и обладающие свойством вводить воду в масло. Нейтральные мыла состоят из остатка высокомолекулярной жирной кислоты, связанного с группами окиси этиле-

на и спирта, например



В противоположность сложным эфирам минеральных кислот и высокомолекулярных спиртов нейтральные мыла не диссоциируют, но присоединяют молекулы воды к кислородным мостикам между группами окиси этилена



Их преимущество по сравнению с высокомолекулярными спиртами состоит в том, что они вводят воду в минеральное масло и, таким образом, делают возможным образование ионов, в то время как высокомолекулярные спирты хотя и растворимы в масле, но заметно не диссоциируют. С ростом числа групп окиси этилена повышается способность к гидратации, но одновременно понижается растворимость в масле. Таким образом, рассматривая определенное нейтральное мыло, видим, что растворимость его в дизельном масле ограничена. С другой стороны, оно может присоединять определенное число молекул воды и с нею вводиться в масло. При этом, следовательно, 1) невозможно полное перемешивание масла и электролита, 2) нейтральное мыло полностью не может перейти из масла в водную фазу.

Таким образом граница фаз масло — электролит сохраняется. Если в нейтральное мыло ввести гидратированные ионы, то благодаря этому минеральное масло, получая некоторое число свободных ионов, станет электролитическим проводником. Удается ввести в масло HCl, H₂SO₄, КОН и нейтральные соли (например, NaCl) в таких количествах, что его проводимость становится почти равной проводимости водных растворов этих электролитов.

Правда, такая высокая проводимость может быть достигнута лишь в том случае, когда доля посредника растворения примерно равна доле масла. Более низкую проводимость (примерно 1—10% от проводимости обычно употреблявшегося в этих работах электролита) можно достичь со значительно меньшими количествами посредника растворения.

В качестве нейтральных мыл мы использовали продажные, известные под названиями «Эмульфор А» и «Эмульфор EL», а также «Хастапал CV» (фабрики красок «Хохст»). Опыты с такими широко распространенными для стирки мылами, как «Рай» и «Фева», показали, что они не могут принимать больших количеств масла, не понижая при этом значительно электропроводность. Несмотря на это, проведенные опыты показывают, что ввиду дешевизны моющих средств отдельные их виды технически вполне применимы для интересующей нас цели. Присоединение воды этими веществами увеличивается в следующей последовательности: «Эмульфор А», «Хастапал CV» и «Эмульфор EL»; растворимость масла в той же последовательности уменьшается. Таким образом, подходящая смесь эмульгаторов позволяет добиться любой желательной величины ввода воды в масло. Полученные таким путем продукты смешения, содержащие в большом количестве масло, выступают в зависимости от составных частей смеси в двух заметно различающихся формах. В то время как первая форма образует из масла, воды, электролита и эмульгатора стойкую эмульсию, вторая форма является истинным раствором. Это, вероятно, связано с большой способностью к гидратации растворимых в воде эмульгаторов, а именно вначале они принимают воду и при этом сгущаются, пока не становятся почти твердыми. При дальнейшем присоединении воды они снова становятся более жидкими. Эти эмульгаторы, перенасыщенные водой, принимают масло только при сильном перемешивании, становясь при этом мутными. Однако они удерживают введенное масло, не выделяя его в раствор, и показывают удельную проводимость $0,1 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Если с маслом перемешивается эмульгатор, не насыщенный водой, то раствор остается совершенно прозрачным и вскоре насыщается маслом, особенно если растворяющий масло эмульгатор не повышает растворимость. Этот прозрачный гомогенный раствор содержит 20% и более эмульгатора и обладает электропроводностью, при одинаковом количестве эмульгатора в 10 раз худшей, чем упомянутый вначале раствор. Таким образом, благодаря введению нейтральных мыл первая трудность, препятствующая холодному сжиганию производных нефти, как будто устранена.

С такими (превращенными в электропроводящие) маслами были проведены некоторые предварительные опыты в топливном элементе, причем работа велась как с кислотными, так и со щелочными электролитами. При этом было установлено, что введение электролитически проводящего масла не изме-

няет первоначальное напряжение элемента и что его током улучшается на 10—20%.

Тот факт, что электропроводность масла в продолжение опытов, длившихся несколько дней, также не изменилась, позволил сделать вывод, что в ходе этих экспериментов фактически происходило «холодное горение» не эмульгатора, а нефти. Эти предварительные опыты дают основание для проведения дальнейших экспериментов с целью уменьшения электрохимической инертности обычных жидких топлив, например путем перехода к более высоким рабочим температурам.

7.3. ЭКОНОМИЧНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ ¹⁾

Как уже было отмечено в разд. 5.322, толщина электрода не оказывает влияния на процесс катодного выделения водорода на ДСК-электродах в пределах минимальной толщины 0,28 мм. Кроме того, установлено, что с ростом процентного содержания никеля Ренея никелевые ДСК-электроды позволяют получить соответственно большие плотности катодного тока выделения водорода при одинаковом перенапряжении. Чтобы избежать перерасхода материала и получить высокоактивные электроды для электролиза, их нужно изготавливать толщиной максимум 0,3 мм и с возможно более высоким содержанием никеля Ренея. Однако в обоих случаях происходит уменьшение механической прочности электрода, которое отчасти уменьшает возможности существенного удешевления электродов, открываемые такой технологией.

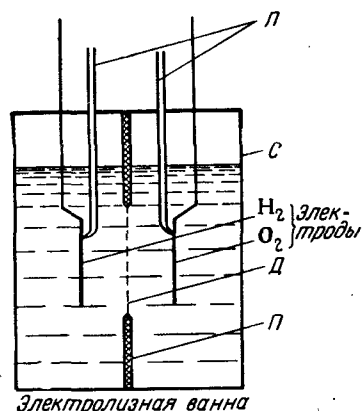
Выходом из этой дилеммы явилось создание экономичного ДСК-электрода. Такой электрод состоит из металлического носителя (никелевой сетки, сита или никелевой пластины), на которой напекается тонкий слой ДСК-материала. В соответствии с такой конструкцией экономичный электрод получает свои электрохимические свойства от ДСК-слоя, который может иметь толщину до 0,2 мм, в то время как носитель обеспечивает механическую прочность и низкоомный токоподвод [18].

Для изготовления экономичных ДСК-электродов особенно пригоден метод горячего прессования, уже упомянутый в разд. 4.131. При этом методе смесь порошкообразного сплава Ренея и порошка карбонильного никеля равномерно наносится на никелевую пластинку, сетку или сито (для облегчения припекания порошка), протравленные соляной кислотой, и затем напрессовывается при давлении 5000 кг/см^2 и темпе-

¹⁾ Разд. 7.3 и 7.4 написаны К. Фризе (Брауншвейг).

ратуре 400°С. Слой не отстает от основы даже при многомесячной работе в 5 н. КОН при 100°С.

Экономичные ДСК-электроды больших размеров могут быть изготовлены следующим образом: на предварительно обработанный скелет носителя наваривают или навинчивают маленькие тонкие электроды. Имеется еще возможность напрессовывать ДСК-слой на длинные металлические полосы при помощи медленно вращающихся подогреваемых валцов. Условия, в которых производится горячее прессование, при применении подходящих приспособлений для прессования не



Фиг. 102. Схема измерительного устройства для электролиза.

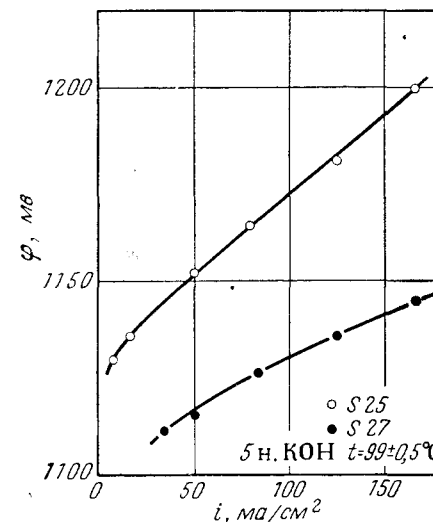
С — сосуд из щелочестойкой стали или пластмассы; П — перегородка из полиэтилена; Д — диафрагма (никелевая сетка); П — капилляры Лuggина электродов сравнения (насыщенных каломельных электродов).

вызывают никаких технических трудностей, тем более что не требуется восстановительной или инертной атмосферы.

Поляризация экономичных ДСК-электродов в режиме катодного выделения водорода измерялась на круглых образцовых электродах с геометрической поверхностью 12 см². Измерительная ячейка схематически изображена на фиг. 102. Вспомогательным электродом служил в случае необходимости такой же экономичный никелевый ДСК-электрод, ибо оказалось, что выделение кислорода на никелевых ДСК-электродах также связано с относительно низкой поляризацией. Потенциал исследуемого электрода определялся по указанному в разд. 4.2 методу. В качестве электролита был выбран 5 н. КОН; рабочая температура составляла 99 ± 0,5°С.

На фиг. 103 приведены два примера. В обоих случаях использовалась одинаковая ДСК-смесь. Применявшийся сплав никеля Ренея состоял из: 50 вес. % никеля и 50 вес. % алюминия. Зерна порошка сплава были величиной 75—100 мк. Соотношение между сплавом Ренея и порошком карбонильного никеля (из которого изготавливался опорный скелет)

составляло 1:1 (по весу). Электрод типа S25 имел в качестве носителя никелевую фольгу, электрод типа S27 — электролитически изготовленное никелевое сито с размером отверстий 300 мкн. На никелевый носитель (предварительно протравленный соляной кислотой, затем промытый дистиллированной водой и высушенный) методом горячего прессования под давлением 5000 кг/см² напрессовывалось 3 г указанной смеси порошков. Наиболее подходящей для прессования



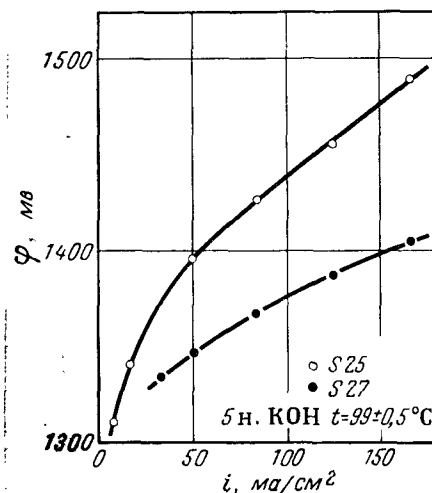
Фиг. 103. Поляризационные характеристики электролитического выделения водорода на никелевых экономичных ДСК-электродах.

S25: носитель ДСК-материала — никелевая фольга; S27: носитель — никелевое сито.

оказалась температура 400°С. Более высокие температуры прессования вели к нежелательному интенсивному диффузионному обмену между сплавом никеля Ренея и карбонильным никелем опорного скелета и, таким образом, к более высоким поляризациям при катодном выделении водорода (см. разд. 4.1416). Температура же прессования ниже 400°С не обеспечивает достаточный контакт между ДСК-слоем и носителем, в результате чего появляется дополнительное омическое сопротивление. Наконец, при значительно более низких температурах прессования возникает вопрос о прочности ДСК-слоя. Длительность прессования в приведенных примерах составляла 15 мин. Приготовленные по этому методу горячего прессования ДСК-электроды имели никелевый

ДСК-слой толщиной около 0,4 мм. Активация электродов проводилась по методу, описанному в разд. 4.117.

Поляризационные характеристики на фиг. 103 ясно показывают преимущества никелевых сит в роли носителей экономичных ДСК-электродов по сравнению с никелевой фольгой. Причину такого поведения следует, по-видимому, искать в том, что в случае ситообразного носителя часть выделяющегося



Фиг. 104. Поляризационные характеристики электролиза с двумя одинаковыми ДСК-электродами S25 и S27 (см. фиг. 103). Падение напряжения исключено.

водорода может удаляться с обратной стороны экономичного электрода; благодаря этому при более высоких плотностях тока электролит в меньшей мере вытесняется из пор ДСК-слоя, чем в случае носителя из фольги.

На фиг. 104 приведены поляризационные характеристики процесса электролиза, причем, если требовалось, комбиниrowались два экономичных ДСК-электрода одинакового типа (падение напряжения IR в электролите исключено).

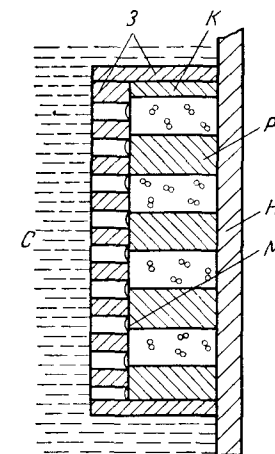
Для сравнения следует указать, что при промышленном электролизе воды с плотностью тока 170 ма/см^2 обычным является напряжение 1,8 в и более. Падение напряжения в электролите при расстоянии между электродами 7 мм составляет максимум 50 мВ; его нужно прибавить к данным фиг. 104, чтобы получить характерное техническое рабочее напряжение.

7.4. ВЕНТИЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

В этом разделе дается принципиальное описание диффузионных электродов, имеющих довольно общее значение для электрохимического разложения жидких и газообразных топлив (соответственно способных к восстановлению веществ или их растворов), а также для электролиза воды [15].

Принцип, уже описанный в разд. 4.12 на примере многослойных диффузионных электродов, комбинируется с принципом саморегулирования хода реакции. При этом под саморегулированием реакции следует понимать эффект, который находит применение, например, при получении водорода в известном аппарате Киппа. В нем водород, получающийся в ходе реакции цинка с кислотой, по мере увеличения давления вытесняет из реакционного пространства кислоту и таким образом разделяет оба реагента.

Правда, разделение реагентов не является характерной чертой так называемых вентильных электродов; скорее они должны благодаря своей конструкции разделить катализатор и участвующие в реакции жидкие фазы. В качестве примера можно привести (согласно разд. 7.2) электрохимическое окисление этилового спирта. Как известно, никель Ренея является превосходным катализатором дегидрирования этилового спирта. С помощью вентильного электрода можно достичь такого положения, при котором по мере роста давления водорода исходное вещество и продукты реакции вытесняются бы из пространства с катализатором дегидрирования. Это можно пояснить с помощью фиг. 105. Смесь топлива с электролитом C проникает через мелкопористый каталитически неактивный запорный слой (например, уголь, стекло, каталитически неактивный металл) и попадает в крупнопористый каталитически активный рабочий слой P — в нашем примере никелевый ДСК-слой. В нем этиловый спирт дегидрируется. Когда давление водорода становится больше капиллярного давления в порах рабочего слоя, смесь топлива



Фиг. 105. Схема вентильного электрода.

P — крупнопористый каталитически активный рабочий слой; Z — каталитически инертный мелкопористый запорный слой; C — смесь топлива с электролитом; M — мениски электролита; K — токосъемная клемма; H — носитель.

с электролитом и продукты реакции вытесняются из рабочего слоя. Благодаря этому реагенты и катализатор вновь отделяются друг от друга, так что реакция дегидрирования прекращается. Если теперь в результате анодной поляризации электрода на границе трех фаз водород — КОН — никелевый катализатор Ренея (образующейся на границе раздела между неактивным запорным слоем и активным рабочим слоем) происходит электрохимическое растворение водорода, то реакция дегидрирования возобновляется, причем в той же мере, в какой в рабочем слое уменьшается давление водорода. В состоянии равновесия в результате дегидрирования спирта выделяется столько же водорода, сколько его одновременно электрохимически растворяется.

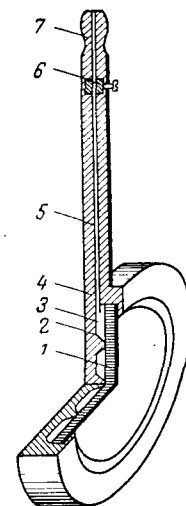
Трудность при использовании таких вентильных электродов может заключаться в осуществлении обратной диффузии продуктов реакции через мелкие поры неактивного запорного слоя *З*, что необходимо для нормальной работы электрода. Работа вентильных электродов в этом отношении исследовалась на примере каталитического дегидрирования этилового спирта [7]. Для этой цели были изготовлены плоские вентильные электроды, которые в противоположность электроду, изображенному на фиг. 105, имели два одинаковых мелкопористых каталитически неактивных запорных слоя (медные ДСК-слои), с обеих сторон закрывавших крупнопористый каталитически активный рабочий слой *Р* (никелевый ДСК-слой). По краям электроды были впрессованы в полиэтилен. Смесь щелочи и этилового спирта проникала через поры запорных слоев, и спирт в рабочем слое *Р* дегидрировался с выделением водорода. По мере роста давления газа раствор вытеснялся из рабочего слоя и реакция дегидрирования прекращалась. Заметного выделения водорода на запорных слоях не происходило, ибо минимальное перенапряжение водорода на меди достаточно велико. После электрохимического растворения получившегося водорода вновь начиналось дегидрирование этилового спирта.

В результате проведенных ориентировочных опытов установлено, что недостаточная обратная диффузия продуктов реакции не вызывает существенного торможения процесса дополнительного подвода водорода.

Вентильное действие диффузионных электродов с каталитически неактивными запорными слоями может быть также использовано для процессов выделения газа, например для катодного восстановления водорода (или также при анодном выделении кислорода).

Это свойство использовано, например, в процессе выделения водорода в концентрированном КОН на плоских относительно крупнопористых никелевых ДСК-электродах, которые имели в качестве каталитически неактивного запорного слоя мелкопористый медный ДСК-слой только с одной стороны [20]. При этом электролит проникает в поры запорного слоя, и на поверхности раздела между крупнопористым никелевым ДСК-рабочим слоем и мелкопористым медным ДСК-запорным слоем образуется граница трех фаз водород—КОН—никелевый катализатор Ренея. Почти весь получающийся водород переходит на тыльную сторону электрода, где он может быть переведен в газовый баллон. Когда давление водорода становится больше капиллярного давления электролита в порах запорного медного ДСК-слоя, электролит из них вытесняется. В связи с большой величиной минимального водородного перенапряжения медного запорного слоя водород может выделяться на меди Ренея лишь при значительно более отрицательных потенциалах, чем на никелевом катализаторе Ренея рабочего слоя.

Исследованные нами до сих пор вентильные электроды изготовлялись методом горячего прессования, описанным в разд. 4.131. Смесь порошков для рабочего слоя состояла из 1 вес. ч. порошка сплава Ренея (50 вес. % никеля и 50 вес. % алюминия; средний размер зерен от 50 до 75 мкм) и 1,5 вес. ч. порошка карбонильного никеля опорного скелета. Эта смесь (11 г) равномерно насыпалась в матрицу (диаметр пуансона — 40 мм). Сверху насыпали 1,4 г смеси, состоявшей из 1 вес. ч. порошка медного сплава Ренея (50 вес. % меди и 50 вес. % алюминия; средний размер зерен менее 35 мкм) и 1,2 вес. ч. порошка меди опорного скелета. Давление прессования 4000 кг/см² фиксировалось в течение 7—10 мин при температуре 380°С. Эти горячепрессованные электроды имели рабочий слой толщиной 2—2,5 мм и запорный слой толщиной около 0,2 мм. Электрод впрессовывался в плексигум таким образом, что медный ДСК-запорный слой оставался не закрытым изолятором (фиг. 106). Активация

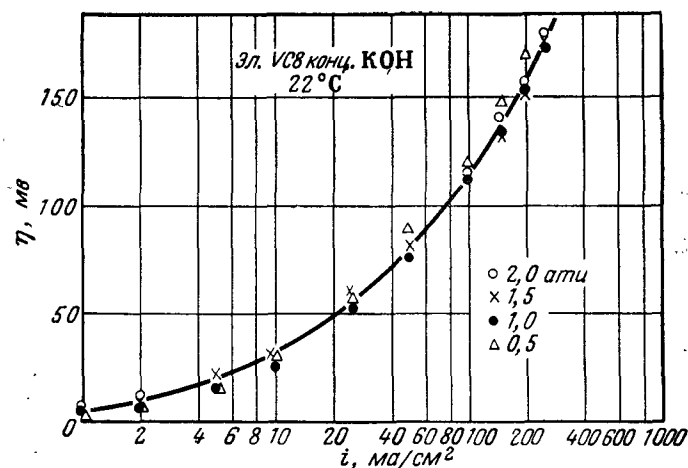


Фиг. 106. Конструкция вентильного электрода, впрессованного в плексигум.

1 — дисковый вентильный электрод диаметром 40 мм; 2 — никелевая контактная пластина; 3 — газовая камера; 4 — плексигум; 5 — никелевый капилляр (приварен к контактной пластинке); 6 — контактный винт; 7 — олива для подвода газа.

электрода производилась по уже описанному в разд. 4.117 методу.

На этих электродах в 5 н. КОН осуществлялось катодное выделение водорода. Давление водорода в рабочем слое (оно меньше капиллярного давления электролита в порах запорного слоя) поддерживалось постоянным с помощью редуктора. На фиг. 107 приведена поляризация электрода VC8 в зависимости от плотности катодного тока для различных давлений

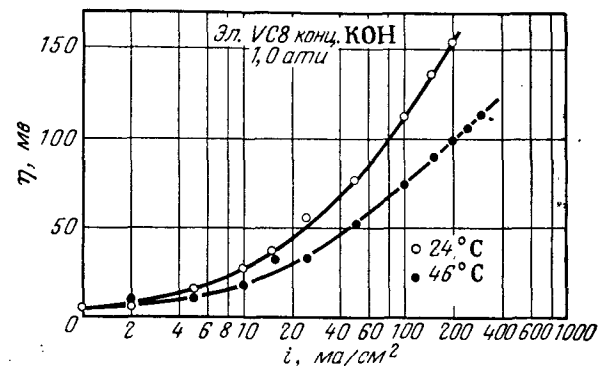


Фиг. 107. $(\eta - \lg i)$ -характеристика катодного выделения водорода из концентрированного КОН на вентильном электроде VC8 при 22°C и различных избыточных давлениях.

водорода при постоянной температуре. Видно, что зависимость от давления незначительна. Температурная зависимость поляризационной характеристики представлена на фиг. 108.

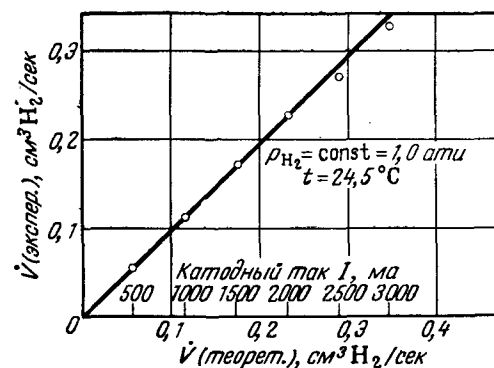
Для нас особый интерес представляла эффективность работы вентильных электродов, т. е. отношение количества водорода, выделяемого из рабочего слоя в газовую камеру, к теоретически возможному. На фиг. 109 приведена зависимость экспериментально определенных (с помощью газовой бюретки) количества водорода от теоретических значений, подсчитанных по плотности катодного тока. Из наклона прямой можно определить коэффициент газовыделения $n = 97\%$. Некоторое отклонение от линейной зависимости, наблюдаемое при более высоких плотностях тока, можно объяснить начинающимся при соответственно более отрицательном потенциале слабым выделением водорода на медном запорном слое.

Вентильные электроды, созданные до сих пор, позволяют получать водород под давлением максимум 3 ати. Дальнейшего улучшения в этом отношении (увеличения указанной



Фиг. 108. $(\eta - \lg i)$ -характеристики выделения водорода из концентрированного КОН на вентильном электроде VC8 при $p = 1,0$ ати и различных температурах.

величины) можно добиться путем еще большего уменьшения размера пор в каталитически неактивном запорном слое.



Фиг. 109. Скорость выделения водорода в газовой камере вентильного ДСК-электрода $V_{\text{экспер}}$ в зависимости от катодного тока I (соответственно теоретическому значению $V_{\text{теорет}}$). Наклон прямой дает коэффициент газовыделения 97%.

Соответствующие вентильные электроды для выделения кислорода в концентрированном КОН находятся еще в стадии разработки. В качестве рабочего слоя в них также

применяется никелевый ДСК-слой, в то время как в качестве материала для запорного слоя возможно пригоден титан (или сплавы титана). Выбор этих материалов для запорного слоя объясняется их высоким минимальным кислородным перенапряжением и хорошей устойчивостью против коррозии.

Из водородных и кислородных вентильных электродов можно собрать аккумуляторы, которые вначале будут работать как электролизеры, а затем — как водородно-кислородные элементы. При этом выгодно используется обратная связь по давлению (см. разд. 7.5).

7.5. АККУМУЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ ПУТЕМ ЭЛЕКТРОЛИЗА ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ, РАЗДЕЛЬНОГО ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА И ИХ ПОСЛЕДУЮЩЕГО ОБРАТИМОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ. ОБЪЕДИНЕНИЕ В ОДНОМ ЭЛЕМЕНТЕ С ВЕНТИЛЬНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА И ВОДОРОДНО-КИСЛОРОДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА. СРАВНЕНИЕ С НАСОСНО-ГИДРАВЛИЧЕСКИМ АККУМУЛИРОВАНИЕМ ¹⁾

Аккумуляция электрической энергии давно стало важной проблемой современного энергохозяйства. Однако до настоящего времени аккумуляция удалось осуществить лишь в насосных аккумуляторах, хотя уже неоднократно указывалось на возможность электрохимического аккумуляции энергии.

Под электрохимическим аккумулярованием энергии понимают, например, накопление водорода и кислорода (с раздельным хранением), получаемых в процессе электрохимического разложения воды, и последующее получение электроэнергии путем взаимодействия этих газов в топливном элементе [21].

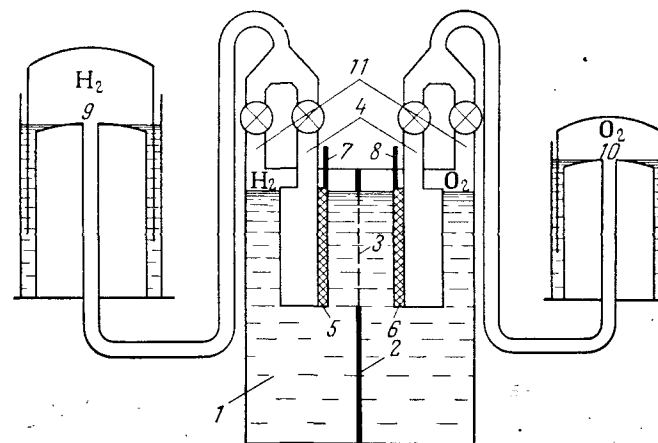
При этом особенно выгодным может оказаться применение электролиза под высоким давлением, ибо он позволяет обойтись незначительным объемом для накопления газа.

Электрохимическое аккумулярование энергии не применялось до сих пор главным образом потому, что не было подходящих топливных элементов. Но результаты последних исследовательских работ, проведенных в области топливного элемента в различных местах, открывают новые возможности для электрохимического аккумулярования энергии [22].

¹⁾ Раздел написан К. Крибом (Эссен).

Так, например, ДСК-электроды могут применяться как в топливном элементе, так и в электролизе, причем благодаря их особой конструкции топливный элемент и электролизер могут быть объединены в одной ячейке. На фиг. 110 показан принцип действия такого аккумулятора.

В сосуде 1 из щелочестойкой стали находятся разделенные перегородкой 2 с сепаратором 3 (например, из никелевой

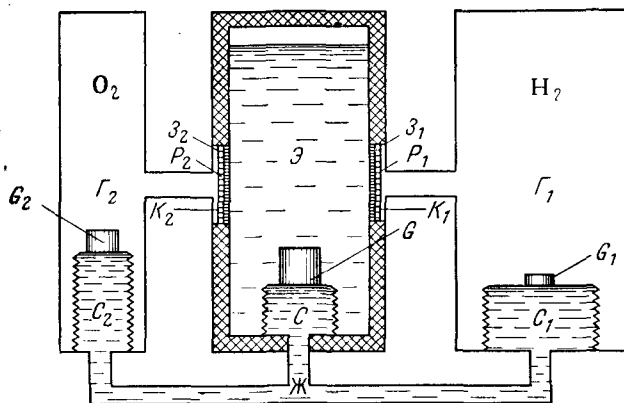


Фиг. 110. Схема объединенного элемента для электролиза воды, раздельного улавливания и хранения водорода и кислорода, а также получения тока путем электрохимического взаимодействия этих газов.

сетки) два электрода: водородный 5 и кислородный 6; электроды помещаются в держателях с газоподводящими трубками 4. В качестве водородных электродов применяются никелевые ДСК-электроды, в качестве кислородных — также никелевые или серебряные ДСК-электроды. Если на клеммы 7 и 8 подать напряжение постоянного тока, большее 1,3 в, то находящаяся в элементе вода разлагается на водород и кислород. Выделяющиеся газы через трубопроводы 11 отводятся (раздельно) в газосборники 9 и 10. Когда появляется потребность в электрическом токе, эти газы через вводы 4 подаются на пористые ДСК-электроды 5 и 6; в элементе они электрохимически взаимодействуют, образуя воду. Возникающий при этом ток снимается с клемм 7 и 8.

Другая конструкция объединенного элемента приведена на фиг. 111. Здесь в аккумуляторе применены вентильные электроды, погруженные в служащую электролитом щелочь Э. Эти вентильные электроды имеют со стороны электролита

более узкие поры, чем со стороны газовой камеры¹⁾. Если к клеммам K справа подвести отрицательный, слева — положительный полюсы источника постоянного тока с напряжением свыше 1,3 в, то в расположенных на газовой стороне широких порах будет происходить электролиз; выделяющиеся газы переходят в газовые камеры под высоким давлением (соответствующим капиллярному давлению электролита в узких



Фиг. 111. Схема объединенного элемента с вентильными электродами.

P_1, P_2 — рабочие слои; $З_1, З_2$ — запорные слои; K_1, K_2 — токоподводящие клеммы; $Г_1, Г_2$ — газовые камеры соответственно водородного и кислородного вентильных электродов; $Э$ — электролит. Уравновешивающие давления между $Г_2$ и $Э$ (соответственно $Г_1$ и $Э$) осуществляется при помощи сифонов C_1, C_2, C_3 , заполненных жидкостью $Ж$. Грузы G_1, G_2 и G обеспечивают для установления границы трех фаз разности давлений на обоих электродах.

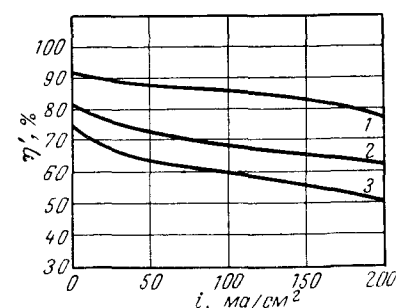
порах). Один из газометров наполняется водородом, второй — кислородом; при этом осуществляется обратная связь по давлению. В случае потребности в токе газометры отдают газы, причем тот же самый элемент работает тогда как топливный элемент. При этом в широких порах (на газовой стороне) вновь возникают токосоздающие мениски.

Наряду с техническими возможностями аккумулирования электрической энергии необходимо исследовать также экономическую сторону проблемы. Она зависит, кроме стоимости установки, в основном от к. п. д., достигаемого при разложении воды и последующем взаимодействии полученных газов. В то время как о стоимости таких аккумуляторов с ДСК-элек-

¹⁾ Мелкопористые запорные слои $З$ состоят из каталитически неактивного материала, в то время как крупнопористые рабочие слои P содержат каталитически активные составляющие (см. разд. 7.4).

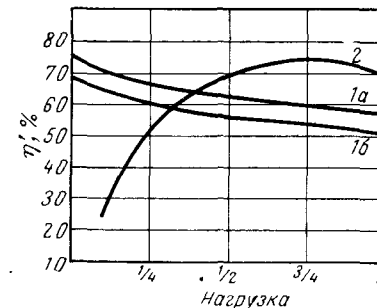
тродами в настоящее время еще нельзя сказать ничего определенного, данные об их к. п. д. можно получить на основе имеющихся результатов измерений. Полученные значения можно сопоставить с достигаемыми в настоящее время к. п. д. насосных аккумуляторов.

На фиг. 112 приведены достигнутые к настоящему времени значения к. п. д. электрохимического аккумулирования энергии с применением ДСК-электродов. Кривая 1 относится



Фиг. 112. К. п. д. η' электрохимического аккумулирования энергии постоянного тока с помощью ДСК-электродов в соответствии с фиг. 110 и 111 в зависимости от используемой при электролизе и электрохимическом взаимодействии плотности тока i .

1 — к. п. д. η'_1 электролиза; 2 — к. п. д. η'_2 электрохимического взаимодействия; 3 — $\eta'_3 = \eta'_1 \cdot \eta'_2$ — общий к. п. д. электрохимического аккумулирования энергии.



Фиг. 113. Сопоставление к. п. д. η' различных методов аккумулирования электрической энергии в зависимости от использования емкости аккумулятора.

1а — электрохимическое аккумулирование энергии постоянного тока; 1б — переменного тока; 2 — гидроэлектрическое аккумулирование (насосно-гидравлические аккумуляторы).

к к. п. д. такого элемента в режиме электролиза воды, кривая 2 — в режиме топливного элемента (рабочая температура 85° С). Оба значения к. п. д. даны в зависимости от плотности тока на электродах. При построении кривых сделаны поправки на потери. Из кривых 1 и 2 умножением получается кривая 3, которая характеризует собой общий к. п. д. электрохимического аккумулирования энергии постоянного тока. Видно, что к. п. д. зависит от нагрузки и составляет без нагрузки 75%, при плотности тока 100 ма/см² около 60% и при плотности тока 200 ма/см² около 50%. Если аналогичным образом аккумулировать выпрямленный переменный ток, то следует еще учесть потери на выпрямление и повторное получение переменного тока. Поэтому указанные выше значения к. п. д.

уменьшаются и составляют тогда 68% без нагрузки, 54% при плотности тока 100 ма/см^2 и 45% при плотности тока 200 ма/см^2 .

На фиг. 113 общий к. п. д. электрохимического аккумулирования энергии для постоянного тока (кривая 1а) и для выпрямленного переменного тока (кривая 1б) сопоставлен с к. п. д. гидравлического аккумулирования (кривая 2).

При этом принято, что нагрузка в $3/4$ максимальной соответствует плотности тока 100 ма/см^2 в случае электрохимического аккумулирования энергии. Тогда к. п. д. (см. фиг. 113) аккумулирования постоянного тока составляет 60%, а выпрямленного переменного тока — 54%.

В качестве кривой к. п. д. насосно-гидравлического аккумулятора взята кривая, снятая с установки, оборудованной современными насосами и турбинами «23». При этом было принято, что в режиме аккумулирования наполнение аккумуляторного бассейна происходит в такой момент времени, когда насосы могут работать с оптимальной мощностью, в то время как в режиме генерирования электроэнергии при помощи турбин в расчет принимались соответствующие значения к. п. д. для частичных нагрузок. В этом случае такой насосный аккумулятор в оптимальных условиях достигает значения общего к. п. д., равного 75%; при максимальном использовании емкости аккумулятора он падает до 70%, а при $1/4$ использовании — до 50%.

Таким образом, характерное различие между электрохимическим и насосным способами аккумулирования энергии заключается в том, что к. п. д. электрохимического способа при уменьшении нагрузки растет, в то время как при насосном аккумулировании он сильно падает. Однако при сравнении обоих способов аккумулирования энергии наибольший интерес представляют не отдельные значения к. п. д. при той или иной нагрузке, а среднее значение общего к. п. д. для сильно колеблющейся нагрузки (что имеет особенное значение при аккумулировании энергии). Если за основу принять треугольную нагрузку, обычно встречающуюся на электростанциях пиковой нагрузки, то для насосного аккумулятора средний общий к. п. д. получается равным 68%, тогда как для электрохимического аккумулирования переменного тока он составляет около 56%. Для постоянного тока, получающего (благодаря растущим потребностям химической промышленности) все большее распространение, общий к. п. д. ввиду отсутствия потерь на выпрямление переменного тока и на его повторное получение достигает значения около 62%.

Согласно вышеизложенному, средний к. п. д. электрохимического аккумулирования энергии в настоящее время все еще меньше, чем средний общий к. п. д. современного насосного аккумулятора. Но так как насосные аккумуляторы по географическим причинам могут устанавливаться не везде, во многих случаях при их использовании приходится передавать аккумулируемую и получаемую энергию на большие расстояния. В связи с этим, не говоря уже о дополнительных расходах на сооружение линий передач, возникают потери при передаче энергии, которые еще больше снижают общий к. п. д. насосного аккумулятора. Напротив, при электрохимическом аккумулировании энергии такие линии передач и трансформаторные подстанции не нужны, ибо аккумуляторы подобного типа могут устанавливаться непосредственно рядом с электростанцией или с промышленным потребителем.

Для насосного аккумулятора необходимо предвидеть, кроме географических условий, также наличие соответствующего количества воды. Если высота падения воды равна 100 м, то для обеспечения $1 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$ электроэнергии необходимо 4 м^3 воды. По сравнению с этим для электрохимического аккумулирования с разложением воды необходимо лишь около $0,0004 \text{ м}^3$ воды на $1 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$, или $0,5 \text{ н. м}^3$ водорода и $0,25 \text{ н. м}^3$ кислорода (на $1 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$); при полной обратимости процесса и $E = 1,23$ в соответствующие значения были бы равны $0,00027 \text{ м}^3/\text{кВт} \cdot \text{ч}$, $0,34 \text{ н. м}^3$ водорода и $0,17 \text{ н. м}^3$ кислорода.

Вследствие незначительной потребности в воде в случае электрохимического аккумулирования энергии особый интерес представляет возможность его применения в бедных водой областях, например для аккумулирования солнечной энергии. В последнее время научились с помощью термоэлементов [28—33] или элементов с кремниевым запорным слоем [27] превращать эту энергию (запасы которой огромны) в электрическую с к. п. д., достигающим 11% [24]. Эта энергия получается в виде постоянного тока низкого напряжения и, таким образом, как бы предназначена для электрохимического аккумулирования.

Впрочем, процесс аккумулирования газов под давлением можно вести так, что при этом образуется щелочной остаток, содержащий до 1% тяжелой воды, которая во все возрастающих количествах используется в ядерных реакторах в качестве замедлителя. На подробностях дальнейшего обогащения тяжелой воды мы не будем здесь останавливаться, ибо известно, что как раз первая ступень обогащения от естественной концентрации дейтерия до его содержания примерно 1%

ввиду большого объема обрабатываемой воды вызывает наибольшие расходы.

В то время как все вышеизложенное об электрохимическом аккумулировании относится исключительно к частному случаю разложения и рекомбинации воды, Пипер [25] исследовал и оценил все возможные электрохимические реакции получения энергии, в частности «редокс»-системы. Поэтому нет необходимости останавливаться на их изложении, но следует отметить, что практическое использование предложенных реакций аккумулирования тормозится из-за отсутствия подходящих электродов.

7.6. УСТОЙЧИВЫЕ ДСК-КАТАЛИЗАТОРЫ РЕНЕЯ ДЛЯ НЕЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Никелевый ДСК-электрод объединяет в себе большую каталитическую активность никеля Ренея с высокой прочностью и хорошей электро- и теплопроводностью опорного скелета из спеченного карбонильного никеля. Эти свойства делают возможным применение в качестве катализатора ДСК-электродов в таких химических реакциях, которые до сих пор проводились с обычным никелевым катализатором Ренея. Вероятно, это особенно целесообразно для реакций, происходящих в потоках газов и жидкостей: смесь реагентов можно продавлять через диски из ДСК-материала. Благодаря хорошей теплопроводности электрода можно точно регулировать температуру катализатора и легко отводить избыточное тепло, возникающее во время реакции. Благодаря равномерной пористости ДСК-электрод обеспечивает эффективный подвод смеси реагентов к катализатору и отвод продуктов реакции.

При применении же порошкообразных катализаторов приходится идти на компромисс; если сильно спрессовать порошок, то при хорошей проводимости получается малая пористость катализатора; если спрессовать слабо, то, наоборот, создается хорошая пористость, но плохой термический контакт между отдельными зернами катализатора. Такого рода трудности преодолеваются с помощью ДСК-электродов.

По сравнению с обычным катализатором Ренея ДСК-материал обладает еще одним большим преимуществом. Если обычный сплав Ренея, состоящий из никеля и алюминия, подвергается действию горячих щелочных растворов, то наблюдается разрушение зерен до весьма малых размеров. В результате получается мелкодисперсный катализатор. При гидрировании в интенсивном потоке измельченный катализатор

со временем истирает вентили и может закупорить регулирующие органы.

Напротив, ДСК-материал, даже состоящий из зерен величиной менее 0,5 мм, при многомесячной работе в концентрированном КОН не разрушается. Отдельное ДСК-зерно сохраняет свою геометрическую форму. Благодаря тому что никель Ренея в порах опорного скелета не лежит в виде взвеси, а прочно припечен к стенкам, вымывание его из пор также не наблюдается.

Многие химические процессы проводятся с постоянной циркуляцией катализатора, обеспечивающей лучший обмен веществ, ибо катализатор необходимо все время регенерировать [34]. В таких случаях особенно высокие требования предъявляются к механической прочности зерен катализатора, которые должны выдерживать постоянную нагрузку трения.

Из-за своей малой прочности и склонности к разрушению металлы Ренея мало пригодны для такого рода процессов. Напротив, двухскелетный катализатор при равноценной химической активности достаточно прочен, чтобы выдерживать нагрузку, связанную с циркуляцией.

Особенно просто можно решить проблему движения катализатора, если применить экономичный электрод, подробно описанный в разд. 7.3. Этот электрод содержит тонкий слой ДСК-материала, прочно напеченный на пластинку или проводочную сетку. Если в качестве носителя используется пластинка, то катализатор может подвергаться любым перемещениям. При этом катализатору можно придать необходимый гидродинамический профиль, если, например, нужно улучшить массообмен с помощью турбулизации пограничного слоя на подвижном катализаторе.

При использовании катализатора Ренея для чисто химических реакций также можно рекомендовать метод контролируемой активации (см. разд. 4.1172), позволивший существенно увеличить плотность анодного тока водородного ДСК-электрода. В этом методе процесс активации катализатора Ренея контролируется и регулируется с помощью изменения его электрического потенциала, благодаря чему появляется возможность готовить катализатор с воспроизводимой величиной активности [35].

Еще не исследовано, существует ли связь между потенциалом активации и каталитическими свойствами, например селективностью. Такого рода связь вполне можно предположить, ибо свойства металла Ренея сильно зависят от условий активации. Вероятно, с помощью метода контролируемой активации может быть также исследовано и объяснено до сих пор

не выясненное влияние алюминия, остающегося в катализаторе [36].

В заключение мы хотели бы еще упомянуть о том, что двухскелетные катализаторы могут быть изготовлены и из многих других металлов. Вводя в сплав Ренея другие металлы или соответствующим образом обрабатывая ДСК-материал, можно также обеспечить селективность его каталитического действия. С этой целью к ДСК-материалу нужно только применить обычные для металла Ренея методы обработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rosenbruch K. J., дисс., Braunschweig, 1956.
2. Taylor T. I., in *Catalysis*, Vol. 5, Ch. 5, Reinhold Publ. Corp., N. Y., 1957.
3. Morikawa K., Benedict W. S., Trenner N. R., Taylor H. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 592 (1935); **58**, 1145, 1795 (1936); **59**, 1103 (1937).
4. Hofmann K., репр. пат. 310782, 1917.
5. Grüneberg G., дисс., Braunschweig, 1958.
6. Kortüm G., *Lehrbuch der Elektrochemie*, Verlag Chemie., Weinheim/Bergstrasse, 1952.
7. Eltze D., диплом. раб., Braunschweig, 1959.
8. Jacob P., диплом. раб., Braunschweig, 1959.
9. Grüneberg G., патентная заявка ФРГ № R22520 IVa/21b, 1958.
10. Bacon F. T., пат. США, 2716670, 1955.
11. Heuer W., диплом. раб., Braunschweig, 1959.
12. Friese K. H., дисс., Braunschweig, 1959; Friese K. H., Justi E., Winsel A., патентная заявка ФРГ № R22404 IVa/21b, 1958.
13. Justi E., Winsel A., австрийск. пат. 187954, 1955.
14. Grüneberg G. (частное сообщение).
15. Friese K. H., Justi E., Winsel A., патентная заявка ФРГ № R23720 IVa/21b, 1958.
16. Grüneberg G., патентная заявка ФРГ № R22512 IVa/21b, 1958.
17. Grüneberg G., патентные заявки ФРГ № R22510 IVa/12h, 1958; № R22512 IVa/21b, 1958.
18. Justi E., Winsel A., патентная заявка ФРГ № R22829 IVa/12g.
19. Биллтер Ж., *Промышленный электролиз водных растворов*, пер. с нем. под ред. д-ра техн. наук Якименко Л. М., Гостехиздат, 1959.
20. Heyner W., диплом. раб., Braunschweig, 1960.
21. Niederreither, репр. пат. 648941, 1932.
22. Adams A. M., *Electrochemical Cells as Energy Converters*, CP № 56—266, Inst. of Electrical Engineers, 1956.
23. Böhler K., *El. Wirtschaft*, **56**, 341 (1957).
24. Justi E., *VIK-Mitteilungen*, № 4, 49 (1957).
25. Pieper H., дисс., Braunschweig, 1958.
26. Justi E., *Jahrb. 1957 der Akad. d. Wiss. u. d. Lit., Wiesbaden, Komm. Verlag Steiner*, 1958, S. 207.
27. Pearson L., *Electricity from the Sun in Proceedings World Symposium on Applied Solar Energy*, Phoenix, Arizona, 1956, p. 281. Menlo Park, Cal., Stanford Research Inst.
28. Telkes M., *J. Appl. Phys.*, **18**, 1116 (1947); **25**, 765 (1954); *Proc. World Symp. Appl. Sol. En.*, 1956, p. 73.

29. Lautz G., *Über die technische Ausnutzung der Thermokraft von Festmetallen und Halbleitern*, «Halbleiterprobleme», Bd. IV, Herausg. v. W. Schottky, Braunschweig, Verlag Vieweg, 1958.
30. Justi E., *Elektrothermische Kühlung und Heizung. Grundlagen und Möglichkeiten*, «Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen», Heft 70, Köln, Opladen, Westdeutscher Verlag, 1958.
31. Justi E., *Leitfähigkeit und Leitungsmechanismus fester Stoffe*, Göttingen, Verlag Vandenhoeck u. Ruprecht, 1948, S. 103.
32. Joffé A. F., *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling*, Infosearch Ltd, London 1957, p. 42.
33. Justi E., Neumann G., Schneider G., *Z. f. Phys. (Laue-Festheft)*, **156**, 217 (1959).
34. Anderson R. B., «Catalysis», Vol. IV, Ed. Emmett P. H., Reinhold, Publ. Corp., N. Y., 1956, p. 29ff.
35. Friese K. H., Justi E., Scheibe B., Winsel A., патентная заявка ФРГ № R22403 IVa/12g, 1958.
36. Шретер Р., сб. «Новые методы препаративной органической химии», ИЛ, 1950.
37. Krieb K. H., *Elektrochemische Stromerzeugung im Brennstoffelement*, *VDI-Nachrichten* **13**, 4, № 19 (1959).

Кислородные электроды

8.1. ТРИ ОСОБЕННЫЕ ТРУДНОСТИ В РАЗРАБОТКЕ КИСЛОРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

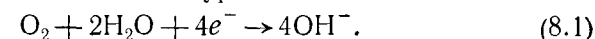
В гл. IV—VI описано, как в результате обширных технологических исследований удалось создать на принципе двухселектного электрода-катализатора водородный диффузионный электрод. При обычной температуре и низком давлении он работает анодом с высокими плотностями тока при небольшой поляризации. Наиболее активным и наименее чувствительным к отравлению катализатором для водорода является никель Ренея. Этот катализатор в виде экономичных электродов пригоден и для каталитического дегидрирования в щелочной среде такого жидкого топлива, как метанол, этиленгликоль, и для электрохимического использования адсорбированного при дегидрировании атомарного водорода. Получены первые положительные результаты в предварительных опытах по низкотемпературному окислению СО на ДСК-электродах с применением катализаторов из молибдена и вольфрама Ренея.

Но все эти топливные аноды до тех пор не смогут найти практического применения, пока не будет кислородных катодов, работающих при таких же, как аноды, плотностях тока с небольшой поляризацией и нечувствительных к примесям в кислороде, особенно к составным частям воздуха. Кислородные катоды должны работать при оптимальных для топливных анодов температурах, давлениях газа и значениях рН электролита. Чтобы внутреннее сопротивление элемента было небольшим, нужно, безусловно, отказаться от применения диафрагмы.

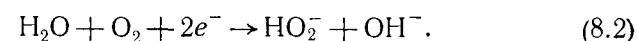
Знание предыдущих глав наводит на мысль использовать кислородные катоды, также изготавливаемые по ДСК-принципу, но с серебряным катализатором Ренея вместо никелевого. Преимущества серебра как переносчика кислорода уже давно известны в химии. Но на практике при его использовании встречаются огромные трудности, которые прежде всего связаны с пластичностью, затрудняющей измельчение серебряных сплавов Ренея, и с появлением жидкой фазы в трой-

ной системе Ag—Al—Ni. Высокоактивное, поддающееся измельчению серебро Ренея было получено Фризе [1] в результате длительной технологической работы намного позже создания нами работоспособных водородных ДСК-электродов на основе никеля. Специальным методом горячего прессования из этого серебра Ренея получается достаточно прочный и электропроводный опорный скелет (без появления упомянутой выше жидкой фазы), работающий как кислородный катод при обычной температуре и низком давлении. Наконец, Дитману [2] удалось создать электроды с наружным запорным слоем без утечки газа и с допустимой поляризацией. Эти электроды могут использовать подводимый кислород практически на 100%, удалять примеси и удовлетворительно работать при подаче воздуха.

В этой разработке необходимо было преодолеть одну принципиальную трудность, с которой не встречались при создании водородных электродов, а именно незначительную диссоциацию молекул кислорода при комнатной температуре. В отличие от водорода, легко адсорбирующегося на диффузионном электроде в виде атомов ($H_{адс}$), кислород адсорбируется в виде молекул по схеме $O_{2, газ} \rightarrow O_{2, адс}$. На фиг. 114 представлена схема возможных химических реакций между водородом и кислородом (по Егеру [3]) с указанием валентностей и обратимых потенциалов, из которой видно, что практически можно не учитывать непосредственное восстановление кислорода в гидроксил-ионы по уравнению



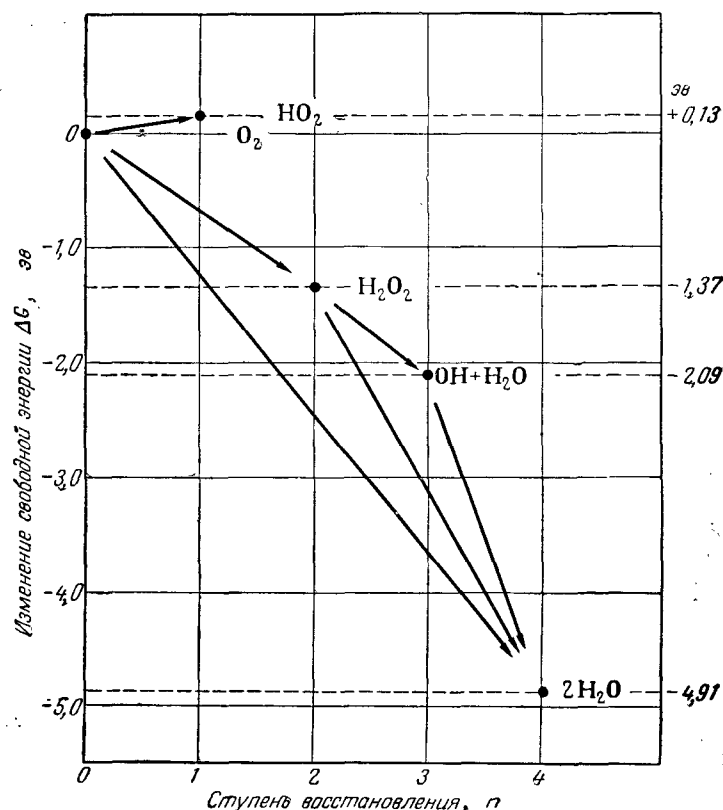
Связь в молекуле кислорода сохраняется при комнатной температуре даже в присутствии активных катализаторов, и кислород образует с водой перекись водорода и гидроксил-ион:



Эта реакция была доказана сначала Берлем [4] и позже независимо подтверждена Егером и сотр. [5], применившими кислород, меченный тяжелым изотопом O^{18} , на пропитанном катализатором угольном электроде в щелочном электролите.

Когда вместо идеального процесса протекает процесс Берля, то на затраченный 1 моль кислорода получается лишь 2 фарадей вместо 4 фарадей, вместо 4 гидроксил-ионов образуется лишь 1 и, наконец, э. д. с. уменьшается на 0,28 в (см. фиг. 114). Поэтому задача в разработке диффузионного кислородного электрода заключается в том, чтобы как можно ближе подойти к идеальному процессу.

Перекись водорода, как известно, нестабильна и склонна к экзотермическому распаду по такой суммарной реакции: $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 46 \text{ ккал/моль}$. Поэтому один из способов перехода от процесса Берля к идеальному процессу состоит



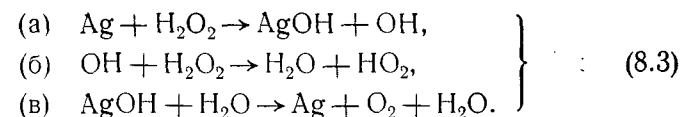
Фиг. 114. Схема энергетических ступеней катодного восстановления кислорода.

По оси ординат отложено изменение свободной энергии ΔG при образовании промежуточных соединений восстановления свободных молекул O_2 . По оси абсцисс — степень восстановления n , определяемая избытком электронов в промежуточном состоянии по сравнению с молекулой O_2 . При переходе из состояния 2 в состояние 1 э. д. с. определяется равенством

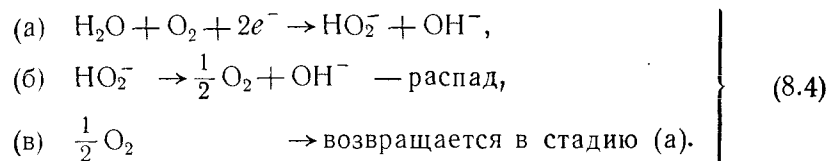
$$E_{2,1} = \frac{\Delta G_2 - \Delta G_1}{n_2 - n_1} \text{ в.}$$

в облегчении этой реакции диспропорционирования подходящим катализатором разложения, например окисью кобальта или серебром. В щелочной среде разложение происходит по

Егеру [3] через промежуточное образование гидроокиси серебра в три стадии:

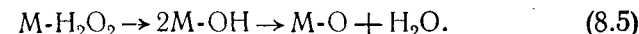


Если исходить из реакции Берля, то кислород, образующийся при разложении перекиси водорода, возвращается на стадию электрохимического восстановления:

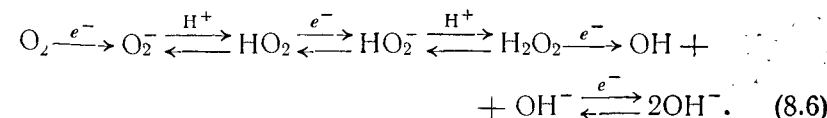


Этот цикл может повторяться до тех пор, пока кислород полностью не восстановится в OH^- . Таким путем к молекуле O_2 может переходить суммарно такое же количество электронов, как при идеальном процессе по уравнению (8.1). Кроме того, уменьшение концентрации перекиси водорода в результате каталитического разложения снижает концентрационную поляризацию и коррозию электрода.

Из других объяснений механизма разложения перекиси водорода приведем объяснение Бокриса и Олдфилда [6], которые предполагают образование радикалов OH в качестве промежуточной стадии:

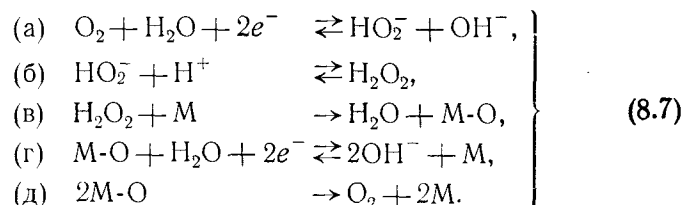


В результате исследования реакции полярографического восстановления кислорода на ртути Фрумкин [7] предполагает возможность следующих процессов:



Наконец, следует указать на механизм Фильштиха [8], лучше других объясняющий наши результаты и предполагаю-

щий протекание следующих реакций:



Если бы восстановление кислорода происходило согласно процессу Берля и последующей реакции (б) до H_2O_2 , то электрохимический выход электронов был бы лишь $2e^-/\text{O}_2$. Каталитическое разложение перекиси по реакциям (в), (г) и (д) способствует увеличению выхода электронов до значения между 2 и 4 в соответствии со степенью каталитического распада молекул перекиси водорода на кислородном электроде и дальнейшего электрохимического восстановления образующихся при этом молекул кислорода. То есть выход электронов на кислородном катоде является функцией его каталитической активности по отношению к разложению перекиси, потому что на неактивных электродах молекулы H_2O_2 диффундировали бы через поры запорного слоя к противоположному электроду и, восстанавливаясь там, ухудшали бы работу водородного анода. Хотя электрохимическая реакция (г) окисла металла М-О могла бы обеспечить выход зарядов, близкий к $4e^-$, невозможно полностью остановить уход перекиси водорода от поверхности электрода. По вышеприведенной схеме для суммарной реакции на катоде можно было бы ожидать выхода 4 на молекулу O_2 лишь тогда, когда промежуточные реакции (б) и (в) непосредственно следовали бы друг за другом, чтобы не происходило накопления в электролите перекиси водорода, вызывающей уменьшение выхода количества электричества.

Вопрос о промежуточных реакциях, фактически протекающих на кислородных ДСК-электродах с очень большой поверхностью серебряного катализатора, будет обсуждаться позднее. В последующих разделах излагается лишь сложная технология серебряного ДСК-электрода, который работает без утечки газа, имеет «фарадеевский к. п. д.» порядка 4 электронов на 1 молекулу кислорода и на котором получена к настоящему времени, пожалуй, минимальная поляризация при наибольшей длительности работы.

Разработаны различные разновидности кислородного электрода, например вентильные электроды, которые применяются для накопления электролитически получаемого кис-

лорода и для автоматического управления каталитическим разложением перекиси водорода, выделяющей кислород для питания катодов.

Подробности технологии и свойств кислородных катодов из серебра Реня изложены ниже в этой главе в разд. 8.2—8.4.

8.2. ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВОВ СЕРЕБРА РЕНЯ

8.2.1. УСЛОВИЯ ПРИМЕНИМОСТИ СПЛАВОВ СЕРЕБРА РЕНЯ ДЛЯ ДСК-ЭЛЕКТРОДОВ

Для изготовления ДСК-электродов необходим тонкий порошок сплава Реня с размером зерен от единиц до 400 мкм. Простейший метод получения порошков сплава — размол его кусков. Для этого необходимо, конечно, чтобы сплав был достаточно хрупким, чего очень трудно добиться, например, для сплавов Ag—Al. Увеличения хрупкости можно достигнуть, как известно [9], регулируя скорость охлаждения расплава или вводя специальные, по возможности небольшие добавки. Цель этих операций — избежать холодной текучести сплава. Эта текучесть проявляется в скольжении плоскостей решетки в отдельных кристаллитах и в смещении по границам зерен. Полагают, что эти процессы преимущественно вызываются имеющимися смещениями в кристаллической решетке. Чем сильнее нарушена подвижность смещений, тем меньше текучесть. Подобные нарушения вызываются деформациями кристаллической решетки, дальнейшими смещениями, посторонними атомами, внедрившимися в узлы и междоузлия решетки, а также нерастворимыми примесями или выделившимися фазами [10].

Растворенные в сплаве примеси из-за различия атомных радиусов вызывают напряжения в решетке. Кроме того, посторонние атомы собираются преимущественно вблизи дефектов, например сдвигов решетки. Скопления посторонних атомов могут при известных условиях сильно ограничивать подвижность смещений. Таким путем пластичность может быть очень сильно снижена примесями менее 1%.

Нерастворимые примеси и выделившиеся фазы (например, окислы, карбиды, интерметаллические соединения и т. п.) могут снизить пластичность из-за появления напряжений непосредственно в местах контакта примесей с основной решеткой. Эти напряжения являются следствием различия структуры и объема решеток примесей и основного вещества и могут препятствовать перемещению дефектов решетки. При

увеличении хрупкости сплавов серебра Ренея введением добавок нужно, конечно, всегда иметь в виду требование не ухудшать каталитические свойства серебра Ренея.

Наконец, при холодной деформации обычно перемещение дефектов решетки тормозится границами зерен кристаллитов, так как здесь больше сказываются процессы скольжения в кристаллитах, чем процессы течения на границах зерен. Поэтому для размолла желательна возможно более мелкокристаллическая структура сплавов.

Порошок сплава Ренея можно получить, конечно, и другими методами. Так, используют для получения порошка распыление жидкого металла с последующим быстрым охлаждением его, например водой. Другими методами могут быть одновременное электролитическое осаждение компонентов сплава с применением растворимых анодов или совместное восстановление различных соединений компонентов [11]. Два последних метода вряд ли можно использовать для получения сплавов Ag—Al или Ag—Zn . В данной работе порошок серебра Ренея получали путем размолла.

Текучесть серебряного сплава Ренея влияет не только на размол его в тонкий порошок, но и на изготовление ДСК-электродов, так как сильная деформация зерен сплава может значительно уменьшить пористость электродов при прессовании. Для получения необходимой механической прочности электродов материал скелета требует некоторого определенного давления прессования, что может противоречить требованию ограничения давления прессования, обусловленного текучестью зерен сплава Ренея. Минимальное давление прессования, необходимое для опорного скелета, зависит от температуры спекания, а именно для более высокой температуры спекания требуется меньшее давление прессования и наоборот. Минимальное давление прессования сильно растет в ряду: серебряный порошок (100%; фирма «Т. Шухардт», Мюнхен), порошок карбонильного никеля (С, 99,9%; фирма «Т. Шухардт»), порошок карбонильного железа (ССС, величина зерен 5—10 мкм; Баденские содовые и анилиновые предприятия, BASF).

Выбранные материалы опорного скелета определяют также минимальную температуру спекания. Скелет из серебра, например, должен спекаться при температуре не менее 300°С, из карбонильного никеля — не ниже 600°С, а из карбонильного железа — даже при 700°С и выше. В этих сложных условиях надо по возможности исключить появление в зернах серебряного сплава Ренея жидкой фазы, которая может вызвать сильное химическое взаимодействие серебра Ре-

нея с материалом скелета. Такие реакции обычно нежелательны, так как они могут ухудшить механическую прочность электродов и свойства сплава Ренея из-за изменения его состава.

Так как спекание связано в основном с процессами диффузии, то даже при спекании без плавления есть опасность проникновения материала скелета в зерна серебра Ренея, что может привести к ухудшению электрохимических свойств электродов. Рауб и Плате [12] исследовали поведение прессованных смесей из порошков серебра с никелем или железом при спекании. Измерением термического расширения, электросопротивления и твердости, микроскопическим и структурным анализом удалось показать, что при спекании не происходит реакции между серебром и никелем или железом. Этого результата следовало ожидать, так как в системах Ag—Ni и Ag—Fe нет смешиваемости в твердом состоянии. Конечно, нужно учитывать, что даже незначительные количества посторонних металлов могут ухудшать свойства катализаторов Ренея и что в данном случае речь идет о возможной диффузии никеля и железа в серебряные сплавы Ренея.

Тройные системы Ag—Al—Ni , Ag—Al—Fe , Ag—Zn—Ni и Ag—Zn—Fe являются наиболее интересными, но они еще не изучены. Выбор серебряных сплавов Ренея ограничен тем, что электродный скелет не должен подвергаться коррозии при активации электродов извлечением растворимых компонентов. При работе с концентрированной щелочью, например 5 н. КОН, и никелевым скелетом этого можно не опасаться. В кислых средах обычно нужно создавать на никеле и железе защитный слой путем пассивации. Этого можно добиться, подав напряжение от внешнего источника тока или продувая кислород сквозь поры электрода. Для железного скелета пассивация может оказаться необходимой даже в щелочных растворах.

8.22. ЭКСПЕРИМЕНТ

Сплавы серебра Ренея получали плавлением в угольных тиглях в печах Таммана. При этом расплав хлористого кальция препятствовал проникновению воздуха к расплавленному серебру Ренея. Для серебряных сплавов Ренея, содержащих цинк, защитной атмосферой служил расплав хлористого цинка или азот. Куски сплава (размером 19 мм) после охлаждения дробились гидравлическим прессом. Затем осколки размалывались в мельницах до тонкого порошка (размером частиц менее 400 мк). Для этого применяли шаровую мельницу

с полезным объемом 3,0 л и одним шаром диаметром 120 мм или вибромельницу с полезным объемом около 0,15 л и несколькими стальными шарами диаметром 15 и 20 мм. Вибромельница лучше всего размалывала пластичные серебряные сплавы Ренея. Порошок сплава Ренея просеивался с помощью набора сит с отверстиями в свету 35, 42, 50, 75, 100, 150, 200, 300 и 400 мк.

Полученный таким образом порошок серебряного сплава Ренея тщательно перемешивался в течение нескольких часов с выбранным порошком скелета в смесительном барабане. Из этой смеси порошков в прессформе прессовались электроды в форме диска (диаметр 40 мм, толщина 1,5—3,5 мм) и затем спекались в атмосфере водорода.

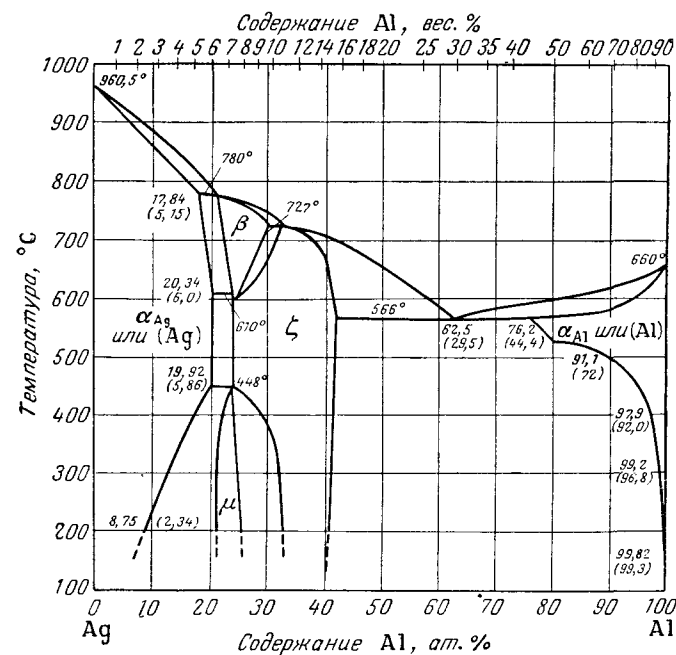
Активация электродов, т. е. выщелачивание растворимых компонентов из зерен серебра Ренея, производилась обычно в 5 н. КОН, причем активация начиналась при комнатной температуре и заканчивалась при температуре кипения. Активированные электроды для исследования их электрохимических свойств при катодном растворении кислорода либо зажимались в стальной держатель, либо запрессовывались в плексиглас. Последний способ очень удобен для длительных опытов при низких температурах (менее 40° С).

Все электроды испытывались в 5 н. КОН при комнатной температуре, а часть — и при повышенных температурах (до 90° С). Давление кислорода устанавливалось таким, чтобы через поры ДСК-электрода выходило в электролит несколько кубических сантиметров газа в 1 мин. Это давление составляет 0,2—4 атм в зависимости от пористости электродов.

Потенциал без нагрузки и при катодной нагрузке, как и для водородных электродов, определялся по отношению к насыщенному каломельному электроду; промежуточный сосуд с KCl служил для исключения диффузионных потенциалов. Кроме того, при длительных испытаниях сосуд с 5 н. КОН отключается. Чтобы при измерении под нагрузкой исключить падение напряжения в электролите, потенциал измерялся зондом (капилляр Лuggина) непосредственно у поверхности электрода (см. фиг. 39). Измерение кислородного потенциала производилось через усилитель постоянного тока (фирма «Кник», Берлин), который при входном сопротивлении более 10^{10} ом позволяет производить измерение практически без отбора тока. В качестве вспомогательных электродов применялись никелевые листы или Ni-ДСК-электроды, на которых анодно выделялся кислород, катодно восстановленный на серебряных ДСК-электродах при помощи внешнего источника тока.

8.23. СПЛАВЫ СЕРЕБРО — АЛЮМИНИЙ

Известные катализаторы Ренея отличаются специфическими каталитическими свойствами и большой истинной поверхностью. В качестве растворимого компонента этих сплавов применяется преимущественно алюминий, как, например,



Фиг. 115. Диаграмма состояния системы Ag—Al, по Линдлифу (Lindlief W., E., Metals Handbook, 1948).

при приготовлении никеля Ренея и меди Ренея из Ni—Al-или Cu—Al-сплавов. Правда, сравнение серебряных ДСК-электродов, в которых серебро Ренея получается растворением алюминия из Ag—Al-сплавов, с газодиффузионными электродами, полученными прессованием и спеканием чистого серебряного порошка, показало, что применяемое серебро Ренея не обладает специфическими каталитическими свойствами при катодном восстановлении кислорода. На обоих типах электродов устанавливается приблизительно одинаковый стационарный потенциал. Однако можно надеяться, что серебро Ренея из-за большей истинной каталитической поверхности выдержит соответственно большую нагрузку [9].

Таблица 8.1

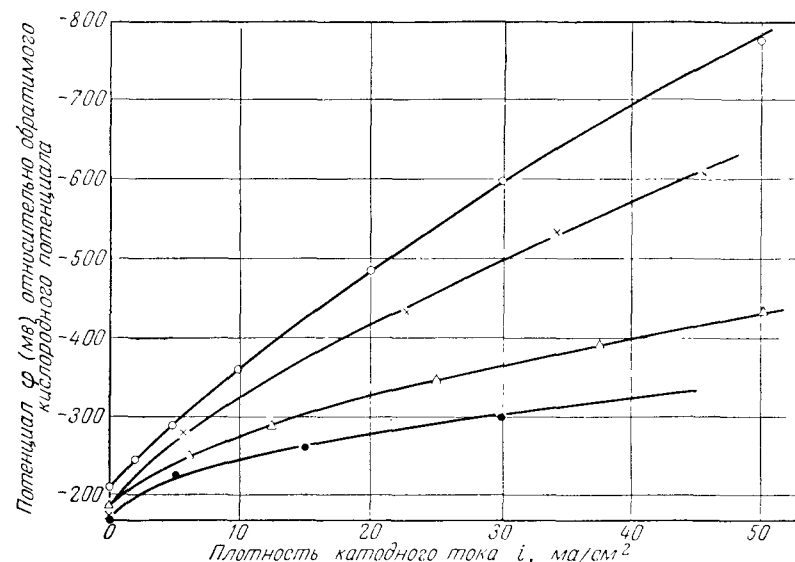
Сплав Ренея, вес. %							Размалываемость	Температура появления жидкой фазы, °C
Ag	Al	Zn	Cu	Mn	Cr	Mo		
96,2	3,8	—	—	—	—	—	Не размалывается	800
91	9	—	—	—	—	—	То же	720
87	13	—	—	—	—	—	(+)	710
80	20	—	—	—	—	—	(+)	558
72	28	—	—	—	—	—	(+)	558
65	35	—	—	—	—	—	+	558
63	37	—	—	—	—	—	+	558
50	50	—	—	—	—	—	(+)	558
40	60	—	—	—	—	—	(—)	560
84,7	15	—	—	0,3	—	—	+	} Не известно
64,7	35	—	—	0,28 или 0,3	—	—	+	
64,4	35	—	—	0,6	—	—	+	»
63,4	36	—	—	0,6	—	—	+	»
40	50	—	—	10	—	—	+	»
75	15	—	—	10	—	—	+	»
72,3	26	—	—	—	1,7	—	+	»
70,5	25,2	—	—	—	4,3	—	+	»
69	22,6	—	—	—	8,4	—	+	»
31,5	51,5	—	—	—	17	—	+	»
64	34	—	—	—	2	—	+	»
58,5	35	—	6,5	—	—	—	+	»
45	50	—	5	—	—	—	+	»
56	—	44	—	—	—	—	++	670
50,8	—	49,2	—	—	—	—	+	665
40	—	60	—	—	—	—	(+)	620
39,7	—	60	—	0,3	—	—	(+)	Не известно
60	8	32	—	—	—	—	+	Температура полного плавления, °C
								660

Были выплавлены Ag—Al-сплавы различного состава (табл. 8.1), охватывающие различные фазы системы Ag—Al (фиг. 115). Размол проб в шаровой мельнице показал, что сплавы, содержащие от 28 до 35 вес. % Al, обладают минимальной текучестью. Сплавы с содержанием алюминия менее 13 вес. % настолько пластичны, что слиток сплава не дробится, и приготовить порошок в шаровой мельнице вообще не удалось. Скорость растворения алюминия при активации в 5 н. КОН монотонно увеличивается с ростом содержания алюминия. Для сплавов с содержанием алюминия менее 13 вес. % скорость растворения даже в кипящей 5 н. КОН практически равна нулю. Сплав с 13 вес. % Al, образующийся из γ -фазы системы, выщелачивался раствором КОН хотя и заметно, но все же относительно слабо. Такое поведение показывает, что в сплавах с содержанием более 15,2 вес. % Al, которые состоят из смеси γ - и δ -кристаллитов, растворение происходит не только из богатой алюминием δ -фазы, но и из γ -фазы. В большой упругости растворения алюминия при активации этих сплавов в КОН решающую роль играет, конечно, δ -фаза, состоящая почти из чистого алюминия. Эта фаза создает большую истинную поверхность катализатора, чем поверхность, получаемая на сплавах, состоящих лишь из γ -фазы. Из сравнения двух серебряных ДСК-электродов с серебряным скелетом (№ 50 и 55) довольно отчетливо видна их различная поляризуемость, обусловленная различием истинной каталитической поверхности (фиг. 116). (Мерой поляризуемости при сравнении различных электродов были плотности тока, которые соответствовали заданному потенциалу.)

При больших катодных плотностях тока электрод № 55, в котором сплав Ренея состоит из 65 вес. % Ag и 35 вес. % Al, выдерживает примерно вдвое большую нагрузку, чем электрод № 50, активная часть которого состоит из сплава Ренея, содержащего 87 вес. % Ag и 13 вес. % Al, хотя для электрода № 55 условия хуже из-за большего содержания скелетного материала, а также более низких температуры и давления кислорода по сравнению с электродом № 50.

Следовательно, для серебряных ДСК-электродов пригодны лишь Ag—Al-сплавы с содержанием более 15,2 вес. % Al. По полученным к настоящему времени результатам оптимальным можно считать состав: 65 вес. % Ag и 35 вес. % Al. Несмотря на то что хрупкость этого сплава еще недостаточна [13], все же слиток сплава можно раздробить и размолоть в тонкий порошок в шаровой мельнице. Совершенно иными свойствами обладают пробы того же состава, полученные

быстрым охлаждением расплавленного металла с температурой 800°С погружением плавильного тигля в водяную баню. Эти пробы были значительно более хрупкими и легко измельчались. На поверхности излома можно было обнаружить



Фиг. 116. Характеристики серебряных ДСК-электродов с серебряным опорным скелетом.

Параметры электродов

Номер электрода	Обозначения	Сплав Ренея, вес. %				Весовой состав смеси сплав Ренея — опорный скелет	Давление кислорода, атм	Температура, °С
		Ag	Al	Cu	Mn			
50	×	87	13	—	—	1:1	4,5	21,0 ± 0,2
55	△	65	35	—	—	1:2	1,5	16,3 ± 0,1
129	●	64,7	35	—	0,28	1:2	1,8	22,4 ± 0,2
132	○	58,5	35	6,5	—	1:1,5	2,0	20,0 ± 0,1

сильно выраженную текстуру. Хотя тела, обладающие текстурой, имеют тенденцию к образованию трещин при холодной деформации, большая хрупкость быстро охлажденных проб вызвана, видимо, главным образом их очень мелкокристаллической структурой. При быстром охлаждении из сплава выпадает сначала относительно богатая серебром

δ-фаза (до 48 вес.% Ag), а затем кристаллизуется оставшийся расплав эвтектического состава (72 вес.% Ag и 28 вес.% Al). Это состояние замораживается при быстром охлаждении. Так как область существования кристаллов чистой δ-фазы при температурах ниже эвтектической становится значительно уже, необычная твердость проб может быть обусловлена эффектом так называемого самопроизвольного термического улучшения, при котором охлаждаемая однофазная смесь кристаллов подвергается изменению, являющемуся подготовкой к переходу в стабильное состояние (распад на две фазы) [14]. Отжиг при 110°С в течение 1 час приводит уже к значительному увеличению пластичности.

Для размолота неотожженных сплавов в тонкий порошок в шаровой мельнице необходимо такое же время, как для легко размалываемого сплава никеля Ренея, состоящего из 50 вес.% Ni и 50 вес.% Al. Так как для сплавов Ренея желательна возможно более равномерная структура, то можно рекомендовать для устранения неоднородности в быстроохлажденных сплавах отжиг порошков, полученных из них, при температурах ниже 558°С.

Хрупкость Ag—Al-сплавов можно значительно повысить добавками. Например, оба приведенных на фиг. 116 Ag—Al—Cu-сплавы легко дробятся и размалываются в шаровой мельнице. Несомненно, нет необходимости брать большое содержание меди. При активации порошка 5 н. КОН медь не переходит в раствор. Когда же электроды, изготовленные из этих сплавов, находятся в 5 н. КОН после окончания активации без нагрузки при подаче кислорода, то происходит заметное растворение меди. Сначала устанавливается стационарный потенциал порядка —450 мВ по отношению к обратимому кислородному потенциалу. (Этот же потенциал устанавливался и при медных ДСК-электродах с подачей кислорода.) Но через короткое время стационарный потенциал начинает смещаться в положительную сторону, приближаясь к значению около —200 мВ по отношению к обратимому кислородному потенциалу. Одновременно медь переходит в раствор, придавая электролиту интенсивно голубую окраску. На примере электрода № 132 видно, что каталитическая активность исследованных Ag—Al—Cu-сплавов неудовлетворительна. Но окончательный вывод еще сделать нельзя. Возможно, что полное растворение или сильное снижение содержания меди улучшит результаты.

Даже небольшие добавки марганца могут сделать Ag—Al-сплавы значительно более хрупкими. Как и для Ag—Al—Cu-сплавов, эта повышенная хрупкость не связана с очень большой

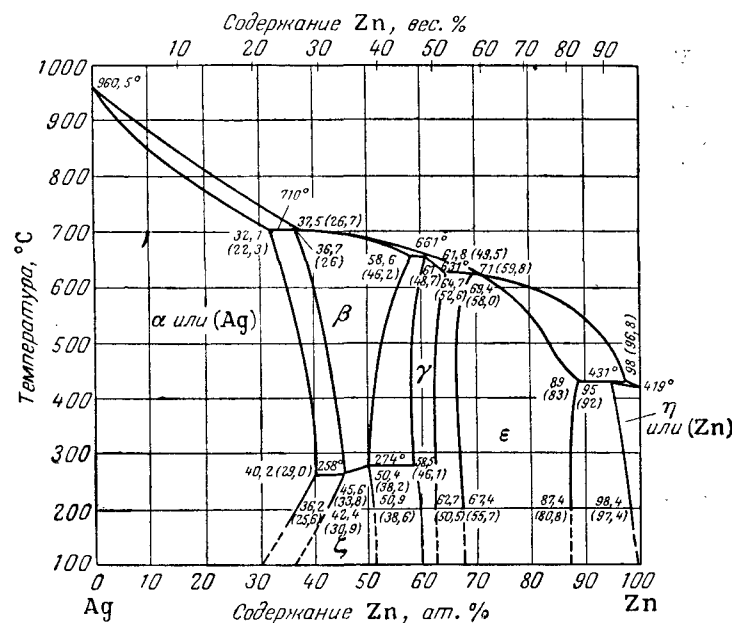
твердостью, характерной, например, для Ag—Al-сплавов, полученных быстрым охлаждением расплава. Уже при добавке 0,3 вес.% Мп сплавы легко дробятся и размалываются в шаровой мельнице. При активации сплавов, содержащих марганец, в концентрированной щелочи наряду с алюминием в раствор переходят заметные количества марганца, выпадающего в виде коричневого осадка. Активацию таких электродов прекращали после окончания выделения водорода в кипящем концентрированном растворе КОН. Оказалось, что при работе электродов с подачей кислорода в 5 н. КОН марганец продолжает переходить в раствор, придавая электролиту коричневую окраску. На фиг. 116 приводится поляризационная характеристика электрода № 129. Из нее видно, что небольшая добавка марганца (около 0,28 вес.%) не ухудшает каталитические свойства серебра Ренея. (Проведенные до сих пор опыты с этим сплавом указывают скорее на то, что добавка марганца приводит даже к некоторому улучшению работы. Но этот результат, конечно, еще недостаточно надежен.) Совершенно другие результаты дали сплавы, содержащие несколько большее количество марганца (0,56—0,60 вес.%). Хрупкость у них такая же, как у сплавов с содержанием 0,28—0,3 вес.% Мп, но электроды, изготовленные из этих более богатых марганцем сплавов, поляризуются значительно сильнее. По-видимому, такое поведение вызвано забиванием пор электродов, особенно пор серебра Ренея, осадками соединений марганца. Это подтверждается еще тем, что электроды, изготовленные в таких же условиях, как электрод № 129, пропускают газ лишь при относительно высоком давлении кислорода (более 3 атм). Пока еще не ясно, может ли здесь помочь последующая обработка электродов. Еще хуже вели себя сплавы с 10 вес.% Мп. Значительного повышения хрупкости можно добиться также небольшими добавками хрома и молибдена (см. табл. 8.1). Однако эти сплавы оказались непригодными при испытании их с различными скелетными материалами.

8.24 Ag—Zn- и Ag—Zn—Al-СПЛАВЫ

При оптимальном составе Ag—Al-сплавов (35 вес.% Al) выше 558° С начинается плавление. Так как при спекании с никелевым скелетом (см. разд. 8.331) было найдено, что жидкая Ag—Al-фаза приводит к нежелательному энергичному взаимодействию с никелевым скелетом, а для достаточной механической прочности электродов необходима темпе-

ратура спекания порядка 600° С, попытались преодолеть эти трудности применением Ag—Zn-сплавов Ренея.

На фиг. 117 представлена диаграмма состояния системы Ag—Zn. Из нее видно, что только при содержании цинка около 60 вес.% плавление начинается при температуре выше 620° С. (Этот сплав содержит 70 ат.% цинка, что примерно



Фиг. 117. Диаграмма состояния системы Ag—Zn, по Крацеку (Krascak F. C., Metals Handbook, 1948).

соответствует числу атомов алюминия в вышеприведенном Ag—Al-сплаве оптимального состава.) С уменьшением содержания цинка положение становится еще более благоприятным.

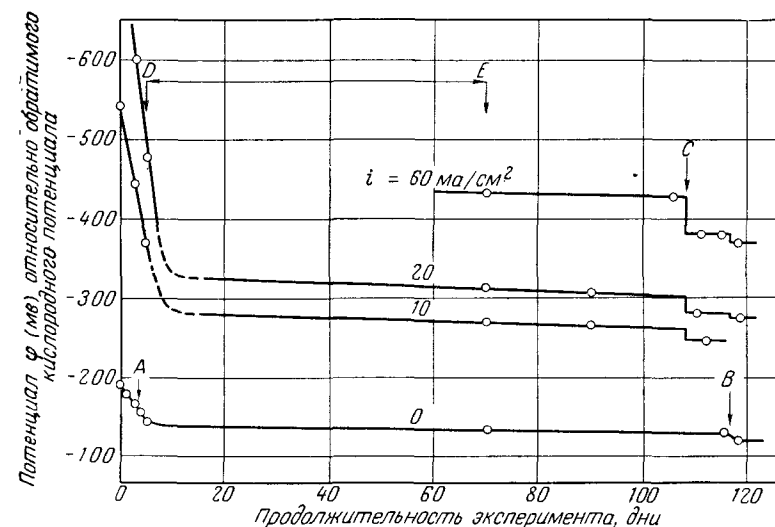
Но оказалось, что исследованные серебряно-цинковые сплавы (см. табл. 8.1) очень вязки и с трудом поддаются размолу в тонкий порошок. Исключение составляет сплав, содержащий 56 вес.% Ag и 44 вес.% Zn, который оказался наиболее хрупким из всех исследованных сплавов серебра Ренея. Но изготовленные из него электроды сильно поляризуются (см. фиг. 126). Это вызвано тем, что сплав плохо выщелачивается 5 н. КОН с выделением водорода, и поэтому образуется относительно малая истинная поверхность ката-

лизатора. (Остается еще исследовать, нельзя ли достигнуть успеха путем соответствующей обработки кислотой или электролитическим растворением цинка.) Наиболее пластичным оказался сплав из 40 вес.% Ag и 60 вес.% Zn. После того как не удалось размолоть этот сплав в шаровой мельнице, порошок из него приготовили путем длительного размола в вибромельнице. Сплав, содержащий 50,8 вес.% Ag и 49,2 вес.% Zn, более хрупкий, и его можно размолоть в шаровой мельнице. Оба эти сплава выщелачиваются хуже, чем богатый алюминием Ag—Al-сплав (более 15,2 вес.% Al). Выщелачивание электродов, изготовленных из Ag—Zn-сплава с никелевым скелетом, происходит значительно интенсивнее, чем электродов из того же сплава, но с серебряным скелетом. Причиной этого является низкое перенапряжение водорода на никеле. Спекание с никелевым скелетом приводит к образованию очень небольших количеств сплава никеля Ренея (здесь Ni—Zn) непосредственно в месте контакта с зернами серебряного сплава Ренея. Но на активированном никеле Ренея, как известно, очень низкое перенапряжение водорода. Рассматривая частично активированный электрод с никелевым скелетом под микроскопом, можно увидеть, что травление щелочью происходит преимущественно в местах контакта зерен серебряного сплава Ренея с зернами никелевого скелета.

Образование сплавов никеля Ренея при изготовлении серебряных ДСК-электродов подтверждается тем, что эти электроды всегда после окончания активации проявляют известные пирофорные свойства никеля Ренея, что обнаруживается по заметному разогреву. Это нельзя отнести за счет серебра Ренея, так как ни в одном случае в этой работе серебряные катализаторы Ренея не проявляли пирофорных свойств.

Небольшая упругость растворения цинка при активации в 5 н. КОН видна на примере электрода № 162, изготовленного из Ag—Zn-сплава (50,8 вес.% Ag + 49,2 вес.% Zn) со скелетом из карбонильного никеля (см. также разд. 8.3113). Активация прекращалась по окончании выделения водорода в кипящей 5 н. КОН. На фиг. 118 представлена зависимость потенциала электрода от продолжительности опыта при работе в 5 н. КОН с подачей кислорода. Замеры проводились каждый раз в течение нескольких часов. Уже изменение стационарного потенциала ($i = 0$ ма/см²) во времени показывает, что даже через 118 дней не установилось постоянного значения потенциала. То же самое наблюдается для потенциала нагруженного электрода, но здесь этот эффект проявляется еще более заметно. Особенно резко происходило

смещение потенциала в положительную сторону в течение первых 10 дней; при этом из электрода еще растворялось большое количество цинка. В точке А электрод анодно поляризовался в течение 2 час при постоянном потенциале —60 мв по отношению к обратимому кислородному электроду. (При этом потенциале еще не приходится опасаться

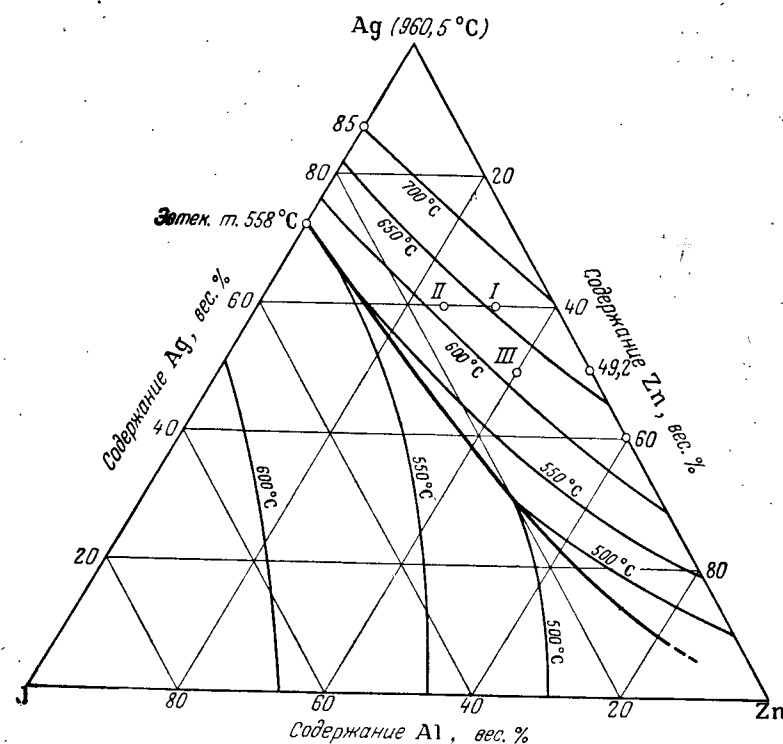


Фиг. 118. Изменение потенциала серебряного ДСК-электрода № 162 во времени.

$P_{O_2} = 3,2$ атм; $t = 22 \pm 2^\circ$ C; А — катодная поляризация при потенциале —60 мв; В — 6-часовая нагрузка при 71° C; С — выделение водорода; DE — электрод не нагружен.

образования Ag_2O , что видно из диаграммы потенциал — рН для серебра и его окислов Делахей, Пурбэ и Риссельберга [15]. Этот вывод можно подтвердить разрядом серебряных ДСК-электродов в 5 н. КОН при подаче кислорода. Такая обработка, несмотря на небольшое количество пропущенного электричества (16 а·сек), вызывает заметное смещение стационарного потенциала в положительную сторону. Активацию ДСК-электродов с Ag—Zn-сплавом, несомненно, можно ускорить, поляризуя их анодно. Конечно, при этом всегда необходимо следить за тем, чтобы не происходило образования окислов серебра. В точке В электрод выдерживался 6 час при 71° C. И эта обработка привела к сдвигу потенциала в положительную сторону. Наконец, в точке С при пониженном давлении кислорода (1,0 атм, без пробурливания кислорода) в течение 5 час выделялся водород при катодной

плотности тока 60 ма/см^2 и потенциале порядка -250 мв по отношению к обратимому водородному электроду. Примеча-



Фиг. 119. Диаграмма плавкости тройной системы Ag—Al—Zn, по Ёнике [16].

	Содержание, вес %		
	Ag	Zn	Al
I	60	32	8
II	60	25	15
III	50	40	10

тельно здесь прежде всего то, что эта обработка не влияет на стационарный потенциал, но потенциал нагруженного электрода становится тем выше, чем больше была нагрузка при обработке. Надежное улучшение работы возможно лишь

вследствие увеличения истинной каталитической поверхности электрода. Этот эффект, возможно, объясняется регенерацией электрода, который в ходе испытания ухудшается из-за выпадения осадков в порах (образующихся, например, из резиновых уплотнений, которые мало устойчивы в щелочи при довольно положительных потенциалах). Поведение серебряных ДСК-электродов при активации требует, несомненно, еще более точных исследований, таких, например, как проведены Шайбе (разд. 4.117) на никелевых ДСК-электродах.

Каталитически активными оказались Ag—Zn-сплавы, содержащие 60 вес. % Zn. К недостаткам этого сплава, как уже указывалось, следует отнести большую пластичность и малую упругость растворения цинка при активации, к достоинствам — температуру плавления выше 620°C . Попытка снизить пластичность добавкой 0,3 вес. % Mn оказалась безуспешной (см. табл. 8.1).

Наконец, можно применить в качестве активного материала Ag—Zn—Al-сплавы Ренея. На фиг. 119 представлена диаграмма плавкости тройной системы Ag—Zn—Al. Здесь изотермы показывают начало кристаллизации твердой фазы каждого состава. Выше этих температур существует только жидкая фаза.

Нами был выплавлен лишь один сплав, состоящий из 60 вес. % Ag, 32 вес. % Zn и 8 вес. % Al. Он относительно легко дробится и размалывается в шаровой мельнице. Этот сплав должен полностью плавиться лишь при температуре более 650°C . При значительно более низких температурах (например, ниже 600°C) едва ли можно ожидать появления больших количеств жидкой фазы. Действительно, при спекании с никелевым скелетом даже при 600°C не было отмечено сильного взаимодействия между сплавом Ренея и скелетом (ср. разд. 8.3113). Но из-за высокого содержания серебра в сплаве максимальная мощность, снимаемая с электродов, еще неудовлетворительна. На фиг. 119 показаны два пути улучшения работы электродов. Они предусматривают либо повышение содержания алюминия за счет снижения содержания цинка, либо уменьшение содержания серебра. Эти сплавы должны полностью плавиться при температуре выше 600°C . Спекание их с никелевым скелетом при температуре 600°C , кажется, обещает хорошие результаты. Особого внимания заслуживает сплав с низким содержанием серебра следующего состава: 50 вес. % Ag, 40 вес. % Zn, 10 вес. % Al.

8.3. ИСПЫТАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СКЕЛЕТА СЕРЕБРЯНЫХ ДСК-ЭЛЕКТРОДОВ

8.31. НИКЕЛЕВЫЙ СКЕЛЕТ

8.311. Изготовление путем прессования с последующим спеканием

8.3111. ЭКСПЕРИМЕНТ

Материалом для скелета служил порошок карбонильного никеля с размером зерен 3—4 мкм. Этот порошок хорошо перемешивался с порошками серебряных сплавов Ренея в смесительном барабане (максимальная емкость 500 г). Соотношение карбонильного никеля и серебряного сплава Ренея в смеси выбиралось в следующих пределах: 1—2 вес. ч. карбонильного никеля на 1 вес. ч. серебряного сплава Ренея. Минимально допустимое соотношение в смеси зависит от толщины электрода и размера зерен порошка серебряного сплава. Так, для грубозернистого порошка серебра Ренея нужно меньше скелетного материала, чем для мелкозернистого [17].

Затем из смеси порошков прессовали в стальной пресс-форме с закаленными цилиндрическими пуансонами (диаметром 40 мм) электроды в форме плоских дисков. Давление при прессовании прикладывалось с одной стороны. По окончании прессования электрод выталкивался нижним пуансоном из матрицы.

Спрессованные электроды спекали в восстановительной печи в токе водорода. Электроды клали при этом на асбестовую или слюдяную подставку, так что они нагревались преимущественно тепловым излучением. Выделяющаяся теплота реакций отводилась от электрода также преимущественно излучением. Температура при спекании измерялась термопарой и поддерживалась регулятором.

Наряду с подбором подходящего серебряного сплава Ренея, удовлетворяющего условиям, указанным в разд. 8.2, можно было менять следующие технологические параметры изготовления электродов: средний размер зерен порошка; распределение зерен порошка по размерам; соотношение компонентов в порошке; давление прессования; температуру спекания; продолжительность спекания.

При этом стремились получить механически прочные электроды с наиболее равномерным распределением пор по радиусам и возможно большим содержанием серебра Ренея.

8.3112. СПЕКАНИЕ С ПОЯВЛЕНИЕМ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

При изготовлении никелевых ДСК-электродов было найдено, что для придания электродам со скелетом из карбонильного никеля достаточной механической прочности их необходимо нагревать до температуры не менее 600°С при времени спекания порядка 30 мин (см. разд. 4.116). Эта минимально допустимая температура спекания относится к электродам, спрессованным при давлениях до 5000 кг/см². Существенное снижение минимальной температуры спекания при применении более высокого давления прессования маловероятно. Кроме того, следует учесть, что давление прессования нельзя поднимать как угодно высоко, так как сильная деформация зерен порошка нежелательна.

Порошок серебряного сплава Ренея, содержащий 35 вес. % алюминия, смешивался с порошком карбонильного никеля в соотношении 1:2 и 1:1,5 (в весовых частях). Из каждой смеси порошков были спрессованы при давлении 4000 кг/см² плоские электроды, которые затем спекались при температуре выше 570°С в токе водорода. Система Ag—Al (см. фиг. 115) при составе сплава 72 вес. % Ag и 28 вес. % Al имеет эвтектическую точку с температурой 558°С. Эвтектика распространяется на широкую область, к которой относится и сплав с 35 вес. % Al. При температуре спекания выше 558°С появляется, следовательно, жидкая фаза. Между 558°С и примерно 600°С имеется наряду с жидкой фазой богатая алюминием твердая δ-фаза. При температуре спекания выше 600°С зерна серебряного сплава Ренея полностью расплавляются.

Появление жидкой фазы в процессе спекания может привести к нежелательному энергичному химическому взаимодействию материала скелета с зернами серебряного сплава Ренея, так как известно, что реакции в жидкой фазе протекают чаще всего со значительно большими скоростями, чем в твердом состоянии. Кроме того, появление жидкой фазы может привести к большему контакту с зернами скелета, чем при твердых компонентах. Это особенно должно проявляться тогда, когда зерна серебра Ренея полностью расплавляются.

Сравнение серебряных ДСК-электродов с серебряным скелетом, спеченных при температурах выше и ниже 558°С, показывает, что электроды, при спекании которых появляется жидкая фаза, после растворения алюминия обладали меньшей механической прочностью, чем соответствующие электроды, спеченные без появления жидкой фазы при более низких температурах. Причину такого поведения следует искать

в сильной диффузии алюминия в серебряный скелет при спекании с появлением жидкой фазы. Поляризация электрода при электрохимическом растворении кислорода существенно не зависела от того, происходило ли спекание с плавлением или без него. Это и понятно, так как алюминий, продиффундировавший в серебряный скелет, после выщелачивания его концентрированным раствором КОН образует и в скелете серебра Ренея.

В отличие от электродов с серебряным скелетом в таких же электродах с никелевым скелетом при спекании с появлением жидкой фазы (серебра Ренея) происходит значительно более энергичное химическое взаимодействие, протекающее иногда настолько бурно, что электроды вследствие сильного разогрева изгибаются. Алюминий из таких электродов практически не растворяется даже кипящим концентрированным раствором КОН. Несомненно, реакция между жидким серебряным сплавом Ренея и карбонильным никелем приводит к образованию сплава Ni—Al—Ag , который очень похож на интерметаллическое соединение Ni—Al . Сплав не травится, как и интерметаллическое соединение Ni—Al , кипящей концентрированной КОН. Бинарная система Ni—Al при содержании 50 ат. % Ni имеет максимум температуры плавления на диаграмме состояния и максимальную теплоту образования, т. е. этот состав соответствует минимуму энергии системы [21].

Теплота образования твердого интерметаллического соединения Ni—Al составляет 17 ккал/г-атом, что более чем на порядок превышает теплоту образования жидкой Ag—Al -фазы при 1050° С, которая составляет 1,2 ккал/г-атом. Можно полагать, что теплота затвердевания Ag—Al -фазы относительно мала и что достаточно сравнения приведенных теплот образования систем Ni—Al и Ag—Al . Различная величина теплот образования обеих систем объясняет, почему спекание с появлением жидкой фазы при никелевом скелете приводит к более энергичной химической реакции, чем при тех же условиях спекания с серебряным скелетом. Сильное тепловыделение во время реакции серебряного сплава Ренея с никелевым скелетом может привести при отсутствии отвода тепла к повышению температуры. А это означает увеличение скорости реакции, что приводит к еще большему повышению температуры, т. е. реакция протекает с возрастающей скоростью при ускоренном увеличении температуры. Это приводит к тому, что электроды, нагретые выше определенной температуры спекания, самопроизвольно раскаляются добела. Эта «самопроизвольная реакция» характерна тем, что боль-

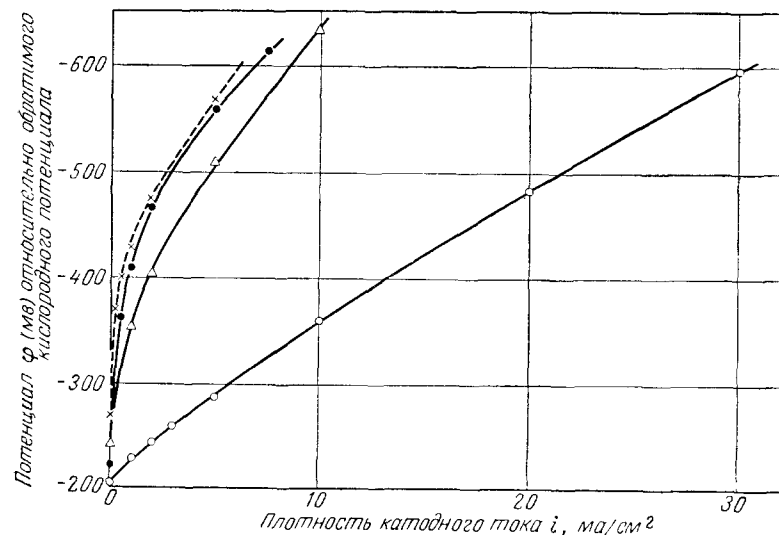
шее содержание серебра Ренея в электроде приводит к более сильному разогреву, так как никелевый скелет все хуже отводит тепло. Примером могут служить электроды № 173 и 174 (см. табл. 8.2). И использованные сплавы серебра Ренея были следующего состава: 58,5 вес. % Ag, 35 вес. % Al, 6,5 вес. % Cu для электрода № 173 и 45 вес. % Ag, 50 вес. % Al, 5 вес. % Cu для электрода № 174. Во время спекания электродов при температуре около 610° С протекала энергичная самопроизвольная реакция, в результате которой за несколько секунд температура повысилась более чем на 300° С.

После спекания пластинчатые электроды были сильно деформированы, главным образом в радиальном направлении. Усадка или расширение составляли до 5% первоначального диаметра. Пористость электродов сильно увеличилась — появилось относительно небольшое количество неравномерно расположенных грубых пор. Это означает, что при спекании происходило сильное увеличение среднего размера зерен — явление, которое известно при спекании порошковых смесей из нескольких компонентов с появлением жидкой фазы.

Особенно энергично протекала самопроизвольная реакция в электроде № 174, где был использован серебряный сплав Ренея с большим содержанием алюминия. После спекания электроды были покрыты множеством плавящихся шариков величиной до 1 мм, которые состояли в основном из серебра. Здесь можно было непосредственно наблюдать появление жидкой фазы. Плавящиеся шарики возникли оттого, что при усадке электрода жидкая фаза была выдавлена из пор.

Электроды не выщелачивались даже кипящей концентрированной КОН. На фиг. 120 сравнивается поляризационная характеристика катодного восстановления кислорода на электроде № 173 с характеристикой соответствующего ему электрода № 132. Разница между ними только в том, что электрод № 132 изготовлен с серебряным скелетом, а электрод № 173 — с никелевым. Стационарный потенциал электрода № 173 примерно на 16 мВ отрицательнее, а катодная плотность тока значительно ниже, чем для электрода № 132. Для сравнения приводится пластина никелевого фильтра размером с электрод, которая изготовлена прессованием и спеканием никелевого порошка (изготовитель: «Дейче Эдельшталь Верке»). Фильтр имеет примерно такую же пористость, как электрод № 173. Сравнение обоих электродов позволяет предположить, что в электроде № 173 ход реакции определяется в основном содержанием в нем никеля. На это указывает прежде всего зависимость катодной поляризации от плотности

тока, представленная в логарифмическом масштабе (фиг. 121). Поляризационная характеристика электрода № 173 имеет примерно такой же наклон, как у никелевого фильтра, в то время как поляризационная характеристика электрода № 132



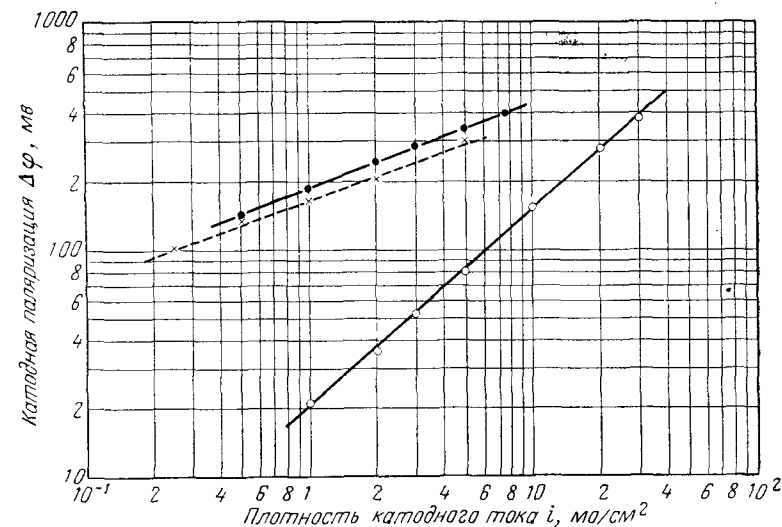
Фиг. 120. Поляризационные характеристики серебряных ДСК-катодов № 173 и 331 с опорным скелетом из карбонильного никеля.

При спекании не появлялась жидкая фаза. Для сравнения приводятся поляризационные кривые никелевого фильтра и серебряного ДСК-катада № 132 с серебряным опорным скелетом. (Ср. с фиг. 121, где те же характеристики представлены в логарифмических координатах.)

Обозначения	Номер фильтра	p_{O_2} , атм	t , °C
×	Ni-фильтр	0,3	$21,0 \pm 0,2$
●	173	0,25	$22,2 \pm 0,2$
○	132	1,8	$22,4 \pm 0,2$
△	331	2,0	$22,0 \pm 0,2$

идет значительно круче. (На электродах из сплавов Ag—Al——Si наблюдались самые крутые характеристики. Поэтому для описания эффекта были взяты электроды №№ 132 и 173.) При сравнении трех электродов остается, конечно, учесть, что они работали при различном давлении кислорода. (Давление устанавливалось каждый раз таким, чтобы был примерно равный расход газа.) Точного определения

зависимости наклона поляризационных характеристик от давления не проводилось, однако можно сказать, что вряд ли можно объяснить разный наклон поляризационных характеристик различием в давлении кислорода.



Фиг. 121. Поляризационные характеристики серебряных ДСК-катодов № 173 (с никелевым опорным скелетом), № 132 (с серебряным опорным скелетом) и никелевого фильтра в логарифмических координатах.

Наклон $n = \lg \Delta\varphi / \lg i$ для работоспособного электрода № 132 более чем вдвое превышает наклон для других кривых.

Обозначения	Номер фильтра	n
○	132	0,87
●	173	0,38
×	Ni-фильтр	0,35

При спекании с протеканием самопроизвольных реакций было также найдено, что эффект на более толстых электродах наступает при более низких температурах, чем на более тонких. Это и понятно, так как при малом отношении поверхности к объему выделяющаяся теплота реакции труднее рассеивается излучением.

Применение очень небольших количеств серебра Ренея при изготовлении электрода для подавления самопроизвольной реакции противоречит требованию введения максимально

возможного количества серебра Ренея для снятия больших нагрузок с электродов.

Далее полагали, что можно отвести выделяющееся тепло реакции от электрода, приведя его в контакт с хорошо теплопроводным металлом, обладающим большой теплоемкостью. Для этой цели электрод № 331 (табл. 8.2) помещали в зажим для спекания, который состоял из двух стальных пластин (общий вес 0,7 кг). Стягивание болтами обеспечивало хороший термический контакт между прессованным электродом и стальными пластинами. Во время получасового спекания при 600°С не наблюдалось самопроизвольной реакции, в то время как в электроде № 332 (см. табл. 8.2), изготовленном так же, как электрод № 331, но спекавшемся на слюдяной подкладке, уже при 570°С прошла энергичная самопроизвольная реакция, которая привела к сильной деформации электрода. В 5 н. КОН электрод № 332 совершенно не выщелачивался, тогда как электрод № 331 заметно реагировал с кипящей 5 н. КОН, хотя и значительно слабее, чем электроды с серебряным скелетом. На фиг. 120 представлена поляризационная характеристика электрода № 331. Довольно отрицательный стационарный потенциал и ход поляризационной кривой показывают, что здесь также наблюдалось энергичное взаимодействие с никелевым скелетом.

Итак, было установлено, что при спекании с появлением жидкой фазы происходит принципиально нежелательная энергичная реакция, даже если это не приводит к ускоренному протеканию самопроизвольной реакции. Интенсивность реакции не может быть произвольно ограничена уменьшением времени спекания, так как от него зависит прочность спекания никелевого скелета, и следовательно, прочность электрода.

Доказательством этого является электрод № 136, который был спечен при 575°С в течение получаса (см. табл. 8.2). Примененный сплав серебра Ренея содержал 35 вес. % Al, так что здесь речь идет о спекании с появлением жидкой фазы. Заметной самопроизвольной реакции в процессе спекания не было отмечено (разница в поведении электродов № 136 и 332 может быть объяснена в первую очередь различным составом пресспорошков этих двух электродов). Конечно, и здесь спекание было связано с сильным взаимодействием между никелевым скелетом и серебряным сплавом, хотя и не произошло существенной деформации электрода. Электрод очень слабо выщелачивался 5 н. КОН при комнатной температуре в противоположность соответствующему электроду № 129 с серебряным скелетом. В кипящей КОН растворение алюминия тоже быстро прекратилось, т. е. из электрода рас-

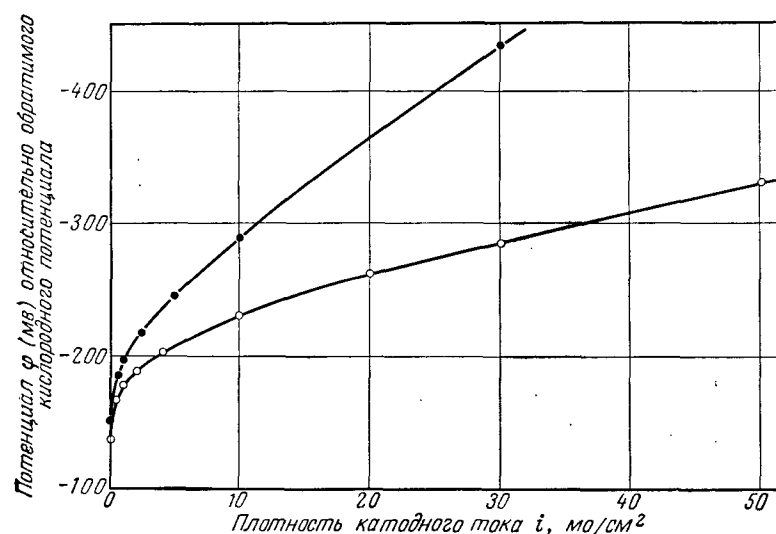
Таблица 8.2

Примеры спекания серебряных ДСК-электродов со скелетом из карбонильного никеля

Номер электрода	Сплав Ренея, вес. %				Состав смеси в весовых частях	Давление прессования, кг/см ²	Температура спекания, °С	Продолжительность спекания, мин
	Ag	Al	Mn	Cu				
173	58,5	35	—	6,5	1:1,5	4000	650	30
174	45	50	—	5	1:1,5	4000	650	30
331	63,4	36	0,56	—	1:1,5	4000	600	30
332	63,4	36	0,56	—	1:1,5	4000	570	—
135	64,7	35	0,28	—	1:2	4000	600	30
136	64,7	35	0,28	—	1:2	4000	575	30
148	84,7	15	0,3	—	1:1,5	4000	600	30
149	84,7	15	0,3	—	1:1,5	4000	650	15
155	84,7	15	0,3	—	1:1	4000	650	30
156	84,7	15	0,3	—	1:1	4000	700	30
137	64,7	35	0,28	—	1:2	4000	450	30
138	64,7	35	0,28	—	1:2	4000	550	30
139	64,7	35	0,28	—	1:2	4000	530	30
140	64,7	35	0,28	—	1:2	4000	510	30
141	64,7	35	0,28	—	1:1	4000	540	60
196	65	35	—	—	1:1,5	4000	500	540
198	65	35	—	—	1:1,5	4000	500	300
	Ag	Al	Zn					
162	50,8	—	49,2	1:1,5	4000	650	30	
165	40	—	60	1:1,5	4000	605	30	
190	60	8	32	1:2	4000	600	30	
191	60	8	32	1:1,5	4000	600	30	
192	60	8	32	1:1,5	4000	575	30	

творилась значительно меньшая часть алюминия, чем из электрода № 129. После активации электрод № 136 на воздухе сильно разогрелся. Следовательно, он содержал составную часть, обладавшую пирофорными свойствами. На серебряных ДСК-электродах с серебряным скелетом это явление не наблюдалось. С другой стороны, известны пирофорные свойства активированных никелевых катализаторов Ренея. При спекании электрода № 136 могло произойти образование как богатой, так и бедной алюминием Ni—Al-фаз. В то время как

богатые алюминием фазы придают электродам пиррофорные свойства, бедные алюминием фазы являются причиной слабого растворения алюминиевой части электрода. Электрод разрушился из-за механической непрочности при зажатии в электродный держатель. Это могло произойти вследствие недостаточного спекания зерен опорного скелета, а также



Фиг. 122. Поляризационная характеристика серебряного ДСК-электрода № 135 с опорным скелетом из карбонильного никеля.

Электрод спеклся с появлением жидкой фазы, но без «самопроизвольной реакции». Для сравнения приведен электрод № 129, изготовленный таким же образом, но с серебряным опорным скелетом; электролит — 5 н. КОН; $t = 42,7^\circ \text{C}$;

● электрод № 135, $p_{O_2} = 2,3$ атм; ○ электрод № 129, $p_{O_2} = 1,9$ атм.

вследствие разрушения опорного скелета при выщелачивании алюминия из образовавшихся Ni—Al-фаз.

Достаточной механической прочностью обладает электрод № 135, который был изготовлен точно так же, как электрод № 136, за исключением температуры спекания. Реакция с никелевым опорным скелетом во время получасового спекания при 600°C протекала также без заметного самопроизвольного повышения температуры и без существенной деформации электрода, но более энергично, чем у электрода № 136. Это проявилось в том, что выщелачивание в концентрированной КОН происходило еще слабее. После окончания активации электрод также обладал пиррофорными свойствами. Размер

пор был небольшим, поэтому электрод заметно пропускал газ лишь при давлении кислорода более 2,3 атм. На фиг. 122 сравнивается ход поляризационных кривых при катодном восстановлении кислорода на электродах № 135 и 129. Оба электрода были изготовлены в одинаковых условиях. Единственным отличием электрода № 129 является серебряный опорный скелет. Стационарный потенциал электрода № 135 примерно на 15 мВ отрицательнее, чем у электрода № 129, но основное различие электродов в том, что электрод № 129 в области больших плотностей тока допускает нагрузку, более чем в 3 раза превышающую нагрузку электрода № 135.

Это можно объяснить отравлением серебра Ренея вследствие возможной диффузии никеля в серебряный сплав при спекании, а также, несомненно, малой истинной каталитической поверхностью и поэтому малой протяженностью трехфазной границы в электроде № 135. Необходимо учесть также, что оба электрода изготовлены из смеси не наилучшего состава.

В заключение следует сказать, что спеканием серебряных ДСК-электродов с никелевым опорным скелетом при участии жидкой Ag—Al-фазы нельзя изготовить электроды, каталитическая активность которых при катодном восстановлении кислорода была бы близка к активности изготовленных таким же образом серебряных ДСК-электродов с серебряным опорным скелетом.

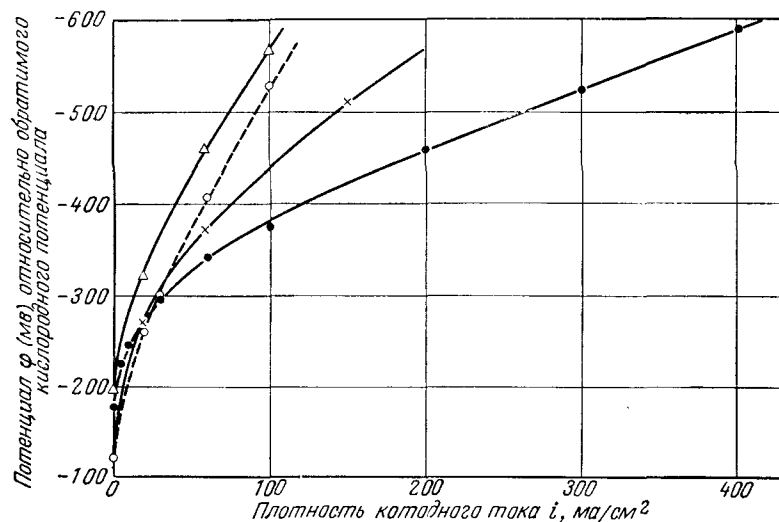
Такой же результат был получен для медных ДСК-электродов с никелевым опорным скелетом [19]. Процесс спекания, проведенный выше определенной температуры, приводит и в этом случае к самопроизвольной реакции.

8.3113. СПЕКАНИЕ БЕЗ ПОЯВЛЕНИЯ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

8.31131. Уменьшение содержания алюминия в серебряном сплаве

Появления жидкой фазы в процессе спекания при температуре выше 600°C можно избежать, например, уменьшением содержания алюминия в Ag—Al-сплаве. Чтобы спекание при температуре не ниже 600°C проходило без плавления, надо применять Ag—Al-сплавы с содержанием алюминия не более 15 вес. %, как это видно из диаграммы состояния системы Ag—Al (см. фиг. 115). Но применение таких бедных алюминием серебряных сплавов Ренея означает с самого начала отказ от работы электродов с высокими нагрузками (см. фиг. 118). Из серебряного сплава Ренея с 15 вес. % Al были изготовлены электроды с никелевым опорным скелетом при

температуре спекания от 600 до 700° С (см. табл. 8.2). В этой области температур наряду с твердой фазой есть уже жидкая фаза, а около 700° С зерна сплава Ренея полностью расплавляются. Несмотря на это, получасовое спекание электрода № 156 при 700° С не привело к самопроизвольной реакции, хотя содержание серебра Ренея в электроде было относительно большим (состав смеси в весовых частях 1:1). Таким же



Фиг. 123. Поляризационная характеристика серебряных ДСК-катодов с опорным скелетом из карбонильного никеля.

Электроды спекались без появления жидкой фазы; электролит — 5 н. КОН; $t = 23^\circ \text{C}$
 ○ электрод № 192, $p_{\text{O}_2} = 3,65 \text{ атм}$; ● электрод № 196, $p_{\text{O}_2} = 1,5 \text{ атм}$; × электрод № 162
 $p_{\text{O}_2} = 3,2 \text{ атм}$; △ электрод № 148, $p_{\text{O}_2} = 2,8 \text{ атм}$.

образом был изготовлен электрод № 155, который спекался, однако, при 650° С. Он значительно энергичнее выщелачивался в 5 н. КОН, чем электрод № 156, т. е. спекание при 700° С приводит к более сильному взаимодействию между сплавом Ренея и никелевым скелетом. Еще энергичнее выщелачивались в 5 н. КОН электроды № 148 и 149, которые спекались полчаса при 600° С или четверть часа при 650° С, хотя содержание серебра Ренея в них было меньше (состав смеси в весовых частях 1:1,5). Они обладают хорошей механической прочностью, так как при этих условиях происходит уже достаточное спекание серебряного сплава с зернами карбонильного никеля. На электроде № 148 при катодном восстановлении

кислорода устанавливается стационарный потенциал — 97 мВ по отношению к насыщенному каломельному электроду ($t = 23^\circ \text{C}$), т. е. такой же стационарный потенциал, как у электрода № 150 (—95 мВ), отличающегося от электрода № 148 только серебряным скелетом. Давление кислорода составляло 2,5 атм. В отношении катодной нагрузки оба электрода показали примерно одинаковые результаты (фиг. 123).

8.31132. Спекание с порошками Ag—Zn- и Ag—Zn—Al-сплавов

Избежать появления жидкой фазы при температуре выше 600° С можно также путем замены алюминия в Ag—Al-сплаве частично или полностью другим растворимым компонентом. При применении Ag—Zn—Al-сплавов, описанных в разд. 8.24, были получены электроды с опорным скелетом из карбонильного никеля при температуре спекания более 570° С (см. табл. 8.2).

Примером может служить электрод № 162, для создания которого был использован порошок сплава Ренея, содержащий 50,8 вес. % Ag и 49,2 вес. % Zn. Плавление наступает только при температуре выше 661° С. Спекание электрода в течение 30 мин при 650° С не приводит к заметной реакции между сплавом Ренея и опорным никелевым скелетом. Следует отметить также, что система Ni—Zn не имеет явно выраженного максимума температуры плавления, характерного для системы Ni—Al в точке, соответствующей интерметаллическому соединению NiAl. (О теплоте образования Ni—Zn-фазы данных нет.) Механическая прочность электрода была хорошей; в электролите 5 н. КОН он выщелачивался довольно плохо. (Подробнее об активации говорилось уже в разд. 8.24.) Заметной пиррофорности не обнаружено, т. е. во время спекания не образовалось большого количества Ni—Zn-фазы. На фиг. 123 представлена зависимость потенциала от катодной плотности тока. (Поляризационная кривая была снята через 118 дней после начала испытания.) Электрод № 162 выдерживает почти вдвое большую нагрузку, чем электрод № 148. Как уже упоминалось в разд. 8.24, на электроде при уменьшенном давлении кислорода выделялся водород. Наблюдавшееся перенапряжение водорода более 250 мВ при катодной плотности тока 600 ма/см² указывает на то, что в электроде нет заметных количеств никеля Ренея, т. е. что при спекании не происходило энергичного образования Ni—Zn-фаз.

Были проведены также опыты с серебряным сплавом Ренея, состоящим из 40 вес. % Ag и 60 вес. % Zn. В электроде

№ 165, спекавшемся в течение 30 мин при 605° С, не происходило заметной самопроизвольной реакции между серебряным сплавом Ренея и никелевым опорным скелетом. Этого и не следовало ожидать, так как здесь плавление наступает лишь при температуре выше 620° С. Выщелачивание в 5 н. КОН происходит плохо, однако энергичнее, чем для электрода № 162. Механическая прочность была достаточно хорошей.

Кроме того, были изготовлены электроды из сплава, содержащего 60 вес. % Ag, 32 вес. % Zп и 8 вес. % Al. Зерна сплава в этом случае должны полностью плавиться лишь при температуре выше 650° С (см. фиг. 119). В приведенных для примера электродах № 190, 191 и 192, в которых изменялись соотношения компонентов смеси и температура спекания, не было обнаружено во время спекания самопроизвольной реакции. У электрода № 192, несмотря на низкую температуру спекания (575° С), была достаточная механическая прочность в противоположность электроду № 136 (описанному в разд. 8.3112), который изготовлен при таких же условиях спекания. Причину этого, может быть, следует искать в том, что опорный скелет электрода № 192 не был разрушен образованием никеля Ренея, как это, несомненно, имело место для электрода № 136. Электрод № 192 выдерживал давление газа 4 атм; на фиг. 123 приведена его поляризационная характеристика. Наряду с относительно высоким стационарным потенциалом бросается в глаза прежде всего большая поляризация при высоких плотностях тока. Это можно объяснить большим содержанием серебра в использованном серебряном сплаве Ренея.

8.31133. Длительное спекание при 500° С

Наконец, пытались изготовить электроды с никелевым опорным скелетом, используя серебряный сплав Ренея с 35 вес. % Al путем спекания без появления жидкой фазы. При максимальной допустимой температуре спекания 558° С следовало ожидать с самого начала небольшой механической прочности электродов. Но этот недостаток можно устранить при необходимости нанесением серебряного ДСК-слоя на пористую несущую пластину достаточной прочности (см. разд. 8.41).

В табл. 8.2 приведено несколько примеров, где варьировались состав смеси, температура и время спекания. Спекание электрода № 138 в течение 30 мин при 550° С привело уже к сильной реакции сплава Ренея с никелевым опорным скелетом, вследствие чего электрод слабо выщелачивался в 5 н. КОН.

Электроды № 137, 140 и 139, которые спекались при 450, 510 и 530° С и были изготовлены при тех же условиях, что и электрод № 138, реагировали с 5 н. КОН значительно энергичнее. Такое спекание, не допуская заметной реакции сплава Ренея с никелевым опорным скелетом, с другой стороны, не обеспечивало достаточного спекания зерен опорного скелета. Электроды разваливались либо во время активации, либо в держателе электрода при подаче кислорода под небольшим давлением. При спекании электрода № 141 вдвое большее время спекания и большее содержание серебряного сплава Ренея уже при 540° С привели к заметной реакции с опорным скелетом. Выщелачивание в 5 н. КОН, как и у электрода № 138, проходило медленно. Эти неудачи были поводом перехода к спеканию в течение нескольких часов при 500° С, и среди других экспериментов было проведено спекание электрода № 198 в течение 5 час и электрода № 196 в течение 9 час. Ни в одном случае не наблюдалось сильной реакции с никелевым опорным скелетом, если даже электроды после активации обладали пирофорными свойствами, как и электроды № 137—141. Электрод № 198 разрушился во время активации. Электрод № 196 работал при давлении кислорода 1,5 атм. Его поляризационная характеристика представлена на фиг. 123. При больших плотностях тока с него можно снять почти вдвое больший ток, чем с электрода № 162, например при потенциале —500 мВ по отношению к обратимому кислородному электроду. Совершенно очевидно также его превосходство по сравнению с электродом № 148 из-за большего содержания алюминия в использованном серебряном сплаве Ренея. Недостаточная механическая прочность электрода обнаружилась, когда он разрушился при повышении давления кислорода до 2,5 атм. Несомненно, можно путем систематического изменения параметров изготовления добиться увеличения прочности, не ухудшая каталитических свойств электродов.

8.312. Изготовление методом горячего прессования

8.3121. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Идеальная структура ДСК-электродов может быть достигнута, если при совместном спекании зерен сплава Ренея с зернами опорного скелета состав сплава не изменяется вследствие диффузионных процессов. Такие диффузионные процессы обычно нежелательны, так как они приводят к плохо контролируемым изменениям в структуре электродов. Иде-

альный случай может быть осуществлен только приближенно, потому что спекание неизбежно связано с диффузионными процессами. Хорошее приближение получается тогда, когда удастся диффузионные явления ограничить собственными зонами спекания, которые совпадают с местами соприкосновения зерен. Это возможно, например, в том случае, если, не ухудшая конечного результата, можно уменьшить температуру или продолжительность спекания или оба параметра одновременно.

Уже давно известно, что при одновременном прессовании и спекании, т. е. при так называемом горячем прессовании, при меньшем давлении прессования, более низкой температуре спекания и значительно меньшей продолжительности спекания результаты получаются лучше или по крайней мере такие же, как и при раздельном прессовании и спекании. Этот результат объясняется тем, что порошок при горячем прессовании приобретает пластичность, которая не достигается при других условиях. Больше всего сказывается этот эффект в местах соприкосновения зерен, где давление максимальное. Важную роль при этом играет также повышение коэффициента бокового давления, вызванное увеличением постоянной Пуассона с повышением температуры [20]. Штраус [21] вводит понятие «момент активной деформации». В этот момент диффузия в контактных зонах зерен особенно благоприятна. Мазинг [22] на основании термодинамических исследований доказал, что появление жидкой фазы вследствие одновременного действия давления и температуры не является причиной этого эффекта.

Незначительное снижение температуры плавления приблизительно на 10°C возможно лишь тогда, когда твердая и жидкая фазы разделены и подвергаются действию различного давления. Но это условие никогда не выполняется при горячем прессовании. Появление жидкой фазы могло бы быть связано только с повышением температуры, возникающим вследствие трения и локализованным в местах контакта зерен. При этом надо, однако, учесть, что предположение о частичном плавлении не является крайне необходимым для объяснения наблюдаемых явлений.

В настоящее время горячее прессование из экономических соображений применяется в технике только в отдельных исключительных случаях, например при изготовлении изделий из трудноспекаемых металлов. Так как в металлокерамике обычно речь идет об изготовлении спеченных изделий с возможно более однородным составом и структурой, то метод горячего прессования в этом случае обладает следующими недостатками:

1. Для горячего прессования цветных и черных металлов обычно необходима температура выше 600°C , вследствие чего прессформа быстро изнашивается. Выбор достаточно жаропрочной прессформы представляет значительные трудности.

2. Необходим ряд конструктивных мер для уменьшения окисления прессуемого вещества во время прессования и при его извлечении из прессформы.

3. Почти всегда необходимо дополнительное нагревание спеченных изделий для выравнивания состава и структуры.

Достоинством метода горячего прессования является точность соблюдения размеров и высокая прочность спеченного изделия.

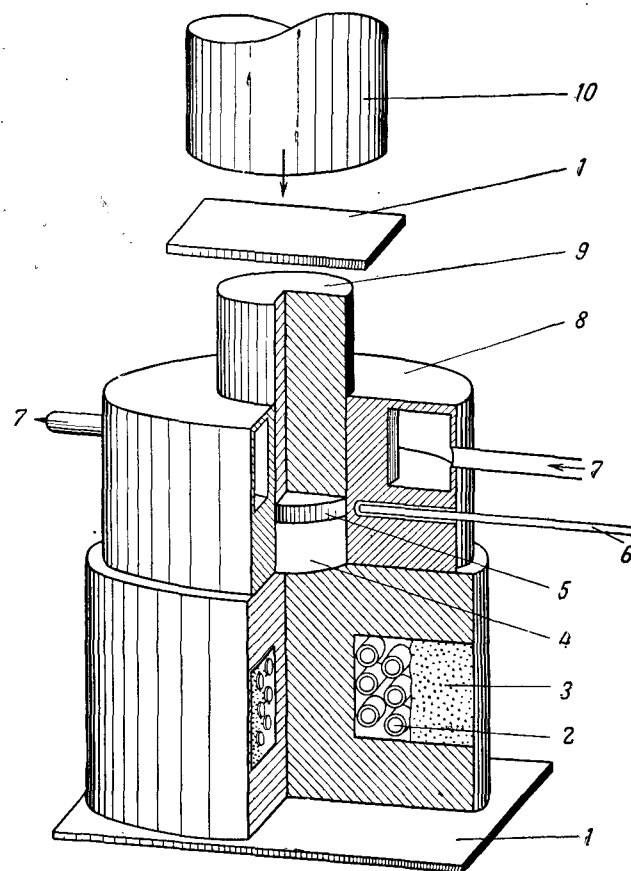
Обычно неудовлетворительную гомогенизацию прессуемых и одновременно спекаемых изделий относят к недостаткам, но при изготовлении ДСК-электродов это является большим преимуществом, так как здесь состав должен оставаться по возможности негетерогенным [22]. Кроме того, можно ожидать, что температура спекания при горячем прессовании ДСК-электродов с никелевым опорным скелетом значительно ниже 600°C , поэтому уменьшаются трудности, связанные с износом прессформы и окислением прессуемого изделия. Для изготовления однородных никелевых спеченных изделий Штраус приводит следующее сопоставление:

	Рабочая температура, $^{\circ}\text{C}$	Время работы
Спекание после холодного прессования	1093	30 мин
Горячее прессование	982	45 сек

Можно надеяться, что при применении метода горячего прессования, позволяющего снизить рабочую температуру, удастся получить серебряные ДСК-электроды с никелевым опорным скелетом, которые при холодном прессовании и последующем спекании теряют либо высокую каталитическую активность, либо механическую прочность. Поэтому попытались в первую очередь горячим прессованием изготавливать электроды, которые сочетали бы хорошие электрохимические свойства электрода № 196 (см. 8.3.113) с достаточной механической прочностью. Были проведены эксперименты с Ag—Al- и Ag—Zn-сплавами.

8.3122. ЭКСПЕРИМЕНТ

Для нагревания смеси порошков и прессформы существует несколько методов. Так, например, можно использовать теп-



Фиг. 124. Схематическое изображение прессформы для горячего прессования, стоящей на жаропрочной плите.

1 — термозащита; 2 — нагревательная спираль; 3 — шлаковая засыпка; 4 — нижний пуансон; 5 — серебряный ДСК-электрод с опорным скелетом из карбонильного никеля; 6 — термопара; 7 — водяное охлаждение; 8 — матрица; 9 — верхний пуансон; 10 — плунжер пресса.

лоемкость прессформы. Для этого прессуемый материал засыпается в прессформу, которая затем в состоянии, готовом для прессования, нагревается на плите каждый раз до необходимой рабочей температуры. По достижении этой темпера-

туры прессформа сдвигается на тонкую стальную пластину, под которую подкладывается асбестовая или слюдяная прокладка для термозащиты прессформы от пресс-стола. Таким же образом термически изолируется пуансон прессформы от плунжера. Кроме того, при высоких температурах (более 450°C) или при длительном прессовании прессформа полностью закрывалась шлаком для уменьшения тепловых потерь. Несмотря на эти меры, при таком методе приходится мириться с некоторым снижением температуры из-за потерь тепла и относительно небольшой теплоемкости прессформы.

Для одного видоизменения вышеописанного метода была сконструирована прочная нагревательная плита, выдерживающая нагрузку 50 000 кг при температуре до 450°C (фиг. 124). Здесь не происходит снижения температуры во время прессования. Рабочая температура измеряется термопарой и поддерживается регулятором.

Прессформы были тех же размеров, что и при холодном прессовании, но изготавливались они из жаропрочных сталей. (Например, для пуансона были использованы специальные стали марки W и W5 фирмы «Дейче эдельшталь верке».)

Обычно рабочая температура была ниже 400°C и давление прессования менее 400 кг/см^2 . При этих условиях работы не происходило разрушения прессформы. В применении защитной газовой атмосферы необходимости не было. Смесь порошков, приобретавшая пластичность в некоторых случаях при рабочей температуре, лишь незначительно вдавливалась в пространство между матрицей и пуансоном. Приставшее к стенкам матрицы незначительное количество порошка после выпрессовки электрода можно легко удалить механически. Охлаждение прессформы по окончании горячего прессования ускоряется или водяным охлаждением, встроенным в матрицу, или зажатием прессформы между латунными пластинами, охлаждаемыми водой.

8.3123. ИЗГОТОВЛЕНИЕ И РАБОТА ГОРЯЧЕПРЕССОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Первым ДСК-электродом, изготовленным горячим прессованием, был электрод № 197 (по составу он соответствует электроду № 196; ср. табл. 8.2 и 8.3). Электрод был спрессован при температуре 450°C и давлении 4 т/см^2 в предварительно подогретой прессформе. Данные по температуре ненадежны, так как она измерялась на наружной стенке прессформы калориметрическими пироскопическими палочками («Термохром» фирмы «А. В. Фабер»). Проведенное позже сравнение с данными Ni—Cr—Ni-термопары, встроенной в

Таблица 8.3

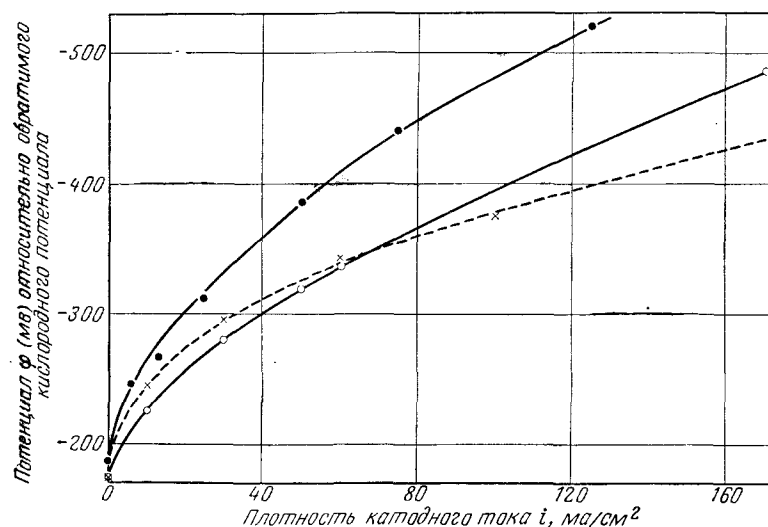
Примеры горячепрессованных серебряных ДСК-электродов с никелевым опорным скелетом

Номер элек- трода	Сплав Ренея, вес. %			Диаметр зерен сплава, мк	Весовой состав смеси сплава Ренея/опорный скелет	Давле- ние прессо- вания, кг/см ²	Рабочая темпе- ратура, °С	Продол- житель- ность прессо- вания, мин
	Ag	Al	Mn					
1. Опорный скелет из карбонильного никеля								
197	65	35	—	< 75	1:1,5	4000	450	3
236	64,7	35	0,3	< 100	1:1	4000	450	3
237	63	37	—	< 100	1:1,25	4000	410	3
238	64,7	35	—	< 100	1:1,5	4000	410	3
252	63	37	—	100—200	1:1	3200	320	3
253	63	37	—	100—200	1:1	2400	320	3
254	50	50	—	100—200	1:1	2400	400	3
273	63,4	36	0,56	100—150	1:0,9	2400	400	5
274	63,4	36	0,56	75—100	1:1,2	2400	340	5
276	63,4	36	0,56	100—150	1:0,9	1600	320	5
277	63,4	36	0,56	< 42	1:1,5:0,1 (Al)	2400	300	5
285	63,4	36	0,56	42—50	1:1,2	2400	400	5
286	63,4	36	0,56	42—50	1:1,2	2400	330	5
287	63,4	36	0,56	42—50	1:1,2	1600	340	5
	Ag	Zn						
318	40	60		< 42	1:1	1200	360	3
321	40	60		< 42	1:1	800	360	3
	(Ni)	(Al)						
(202)	30	50		< 35	1:1,5	4000	500	6)
2. Опорный скелет из никелевого порошка L								
	Ag	Zn						
297	40	60		200—400	1:1,5	1600	350	3
316	56	44		75—100	1:0,67	1600	360	3,5
	Ag	Al	Mn					
315	64,7	35	0,3	200—400	1:1	1600	360	3
322	64,7	35	0,3	200—400	1:1	1200	360	3
323	63	37	—	< 100	1:1,1	1200	360	3
327	65	35	—	< 42	1:1,2	800	360	3
328	65	35	—	< 42	1:1,1	800	360	3

прессформу, показало, что пироскопические палочки в данных условиях при температуре от 400 до 600°С обеспечивают точность лишь $\pm 50^\circ\text{C}$. Прессование длилось 3 мин. Давление в процессе прессования поддерживалось постоянным. Несомненно, уменьшение температуры в процессе прессования могло не соответствовать показаниям пироскопических палочек. После охлаждения прессформы электрод выпрессовывался без труда.

Электрод обладал исключительно большой механической прочностью по сравнению с ДСК-электродами с никелевым опорным скелетом, изготовленными холодным прессованием и спеченными без появления жидкой фазы. (На это указывают сравнительные испытания царапанием иглой.) Выщелачивание в 5 н. КОН при комнатной температуре происходило чрезвычайно бурно. В то время как на серебряных ДСК-электродах, изготовленных холодным прессованием с последующим спеканием, в 5 н. КОН выделение водорода начинается лишь через несколько секунд после погружения электрода, на электроде № 197 оно началось почти в момент погружения. При дальнейшей активации на нем в единицу времени выделялось значительно больше водорода, чем обычно на холоднопрессованных электродах, т. е. алюминий растворялся со значительно большей скоростью. Конечно, через несколько часов прекратилось выделение водорода, в то время как на холоднопрессованных электродах при равных условиях (примерно 100 см³ 5 н. КОН/г Al при комнатной температуре) это наблюдается лишь через 1—2 дня. Причину различного поведения электродов с Ag—Al-сплавом, описанных в разд. 8.3112 и 8.3113, следует искать в различной интенсивности взаимодействия с никелевым опорным скелетом. Однако спекание электрода № 196 не привело к энергичной реакции с никелевым опорным скелетом. Поэтому и процесс активации его протекал примерно так же, как у горячепрессованного электрода № 197. Для ДСК-электродов с серебряным опорным скелетом выщелачивание в КОН происходит значительно медленнее, потому что перенапряжение водорода на серебре значительно больше, чем на никеле, и растворение алюминия тормозится замедленностью выделения водорода. Кроме того, электрод № 197 проявляет заметную, хотя и незначительную, пиротвердость, т. е. даже горячее прессование при указанных условиях приводит к образованию Ni—Al-фаз, из которых алюминий растворяется. Но перенапряжение водорода на никеле Ренея, как известно, чрезвычайно мало, поэтому реакция растворения алюминия тормозится еще меньше.

Пористость электрода № 197 была очень неравномерной. Газопроницаемость при давлении кислорода 2,5 *ати* определялась в основном небольшим числом неравномерно расположенных грубых пор. Причина этого — либо недостаточное



Фиг. 125. Поляризационные характеристики горячепрессованного серебряного ДСК-катада № 197 и электродов № 196 и 55, изготовленных холодным прессованием с последующим спеканием. Электроды № 196 и 197 с никелевым опорным скелетом, а электрод № 55 с серебряным. Электролит — 5 н. КОН.

Обозначения	Номер электродов	p_{O_2} , <i>ати</i>	t , °C
○	55	1,5	25,5
●	197	2,5	23
×	196	1,5	23

перемешивание порошков, либо неверное распределение зерен по размерам в порошке серебряного сплава.

Поляризационная кривая электрода № 197 представлена на фиг. 125. Сравнение с соответствующей кривой электрода № 196 показывает, что при данных плотностях тока нет существенной разницы в нагрузке, выдерживаемой этими электродами. Более точное сравнение невозможно, так как у электрода № 196 больше пористость и средний радиус пор, и поэтому при примерно равном перепаде газа электрод работал

с меньшим давлением кислорода (1,5 *ати*). Другим недостатком при сравнении указанных электродов является то, что поляризационная кривая электрода № 196 снималась с недостаточными интервалами между замерами (по 5 мин), в то время как для электрода № 197 эти интервалы были не менее 2 час, пока падение потенциала становилось незаметным. (Точную поляризационную кривую электрода № 196 снять не удалось из-за того, что электрод преждевременно разрушился во время испытания.)

На фиг. 125 представлена еще поляризационная кривая электрода № 55. Этот электрод отличается от двух предыдущих серебряным опорным скелетом; соотношение порошков в смеси в весовых частях 1 : 2, что несколько хуже, чем у электродов № 196 и 197. Поэтому истинная поверхность катализатора получается меньше, чем объясняется несколько большая поляризация электрода № 55. С другой стороны, это сравнение показывает, что серебряный опорный скелет в серебряных ДСК-электродах можно заменить на никелевый, не ухудшая при этом механических и каталитических свойств электродов.

После получения первого успешного результата на электроде № 197 изготовление ДСК-электродов методом горячего прессования было изучено подробнее. Вскоре оказалось, что горячее прессование выдвигает новые проблемы, не возникавшие при холодном прессовании с последующим спеканием.

Было обнаружено, что при горячем прессовании устраняется опасность химической реакции с никелевым опорным скелетом, но большую роль начинает играть прочность зерен серебряного сплава в горячем состоянии. Чтобы получить электроды с нужной пористостью, надо избежать в процессе горячего прессования пластичного течения зерен сплава, иначе получатся компактные спеченные тела. Такие компактные электроды после растворения алюминия из серебряного сплава Ренэя приобретают пористость, но средний радиус этих пор очень мал, поэтому электроды не могут работать при давлении кислорода менее 4 *ати*.

При холодном прессовании серебряных ДСК-электродов с никелевым опорным скелетом мы установили, что температура спекания была «критическим параметром» метода. Здесь надо было добиться компромисса между двумя противоречивыми требованиями — наибольшей каталитической активностью и возможно большей механической прочностью электродов. Как уже было описано в разд. 8.311, до сих пор не было найдено удовлетворительного компромиссного решения.

При горячем прессовании «критическим» параметром изготовления становится давление прессования. Длительность прессования и рабочая температура играют несколько менее важную роль. Здесь должен быть достигнут компромисс между двумя противоречивыми требованиями — наилучшей пористостью (рабочее давление кислорода не более 4 *ати*) и возможно большей механической прочностью электродов. Как видно на примере электрода № 197 и описанных ниже электродов, здесь можно найти удовлетворительное решение.

Конечно, использованные Ag—Al-, Ag—Al—Mn- и Ag—Zn-сплавы оказались наименее жаропрочными. Здесь можно еще добиться некоторого улучшения введением легирующих добавок, однако необходимо при этом выполнить условия, перечисленные в разд. 8.21. Далее, для повышения жаропрочности в некоторых случаях можно использовать отжиг порошка серебряного сплава, так как известно, что крупнокристаллической структуре может отвечать большая жаропрочность, потому что при более высоких температурах и меньших напряжениях процессы сдвига по границам зерен преобладают над процессами скольжения в кристаллитах, а при крупнокристаллической структуре размер границ зерен меньше. Одновременно уменьшается возможность изменения формы.

Вначале было исследовано горячее прессование серебряных ДСК-электродов со скелетом из карбонильного никеля при использовании различных серебряных сплавов Ренея. (В табл. 8.3 приводятся несколько таких примеров.) Сплавы, содержащие марганец, обладали особенно низкой жаропрочностью, и в этой серии экспериментов не удалось спрессовать электроды с удовлетворительной пористостью. Почти таким же образом вели себя серебряные сплавы Ренея, богатые алюминием (50 вес. % Al) и цинком (60 вес. % Zn). При этом надо, конечно, учесть, что на жаропрочность сплавов может оказывать влияние неблагоприятная предварительная термообработка. Вероятно, доля скелетного материала, которая во всех электродах была меньше, чем в электроде № 197, также оказала влияние на исход экспериментов, в результате которых получились беспористые электроды. Одновременно были взяты значительно более грубые порошки сплава, между зернами которого из-за меньшей работы деформации последних легче включить зерна опорного скелета, размер которых на один-два порядка меньше зерен сплава.

Так как уплотнение горячепрессованных электродов особенно велико в поверхностной зоне — это видно при рассмотрении излома электрода под микроскопом, — попытались увеличить пористость поверхностных слоев путем изготовле-

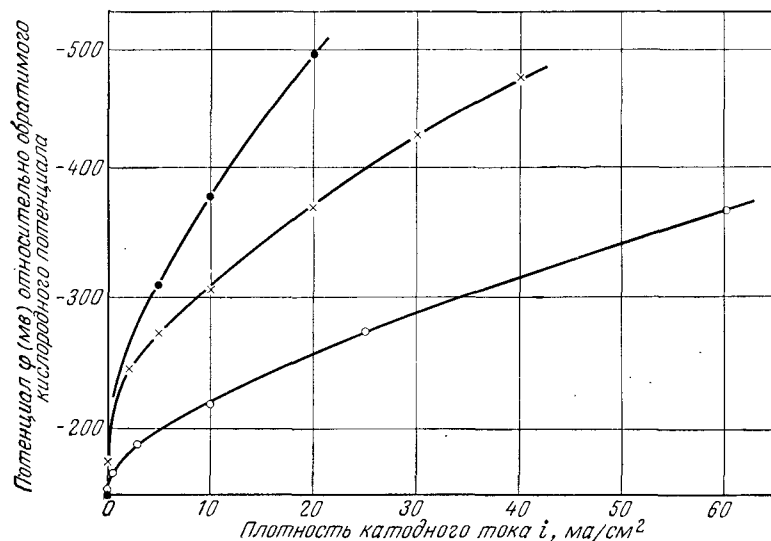
ния электродов с тонкими наружными слоями из мелкого алюминиевого порошка. (Алюминиевые слои при активации в 5 н. КОН растворялись.) Эти опыты оказались безуспешными, что видно на примере электрода № 276 и др., хотя они прессовались при давлении лишь 1600 *кг/см²*.

Можно повысить также пористость, введя в порошкообразную смесь для ДСК-электродов наполнитель. Это может быть, например, тонкий порошок растворимых в воде веществ, которые при горячем прессовании в интервале температур от 300 до 500°С не реагировали бы с порошками сплава Ренея и карбонильного никеля. Можно использовать и металлический порошок, если выполняется указанное выше условие и если его можно полностью растворить из электрода, не ухудшая при этом последнего. Здесь подразумевается, например, алюминиевый порошок, который при обработке электрода 5 н. КОН полностью растворяется. Реакции между скелетом из карбонильного никеля и алюминиевым наполнителем можно не опасаться при горячем прессовании в указанной области температур. Примером может служить электрод № 277, изготовленный методом горячего прессования из смеси порошков, состоящей из 1 вес. ч. серебряного сплава Ренея (63,4 вес. % Ag; 36 вес. % Al; 0,6 вес. % Mn), 1,5 вес. ч. карбонильного никеля и 0,1 вес. ч. тонкого алюминиевого порошка (фирмы «Э. Мерк, Дармштат», ФРГ) при 300°С и давлении 2400 *кг/см²*. По окончании активации в 5 н. КОН электрод имел достаточно хорошую пористость и мог работать при давлении 2,6 *ати*. Плотность тока была примерно в 4 раза меньше, чем для электрода № 197 (фиг. 126). Основной причиной этого, по-видимому, является относительно большое содержание марганца в серебряном сплаве Ренея.

При горячем прессовании электродов со скелетом из карбонильного никеля установлено, что достаточно иметь рабочую температуру примерно 300°С. Уже при давлении прессования 1600 *кг/см²* можно получить электроды с достаточной механической прочностью. Подробного исследования влияния жаропрочности серебряных сплавов и давления прессования не проводилось. Эта серия опытов была прервана, так как при исследовании горячепрессованных электродов с железным опорным скелетом выяснилось, что применение более грубого порошка для опорного скелета позволяет получить электроды с большей пористостью (см. разд. 8.32).

Поэтому вместо применявшегося до сих пор порошка карбонильного никеля стали использовать порошок, полученный агломерацией частичек карбонильного никеля. Получающиеся при этом вторичные частички имеют размер 10—20 *мк*, в то

время как размер первичных частичек 3—4 мк. Вторичный порошок получил название «никелевый порошок L» (изготовитель: BASF). Он обладает исключительно малым насыпным весом 0,5 кг/л, что связано с очень рыхлой структурой агломератов. Малый насыпной вес позволяет при изготовлении



Фиг. 126. Поляризационные характеристики горячепрессованных серебряных ДСК-катодов.

Электрод № 277 изготовлен с порообразующим наполнителем и скелетом из карбонильного никеля, а электроды № 297 и 316 — из серебряного сплава Ренея, содержащего цинк, с опорным скелетом из никелевого порошка L.

Обозначения	Номер электродов	P_{O_2} , ати	t , °С
×	277	2,6	23
○	297	3,0	23
●	316	3,0	21

ДСК-электродов очень равномерно распределить смесь порошков в прессформе. [Это имеет особенно большое значение для многослойных электродов (см. разд. 8.4), потому что позволяет более равномерно нанести смесь порошков очень тонких наружных слоев на смесь порошков рабочих слоев.]

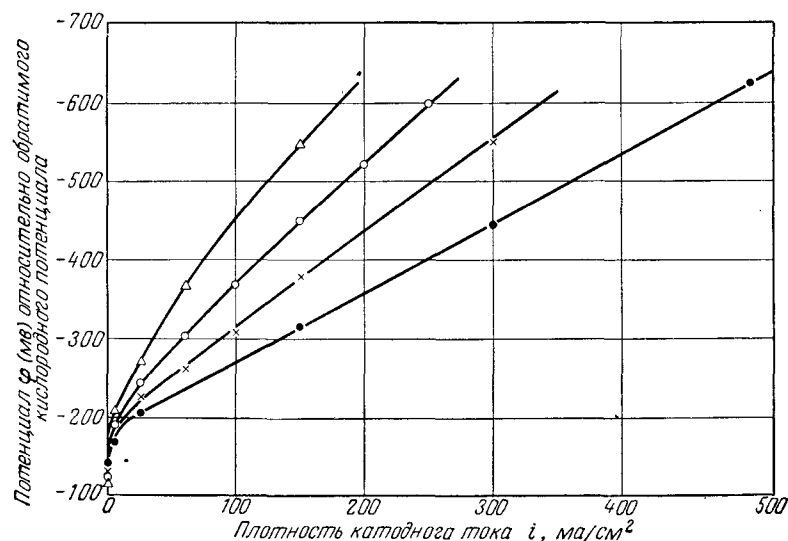
Уже первый электрод, полученный горячим прессованием из никелевого порошка L (№ 297, табл. 8.3), имел удовлетворительную пористость и мог работать при давлении кисло-

рода 3,0 ати. Здесь лучше было бы взять давление прессования более 1600 кг/см². Так как в электроде № 297 сплав Ренея содержал 40 вес. % Ag и 60 вес. % Zn, то активация, т. е. растворение цинка, даже в кипящей 5 н. КОН проходила очень медленно и после пятикратной обработки ее прервали. Электрод погрузили в 5 н. КОН при комнатной температуре и, не нагружая его, подали кислород под давлением 3 ати. Через 3 дня установился стационарный потенциал, равный —133 мв по отношению к потенциалу обратимого кислородного электрода. Снятая затем поляризационная кривая представлена на фиг. 126. Сравнение с электродом № 197 (см. фиг. 125) показывает, что электрод № 297 по своим характеристикам уступает ему лишь незначительно.

На фиг. 126 представлена еще поляризационная кривая электрода № 316. В этом электроде использован чрезвычайно хрупкий сплав Ренея, содержащий 56 вес. % Ag и 44 вес. % Zn (см. разд. 8.24). Оказалось, что электрод № 316, спрессованный при тех же условиях, что и электрод № 297, обладает незначительной пористостью и также может работать лишь при давлении не менее 3 ати. Вследствие меньшего содержания цинка, чем в электроде № 297, активация проходила еще медленнее. Небольшое содержание цинка в серебряном сплаве Ренея обусловило и незначительный ток, снимаемый с электрода (см. фиг. 126).

Сильное влияние давления как «критического» параметра в методе горячего прессования видно из сравнения электродов № 315, 322, 323, 327 и 328, изготовленных с никелевым порошком L, а также при сравнении электродов № 318 и 321 со скелетом из карбонильного никеля. При прочих примерно равных условиях изготовления применяли следующие давления прессования: 1600, 1200 и 800 кг/см² (см. табл. 8.3). Например, через электрод № 318, спрессованный под давлением 1200 кг/см², газ начал проходить лишь при давлении кислорода более 3,0 ати, а через электрод № 321 (давление прессования 800 кг/см²) — уже при 2,0 ати. Еще более пористыми были электроды, изготовленные с никелевым порошком L. Проскок газа через электрод № 315, спрессованный под давлением 1600 кг/см², наблюдался при давлении кислорода 3,0 ати; через электроды № 322 и 323, изготовленные при давлении 1200 кг/см², — менее чем при 1,5 ати и через электроды № 327 и 328 (давление прессования 800 кг/см²) — при давлении, несколько большем 1,0 ати. Рабочее давление во всех случаях было примерно на 0,5 ати выше. (Оно устанавливалось таким, чтобы через ненагруженный электрод проходило несколько куб. сантиметров кислорода в 1 мин.)

Сопоставление электродов, спрессованных при различном давлении, показывает, как сильно влияет этот параметр. Для изготовления многослойных электродов (см. разд. 8.4) могут понадобиться еще более подробные исследования. Различное поведение электродов, изготовленных с никелевым порошком I и порошком карбонильного никеля, указывает на то,



Фиг. 127. Поляризационные характеристики горячепрессованного серебряного ДСК-катода № 323 с никелевым опорным скелетом при различных температурах.

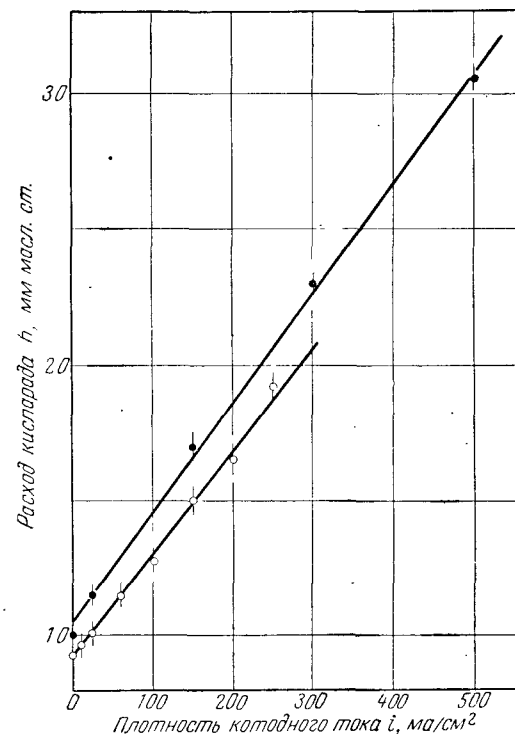
Этот тип электродов надежно воспроизводится. Электролит — 5 н. КОН; $p_{O_2} = 2,2 \text{ атм}$;

$\Delta t = 25,8 \pm 0,2^\circ \text{C}$; $\circ t = 41,5 \pm 0,7^\circ \text{C}$; $\times t = 61,4 \pm 1,0^\circ \text{C}$; $\bullet t = 82 \pm 1,5^\circ \text{C}$.

что еще более грубый никелевый материал для опорного скелета (размер частиц 20—100 мк) позволит легче добиться необходимой пористости. Остается открытым также вопрос, каким образом, изменяя рабочую температуру и давление прессования, можно добиться лучших результатов.

На фиг. 127 представлены поляризационные кривые электрода № 323 для различных температур. При рабочем давлении 2,2 атм через электрод без нагрузки проходило около 7 см³ кислорода в 1 мин. Этого количества было бы достаточно при полном восстановлении молекул O_2 в ионы OH^- при значении силы тока 2 а, или плотности тока 200 мА/см².

Расход газа измерялся по перепаду давления при прохождении через капилляр. Измерение расхода газа в зависимости от катодной нагрузки на электрод показало, что восстановлению подвергается не тот кислород, который проходит через



Фиг. 128. Расход кислорода на серебряном ДСК-катоде № 323 в зависимости от плотности катодного тока.

(1 мм масл. ст. соответствует примерно 0,7 см³/мин O_2 при норм. усл.); $\circ t = 41,5 \pm 0,7^\circ \text{C}$; $\bullet t = 82,0 \pm 1,5^\circ \text{C}$.

электрод без нагрузки, а дополнительное его количество, подаваемое к электроду. Поэтому становится понятно также, что нагрузка на электрод может быть более 200 мА/см².

Результаты измерений, представленные на фиг. 128, позволяют дать в первом приближении следующее соотношение для коэффициента использования газа: $\eta_{\text{газ}} = (h_i - h_0)/h_i$ (h_i — давление в мм масл. ст., соответствующее расходу газа

при нагрузке i). Так, например, при $41,5^\circ\text{C}$ и катодной плотности тока 250 ма/см^2 полезно используется несколько более 50% подводимого кислорода. Вопрос о хотя бы незначительном участии кислорода, проходящего через электрод без нагрузки, в электрохимической реакции не может быть решен из-за недостаточной точности измерений. То же самое относится к вопросу о том, восстанавливается ли электрохимически потребляемый кислород полностью до ионов OH^- или он частично или полностью превращается в ионы NO_2^- . Для этого нужно было бы либо использовать двухслойные электроды (см. разд. 8.42), работающие без утечки газа, либо количественно определять кислород, прошедший неиспользованным через поры.

В заключение следует кратко остановиться на преимуществах, которые может дать метод горячего прессования при изготовлении других типов ДСК-электродов. Был спрессован никелевый ДСК-электрод со скелетом из карбонильного никеля (№ 202) при температуре 500°C и давлении 4 т/см^2 . Сплав Ренея состоял из 50 вес. % Ni и 50 вес. % Al. Максимальный диаметр частиц порошка никеля Ренея 35 мкм . На 1 вес. ч. никелевого сплава Ренея приходилось 1,5 вес. ч. карбонильного никеля. Несмотря на большое давление прессования и высокую рабочую температуру, электрод получился с удовлетворительной пористостью и мог работать в качестве диффузионного электрода при давлении водорода 2 атм . Более хрупкие никелевые сплавы Ренея оказались значительно более жаропрочными, чем исследованные до сих пор серебряные сплавы Ренея, и использование большого давления прессования в сочетании с высокой температурой не привело к чрезмерному уплотнению электрода. У электрода снизилась лишь относительно высокая предельная плотность тока при анодном растворении водорода (ср. с разд. 4.11).

Изготовление медных ДСК-электродов с медным опорным скелетом вообще оказалось выполнимо только методом горячего прессования. При применении медных сплавов Ренея жидкая фаза появлялась уже при 548°C , и спекание выше этой температуры было невозможно. Электроды, изготовленные горячим прессованием при давлении 4000 кг/см^2 и температуре выше 400°C , имели удовлетворительную пористость. Используемые медные сплавы Ренея обладали достаточной жаропрочностью. Электроды с успехом использовались как газодиффузионные для электрохимического растворения окиси углерода [19]. Такие медные ДСК-слои могут служить, кроме того, наружными слоями вентильных электродов (см. разд. 8.43).

8.313. Изготовление методом спекания электрическим током

Наконец, следует указать еще один метод изготовления ДСК-электродов, основанный на использовании для спекания джоулева тепла, выделяющегося при пропускании электрического тока. Так, Шварц-Бергкампф [24] при исследовании начала спекания железных металлокерамических изделий установил, что при пропускании через прессованное изделие даже невысоких значений тока происходит значительное упрочнение. При прохождении тока в течение 2 мин температура повышается лишь на $2\text{—}3^\circ\text{C}$. Из этого автор делает вывод, что «соединение металлов должно вызываться переходом электронов, обеспечивающих электропроводность». Однако можно думать, что при таком небольшом суммарном разогреве в очень малых контактных зонах повышение температуры вначале могло быть очень значительным.

Но если при спекании повышение температуры происходит лишь вблизи зон спекания, т. е. в местах соприкосновения зерен, являющихся одновременно зонами электрического контакта, то это означает, что таким путем можно еще ближе подойти к «идеальной структуре» ДСК-электродов, чем при горячем прессовании. В этом случае диффузионные процессы происходят главным образом в собственно зонах спекания. Выделяемое при прохождении тока тепло в сопротивлениях контактов зерен вызывает повышение температуры в течение микросекунд [25, 26]. В зонах спекания температура выше, чем внутри зерен, где она не должна достигать температуры размягчения или плавления применяемых металлов и сплавов. Чтобы избежать выравнивания температуры теплопроводностью, надо применять очень короткие импульсы тока.

Спекание током можно производить одновременно с прессованием. В этом случае импульсы тока, по-видимому, должны быть еще меньше. При этом величина импульса тока зависит от удельного сопротивления, размера зерен, состава порошков в смеси, а также от давления прессования и размеров спекаемого тела. За спеканием можно следить по изменению общего сопротивления изделия в процессе прессования.

Спекание возможно, даже если частички покрыты толстыми инородными слоями (например, окислами), так как либо целостность этих слоев нарушается под действием трения в контактах при прессовании, либо эти слои спекаются под действием тока. Этот метод может оказаться непригодным для изготовления ДСК-электродов, если удельная электропровод-

ность сплава Ренея окажется значительно больше, чем у материала опорного скелета. Ток потечет через контакты зерен сплава Ренея и не произойдет спекания зерен опорного скелета.

8.32. ЖЕЛЕЗНЫЙ ОПОРНЫЙ СКЕЛЕТ

8.321. Основные положения

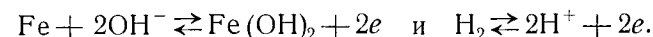
В дальнейшем следовало бы создать, если это удастся, работоспособные серебряные ДСК-электроды с железным опорным скелетом. Здесь появляются, конечно, некоторые дополнительные трудности. Так, Шайбе показал, что для опорного скелета из карбонильного железа необходима еще более высокая температура спекания, чем для скелета из карбонильного никеля. Поэтому для изготовления серебряных ДСК-электродов с железным скелетом речь может идти только о методе горячего прессования. Однако решающей проблемой является коррозионная стойкость железного опорного скелета в серебряных ДСК-электродах.

Коррозионное поведение железа в крепких щелочах до сих пор не вполне выяснено. Пурбэ [27] на основе термодинамических расчетов для равновесной системы $\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}$, содержащей O_2 , дал диаграмму потенциал — рН при 25°С. Согласно этой диаграмме, область интересующих нас концентраций электролита ($\text{pH} > 10$) от обратимого кислородного потенциала почти до обратимого водородного потенциала должна быть областью пассивности железа. В этой области, где серебряные ДСК-электроды работают как кислородные диффузионные электроды, железо покрыто защитной окисной пленкой. Для $\text{pH} > 11,5$ возле обратимого водородного потенциала существует небольшая агрессивная область, в которой железо разрушается с образованием ферритов. Для электролита с $\text{pH} = 14$ эта область охватывает потенциалы от +0,1 до -0,2 в по отношению к обратимому водородному потенциалу в данном растворе. Однако применение диаграммы Пурбэ для практических коррозионных процессов невозможно без оговорок, так как на равновесие влияют растворенные в воде соли, а это влияние еще не вполне ясно.

Следует также учесть, что и в области пассивности может идти коррозия железа с конечной, пусть даже относительно небольшой скоростью, которая определяется растворимостью пассивирующего защитного слоя. Это показывают, например, измерения Хойзлера, Вайля и Бонхёффера [28], которые нашли, что в области пассивности ток коррозии листа, изготовленного из карбонильного железа, в 10 н. NaOH при 50°С

составляет примерно 0,1 мка/см². (Измерение производилось потенциостатически.) Область пассивности распространяется при этом от обратимого кислородного потенциала более чем на 1 в в сторону обратимого водородного потенциала. В непосредственной близости к этому потенциалу ток коррозии при дальнейшем сдвиге потенциала на 0,2 в резко увеличивается, что также находится в согласии с диаграммой Пурбэ. Значительно благоприятнее соотношения при прочих равных условиях в 0,1 н. NaOH. Коррозионный ток по крайней мере на порядок меньше, область пассивности еще шире и максимальный ток коррозии 0,1 мка/см² при потенциале обратимого водородного электрода равен лишь току коррозии в 10 н. NaOH в области пассивности.

Агрессивная область возле обратимого водородного потенциала не безынтересна для активации серебряных ДСК-электродов, т. е. выщелачивания растворимых компонентов из серебряного сплава Ренея, которое происходит с выделением водорода при потенциалах, незначительно смещенных в отрицательную сторону по отношению к обратимому водородному потенциалу. Стационарный потенциал активного железа в щелочной среде вообще определяется равновесными потенциалами двух реакций [30]:



Здесь железо корродирует с выделением водорода. Агрессивная область распространяется до потенциалов положительнее обратимого водородного потенциала, например в 10 н. NaOH примерно на 0,2 в (см. выше). Итак, опасность состоит в том, что при активации ДСК-электроды с железным опорным скелетом будут разрушаться вследствие коррозии. Поэтому активацию таких электродов надо проводить преимущественно в области пассивности железа, либо задавая электродам более положительный потенциал от внешнего источника тока, либо продувая кислород через поры электродов.

Наряду с рН щелочных электролитов на коррозию железа влияют и другие факторы. Среди них следует назвать температуру, повышение которой усиливает разрушение. Наконец, остается указать, что все рассмотренное выше относится к коррозии очень чистого железа (максимум 0,02% примесей). Ярдыгарян и Воронин [29] сообщают о пористых железных электродах, изготовленных прессованием (1500—2000 кг/см²) железного порошка (98% Fe; 1,6% окислов Fe). На этих электродах они исследовали деполяризацию при выделении

водорода, продавливая сквозь поры воздух под давлением около 0,4 *ати*. (Такая подача воздуха позволяет снизить катодный потенциал при 60—70 *ма/см*² примерно на 0,7 *в*.) Они установили, что спеканием при 450—500° С в течение 5—6 *час* в токе водорода можно значительно повысить коррозионную стойкость и деполяризационную активность электродов. Коррозионная стойкость повышается, возможно, вследствие восстановления имевшихся вначале окислов. Несомненно, важную роль играет степень чистоты железа. Но, с другой стороны, известно также, что коррозионная устойчивость может быть повышена введением добавок. Это относится, например, к известным высоколегированным нержавеющей сталью или к Fe—Ni-сплавам, которые получают карбонильным методом.

Далее, следует иметь в виду, что в ДСК-электродах речь идет не об изделиях, спеченных из одного материала. и что строение электродов приводит к образованию множества местных элементов. Это неблагоприятно сказывается, например, при активации никелевых ДСК-электродов с железным опорным скелетом, так как перенапряжение водорода на никеле Ренея очень мало. Хотя перенапряжение водорода на чистом серебре и серебре Ренея высокое, однако и здесь возникает опасность коррозии железного опорного скелета при активации электродов в концентрированной КОН.

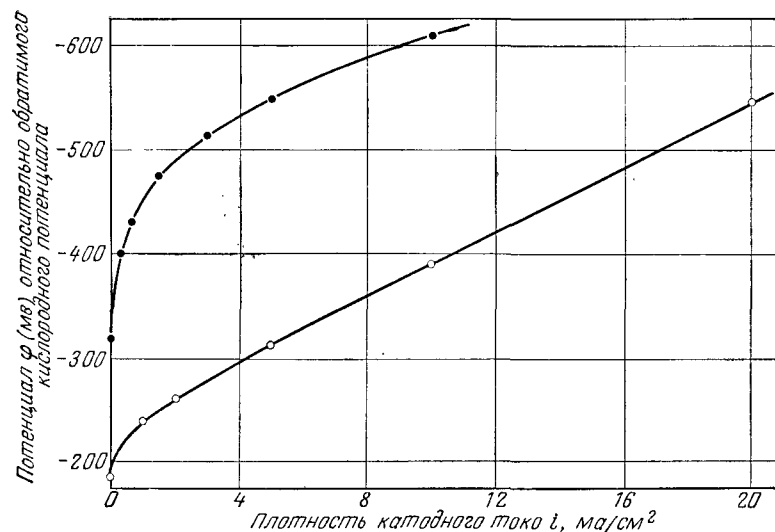
Наконец, коррозия железного опорного скелета может быть вызвана солями, растворенными в щелочном электролите. В то время как анионы, образующие с железом трудно-растворимые соединения (например, карбонат-ионы), являются анодными ингибиторами, другие анионы, образующие легко растворимые соединения железа (например, хлор-ионы), представляют большую коррозионную опасность, так как могут нарушить защитное действие пассивирующих слоев. Из-за высокого пептизирующего действия хлор-ионы могут, например, сделать защитные слои недостаточно плотными [30]. Уже Хойзлер, Вайль и Бонхёффер [28] установили, что коррозионный ток в области пассивности сильно зависит от анионов раствора; на это указывает сравнение боратного и гликокольного буферных растворов (*pH* = 9,3). Следовательно, нужно учитывать разрушительное действие анионов. Например, при применении каломельного электрода сравнения надо по возможности предотвращать диффузию хлор-ионов в измерительную ячейку. Для этого рекомендуется ставить промежуточный сосуд с раствором КОН.

8.322. Изготовление и работа серебряных ДСК-электродов с железным опорным скелетом

Вначале было изготовлено горячим прессованием несколько серебряных ДСК-электродов со скелетом из карбонильного железа (изготовитель: BASF; CCS, размер частиц 5—10 *мк*). Примером может служить электрод № 224, в котором использован серебряный сплав Ренея с 35 вес. % Al. На 1 вес. ч. порошка серебряного сплава Ренея (размер частиц менее 75 *мк*) приходилось 4 вес. ч. порошка карбонильного железа. Электрод прессовался при 500° С под давлением 4000 *кг/см*². Во избежание сильной коррозии железного скелета при активации электрод обрабатывался в 5 н. КОН лишь при комнатной температуре в течение 20 *час*. Затем электрод ставили в держатель, и он работал в 5 н. КОН при давлении 3,2 *ати*. Через 18 дней установился постоянный стационарный потенциал —180 *мв* по отношению к обратимому кислородному электроду, т. е. он соответствовал стационарному потенциалу серебряных ДСК-электродов с серебряным и никелевым опорным скелетом. На чистом железном электроде при комнатной температуре устанавливается лишь стационарный потенциал отрицательнее —300 *мв* по отношению к обратимому кислородному электроду. Такой же результат был получен и на сплавах железа, например на электроде из хромо-никелевой стали (18Cr—10Ni—2Mo, Fe) —340 *мв*, а на никелевом ДСК-электроде (сплав Ренея: 48Ni—43Al—4Fe) от —340 до —350 *мв*.

На фиг. 129 наряду с поляризационной кривой электрода № 224 приведена для сравнения кривая пористого железного электрода. Этот электрод был изготовлен горячим прессованием грубого железного порошка (фирмы «Ридель де Хен») с размером частиц 200—300 *мк* при 400° С и давлении 400 *кг/см*². Малая плотность тока, снимаемая с электрода № 224, объясняется неблагоприятным соотношением компонентов. (При меньшей доле опорного скелета получались механически непрочные электроды, но здесь, возможно, удастся добиться прогресса изменением условий изготовления.) Сравнение обеих поляризационных кривых показывает все же, что электрод № 224 работает как серебряный электрод. В области потенциалов, указанных на фиг. 129, за все 36 дней испытания заметной коррозии не обнаружено. Основываясь на пористости описанного выше железного электрода (необходимое давление кислорода 0,2 *ати*) и на том, что горячепрессованные электроды с карбонильным никелем или железом имеют вообще неудовлетворительную пористость, были проведены опыты со скелетом из грубых железных порошков. Дей-

ствительно, электрод № 283, изготовленный горячим прессованием при 360°C и давлении 4000 кг/см^2 из серебряного сплава, содержащего 50 вес. % Ag и 50 вес. % Al (размер зерен меньше 100 мк) и опорного скелета из чистого железного порошка (фирмы «Ридель де Хен») по немецкой фармакопее



Фиг. 129. Поляризационные характеристики горячепрессованных серебряного ДСК-катада № 224 (○) с никелевым опорным скелетом и электрода из грубого порошка Fe (●).

○ $p_{\text{O}_2} = 3,2\text{ атм}$, $t = 21,5^\circ\text{C}$; ● $p_{\text{O}_2} = 0,2\text{ атм}$, $t = 23^\circ\text{C}$. Электролит — 5 н. КОН.

DAV6 с размером частиц $42\text{—}75\text{ мк}$ уже при $0,6\text{ атм}$ обладал достаточной проницаемостью по кислороду. Несмотря на то что на 1 вес. ч. серебряного сплава было взято лишь 2 вес. ч. железного опорного скелета, электрод обладал хорошей механической прочностью. Активация проводилась вначале при комнатной температуре, а затем в кипящей концентрированной КОН. При этом электролит окрашивался в коричневый цвет и выпадали гидроокиси железа. Даже после четырехдневной обработки в кипящей КОН скорость выделения водорода не уменьшилась. Несмотря на такую сильную коррозию, электрод не потерял своей механической прочности. При давлении кислорода $0,6\text{ атм}$ и комнатной температуре в 5-н. КОН указанный электрод имел стационарный потенциал лишь -330 мВ по отношению к обратимому кислородному электроду, т. е. потенциал, характерный для восстановления кислорода на железном электроде. Насколько такое поведе-

ние электрода № 283 связано с предшествующей активацией или с примесями в использованном железном порошке (по немецкой фармакопее DAV6 содержание Fe не менее $97,6\%$), не выяснено.

Вопрос о железном опорном скелете для серебряных ДСК-электродов, несомненно заслуживающий подробного исследования, нельзя обсуждать дальше на основании указанных предварительных опытов. Но Шайбе (см. разд. 4.13) уже доказал, что изготовление работоспособных никелевых и железных ДСК-электродов со скелетом из карбонильного железа, предназначенных для анодного окисления водорода, удастся лишь при использовании метода горячего прессования.

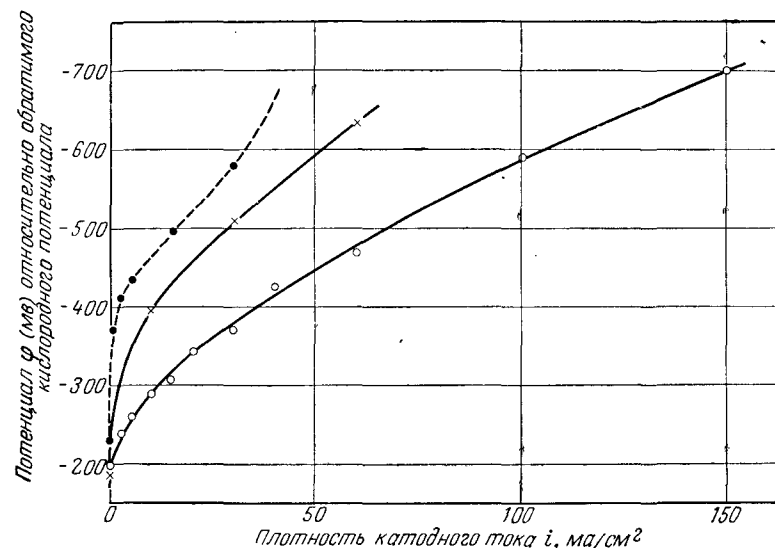
8.33. ПОЛИЭТИЛЕНОВЫЙ ОПОРНЫЙ СКЕЛЕТ

Были проведены также опыты по созданию серебряных ДСК-электродов со скелетом из щелочестойкой пластмассы. Преимуществами такого скелета являются экономичность и прежде всего малый удельный вес.

С этой целью порошок серебряного сплава (65 вес. % Ag и 35 вес. % Al) смешивался с порошком полиэтилена (высокомолекулярного) в различных соотношениях. Электроды, изготовленные из смесей этих порошков при 270°C и давлении 4 т/см^2 , имели на 3—4 порядка более высокое омическое сопротивление (измеренное по диаметру), чем серебряные ДСК-электроды с серебряным или никелевым опорным скелетом. Оптимальное соотношение порошков соответствовало примерно 20 вес. ч. серебряного сплава Ренея на 1 вес. ч. полиэтилена. При увеличении этого соотношения электроды начинали разрушаться во время активации, при уменьшении сильно возрастало омическое сопротивление. В электроде № 91 соотношение порошков в смеси в весовых частях было равно $17,9:1$. Как видно из фиг. 130, катодная плотность тока была очень мала. При одностороннем давлении кислорода $0,4\text{ атм}$ электроды выгибались.

Несколько лучше работали электроды, в которые дополнительно был введен угольный порошок. Они изготавливались таким же образом, как вышеуказанные электроды. Как пример можно привести электрод № 86, который был спрессован из 5,25 вес. ч. серебряного сплава Ренея, 2,4 вес. ч. активированного угля и 1 весовой части полиэтилена. Несмотря на небольшое содержание серебра Ренея при больших плотностях тока, с этого электрода можно было снимать почти вдвое больше ток, чем с электрода № 91, но все же электрод № 86 был значительно хуже, чем серебряные ДСК-электроды

с металлическим опорным скелетом (см. фиг. 130). Здесь можно было бы еще добиться прогресса лучшим подбором состава смеси. Другой недостаток полиэтиленового опорного



Фиг. 130. Поляризационные характеристики серебряных ДСК-катодов № 86, 87 и 91 с полиэтиленовым опорным скелетом.

Электролит — 5н. КОН

Обозначения	ДСК	p_{O_2} , атм	t , °C
×	91	0,4	$22,3 \pm 0,2$
○	86	1,0	$25,1 \pm 0,2$
●	87	2,5	$25,1 \pm 0,1$

скелета в том, что при температуре выше 50°С он заметно разрушается концентрированной КОН в присутствии кислорода. Работа электрода № 86 в течение 20 час при 80°С привела к помутнению электролита, а затем при комнатной температуре было обнаружено снижение тока примерно на 25%. Так как стационарный потенциал стал даже несколько положительнее, то снижение тока можно объяснить уменьшением истинной поверхности серебра Ренея, вызванным, по-видимому, отложением продуктов распада полиэтилена. Поэтому и активацию таких электродов надо проводить по возможности при температуре ниже 50°С.

В связи с этим были изготовлены методом горячего прессования также угольные электроды из смесей порошка активированного угля с порошком полиэтилена при описанных выше условиях. Электрод № 83, например, состоял из 5,8 вес. ч. угля, 1 вес. ч. полиэтилена и 0,54 вес. ч. лимонной кислоты. Пористость электродов обеспечивалась растворением лимонной кислоты в воде. Омическое сопротивление более чем на порядок превышало сопротивление электрода № 91. Поэтому в электрод № 87, по составу соответствующий электроду № 83, была запрессована никелевая сетка диаметром 38 мм с отверстиями в свету 42 мк. Сетка располагалась точно на одинаковом расстоянии от боковых поверхностей электрода. Таким путем омическое сопротивление снижалось примерно в 30 раз и, кроме того, значительно улучшалась механическая прочность. Поляризационная характеристика указывает на посредственную работу электрода № 87 (см. фиг. 130). Довольно положительный стационарный потенциал мог быть вызван запрессованной никелевой сеткой.

8.4. МНОГОСЛОЙНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

8.4.1. ДВУХСЛОЙНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Чтобы избежать бесполезного проскока пузырьков газа в электролит через слишком крупные поры, мы по примеру Бэкона делали электроды двухслойными. Тонкопористый запорный слой состоит при этом либо из одного карбонильного никеля, либо в последний вводится тонкозернистый порошок сплава Ренея, из которого при активации образуется серебро Ренея; грубопористый рабочий слой также изготавливается из порошков карбонильного никеля и сплава Ренея. Пористость этого слоя регулировалась размером частиц сплава и добавкой порошка хлористого калия в качестве наполнителя. Этот наполнитель после горячего прессования легко растворялся.

Во многих случаях для увеличения механической прочности мы изготавливали также электроды с дополнительным газоподводящим слоем. Этот третий слой не содержит серебра, он состоит из пористого никеля.

Все описываемые электрохимические параметры наших кислородных ДСК-электродов были определены на таких многослойных электродах, через которые пузырьки газа не проскакивали в электролит.

8.411. Электрохимические свойства серебряных ДСК-электродов при катодном восстановлении кислорода

8.4111. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Для измерений электроды, имеющие форму диска диаметром 40 мм и толщиной 2 мм, запрессовывались по периметру в плексиглас так, чтобы оставалась рабочая поверхность 10 см² (см. фиг. 106). Дополнительным электродом чаще всего служил никелевый лист, на котором выделялся кислород. Электродом сравнения при измерении поляризации служил насыщенный каломельный электрод, капилляр от которого подводился непосредственно к поверхности кислородного электрода. Этим исключалось омическое падение напряжения, не связанное с падением в порах электрода. Для измерения потенциала использовался усилитель постоянного тока с высоким входным сопротивлением (фирма «Кник»), для измерения тока — миллиамперметр класса 0,2.

8.4112. ВЛИЯНИЕ ЗАПОРНОГО И РАБОЧЕГО СЛОЕВ

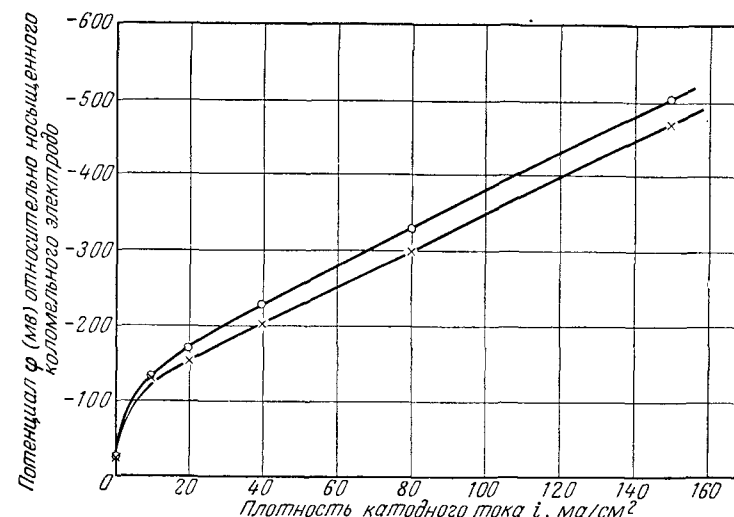
В двух сериях измерений было исследовано значение отдельных слоев для катодного восстановления кислорода. Мы хотели при этом выяснить, куда целесообразнее поместить серебро как активную и наиболее дорогую составную часть электродов.

8.41121. Запорный слой

Влияние запорного слоя на поляризацию электрода сказывается в том, что происходит падение напряжения в его порах, заполненных электролитом. Однако неясно, участвует ли запорный слой непосредственно в катодном восстановлении кислорода. Этого можно было бы ожидать, если бы скорость диффузии молекул кислорода в запорный слой, наполненный электролитом, и скорость токообразующей реакции были одного порядка или если бы вначале по реакции Берля получалась H₂O₂, которая диффундировала бы в запорный слой и там восстанавливалась электрохимически.

Наиболее просто можно разрешить эти вопросы, испытав одинаковые электроды с серебром Ренея и без него в запорном слое. На фиг. 131 приводится такое сравнение. Поляризационные кривые электродов, содержащих и не содержащих серебро Ренея в запорном слое, отличаются друг от друга только на сотые доли вольта. Это различие, по-видимому,

можно объяснить несколько более высоким сопротивлением электролита в неактивном запорном слое за счет меньшей его пористости, но не специфическим действием серебра запорного слоя на восстановление кислорода.



Фиг. 131. Сравнение поляризационных характеристик двух серебряных ДСК-катодов с запорными слоями различного состава.

Нижняя кривая (\times) относится к электроду № 450, в который введена добавка серебра Ренея для активации запорного слоя, а верхняя кривая (\circ) принадлежит к электроду № 449 с неактивным запорным слоем из карбонильного никеля. Рабочая температура 31° С; давление кислорода 2,0 атм; электролит — 5,4 н. КОН.

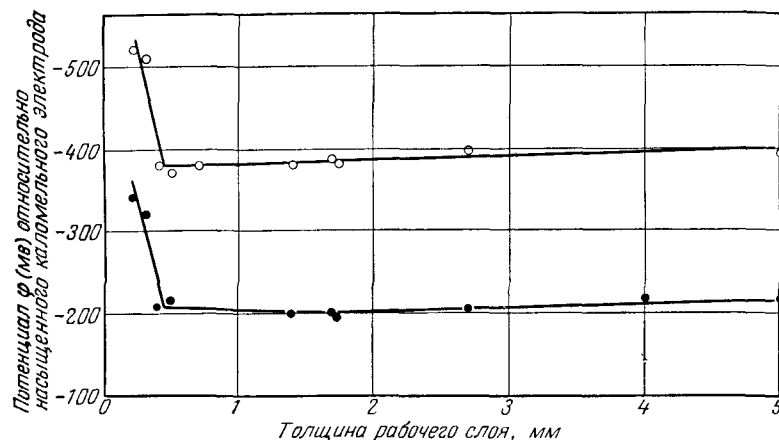
8.41122. Рабочий слой

Для ответа на вопрос, какова должна быть толщина серебряных ДСК-электродов, на фиг. 132 представлена зависимость поляризации от толщины рабочего слоя одинаковых в остальном электродов при двух плотностях тока. Видно, что толщина 0,5 мм наиболее эффективна при наименьшей затрате материала, так как увеличение толщины электрода свыше 0,5 мм не улучшает его работу. Однако снижение этой величины вызывает сильное ухудшение. Отсюда можно сделать вывод, что зона реакции электрохимического восстановления кислорода распространяется в рабочем слое на глубину примерно 0,5 мм.

На фиг. 133 представлено изменение содержания серебра в рабочем слое, которое ограничивается механической прочностью. Наименьшая поляризация при равной плотности тока

в области давлений от 1 до 4 *ати*, как и следовало ожидать, у электрода с наибольшим содержанием серебра.

Учитывая эти результаты, мы смогли, применяя газоподводящий слой, повышающий механическую прочность, снизить количество серебра в электродах оптимального состава до



Фиг. 132. Зависимость потенциала различных серебряных двухслойных ДСК-катодов от толщины рабочего слоя при постоянных плотностях катодного тока.

○ $i = 100 \text{ ма/см}^2$; ● $i = 40 \text{ ма/см}^2$; электролит — 5 н. КОН; $t = 30^\circ \text{C}$; $p = 3,0 \text{ атм}$.

0,05 г на 1 см^2 электродной поверхности. Это количество составляет практически не очень большую долю стоимости электрода.

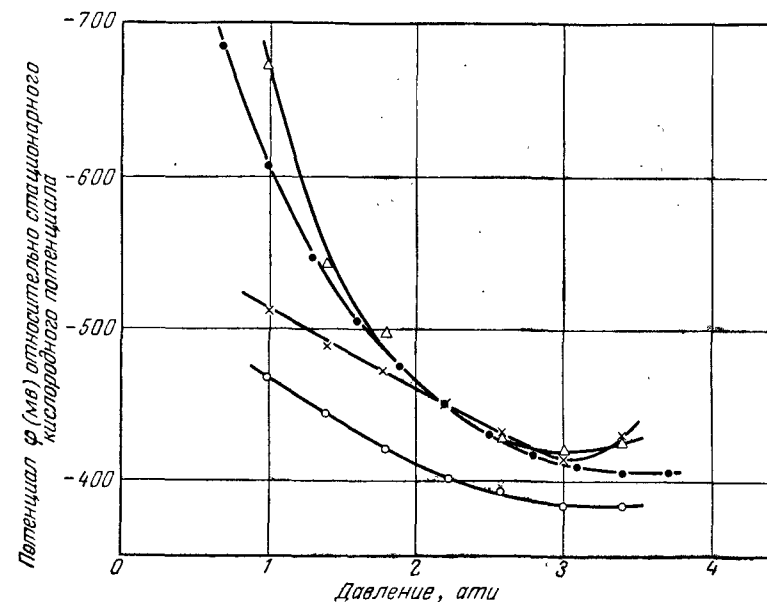
8.412. Влияние условий работы

8.4121. ДАВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА

Влияние давления кислорода на электрохимические свойства электродов представлено на фиг. 133. Электрод начинает работать с определенного давления, при котором рабочий слой освобождается от электролита. При постоянной плотности тока поляризация снижается с увеличением давления, а затем, в области 2—4 *ати*, она становится почти независимой от давления. При дальнейшем повышении давления электролит выдавливается и из запорного слоя, и газ начинает в виде мелких пузырьков бесполезно выходить в электролит,

8.4122. КОНЦЕНТРАЦИЯ ЭЛЕКТРОЛИТА

Наши ДСК-электроды с никелевым опорным скелетом работали лишь в щелочных растворах. Мы испытали их при



Фиг. 133. Влияние содержания карбонильного никеля в рабочем слое двухслойных серебряных ДСК-катодов на ход кривой потенциал — давление.

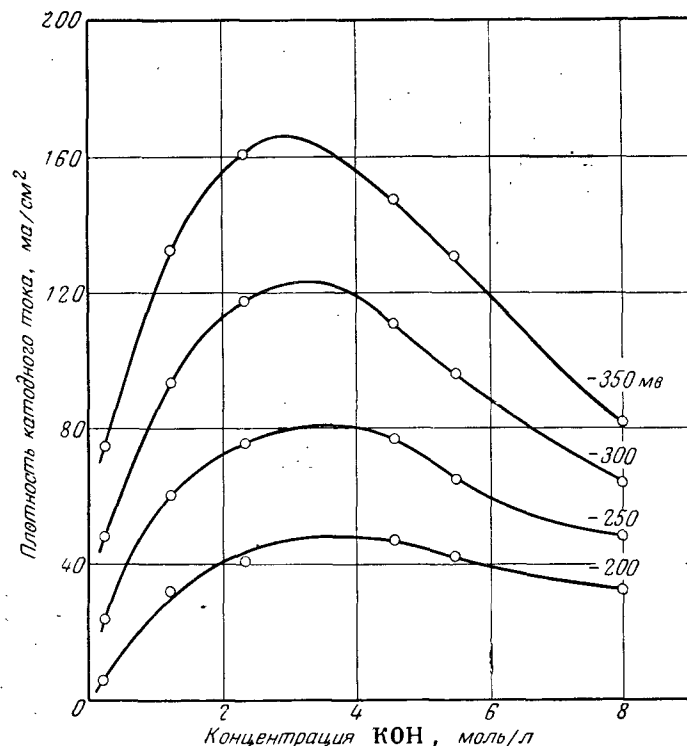
Постоянная катодная нагрузка $i = 100 \text{ ма/см}^2$; $t = 30^\circ \text{C}$; электролит — 5 н. КОН.

Обозначения	Номер электрода	Состав рабочего слоя в весовых частях		
		серебряный сплав Ренэя	карбонильный никель	KCl
○	440	1	1	0,47
×	444	1	1,5	0,47
△	441	1	2	0,47
●	446	1	2,5	0,47

различных концентрациях растворов КОН; максимальной электропроводностью обладает раствор 6 н. КОН.

На фиг. 134 представлены катодные плотности тока при различной поляризации в зависимости от концентрации КОН.

Максимум всех кривых находится в области концентраций 3—4 г-экв/л и с ростом поляризации сдвигается в меньшую сторону. Этот минимум сопротивления электрода объясняется



Фиг. 134. Зависимость катодной плотности тока i двухслойного серебряного ДСК-электрода № 430 от молярной концентрации электролита при четырех значениях поляризации. (Потенциалы взяты относительно стационарного кислородного потенциала. Рабочая температура 30°C ; давление кислорода $2,0$ атм.)

тем, что при катодном процессе концентрация КОН в порах повышается по сравнению с концентрацией в объеме электролита. Сопротивление электролита становится минимальным тогда, когда концентрация щелочи в порах становится оптимальной; но это достигается при тем меньшей концентрации, чем больше поляризация.

8.413. Испытания при длительной нагрузке

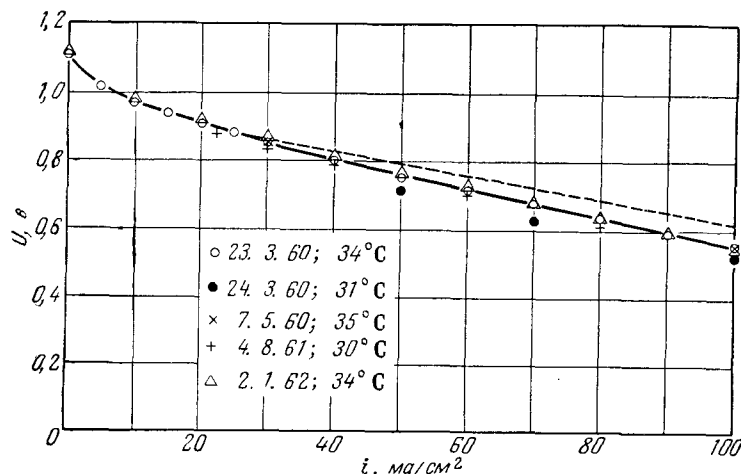
На стоимость электрохимически выработанного 1 кВт·ч энергии, кроме электрохимического к.п.д., фарадеевского к.п.д. (см. разд. 8.414) и капитальных затрат на электроды, сильное влияние оказывает продолжительность работы электродов, как показывают экономические расчеты, проведенные Адамсом, Кету и др. [32]. Поэтому испытания на продолжительность работы очень важны, особенно длительные испытания полных элементов, когда, например, не исключается влияние противоположных электродов. Длительные опыты с ДСК-электродами интересны и потому, что от этих электродов можно ожидать наиболее продолжительной работы; здесь избегаются две обычные причины преждевременного разрушения — гидрофобизация и высокотемпературная коррозия материалов. Кроме того, особенно благоприятно то обстоятельство, что из всевозможных катализаторов металлы Реней, несмотря на очень высокую каталитическую активность, исключительно мало чувствительны к загрязнениям. Конечно, каждый катализатор обладает разной чувствительностью к различным ядам, и поэтому необходимы специальные исследования; при длительных испытаниях электродов было изучено лишь их поведение по отношению к примесям в водороде, кислороде, КОН и в материалах сосудов, причем использовались вещества и материалы коммерческой чистоты.

Такие длительные испытания были начаты 23 марта 1960 г., причем использовались батареи из трех ячеек; каждая ячейка представляет собой стакан, наполненный 6 н. КОН и закрытый полиэтиленовой крышкой. В каждый сосуд погружалось по одному водородному и кислородному ДСК-электроду, запрессованному по периметру в плексиглас. Все ДСК-электроды двухслойные и работают при давлении $2,8$ — $3,2$ атм; геометрическая рабочая поверхность электрода 10 см² (см. фиг. 106).

Три ячейки электрически и по потоку газов соединены последовательно, т. е. газы, потребляемые электродами последней ячейки, проходят предварительно через остальные ячейки. При этом примеси технически чистых газов (большей частью инертные) собираются в газовых камерах кислородного и водородного электродов последней ячейки и отсюда периодически выдуваются. Батареи находятся в масляной бане, температура которой автоматически поддерживается в пределах 30 — 35°C .

Вначале в неконтролируемые ночные и праздничные часы ячейки непрерывно работали при нагрузке 30 ма/см², а в те-

чение дня — при нагрузке 50 ма/см^2 ; с июня 1961 г. нагрузка постоянно составляет 50 ма/см^2 . Таким образом к 1 января 1962 г. с каждой трех ячеек удалось снять $5700 \text{ а} \cdot \text{час}$, для производства которых в идеальном случае 213 г H_2 должны соединиться с 1704 г O_2 , образовав 1917 г H_2O . Образующаяся в результате реакции вода удалялась примерно раз в 2 недели путем смены электролита 6 н. КОН, чистота соответствует немецкой фармакопее DAB6; вызванные этим колебания концентрации едва заметно сказывались на поляризации,



Фиг. 135. Характеристика водородно-кислородной батареи из трех ячеек на ДСК-электродах, проходящей испытания более 2 лет.

Сплошная кривая относится к межэлектродному расстоянию 4 мм, пунктирная кривая рассчитана для расстояния 1 мм в 6 н. КОН. Электролит из-за разбавления регулярно менялся. К настоящему времени снято примерно $700 \text{ а} \cdot \text{час/см}^2$.

потому что эта область концентраций КОН соответствует максимальной электропроводности.

На фиг. 135 приводится характеристика одной из таких ячеек, на которой поляризационные кривые снимались в разное время в течение примерно 18 мес.; в этой ячейке кривые сняты при толщине слоя КОН 4 мм. Пунктирная кривая вычислена для толщины слоя электролита 1 мм. Эта толщина выбрана после того, как удалось создать электроды, работающие без утечки газа, что исключает, например, влияние пузырьков кислорода на водородный электрод. Выяснилось, что после 1 года работы характеристика еще несколько улучшилась, что может быть вызвано дополнительным растворением оставшегося алюминия из металлов Ренея. На втором

году в пределах очень небольших погрешностей измерений характеристика больше не изменялась. Можно полагать, что эти электроды достигнут удельной емкости $10 \text{ а} \cdot \text{час/см}^2$; по разработанному нами с сотрудниками Грюнебергом и Юнгом [33] процессу регенерации электроды могут восстанавливаться до 10 раз, так что общая ожидаемая продолжительность работы, по-видимому, может составить несколько десятков тысяч ампер-часов на 1 см^2 [34]. Приведенная на фиг. 135 характеристика не является хорошей; это объясняется тем, что эксперимент проводился при температуре $30\text{--}40^\circ\text{C}$ вместо оптимальной рабочей температуры порядка 80°C .

Из этих дополнительных испытаний, подробно описанных в работе [35], можно, по-видимому, сделать вывод о возможности создания газодиффузионных электродов, продолжительность работы которых ограничена не первичными, а вторичными процессами, например разрушением или отравлением.

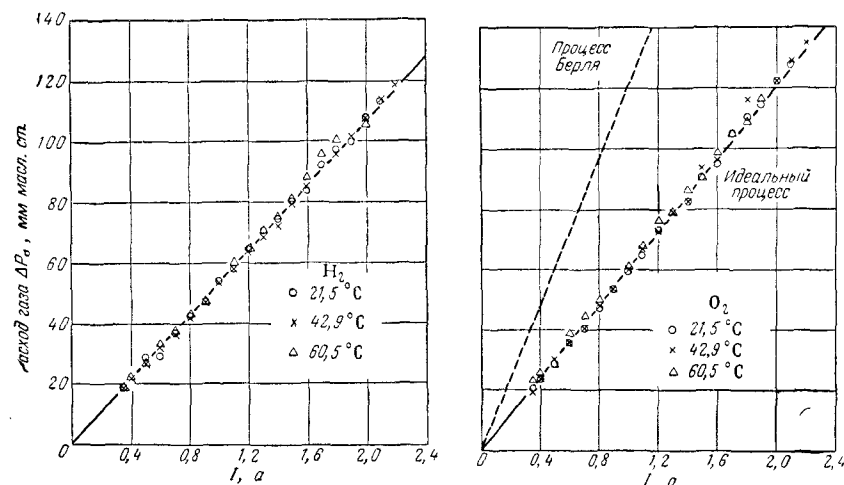
8.414. Использование газов (фарадеевский к. п. д.)

Для суждения об экономичности электрода важно также знать, как упоминалось уже в разд. 8.413, соотношение между расходом газа и вырабатываемым количеством электричества. Если подать, например, в кислородный электрод 1 моль O_2 , то можно получить (см. разд. 8.1) максимально 4 фарадея ($4 \times 96\,500 \text{ а} \cdot \text{сек}$) электричества. Отклонения от этого могут быть обусловлены либо утечкой газа в виде пузырьков, либо диффузией молекул кислорода в электролит, либо тем, что электрохимический процесс протекает не до конца. Как уже рассматривалось ранее, восстановление молекулы O_2 до H_2O в идеальном случае дает 4 электрона на каждую молекулу; восстановление же до H_2O_2 дает лишь 2 электрона. Между этими крайними случаями возможно много промежуточных в зависимости от того, сколько электронов освобождается при каталитическом или электрохимическом распаде перекиси водорода, образовавшейся в результате реакции Берля [4—8].

Мы определяли выход тока для наших кислородных и водородных двухслойных ДСК-электродов, измеряя расход газа, соответствующий определенному току. На фиг. 136 (слева) представлена диаграмма расхода водорода (отсчет по дифференциальному манометру в мм *масл. ст.*), справа — соответствующая диаграмма расхода кислорода в зависимости от тока, снимаемого с каждой 10 см^2 рабочей поверхности. Сплошная линия представляет собой расчетную кривую тока, вычисленную для полного использования газа. Эксперимен-

тальные точки, полученные для трех различных температур, показывают, что водородный и кислородный двухслойные ДСК-электроды электрохимически используют подводимые газы (в пределах точности измерений) на 100%.

На правой диаграмме фиг. 136, кроме расчетной кривой для идеального процесса (ср. разд. 8.1), приведена также кривая (пунктирная) для процесса Берля. Сравнение экспериментальных данных с расчетными для фарадеевского к. п. д.



Фиг. 136. Степень использования газа (фарадеевский к. п. д.) для различных ДСК-электродов в зависимости от нагрузки: слева — для водородного ДСК-анода, справа для кислородного ДСК-катода.

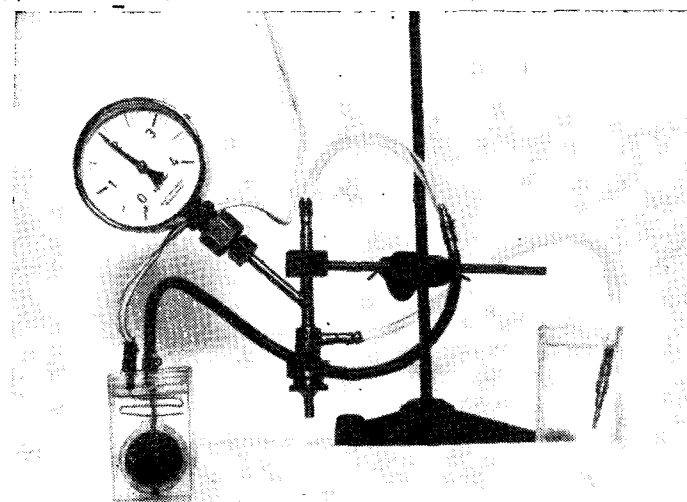
На диаграмме справа верхняя теоретическая прямая относится к процессу Берля $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 2e^- \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$, нижняя прямая — к идеальному процессу с H_2O в качестве продукта реакции.

Этих двух крайних случаев показывает, что на наших кислородных электродах в пределах ошибки эксперимента приходится 4 электрона на 1 молекулу кислорода. Отсюда можно сделать вывод, что образующаяся по механизму Берля перекись водорода в наших ячейках может быть лишь короткоживущим промежуточным продуктом.

8.42. КИСЛОРОДНЫЕ ВЕНТИЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Кислородные вентильные электроды можно изготавливать аналогично водородным электродам, нанося мелкопористый запорный слой с высоким перенапряжением кислорода на го-

мопористый рабочий слой с низким перенапряжением. В качестве рабочего слоя применяется никелевый ДСК-слой, потому что губчатый никель обладает, как известно, наименьшим кислородным перенапряжением среди используемых металлов. В качестве материала для запорного слоя мы употребляли до сих пор титан (см. разд. 7.4). При анодном выделении кислорода титан покрывается очень плотным окисным



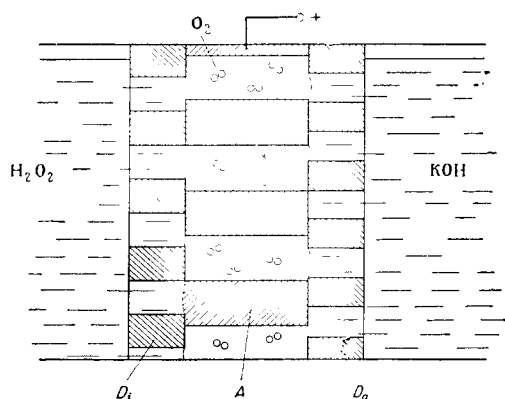
Фиг. 137. Водородный вентильный электрод с медным запорным слоем.

Электрод находится в сосуде слева вместе с небольшим вспомогательным электродом из никелевой проволоки. Выходящий с обратной стороны вентильного электрода под избыточным давлением водород попадает через игольчатый вентиль в манометр (слева вверху), который показывает 2 атм. Пузырьки водорода выходят через воду справа. Ток электролиза равен 1,5 а при поверхности электрода 10 см².

слоем, на котором кислород может разряжаться лишь при очень высоком перенапряжении (больше 1,5 в).

Переход к другому запорному слою вносит в изготовление электродов ряд новых проблем, которые могут быть решены лишь путем систематического исследования, к которому мы только что приступили. Сюда относится изготовление титанового порошка с необходимой формой частиц размером менее 60 мк. Горячее прессование электродов с титаном не представляет трудностей; слои получаются прочными и первоначально хорошо сцепляются с лежащим под ними рабочим слоем. Но при активации рабочего слоя наступает нежелательное

явление: титан приобретает очень отрицательный потенциал, обусловленный растворением алюминия; на титане катодно выделяется водород, который внедряется в решетку, вызывая сильное разбухание титана. Это является причиной больших механических напряжений в запорном слое, который отслаивается с образованием вздутий и разрушается. Эти трудности могут быть преодолены подбором режима активации, и нам удалось уже изготовить кислородные вентильные электроды, которые практически весь электролитически выделяющийся кислород (около 99%) отводят с обратной стороны, хотя и не



Фиг. 138. Трехслойный ДСК-электрод для контролируемого разложения перекиси водорода и электрохимического использования полученного кислорода в серебряном ДСК-катоде.

Средний слой А представляет собой активный рабочий серебряный ДСК-слой с равновесными порами; слева тонкопористый неактивный запорный слой D_i . Еще левее — раствор перекиси водорода, предназначенный для разложения. Справа — щелочной электролит отделенный запорным слоем D_o .

при таком высоком избыточном давлении, как на водородных вентильных электродах.

Фотография, приведенная на фиг. 137, показывает вентильный электрод с проволоочным вторым электродом, игольчатый вентиль и манометр, через которые в названном порядке проходит выделяющийся под определенным избыточным давлением чистый водород; справа в стакане с водой он пробулькивает в виде пузырьков.

Наконец, следует привести еще пример использования вентильных электродов как регуляторов химических реакций, протекающих с выделением газов. Эти регуляторы работают по известному принципу аппарата Киппа, о чем кратко упо-

миналось уже в разд. 4.1. На фиг. 138 приводится разработанный Фризе [1] метод питания кислородных электродов от раствора перекиси водорода (слева). Этот раствор проникает под действием высокого капиллярного давления в тонкие поры каталитически неактивного запорного слоя D_i и достигает широких пор каталитически активного (например, содержащего серебро) рабочего слоя. Там при разложении перекиси водорода получается кислород, который питает кислородный электрод, граничащий справа (слой D_o) с раствором КОН. Если получается избыток кислорода, то он вытесняет жидкость через слой D_i и реакция прекращается, подобно тому как это происходит в топливных электродах с дегидрируемым жидким топливом (см. разд. 9.56).

ЛИТЕРАТУРА

1. Friese K. H., Doppelskelett-Katalysator-Elektroden für die kathodische Reduktion von Sauerstoff, дис. Т. Н. Braunschweig, 1959.
2. Dittmann H., Versuche zur Herstellung von Doppelschicht-DSK-Elektroden für die Lösung des Sauerstoffs, диплом. раб., Т. Н. Braunschweig, 1959.
3. Witherspoon R., Urbach H., Yeager E., Hovorka F., T. R. № 4, ONR-Contract nonr. 58100, Western Reserve University, 1954.
4. Berl W. G., *Trans. Electrochem. Soc.*, **83**, 253 (1943).
5. Davies M. O., Clark M., Yeager E., Hovorka F., *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 56 (1959).
6. Boskris J. O'M., Oldfield L. F., *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 249 (1955).
7. Фрумкин А. Н., Изв. АН СССР, 402 (1955).
8. Vielstich W., *Z. f. phys. Chem.*, **15**, 409 (1958).
9. Friese K. H., Doppelskelett-Katalysator-Elektroden aus Nickel bzw. Silber für die kathodische Reduktion von Sauerstoff, диплом. раб., Т. Н. Braunschweig, 1956.
10. Sully A. H., *Metallic Creep and Creep Resistant Alloys*, London, 1949; ASME, A Seminar on Creep and Recovery of Metals, Cleveland, 1957.
11. Eisenkolb F., Die neue Entwicklung der Pulvermetallurgie, VEB Verlag Technik, Berlin, 1955.
12. Raub E., Plate W., *Z. f. Metallkde*, **40**, 206 (1949).
13. Raub E., Die Edelmetalle und ihre Legierungen, Springer Verlag, Berlin, 1940.
14. Eucken A., Wicke E., *Grundriss der Physikalischen Chemie*, Akad. Verlag Leipzig, 1958, S. 270.
15. Delahay P., Pourbaix M., Rysselberghe P., *J. Electrochem. Soc.*, **98**, 65 (1959); Dirkse T. P., *ibid*, **106**, 453 (1959).
16. Jänicke E., *Kurzgefasstes Handbuch aller Legierungen*, C. Winter Verlag, Heidelberg, 1944.
17. Sängner G., Untersuchungen an homöoporösen Doppelskelett-Katalysator-Elektroden, диплом. раб., Т. Н. Braunschweig, 1956.
18. Weibke F., Kubaschewski O., *Thermochemie der Legierungen*, Springer Verlag, Berlin, 1943.
19. Eitze D., Über Versuche zur elektrochemischen Umsetzung von Kohlenmonoxyd, диплом. раб., Т. Н. Braunschweig, 1959.

20. Balschin E., Pulvermetallurgie, VEB W. Knapp Verlag, Halle, 1954.
21. Strauss H. L., *Metal Progress*, **51**, 254 (1947).
22. Masing G., *Z. f. Metallkde*, **40**, 89 (1949).
23. Friese K. H., Justi E., Winsel A., Патентная заявка ФРГ R 22803, IV a/21b, 1958; фр. пат. 1213191.
24. Schwartz-Bergkamp E., *Österr. Chem. Ztg.*, **4**, 177 (1949).
25. Kohler M., Zielasek A., *Wiss. Ges.*, Braunschweig, **6**, 117 (1952).
26. Fink H. P., Körner H., *Wiss. Veröff. d. Siemens-Konz.*, **19**, 280 (1940).
27. Pourbaix M. J., *Métaux*, **22**, 121 (1949).
28. Heusler K. E., Weil K. G., Bonhoeffer K. F., *Z. f. phys. Chem.*, **15** (Bonhoeffer-Gedenkband), 149 (1958).
29. Ярдигарян А. А., Воронин Н. Н., *Укр. хим. журн.*, **21**, 195 (1955).
30. Klas H., Steinrath H., *Die Korrosion des Eisens und ihre Verhütung*, Verlag Stahleisen. Düsseldorf, 1956, S. 233.
31. Friese K. H., Justy E., Winsel A., пат. заявка ФРГ R 23720 IVa/21b, 1958; фр. пат. 1229144; итал. пат. 611569.
32. Adams D. R., Cathou P. Y., Gaynor R. E., Jackson R. D., Kirsch J. H., Leonard L. L., Lockwood G. S., Warnock W. P., Wilcox R. E., *Fuel Cells, Power for the Future*, The Purnell Co., Boston, 1960.
33. Grüneberg G., Jung M., Justi E., Spengler H., патентная заявка ФРГ R 21 294/IVb/21b, 1957; австр. пат. 199238; фр. пат. 1207057.
34. Justi E., Winsel A., *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 1073 (1961).
35. Justi E., Winsel A., Recent Progress in the DSK-System of Fuel Cell Electrodes, Report 10 1962 Battery Symposium, Bournemouth.
36. Dittmann H. M., Justi E. W., Winsel A. W., DSK-electrodes for the Cathodic Reduction of Oxygen, Report ACS Fall Meet., 7, Sept. 1961.

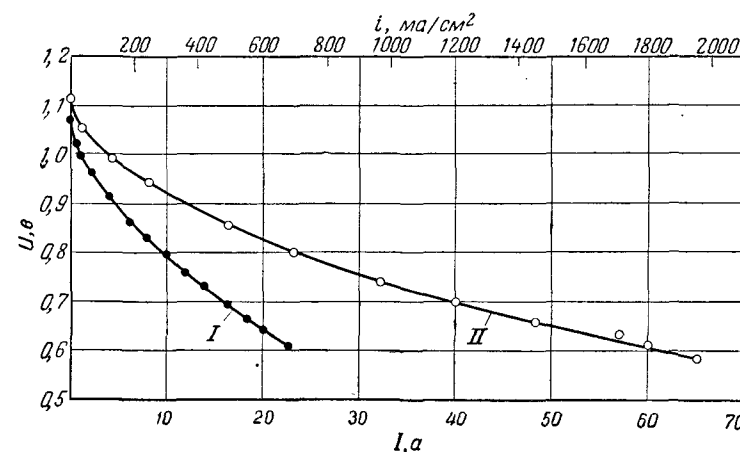
Сообщения ведущих исследовательских групп о состоянии работ по топливным элементам

9.1. СОСТОЯНИЕ РАБОТ В АНГЛИИ

9.11. ВОДОРОДНО-КИСЛОРОДНЫЙ ТОПЛИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Бэкон

С момента опубликования в 1960 г. книги «Топливные элементы» под редакцией Янга, в которой описан этот тип элемента, была проведена сравнительно небольшая практиче-



Фиг. 139. Поляризационные характеристики водородно-кислородных топливных элементов Бэкона.

Площадь электродов $33,3 \text{ см}^2$; рабочая температура $t = 200^\circ \text{ C}$; рабочее давление $p = 41 \text{ атм}$; кривая I — прежние лучшие результаты; кривая II — самый последний образец 1961 г.

ская работа из-за отсутствия промышленного интереса к таким элементам под давлением.

Однако до того, как в начале 1961 г. экспериментальная работа была прекращена, были начаты исследования с целью улучшения характеристик элемента в целом; это стало крайне необходимым в связи с тем, что другие исследователи в области топливных элементов показали, что, улучшив активацию электродов, можно на короткие сроки получить такие

характеристики, которые сравнимы с характеристиками элемента под давлением, хотя рабочая температура гораздо ниже, например 60—85° С, и рабочее давление незначительно превышает атмосферное. Рабочие условия были взяты такими же, как и во многих ранее выполненных экспериментах, а именно температура 200° С, давление 40 атм, и лучшие из полученных результатов приведены на фиг. 139. В основном характеристики элемента улучшились за счет кислородного электрода.

Кроме этого, был разработан следующий удовлетворительный метод контроля температуры: термopара вставляется в середину батареи и по мере необходимости включает или выключает циркуляционный насос для подачи водорода, поддерживая таким образом температуру батареи фактически постоянной. Однако это приводит к удалению из системы значительного большего количества воды, чем образуется электрохимически в батарее¹⁾, поэтому только часть этой воды удаляется из системы, а остаток возвращается в электролит; фактическое количество, которое возвращается обратно, контролируется с помощью дифференциального манометра, измеряющего перепад давления между водородом и электролитом. Таким образом, перепад давления на водородных

¹⁾ При указанном выше методе отвода тепла, выделяющегося из-за потерь (см. также разд. 9.54 и фиг. 152), для требуемой скорости испарения \dot{m}_D (г-экв/см²·сек) при данной скорости образования воды в результате реакции \dot{m}_B (г-экв/см²·сек) получим следующее равенство:

$$Q_D \dot{m}_D = Q_B \dot{m}_B - U i,$$

где Q_D и Q_B — эквивалентные теплота испарения и теплота образования соответственно (ккал/г-экв), U (в) — напряжение на ячейке. Плотность тока i (а/см²) связана через число Фарадея $F = 96\,500$ а·сек/г-экв со скоростью образования \dot{m}_B :

$$i = F \dot{m}_B.$$

Из этих двух соотношений следует:

$$\frac{\dot{m}_D}{\dot{m}_B} = \frac{Q_B - UF}{Q_D}.$$

Для воды $Q_D = 4,85$ ккал/г-экв и $Q_B = 34,16$ ккал/г-экв. Отсюда получаем:

$$\frac{\dot{m}_D}{\dot{m}_B} = 7,04 - 4,75 U.$$

В этом методе охлаждения при любом напряжении должно испаряться больше воды, чем образуется в результате реакции. Разница должна конденсироваться и возвращаться в электролит. — Прим. Э Юсти и А. Винзеля.

электродах поддерживается постоянным, а это означает, что общий объем электролита также остается постоянным. Этот комбинированный метод контроля температуры и удаления воды оправдал себя на практике.

С тех пор как экспериментальная работа была прекращена, встал вопрос о том, в каком направлении должны проводиться дальнейшее исследование и разработка топливных элементов. Во-первых, было ясно, что инженеры не соглашались с использованием топливных элементов этого типа для аккумулирования энергии, особенно на средствах передвижения, отчасти вследствие весьма высокой стоимости водорода и кислорода, получаемых электролизом воды, а отчасти вследствие большого веса и размера газовых баллонов; если только не будет изобретен какой-нибудь совсем новый метод хранения водорода, неизбежно придется обратиться к использованию экономически доступных жидких топлив. Поскольку непосредственное применение углеводородов и даже метанола в элементе этого типа сопряжено с трудностями, считают, что наилучшим решением является следующее: конвертировать жидкое топливо, такое, как метанол, в смесь водорода и двуокиси углерода (плюс небольшой процент примесей), отмыть большую часть двуокиси углерода, положим, с помощью моноэтаноламина, а водород использовать электрохимически в элементе (см. фиг. 151). И наконец, если бы удалось изготовить электроды, которые из газовой смеси электрохимически окисляли бы водород и отбрасывали все остальное, это позволило бы избежать процесса очистки. Несколькими годами назад были проведены опыты по использованию водорода, смешанного с окисью углерода, количество которой доходило до 10%, и результаты получились такие же, как при работе с чистым водородом, хотя следует признать, что длительных испытаний проведено не было. Значит, почти несомненно, что при этих условиях пористые никелевые электроды не отравляются окисью углерода; но, чтобы определить, оказывают ли вредное воздействие на электрод какие-нибудь примеси, которые могут присутствовать в газовой смеси, следовало бы провести испытания на длительность работы в течение нескольких сотен часов; нужно было бы также определить скорость карбонизации раствора гидроксида калия и разработать практический метод регенерации КОН.

Примеси любых инертных газов, таких, например, как N₂ или CH₄, в водороде будут постепенно накапливаться в газовых пространствах, и их придется выпускать в атмосферу после прохождения через несколько дополнительных элемен-

тов, причем эти дополнительные элементы, вероятно, будут работать при более низких плотностях тока, чем остальные элементы в батарее. При этом неизбежно некоторое количество водорода будет выбрасываться в атмосферу, но можно было бы сжигать выпускаемые газы, а тепло использовать в конверсионной установке. Все это потребует строгой технической оценки, чтобы определить, стоит ли объединять газогенераторную установку с топливным элементом в единый агрегат.

В настоящее время срок службы элементов этого типа ограничен потому, что применяемый прокладочный материал постепенно разрушается под действием кислорода; но надеются, что эту трудность можно преодолеть созданием биполярных электродов, изготавливаемых из предварительно спеченных пористых никелевых пластин.

Следующей важной проблемой является возможность использования воздуха вместо кислорода; для того чтобы топливные элементы действительно нашли всеобщее применение для производства электрической энергии из природных видов топлива, по-видимому, неизбежно вместо кислорода придется использовать воздух. Можно ли этот тип элемента приспособить для работы на воздухе? Во-первых, по-видимому, было бы важно существенно уменьшить рабочее давление, чтобы сжатие воздуха производить в высокоэффективном и компактном осевом компрессоре; хотя, конечно, можно снизить упругость пара электролита, используя более концентрированные растворы, вероятно, все же имеет смысл для улучшения характеристик элементов, а поэтому и для уменьшения их веса, габаритов и стоимости сжать воздух до 3—4 атм или даже 12—15 атм. Недавно были проведены испытания при давлении до 13,6 атм, результаты, которых оказались обнадеживающими; но, прежде чем выбрать оптимальное рабочее давление, нужно бы провести обширные исследования при значительно более низких давлениях. Остается посмотреть, можно ли использованный в этом элементе тип электродов сделать достаточно активным, так чтобы он обладал приемлемыми характеристиками при этих значительно более низких давлениях. При работе с растворами КОН концентрации выше чем примерно 50% содержание воды в электролите пришлось бы контролировать особенно тщательно, чтобы предотвратить какое бы то ни было затвердевание в элементах или соединительных трубках, и по той же самой причине пришлось бы увеличить количество воды, расходуемой на охлаждение элементов; по-видимому, ни один из этих факторов не представил каких-либо трудно-

стей, хотя опять-таки это можно было бы проверить только тщательными опытами.

Если все выше приведенные доводы являются обоснованными, применение установок малой мощности, по-видимому, было бы затруднено главным образом сложностью создания эффективных небольших воздушных компрессоров; однако для более крупных установок эффективность сжатия воздуха не должна бы являться серьезной проблемой, и опыт, накопленный строителями газовых турбин и нагнетателей, работающих на выхлопных газах, здесь очень пригодился бы.

Хорошо известно, что в Соединенных Штатах наметились определенные области специального назначения, где топливные элементы как источники энергии будут обладать особыми преимуществами перед тепловыми двигателями. В некоторых случаях, например на космических кораблях и подводных лодках, задача использования воздуха вместо кислорода, связанная с дополнительными трудностями, может не возникнуть, поэтому надеются, что ценный опыт конструирования и испытания более мощных установок можно приобрести до того, как станет необходимым спроектировать топливные элементы, которые будут выпускаться промышленностью и в которых почти наверняка придется использовать воздух вместо кислорода. Надеются, что это подготовит почву для создания топливных элементов прочной конструкции, которые будут нечувствительны к незначительным местным перегревам и другим воздействиям даже с электродами диаметром порядка метра или более и смогут работать на водороде, содержащем значительное количество примесей.

Перед недавно образованной компанией «Энерджи конвершн» ставилась цель содействовать разработке топливных элементов для серийного выпуска; надеются, что водородный элемент под давлением будет одним из нескольких типов топливного элемента, которые заслуживают серьезного внимания.

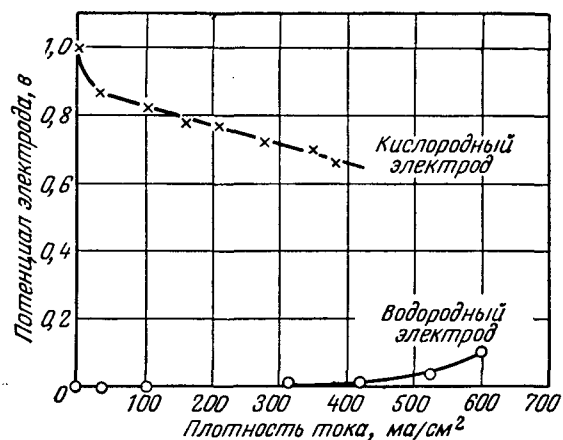
9.12. ВОДОРОДНО-КИСЛОРОДНЫЙ (ВОЗДУШНЫЙ) ТОПЛИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ ФИРМЫ «ШЕЛЛ»

Вильямс

В конструкции топливного элемента фирмы «Шелл» широко используются пластмассы. Электроды состоят из пористой металлической пленки, нанесенной на микропористое пластмассовое основание (англ. патент 874 283). На металлическую поверхность электродов наносится соответствующий

катализатор. Газ подается с той стороны электрода, на которой нанесен катализатор. Электроды могут работать и в кислом и в щелочном электролите. Характеристики отдельных электродов в 5 н. H_2SO_4 приведены на фиг. 140.

Поскольку эти электроды легкие, гибкие и тонкие, можно сконструировать топливные элементы общей толщиной 4 мм, включая газовое пространство и пространство для электролита.



Фиг. 140. Поляризационные характеристики электродов фирмы «Шелл». Потенциалы относительно неполяризуемого водородного электрода сравнения. Омические потери исключены. Электролит — 5 н. H_2SO_4 ; температура $t = 25^\circ \text{C}$.

Торнтонский научно-исследовательский центр фирмы «Шелл» создал такие топливные элементы, выполняя программу исследования факторов, определяющих характеристики топливного элемента. Сейчас продолжается работа по выяснению возможности замены водорода другими видами топлива.

9.2. СОСТОЯНИЕ РАБОТ ВО ФРАНЦИИ

9.2.1. СООБЩЕНИЕ О СОСТОЯНИИ РАБОТ ВО ФРАНЦУЗСКОМ ИНСТИТУТЕ НЕФТИ

Блох

Во Французском институте нефти занимаются активацией электрохимических реакций основных видов топлив: углеводов, кислородсодержащих производных углеводов,

водорода, аммиака, окислительно-восстановительных систем и др.

При исследовании каждого вида топлива в условиях, обеспечивающих достаточную электрохимическую активность, ставятся две задачи:

1) определить условия, при которых может происходить полное окисление;

2) определить условия, при которых электрохимическое окисление реагирующего вещества можно контролировать и избирательно направлять для того, чтобы получать определенный технически ценный продукт, причем в этом случае электрическую энергию рассматривают лишь как побочный продукт реакции.

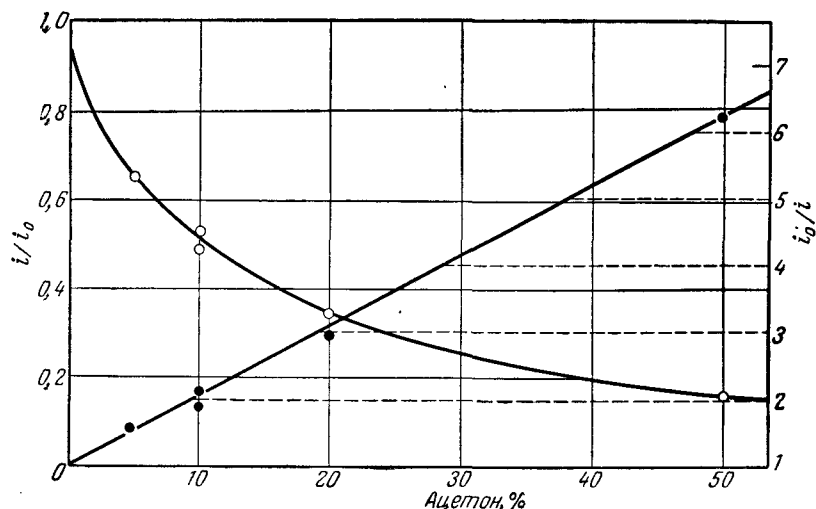
Поэтому, чтобы выяснить закономерности, которым подчиняются превращения химических соединений на электродах, пришлось изучать кинетику электродных реакций. Работа в этой области основывается на опыте Французского института нефти по изучению каталитических реакций [1].

В элементах, в которых в качестве топлива используется спирт, при комнатной температуре на электродах из платинированной платины или активированных платиной угольных электродах получили высокие плотности тока (1 а/см^2 при поляризации 0,2 в для метанола в щелочном электролите; приблизительно 100 ма/см^2 при поляризации 0,5 в для метанола в кислом электролите). Кроме того, были раскрыты закономерности протекающих реакций [2, 3].

В случае вторичных спиртов окисление идет только до кетона, причем образовавшийся кетон обладает сильным тормозящим действием на скорость реакции, определяемым величиной отношения i/i_0 при постоянном потенциале [i_0 — активность для одного спирта, i — активность в присутствии добавленного в определенном количестве ацетона (фиг. 141)]. Такие результаты можно объяснить конкурирующей адсорбцией реагирующего вещества и продукта реакции на поверхности электрода. Отношение коэффициента адсорбции ацетона к коэффициенту адсорбции изопропилового спирта, равное приблизительно 30, является величиной того же порядка, как это же отношение, определенное при каталитической дегидрогенизации изопропилового спирта в жидкой фазе [4]. Окисление первичных спиртов приводит к образованию кислот через промежуточное образование альдегидов, которые, будучи более реакционноспособными, чем спирты, не накапливаются в зоне реакции.

Только для метанола окисление происходит полностью, так как образующаяся муравьиная кислота окисляется в тех

же областях потенциалов, что и метанол. Концентрации продуктов каждой стадии окисления, нанесенные на график относительно количества прошедшего электричества, проходят через максимум (фиг. 142). Установлено, что между относительными реакционными способностями соединений, вычисленными по данным кинетики последовательных реакций, и



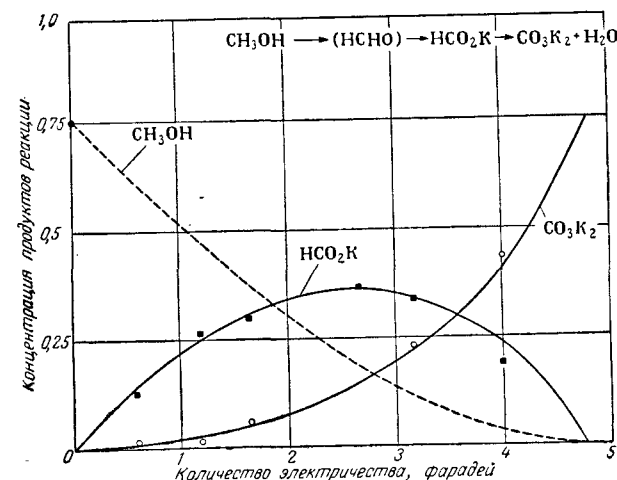
Фиг. 141. Торможение процесса электрохимического окисления изо-пропилового спирта (растворенного в 3 н. растворе KOH) добавлением ацетона.

i — плотность тока при наличии ацетона; i_0 — плотность тока без ацетона. Отношения i/i_0 (слева) и i_0/i (справа) измерены при $t=20^\circ\text{C}$ с электродом из платинированной платины при постоянном напряжении 550 мВ относительно насыщенного каломельного электрода сравнения. Молярная концентрация спирта 0,67.

результатами, полученными при анализе кривых плотность тока — потенциал, существует весьма близкое совпадение. Примечательно, что в кислом растворе максимум концентрации муравьиной кислоты ниже, чем в щелочном электролите; это обусловлено тем фактом, что в кислом растворе муравьиная кислота обладает большей реакционной способностью, чем метанол.

Реакционная способность углеводородов была изучена в широком интервале температур. До сих пор исследование проводилось в основном на двух видах полуэлементов:

а) Элементы с кислым электролитом низкой упругости пара (фосфорная кислота), работающие при $200\text{--}220^\circ\text{C}$ с угольными электродами, активированными различными благородными металлами. В зависимости от природы катализатора активность пропана изменяется от 0 до 30 ма/см^2 при поляризации 0,5 в относительно водородного электрода. Для

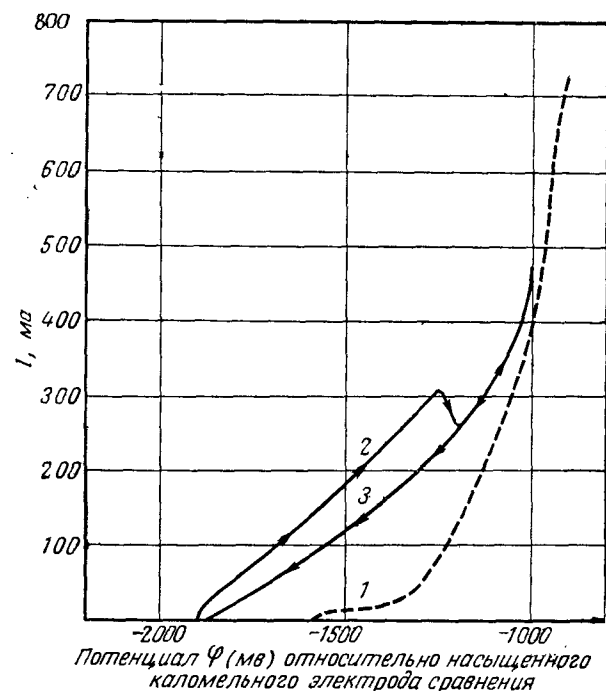


Фиг. 142. Электрохимическое окисление метанола, растворенного в электролите KOH.

каждого рассмотренного катализатора систематически сравнивались поведение пропана и водорода. Водород всегда значительно активнее пропана, но нельзя установить простых соотношений между активностью катализатора к водороду и к пропану; например, некоторые катализаторы, очень активные к водороду (такие, как родий), совершенно не активны к пропану [5]. Сейчас изучаются продукты, образующиеся при окислении углеводородов.

б) Высокотемпературные элементы с расплавленными электролитами, представляющими собой тройную эвтектическую смесь карбонатов щелочных металлов. Цель исследований, проведенных до сих пор, заключалась в том, чтобы среди различных металлов выбрать такие, которые можно использовать как электроды. Для этого сравнивались кривые выделения и ионизации водорода и кривые коррозии металла. Это позволяет точно определить область потенциалов, в пределах которой водородный электрод может работать без

коррозии металла электрода. В качестве примера на фиг. 143 приводятся результаты, полученные с никелевым электродом; между кривой окисления водорода и кривой коррозии существует лишь незначительный промежуток. Хотя при любом потенциале отрицательнее -1600 мв активность сохраняется



Фиг. 143. Анодное окисление никеля в атмосфере N_2 (кривая 1), анодное окисление водорода (кривая 2) и анодное окисление водорода после частичной коррозии никеля (кривая 3).

постоянной, как только потенциал достигает этой величины, электрод теряет большую часть своей активности и корродирует. Следовательно, удовлетворительная работа никелевого полуэлемента, по-видимому, может быть обеспечена только в узком интервале поляризации топливного электрода. Ширина интервала Δ , наблюдаемая между кривой окисления водорода и кривой коррозии, для различных металлов может быть сведена в следующий ряд [6]:

$$\Delta \text{ благородные металлы} > \Delta Cu > \Delta Ni > \Delta Fe.$$

Все кривые окисления водорода на различных металлах начинаются в пределах одной и той же области потенциалов, но затем можно наблюдать значительные различия в интенсивности окисления водорода, потому что каталитические активности разных металлов не одинаковы. Кроме того, активность того же самого металла меняется в зависимости от способа изготовления электрода.

Результаты исследований «редокс»-систем с целью выбора очень легко восстанавливающегося иона и условий его регенерации будут опубликованы в ближайшем будущем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jungers J. D., Balaceanu J. C., Heterogeneous Reactions and Catalysis, Technique of Organic Chemistry, Inst. Publ. N. Y., 1961.
2. Bloch O., Prigent M., Balaceanu J. C., 119th Meeting of the Electrochemical Soc. Indianapolis, May 1961, Abstr. № 116.
3. Prigent M., *Bull. Soc. Chim. France*.
4. Thonon C., Jungers J. C., *Bull. Soc. Chim. Bel.*, 58, 331 (1949); 59, 604 (1950).
5. Vaucher R. (неопубликованные данные).
6. Degobert P., *Bull. Soc. Chim. France*.
7. Boutry P., Bloch S., Palaceanu J. C., *Bull. Soc. Chim. France*, 1098 (1961).
8. Boutry P., Bloch S., Palaceanu J. C., *Bull. Soc. Chim. France*.

9.3. СОСТОЯНИЕ РАБОТ В ГОЛЛАНДИИ

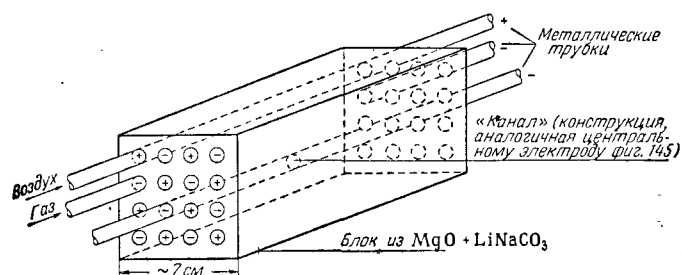
9.31. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ТОПЛИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ С ПОЛУТВЕРДЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

Кетелаар, Брурс

Высокотемпературные топливные элементы с расплавами солей (главным образом в виде смесей) в качестве электролита были изобретены и испытаны уже давно Бауром [1], а позднее Давтяном [2]. Работы этих авторов послужили толчком к современному развитию топливных элементов данного типа (ср. разд. 1.311—1.314). Разработки в этом направлении в дальнейшем проводились Кетелааром и Брурсом [3] в Голландии, Гориным [4] в Объединенной угольной компании в Питсбурге (США), Чемберсом [5] в [Сандз плейс рисерч институт] в Доркинге (Англия), Даниель-Беком [6] (СССР) и, наконец, в Институте технологии газа в Чикаго (США) [7] (ср. разд. 1.313).

Во избежание промокания поверхности электрода в элементах в качестве электролита используется масса, состоя-

шая из MgO с примесью карбонатов натрия, калия и зачастую также лития. Электролит, являясь в техническом отношении твердым телом, в электрохимическом действует как расплав. При этом электролит может быть выполнен в виде диска из MgO , пропитанного вышеуказанной смесью солей, или в виде твердой пасты, состоящей из гомогенной смеси мелкодисперсного твердого MgO с расплавом солей. В последнем случае масса электролита может иметь как форму диска, так и форму трубки. Возможна также и такая конструкция, когда электролит образует сплошную массу, в каналах которой поочередно размещаются электроды¹⁾ (на фиг. 144 представлен «канальный» элемент Бурса, на



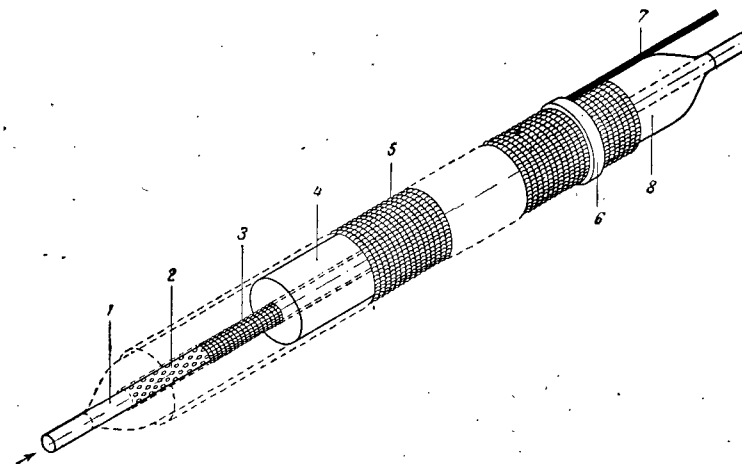
Фиг. 144. Элемент канального типа Бурса с полутвердым электролитом, состоящим из $LiNaCO_3$ в блоке из MgO . В электролите имеются отверстия, в которые вставлены металлические трубки, являющиеся топливными и воздушными электродами.

фиг. 145 — «трубчатый» элемент). Как уже было отмечено в разд. 1.312, делавшиеся ранее попытки применить в качестве электролита истинно твердые ионные проводники не привели к успеху, ибо не существует достаточно хорошо проводящих ионы твердых электролитов, не обладающих в то же время электронной проводимостью. Исключение представляет лишь AgI . Далее оказалось, что в противоположность прежнему мнению Давтяна добавление окислов таких многовалентных металлов, как, например, Se и W , не является необходимым (см. разд. 1.313).

Контактирующие с электролитом поверхности электродов чаще всего состоят из порошков таких металлов, как Ag —

¹⁾ Такая же «канальная» конструкция топливного элемента с твердым электролитом была предложена еще в 1957 г. советскими исследователями В. С. Даниель-Беком, М. З. Минцом и В. В. Сысоевой (авторское свидетельство № 121159, опубликованное в «Бюллетене изобретений», № 14 за 1959 г.). — Прим. ред.

для воздушного (или O_2) электрода и Fe , Ni или смеси ZnO с Ag — для топливного электрода (по Чемберсу). Металлическая сетка или перфорированная жесть, на которую прочно напрессовывается порошок, служит как для обеспечения хорошего прижима порошкового электрода к электролиту, так и в качестве токосъемника, хотя и не так хорошо, как электроды (ср. фиг. 3в).

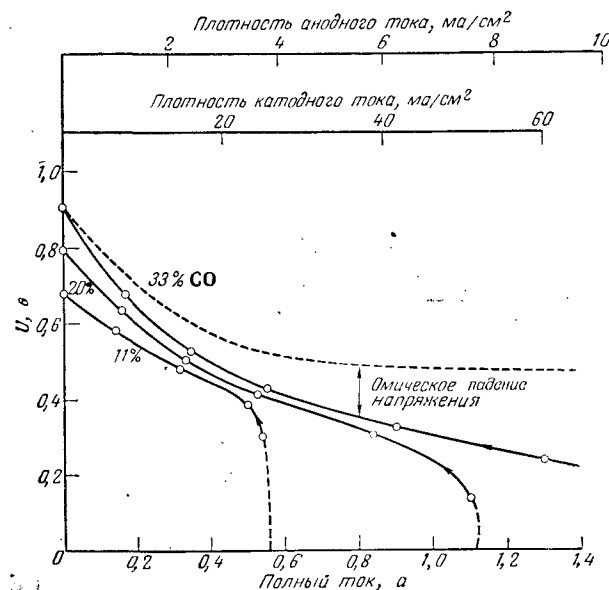


Фиг. 145. Пример элемента трубчатой конструкции Бурса и Кетелара с полутвердым электролитом.

1 — неперфорированная часть центральной трубки, являющаяся токоотводом; 2 — перфорированная часть трубки; 3 — центральный электрод, состоящий из проволоочной сетки и металлического порошка; 4 — слой электролита; 5 — внешний электрод из проволоочной сетки и металлического порошка; 6 — токосъемник; 7 — внешний токоотвод; 8 — электролит без покрытия. Электролит, состоящий из пропитанной солями мелкораздробленной MgO , напрессовывается на центральный электрод.

При высоких температурах ($500—800^\circ C$) в таких элементах для получения довольно больших плотностей тока ($i = 100 \text{ ма/см}^2$ при $U = 0,7 \text{ в}$) может быть использовано даже такое малоактивное в электрохимическом отношении топливо, как CO ; при этом заметно поляризуется лишь топливный электрод, а не воздушный, изготовленный на основе Ag [3]. Использование водорода даже при высоких плотностях тока приводит лишь к очень незначительной поляризации. Органические топлива, например метанол CH_3OH , также легко реагируют (фиг. 147); даже такие загрязнения, как H_2S и соединения циана, окисляются электрохимически, не отравляя электроды. В рассматриваемых элементах для производства электроэнергии могут быть также использованы и углеводороды, однако, пожалуй, чаще всего это может быть

объяснено образованием H_2 благодаря имеющему место в присутствии паров воды термическому разложению исходного топлива (одновременно с H_2 образуется и CO). Кетеллаар и Бурс установили, что такой инертный газ, как CH_4

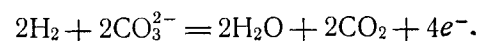
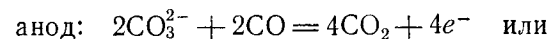
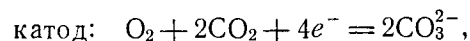


Фиг. 146. Вольтамперные характеристики трубчатого элемента ТЗ с полутвердым электролитом, работавшего при $660^\circ C$ в течение 5 недель.

На $Fe-Ni-Si$ -анод подавалась смесь $CO-CO_2$ различных составов (указанных на диаграмме); на Ag -катод подавалась смесь из 71% воздуха и 29% CO_2 . Скорость подачи реагентов соответствует токам: 11% $CO-0,55 a$, 20% $CO-1,12 a$, 33% $CO-2,24 a$, 15% $O_2-2,24 a$.

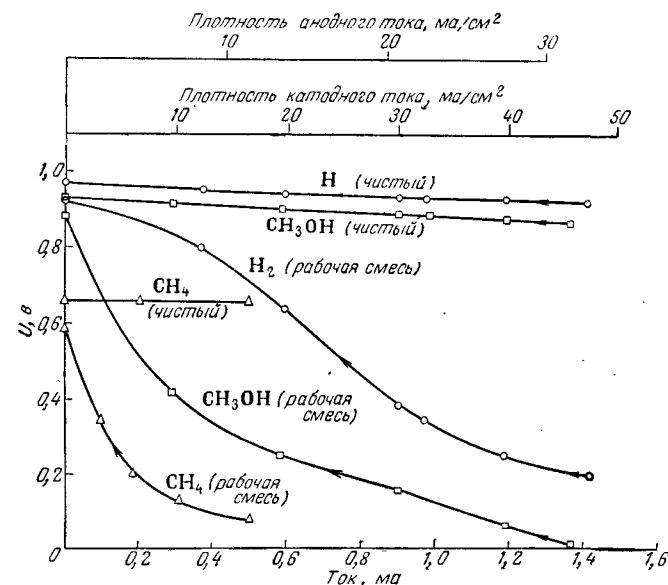
(даже в виде природного газа), а также и другие углеводороды, будучи смешанными с парами воды, с помощью подходящих катализаторов (чаще всего Ni) могут быть превращены внутри электродной камеры в CO и H_2 и в результате полностью использованы электрохимическим путем (фиг.146).

Электродные реакции для CO и H_2 могут быть записаны соответственно в следующем виде:



Участие CO_2 в катодной реакции подтверждается образованием эквивалентных количеств H_2O и CO_2 при окислении водорода.

Без примеси CO_2 к O_2 (воздуху) катодной камеры в электролите возникает концентрационная поляризация (ср. разд.



Фиг. 147. Вольтамперные характеристики трубчатого элемента Т9 с полутвердым электролитом, работавшего при $700^\circ C$ в течение 2 недель.

На катод подавалась смесь из 67% воздуха и 33% CO_2 ; на анод подавались 65% H_2 и 35% CO_2 , 13% CH_3OH и 87% CO_2 или 65% CH_4 и 35% CO_2 . Анод состоит из осажженных хлопьев Ni , катод — из Ag . Катод не поляризуется при конечной концентрации O_2 , равной 4%. Скорость подачи реагентов соответствует токам: $O_2-1,8 a$, $H_2-10,7 a$, $CH_3OH-2,0 a$, $CH_4-4,3 a$.

1.312). Последняя может быть объяснена сольватацией ионов O_2^{2-} при их движении через электролит молекулами CO_2 (по аналогии с гидратацией ионов в водных растворах).

В противоположность большинству низкотемпературных топливных элементов в высокотемпературных элементах продукты реакции CO_2 и H_2O выделяются не в электролит, а в топливный газ. Это обстоятельство способствует разбавлению топливного газа, что в свою очередь затрудняет одновременное получение высоких плотностей тока и к. п. д. без наступления сильной поляризации. В связи с этим предложено (ср. разд. 1.314) выводить из элемента еще относительно богатую топливом газовую смесь и пропускать ее через реактор,

где CO_2 восстанавливался бы до CO , а обогащенный таким образом газ вновь возвращался в ячейку, образуя замкнутый цикл. Аналогичная возможность существует также и в случае CH_4 , который может быть использован с H_2O . Так как значение ΔG реакции холодного горения CO (или смеси CO с H_2) почти равно значению ΔH реакции горения угля (или метана), то по крайней мере принципиально становится возможным 100%-ное использование теплоты сгорания этих первичных топлив для получения электрической энергии. Учитывая, что реакция в реакторе носит эндотермический характер, причем количество потребного для ее протекания тепла почти равно по абсолютному значению необратимому экзотермическому тепловому эффекту — $(\Delta H - \Delta G)$ электрохимического превращения, идеальным решением вопроса было бы осуществление теплообмена между элементом и реактором. Горин предложил (ср. разд. 1.314, фиг. 3б) соединить в одно целое реактор и топливный элемент, но при этом температура элемента должна быть выше температуры реактора. Напротив, для вышеупомянутого использования CH_4 внутри электродной камеры найдено почти идеальное решение. В том случае, когда химическая реакция при наличии достаточно большой поверхности катализатора протекает быстрее, чем электрохимическое превращение, по существу имеет место квазиобратимый CH_4 -топливный элемент, хотя CH_4 участвует в электрохимическом превращении косвенным образом.

Хотя высокотемпературные топливные элементы, использующие в качестве первичных такие топлива, как уголь, природный газ и даже нефть, являются более перспективными для получения электроэнергии по сравнению с обычными термическими методами благодаря приблизительно вдвое большему к.п.д. (60—70% против 30—35%), на пути их практического применения существует еще много трудностей технологического характера; последние обусловлены слишком высокой рабочей температурой.

Ликвидация тепловых потерь в крупных элементах, пожалуй, не составляет особого труда, ибо топливный элемент постоянно — даже при обратимом поведении — выделяет тепло ($\Delta H - \Delta G = T\Delta S$); необходимая для обеспечения циркуляции газовой смеси мощность представляет вполне приемлемую часть электрической мощности самого элемента.

Напротив, гораздо труднее решить проблемы продолжительности жизни и «химического короткого замыкания», возникающие из-за растрескивания электролита; для избежания высокого внутреннего сопротивления элемента расстояние между электродами, т. е. толщина электролитного диска, дол-

жно быть всегда по возможности небольшим. Применяя расплавленный электролит без MgO -матрицы (носителя), ДСК-электроды или двухслойные электроды Бэкона, можно, пожалуй, обеспечить незначительные расстояния между электродами (и, следовательно, малое внутреннее сопротивление), не опасаясь «химического короткого замыкания».

ЛИТЕРАТУРА

1. Baur E., Tobler J., *Z. Elektrochem.*, **39**, 466 (1933); Baur E., *Brennstoffchemie*, **24**, 385 (1939); Baur E., Preis H., *Z. Elektrochem.*, **43**, 727 (1937); **44**, 695 (1938).
2. Давтян О. К., Изв. АН СССР, ОТН, **1**, 107 (1946); **2**, 215 (1946).
3. Broes G. H., High temperature galvanic fuel cells, дисс., Univ., Amsterdam, 1958; *DEHEMA-Monogr.*, **38**, 277 (1960); Broers G. H., Ketelaar J. A., *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 303 (1960); Full cells, ed. Young G., Reinhold Publ. Corp., N. Y., 1960, p. 78; см. русский перевод: Брурс Г. Х., Кетелар Д. А., «Топливные элементы» под ред. Янга Г. Д., ИЛ, 1963, стр. 111.
4. Gorin E., Recht H. L., *Mech. Eng.*, **81**, № 3, 63 (1959); *Chem. Eng. Progr.*, **55**, 51 (1959).
5. Chambers H. H., Tantram A. O., Full cells, ed. Young G., Reinhold Publ. Corp., N. Y., 1960, p. 94; см. русский перевод: Чамберс Х. Х., Тантрэм А. О. «Топливные элементы» под ред. Янга Г. Д., ИЛ, 1963, стр. 135.
6. Даниель-Бек В. С. и др., *ЖПХ*, **32**, 649 (1959).
7. Schultz E. B. et al., *Am. Gas. J.*, **188**, 24 (1961).

9.4. СОСТОЯНИЕ РАБОТ В ЯПОНИИ

Тамура

Эта статья включает все сообщения, которые были при-сланы на заседание Химического общества Японии в апреле 1961 г., на симпозиум по гальваническим элементам и на конференцию Химических обществ в Японии в ноябре 1961 г.¹⁾ Сейчас в Японии проводятся интенсивные исследования в области топливных элементов, но результаты их еще не опубликованы.

1. Низкотемпературные топливные элементы

1. Изучение поляризационных характеристик электрода низкотемпературных топливных элементов.

Изучалась поляризация кислородного угольного электрода и установлено, что максимальная плотность

¹⁾ Статьи, представленные на симпозиуме по гальваническим элементам и на конференции Химических обществ в Японии в ноябре 1961 г. отмечены звездочкой, — Прим. ред.

тока, снимаемая с этого электрода, составляет 500 ма/см^2 .

Такэхико Такахаси, Акия Кодзава, Ютака Судзуки (Университет г. Нагоя).

2. Исследования низкотемпературного топливного элемента. Тип элемента: $\text{H}_2(\text{Ni})/\text{раствор КОН/CO}_2$.

Сабура Макимо, Осами Като, Гензи Такесима («Джепен бэтэри корпорейшн»).

3. Изучение водородно-кислородных топливных элементов с угольными электродами. Изучались некоторые факторы, оказывающие влияние на свойства кислородных электродов. Получена плотность тока 60 ма/см^2 при $-0,2 \text{ в}$.

Иосидзо Миякэ, Кадзутоси Цукада, Каору Огино (Промышленно-исследовательский институт, г. Осака).

4*. Исследования топливного элемента с угольным электродом.

Масао Кубокава, Сабура Макино, Хиросукэ Ямадзаки («Джепен бэтэри корпорейшн»).

5*. Кислородные электроды для топливных элементов.

Иосихико Татихара, Такуя Хата, Хироаки Мацуока («Электрик мэшин корпорейшн Мицубиси»).

6*. Концентрация перекиси водорода на поверхности электрода.

Такэхико Такахаси, Канамэ Ито (Университет г. Нагоя).

7*. Исследования водородно-кислородного топливного элемента. Изучалось влияние катализатора и гидрофобизации на свойства водородного электрода.

Хироси Тагава («Электрик мэшин корпорейшн Фурукава»), Масао Такэда, Масайоси Като (Университет г. Токио).

8* Водородный электрод для топливных элементов; растворение водорода.

Ясуо Хата, Хироаки Хата («Электрик мэшин корпорейшн Мицубиси»).

9*. Изучение поляризационных характеристик водородного электрода топливных элементов.

Такэхико Такахаси, Канамэ Ито (Университет г. Нагоя).

10. Исследование предварительного окисления ни-

келевого электрода топливных элементов. Ni-электрод обрабатывался раствором LiOH.

Такэхико Такахаси, Канамэ Ито (Университет г. Нагоя).

11. Поляризация пористого Ni-электрода, используемого как водородный электрод.

Хироаки Мацуока, Такуя Хата, Иосихико Татихара («Электрик мэшин корпорейшн Мицубиси»).

12. Изготовление двухслойного никелевого электрода топливных элементов. Изучение поляризационных характеристик этого электрода как кислородного.

Такэхико Такахаси, Акия Кодзава, Иосинори Иваи (Университет г. Нагоя).

13. Исследования топливных элементов с аннонообменными мембранами.

Применялись неэтон AR-111 и электроды из платинированной платины; оказалась возможной непрерывная работа в течение 120 час.

Тосио Исино, Хидэо Тамура, Хиросиокава, Иосикару Мацуда (Университет г. Осака).

14*. Исследования электрического сопротивления ионообменных мембран топливных элементов.

Тосио Исино и Иосихико Мацуда (Университет г. Осака).

15*. Исследования поляризационных характеристик анода топливных элементов «редокс». В качестве реагирующих материалов были использованы ионы Ti и Si.

Иосидзо Миякэ, Синити Асимура (Промышленно-исследовательский институт г. Осака).

16*. Исследования активированного угольного электрода топливных элементов. В качестве топлива применялись альдегид и спирт.

Сигэо Нагаира, Кадзуо Сасаки, Кунио Охаси (Университет г. Осака).

17. Исследования топливных элементов системы $\text{Cl}_2\text{—H}_2$. Изучалось перенапряжение ионизации водорода.

Сиро Иосидзава, Фумио Хинэ, Дзэнисиро Такэхара, Ядзухиро Каная (Университет г. Киото).

18*. Изучение газодиффузионного электрода для топливных элементов. Кинетика электродных реакций.

Такэхико Такахаси, Акия Кодзава, Канамэ Ито, Ютака Судзуки (Университет г. Нагоя).

II. Высокотемпературные топливные элементы

1. Изучение поляризационных характеристик электрода высокотемпературных топливных элементов.

Такэхико Такахаси, Акия Кадзава, Иосинори Иваи (Университет г. Нагоя).

2. Изучение поляризационных характеристик водородного электрода топливных элементов в расплавленном карбонате щелочного металла. Использовались зигзагообразные платиновые электроды. Получены плотности тока порядка 30—50 мА/см^2 при 0,3 в.

Такэхико Такахаси, Акия Кадзава, Иосинори Иваи (Университет г. Нагоя).

3. Высокотемпературный топливный элемент.

Система $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CO}_2$. Был использован пористый никелевый электрод, в качестве электролита применялась пористая керамическая матрица, пропитанная расплавленным карбонатом. Э. д. с. 0,8 в, $i = 150 \text{ мА/см}^2$.

Такуя Хата, Кунихико Мураяма («Электрик мэшин корпорейшн Мицубиси»).

4. Изучение коррозии системы $\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}$ при повышенных температурах в топливных элементах.

Такаси Нагаи, Томия Минэ, Хирочи Макино, Такэси Такэи (Университет г. Кэйо).

Симпозиумы по топливным элементам, в которых принимают участие группы, работающие над проблемой топливного элемента, из промышленности и университетов Японии, устраиваются четыре раза в год.

9.5. СОСТОЯНИЕ РАБОТ В США

9.5.1. ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ КАК ВОЗМОЖНЫЕ ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ ДЛЯ КОСМИЧЕСКИХ КОРАБЛЕЙ¹

Кон

1960 г. может быть назван годом бурного развития работ в области топливного элемента, много новых организаций начало работать в этой области и были достигнуты соглашения по обмену данными. В противоположность этому в 1961 г. не было особых достижений, за исключением широкого рекламирования исследований в области биохимического топлив-

ного элемента (ср. разд. 1.5). Хотя разрешение проблемы превращения электрохимической энергии находится еще в начальной стадии, работа ведется уже по трем направлениям. Основная часть исследований представляла собой интенсивные изучения компонентов, механизма и кинетики реакций в различных системах топливного элемента.

Введение

В основном интерес к топливным элементам, который проявился в последние годы, связан с возможностью их использования как источников энергии для космических кораблей. Хотя оценки меняются, сейчас считают, что топливные элементы с мощностью в несколько киловатт или даже мегаватт, действующие и как первичные и как вторичные источники энергии, будут включены в программу космических исследований после того, как возможность их создания и надежность в работе будут гарантированы.

Краткий обзор

В то время как 1960 г. был, вероятно, годом бурного развития работ над проблемой топливного элемента, в 1961 г. возникла лишь идея создания биохимического топливного элемента. Исследования некоторых типов топливных элементов были доведены до такой стадии, что дальнейшие усилия в этих направлениях не оправданы, по крайней мере в настоящее время. Так, например, «редокс»-система, по-видимому, является слишком сложной и требует чрезвычайно высокой степени очистки реагентов. Прогресс в других областях, особенно в области водородно-кислородных систем, делает, по-видимому, возможным в следующем году испытание некоторых опытных образцов элементов в полете.

Материалы топливного элемента

Текущая программа исследований по топливному элементу армии США является преимущественно программой исследований прикладного характера, а не разработки новых систем топливных элементов. Это обусловлено, по крайней мере частично, тем фактом, что некоторые работы, которые ранее финансировались частными лицами и правительством, пришлось задержать или прекратить, когда стало очевидным, что многие химические проблемы и проблемы материалов еще не решены.

¹) Представлено на 12-м Международном конгрессе по астронавтике, в Вашингтоне, 1961 г.

Например, согласно договору с армией, «Спир карбон компани» разрабатывает методы изготовления пористых угольных электродов с удельной поверхностью 50—200 м²/г и размерами пор порядка 2—4 мкм. Цель этой работы заключалась в изучении влияния условий изготовления электродов на их физические свойства и разработке методов гидрофобизации. Предварительные данные показывают, что материалы, которые сильно графитированы, мало пригодны для использования в топливных элементах.

Фирма «Энгельгард компани» исследовала каталитическую активность благородных металлов, осажденных на порошок угля, с целью использования их в качестве кислородных электродов в растворе серной кислоты. В этих условиях платина оказалась наиболее активной среди благородных металлов. Ее активность не зависела от того, использовалась ли она в чистом виде или наносилась в количестве 10—30% на порошок угля.

Согласно третьему договору, касающемуся материалов для топливного элемента, также финансируемому войсками связи армии США, профессор Грегор (Бруклинский политехнический институт) проводит исследование выпускаемых промышленностью ионообменных мембран и разрабатывает новые типы.

В этом году идея использования твердых мембран вместо жидкого электролита приблизилась к практическому осуществлению, поскольку сотрудники лабораторий фирмы «Дженерал электрик» представили батарею на 200 вт, созданную которой финансировалось армией и флотом; она работает на водороде и воздухе с катионообменными мембранами в качестве электролита (см. фиг. 154). Для разрешения проблем уменьшения веса и сохранения стабильности работы батареи, обусловленные частично высоким электрическим сопротивлением и низкой химической стабильностью формальдегидфенолсульфоновой смолы, используемой в топливных элементах, «Дженерал электрик» разрабатывает полимер с улучшенными свойствами.

В связи с работой для инженерных войск «Дженерал электрик» разработала два новых вида электродов, активированных катализатором. При изготовлении одного типа электрода паста порошка катализатора наносится на металлическую сетку с последующим высушиванием и гидрофобизацией с помощью высокоуглеродистого парафина при комнатной температуре. В другом типе для связывания катализатора на электроде используется тонко измельченный

тефлон; спекание проводится при 350°С. Хотя оба вида электродов предназначались для экспериментальных целей, последний из указанных может найти также и практическое применение.

Углеводороды как топливо в низкотемпературных элементах

Несмотря на большой интерес к использованию углеводородов в низкотемпературных топливных элементах, из опубликованных по данному вопросу сведений следует, что в прошлом году особых успехов в этом направлении не было достигнуто. Однако было изучено электрохимическое поведение низших спиртов и продуктов их окисления. Это объясняется тем, что большинство организаций, заинтересованных в использовании углеводородов, начало исследования с изучения спиртов (ср. разд. 9.21).

Например, при выполнении работы, которая финансировалась «артиллерийско-техническим корпусом», фирма «Калифорния» изучила механизмы и скорости реакций окисления в кислом электролите, взяв за исходное вещество метанол. Было установлено, что промежуточными продуктами являются формальдегид и муравьиная кислота и для промотирования реакций необходимы свободные d-связи в катализаторах. Вполне возможно, что обнаружится подобное влияние свободных f-связей на реакцию.

Фирма «Аллис — Чалмерс» работала над элементом, в котором в качестве топлива использовался метанол и в качестве окислителя — кислород. Такой элемент позволял снимать ток порядка 60 ма/см², удельная мощность составляла 14,1 квт/м³. Эта компания работала также над элементом, топливом в котором служил метанол, а окислителем — перекись водорода. Плотность тока, снимаемая с этого элемента, составляла 45 ма/см² при напряжении 0,3 в, а его удельная мощность — 17,7 квт/м³ (ср. разд. 9.56).

Исследование, проведенное во Французском институте нефти, показало, что в топливном элементе с щелочным электролитом при окислении изопропилового спирта количественно образуется ацетон, тогда как основным продуктом окисления нормального пропилового спирта является пропионовая кислота. Хотя сейчас использование топливного элемента как химического реактора является второстепенной по своему значению проблемой, можно себе представить, что в космических полетах человека на большие расстояния такое использование источника энергии, вероятно, будет целесообразным.

Биохимический топливный элемент

В связи с проблемой космических полетов человека на большие расстояния следовало бы упомянуть о биохимическом топливном элементе, сообщение о разработке которого произвело самое сильное впечатление из всех сообщений за год об исследованиях в области топливного элемента (ср. разд. 1.5). Хотя эта идея еще только возникла и пока сравнительно немногие организации заняты ее разработкой, исследование уже ведется по трем направлениям: 1) попытки имитировать биологические процессы, 2) возможное использование биологических материалов как катализаторов и 3) использование простейших живых организмов для разрушения органического вещества и получения жидких топлив, пригодных для применения в топливных элементах. Если бы такое разрушение органического вещества с помощью живых организмов когда-либо стало практически осуществимым, это было бы использовано для удаления органических отходов во время космических полетов.

Высокотемпературные топливные элементы

Как я уже упоминал, работа по использованию углеводородов в низкотемпературных топливных элементах еще только начинается, и основная задача в этой области заключается в выборе подходящего катализатора. Иначе обстоит дело с высокотемпературными системами: в Англии Чамберс недавно сообщил, что в фирме «Сандс плейс» топливные элементы работали в течение 1000 час при 650°C , плотности тока 75 ма/см^2 и напряжении 0,8 в. В этом случае метан или пропан предварительно обрабатывались в печи парового риформинга, но вполне возможно, чтобы та же реакция происходила в самом элементе, что и было сделано в Институте технологии газа.

По договору с Европейским исследовательским отделом армии Брурс и его сотрудники в Центральном техническом институте в Голландии исследовали способы изготовления газонепроницаемых электролитов, пригодных для использования в высокотемпературных элементах. Они установили, что горячее прессование и литье под давлением являются лучшими методами для изготовления плотных агрегатов электролита окись магния — карбонат щелочного металла с предварительно вставленными в него электродами. Хотя воздушный электрод дает возможность получить плотность тока порядка 100 ма/см^2 , топливный электрод не позво-

ляет снимать более $20\text{—}50 \text{ ма/см}^2$. Самое длительное испытание электрода продолжалось несколько меньше 2 месяцев.

В исследовательской лаборатории «Вестингауз» при изучении водородно-кислородных элементов, электролитом в которых служили расплавленные карбонаты, была получена плотность тока 230 ма/см^2 при напряжении 0,6 в. При использовании природного газа, т. е. в основном метана, плотность тока составляла 130 ма/см^2 при том же напряжении и температуре 580°C . Продолжается работа над элементами, действующими при температуре около 1000°C , с твердым электролитом (окись кальция, стабилизированная цирконием). Водородно-кислородный топливный элемент при плотности тока 40 ма/см^2 работал стабильно. В одном элементе порошок угля был использован как «поглотитель» кислорода, хотя уголь, как топливо, по-видимому, невозможно использовать даже для этой системы.

Водород

Разработка в Англии первого варианта топливного элемента Бэкона была прекращена несколько лет назад в основном по экономическим соображениям: сложное и дорогое оборудование для создания высокого давления и высокая стоимость чистого сжатого водорода и кислорода. Кроме того, к. п. д. системы снижается из-за расхода энергии на сжигание газов. При наличии хороших двухслойных электродов дальнейшее исследование было направлено к достижению более низких рабочих температур (до 200°C) и давлений ($0,3 \text{ атм}$).

Мус (фирма «Лизона — Мус») рассказал, что эта новая система проработала более 2000 час без существенного ремонта с удельными мощностями 3 кВт/м^2 (150°C) и $0,5 \text{ кВт/м}^2$ (30°C) при напряжении 0,9 в. Отдельные элементы толщиной примерно 13 мм изготавливаются из кислородных электродов размером $533 \times 381 \text{ мм}$, окружающих водородные электроды размером $482 \times 330 \text{ мм}$. Ведется работа над топливным элементом, в котором используется неочищенный водород и воздух. При температуре 140°C и напряжении 0,9 в удельная мощность такого элемента составляла $1,3\text{—}1,5 \text{ кВт/м}^2$ (ср. разд. 9.54).

Лаборатории фирмы «Шелл» в Англии опубликовали результаты работы над водородно-кислородным элементом, позволяющим снимать ток плотностью 70 ма/см^2 при комнатной температуре или вдвое больший при 60°C в кислом

или щелочном электролите. Как сообщалось, мощность такой батареи была 100—170 кВт/м³, или 0,1 кВт/кг; толщина шести элементов равняется 25,4 мм.

Азотсодержащие и металлические «топлива»

На аммиачно-кислородном элементе фирмы «Аллис — Чалмерс» получена плотность тока 60 ма/см² при напряжении 0,3 в, удельная мощность 17 кВт/м³.

Фирма «Монсанто кемикл компани» разрабатывала для воздушных сил и интендантской службы топливный элемент, в котором в качестве топлива использовался гидразин, а в качестве окислителя — перекись водорода. Барак (фирма «Клорайд электрик сторидж») взял патент на изобретение такого топливного элемента. Он указал максимальные мощности 0,06 вт/см² для этой системы, 0,025 вт/см² для их водородно-кислородного элемента и 0,163 вт/см² для их цинково-кислородного элемента. Фирма «Электрик сторидж бэттери» также проводит исследование системы, в которой как «топливо» используется цинк, а как окислитель — кислород (ср. разд. 9.57).

Два вида элемента, в котором в качестве «топлива» используется амальгама натрия, сейчас изучаются: элемент системы амальгама натрия — кислород Егера и элемент системы амальгама натрия — хлор Сматко (ср. разд. 1.73). Их можно было бы рассматривать как промежуточные между системами топливных элементов без регенерации и регенеративными системами потому, что ртуть, конечно, следует регенерировать. Элемент Сматко, по-видимому, находится в стадии исследования. Плотности тока до 250 ма/см² были получены при напряжениях около 1 в, когда хлор служил окислителем, и при напряжении 2 в, когда окислителем являлся бром. Фирма «Келлог» изготавливает сейчас батарею, состоящую из элементов Егера, мощностью 75 кВт для флота. Вес ее 4,5—6,5 кг/кВт·ч, учитывая запас топлива; работать батарея будет при атмосферном давлении и температуре 60° С.

Регенеративные системы

Для регенеративных топливных элементов могут быть рассмотрены даже очень дорогие химические системы, поскольку запас расходуемых материалов не требует постоянного пополнения. Было предложено много систем. Некоторые из них уже были исследованы в лаборатории, но потом отставлены из-за экспериментальных трудностей. Другие еще

только изучаются, причем такая система, как SO₂—SO₃, исследуется для воздушных сил.

В статье, представленной Людвигом из фирмы «Электрооптикал системз», указывается, что системы топливных элементов с термической регенерацией, по крайней мере как сейчас представляется, не могут конкурировать с другими источниками энергии для космических кораблей. Даже наиболее оптимистически настроенный д-р Агрус из фирмы «Дженерал моторс» пришел к выводу, что «топливный элемент по сравнению с аккумуляторами в настоящее время не обладает существенными преимуществами как устройство аккумуляирования энергии для космических кораблей». Эта цитата, конечно, относится к батареям регенеративных топливных элементов. Тем не менее работа над определенными регенеративными системами продолжается. Например, для войск связи фирма «Претт энд Уитни» исследовала регенеративную часть водородно-кислородного элемента Бэкона мощностью 500 вт. Была предложена система, которая может работать в состоянии невесомости с минимальным расходом энергии на электролиз и разделение газов. Было найдено, что к. п. д. электролиза возрастает с температурой, а Егер как раз установил, что при повышенных температурах элемент обладает лучшей проводимостью. Для разделения газов искусственная сила тяжести создается в двух вихревых камерах, причем газ образует середину вихрей. Элемент весом 13,6 кг и общей мощностью 500 вт должен будет давать дополнительную мощность 100 вт на циркуляцию электролита в системе. Вес всей системы топливного элемента будет колебаться от 50 до 100 кг в зависимости от орбиты спутника. По этой причине такую систему имеет смысл использовать только на спутниках, выходящих на высокие орбиты (порядка 24 000 км). Она должна давать плотность тока 650 ма/см² при температуре 240° С и давлении от 25 до 50 атм и иметь к. п. д. по энергии 70%. Работа продолжается при поддержке воздушных сил и войск связи.

Фирма «Локхид эйркрафт корпорейшн» по договору с войсками связи пыталась исследовать два вида регенеративного солнечного топливного элемента. Однако разработка фоторегенеративного элемента прекращена из-за серьезных трудностей. Термический регенеративный топливный элемент на основе иодида кадмия еще находится в стадии лабораторных исследований. Большие концентрации иодида кадмия не являются, по-видимому, серьезным препятствием, если элемент работает при 415° С, 90 ма/см² и 0,6 в. Работа над регенеративными топливными элементами продолжается.

До недавнего времени программа воздушных сил в основном предусматривала разработку имеющихся систем топливных элементов, а не носила исследовательский характер. В результате этого многие не решенные еще проблемы топливного элемента осложняли работу. К числу таких трудностей относятся плохие характеристики кислородного электрода, неудовлетворительные химические пары и отсутствие материалов для создания конструкций элементов. Сейчас прилагаются усилия, чтобы преодолеть эти трудности.

Фирма «Дженерал электрик» разработала лабораторную модель топливного элемента с ионообменной мембраной для воздушных сил. Еще две такие же батареи должны быть изготовлены для лабораторных испытаний и испытаний в полете (см. фиг. 152). Полагают, что для этих целей скоро появятся и другие типы топливных элементов.

Программы новых исследований

В ходе обсуждения различных способов решения проблемы топливного элемента уже упоминались некоторые задачи и программы текущих работ. Благодаря щедрой поддержке со стороны Управления перспективных исследовательских проектов армия может значительно расширить программу своих исследований.

Войска связи, инженерный и артиллерийский корпусы, а также исследовательский отдел армии, являющийся руководящей организацией, начали ряд работ на средства Управления. Они рассмотрят такие вопросы, как подача кислорода к катоду; механизм реакций кислорода на катоде; механизмы реакций на аноде, открытые с помощью различных современных исследовательских приборов; обзор возможных органических топлив, чтобы найти рациональную основу для их выбора и изучения; исследование низкотемпературного элемента, использующего воздух и электролит, не накапливающий CO_2 .

Не стоит говорить, что работа над темами, финансируемыми армией, флотом и воздушными силами, будет продолжаться, а в некоторых случаях и расширяться. Воздушные силы, например, только что заключили договоры, согласно которым будет изучаться электролитическое окисление неорганических и органических соединений, электрохимия растворенных газов, попытаются найти новые «редокс»-системы и будут исследовать мембраны для элемента фирмы «Айоникс».

Краткий обзор основных проблем

Можно надеяться, что в результате всемирного обширного исследования в этой области некоторые проблемы будут решены в ближайшее время. Среди них важнейшими являются потребность в высокоактивных анодных катализаторах для того, чтобы создать низкотемпературный углеводородный топливный элемент; в катализаторах, не боящихся отравления серой, для использования неочищенных газов; в высокоактивных катодных катализаторах, чтобы можно было применять воздух как окислитель, — все это для систем без регенерации. В связи с этим Сальцедо из «Ярдни интернейшнл корпорейшн» недавно сообщил об использовании радиоактивных изотопов в качестве катодных катализаторов для недорогих элементов с большим сроком службы (ср. разд. 1.9).

Проблемы высокотемпературных элементов с расплавленными карбонатами в основном связаны с коррозией, поддержанием контакта между электродом и электролитом, видами и материалами конструкции (ср. разд. 1.313 и 9.31).

Для современных регенеративных систем Агрус из «Дженерал моторс» как главные трудности называл поляризационные потери, внутреннее электрическое сопротивление и сложные устройства для хранения химических веществ. Для водорода это последнее препятствие, вероятно, можно преодолеть, накапливая его прямо в никелевом электроде, как предложил Юсти (ср. разд. 2.7).

В настоящее время топливный элемент находится на такой стадии развития, как двигатель внутреннего сгорания двумя поколениями ранее. Однако я уверен, что мы будем иметь эффективные, надежные в работе топливные элементы с большим сроком службы значительно быстрее, чем потребовалось времени на разработку двигателей внутреннего сгорания. Кроме того, уже прошло 160 лет с тех пор, как Хамфри Дэви впервые высказал идею о возможности создания топливного элемента.

9.52. ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА В ФИРМЕ «ЭССО»

Хиф

Фирма «Эссо» (Линден, Нью-Джерси) ставила целью исследования в области топливного элемента разработку таких элементов, которые могли бы найти широкое применение. Чтобы решить эту задачу, программа исследования была на-

правлена на использование недорогих углеводородов в элементах, действующих при низких и средних температурах и давлениях. Практический подход к этой проблеме выдвигает дополнительные требования. Эти элементы должны окислять углеводороды полностью и электрохимически и давать высокие плотности тока при небольших поляризациях. Первое и второе из этих требований выполнены; исследование с целью повышения электрохимической активности топливных элементов продолжается.

Материальные и энергетические балансы для усовершенствованного элемента Бэкона показали, что электрохимическое окисление этана идет до двуокиси углерода¹⁾ (фиг. 148). Эти балансы были получены при температуре 205°С и давлении 28 атм в 27%-ном растворе КОН. В качестве окислителя использовался кислород. На пористом диффузионном угольном электроде, содержащем катализатор особой структуры, этан при окислении давал 13,9 электрона на 1 молекулу; теоретически при окислении этана получается 14 электронов на 1 молекулу. В процентах от прореагировавшего углерода окисление на 97% идет до CO₂ и на 3% — до муравьиной кислоты. Никаких других продуктов обнаружено не было.

Большая часть кислорода потребляется при электрохимическом окислении. Баланс по кислороду показал, что 93,3% его прореагировало с этаном электрохимически. Остальной кислород прореагировал с этаном химически и не дал электричества.

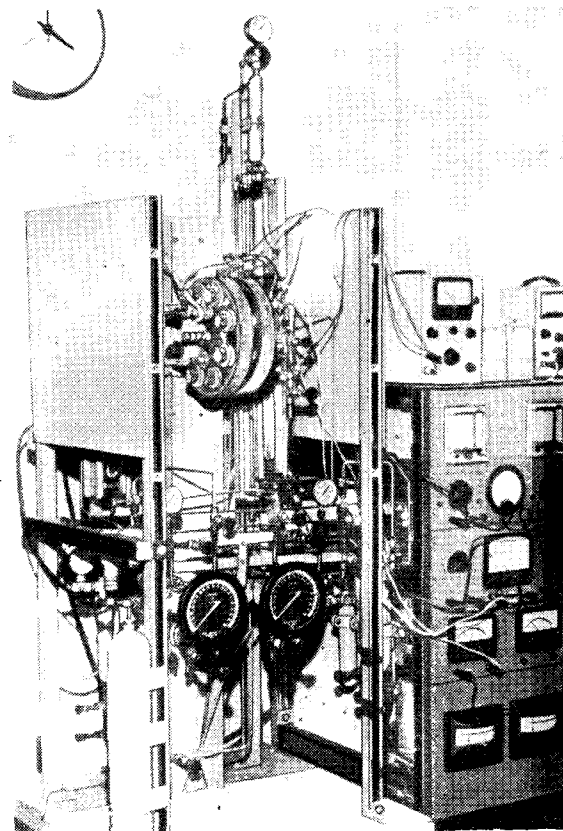
При этих условиях с углеводородами были получены высокие плотности тока. В описанном опыте сначала плотности тока превышали 100 ма/см² при напряжении 0,92 в. Однако из-за промокания электрода плотность тока падала до 7 ма/см² при напряжении 0,17 в после 0,5—1 час и потом оставалась постоянной в течение 28 час. Эти значения не являются максимальными из тех, которые могут быть получены. В других опытах с улучшенными электродами плотности анодного тока 30 ма/см² поддерживались при поляризации 0,20 в.

Наряду с тем, что интенсивно изучалось окисление этана, в топливных элементах также были окислены водород, метанол и ряд газообразных углеводородов. В то время как на ранних стадиях исследования использовались щелочные электролиты, теперь применяются электролиты, не накапливаю-

¹⁾ Heath C. E., Worsham C. H., Am. Chem. Soc., Nat. Meeting, Chicago, Illinois, Sept. 3—8, 1961.

щие CO₂. Элементы работают при различных условиях — температуре от 20 до 200°С и давлении от 1 до 28 атм.

Эта работа в фирме «Эссо» показала, что углеводороды отвечают главному требованию, предъявляемому к ним при



Фиг. 148. Фотография видоизмененного элемента типа элемента Бэкона, используемого для опытов по электрохимическому окислению C₂H₆ фирмой «Эссо».

использовании в топливном элементе, — полностью окисляются электрохимически. Создание практически работающих элементов зависит от сохранения и улучшения электрических характеристик, достигнутых на сегодняшний день. Это и будет целью дальнейшего исследования.

9.53. ВОДОРОДНО-КИСЛОРОДНАЯ БАТАРЕЯ С УГОЛЬНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ ФИРМЫ «ЮНИОН КАРБАИД»

Кордеш

Разработка топливного элемента в фирме «Юнион карбайд» уже была подробно описана. Характеристики водородного и кислородного угольных электродов достаточно известны из материала предыдущих глав.

Менее подробно описан (и то лишь в журналах) достигнутый за последние 2 года огромный успех, который позволил перейти от многообещающих лабораторных элементов к технически пригодным батареям. Для того чтобы найти приемлемое производственно-техническое решение, потребовалась не только конструкторская работа, но и глубокое изучение научных основ, позволившее видоизменить методы изготовления, активации и повышения каталитической активности электродов.

В первых лабораторных элементах угольные электроды были изготовлены в форме трубок. Эта форма наиболее удобна для проведения экспериментов, так как Национальная угольная компания разработала крупносерийный метод прессования таких трубок, применяемых в качестве углей для дуговых ламп. Для создания соответствующей пористости, естественно, пришлось изменить соотношение между основным и связующим материалами. Решению вопроса помогло то обстоятельство, что трубчатый электрод обладает образующейся при прессовании пленкой с определенной пористостью.

Первые водородные угольные электроды позволяли снимать токи плотностью $10\text{--}20\text{ ма/см}^2$, кислородные электроды давали более высокие плотности тока, если работали с чистым кислородом, и несколько меньшие при работе на кислороде воздуха. Естественным следствием последнего соотношения явилось создание топливных элементов с концентрически расположенными электродами (ср. фиг. 4в).

Однако в период 1958—1959 гг. настолько были улучшены катализаторы, что стали возможными плотности тока $50\text{--}100\text{ ма/см}^2$ при достаточно высоком к. п. д. ($\sim 75\%$ при напряжении $0,9\text{ в}$); в 1960 г. на тонких высокопористых электродах были получены плотности тока порядка нескольких ампер на 1 см^2 при напряжении элемента $0,7\text{ в}$ (без учета сопротивления). Хотя время жизни этих весьма эффективных электродов составляло лишь несколько часов, проведенные опыты показали, что работа обычных электродов с тол-

щиной стенки от 2 до 3 мм ограничивалась процессами переноса, а не катализа.

Причина ограниченной продолжительности жизни этих высокоэффективных электродов заключается в уменьшении их внутренней поверхности. На кислородном электроде это происходит благодаря разрушению поверхности, образующейся на элементе перекисью водорода; на водородном электроде водяной пар (при таких высоких плотностях тока элементы нагревались до температуры свыше 100°C) заполняет мелкие поры и тем самым препятствует подводу газа. Эти предназначенные для специальных целей электроды не были гидрофобизированы.

Расположение в виде параллельных пучков хотя и улучшило распределение тока между отдельными трубчатыми электродами, но все же не устранило свойственное длинным трубкам значительное омическое падение напряжения: вследствие этого увеличение плотности тока было связано с резким снижением к. п. д.

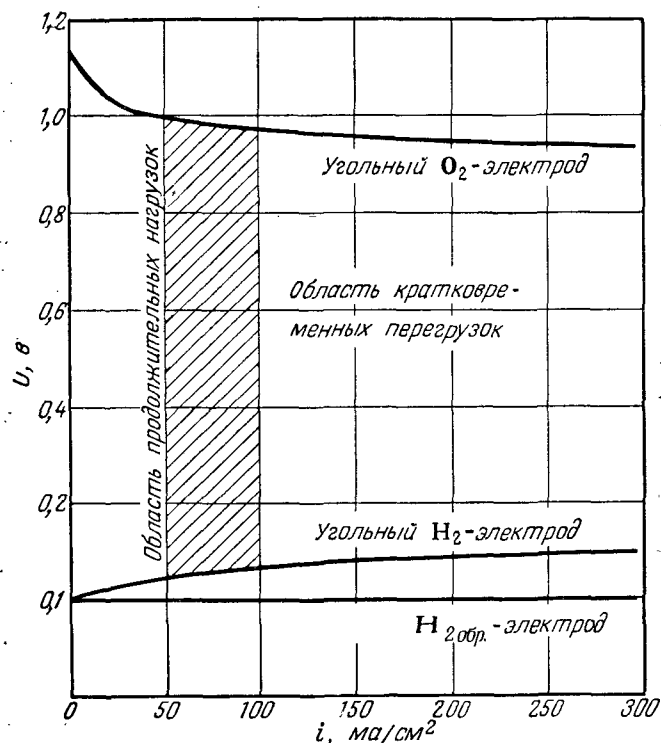
Были начаты новые разработки по созданию плоских электродов. Прошло больше года, прежде чем были получены электроды с равномерными пористостью и активностью, а также достаточно ровные и прочные, чтобы их можно было запрессовывать в оправу из пластмассы.

В настоящее время могут быть изготовлены (в почти непрерывном технологическом процессе) плоские электроды размером $35 \times 40\text{ см}$ и толщиной $3\text{--}5\text{ мм}$. Кроме того, стало возможным уменьшить до долей миллиграмма на 1 см^2 расход необходимых катализаторов из редких металлов. Тем самым был принципиально решен вопрос стоимости изготовления электродов.

На фиг. 149а приведены вольтамперные характеристики современных изготовленных производственным способом в небольшом количестве (до разрешения на свободную продажу) пластинчатых электродов. Чтобы дать представление о способности электродов выдерживать перегрузки, характеристики сняты вплоть до высоких плотностей тока. Однако для продолжительного и наиболее экономичного режима работы была выбрана плотность тока порядка $50\text{--}100\text{ ма/см}^2$. При превышении этих плотностей тока топливо используется хуже. В связи с этим обстоятельством фактический вес всей системы топливной батареи, предназначенной для длительной работы без дополнительной доставки топлива, окажется выше, чем при работе в экономичном режиме.

Исключительно важным вопросом является надежность работы электродов и их однородность в отношении постоян-

ства потенциала и внутреннего сопротивления. Техническое применение топливных элементов требует последовательного соединения по меньшей мере семи элементов (6 в), часто бывает необходимо 32 ячейки (28 в). Гарантней того, что



Фиг. 149а. Вольтамперные характеристики H_2 — O_2 -элемента фирмы «Юнион карбайд», работающего на изготовленных производственным способом угольных пластинчатых электродах.

Пригодный для продолжительной работы диапазон плотностей тока от 50 до 100 $ма/см^2$ заштрихован. Рабочая температура 35—40° С; омическое падение напряжения исключено.

батарея в условиях длительной эксплуатации проработает, например, 2000 час, является уверенность на 97% в том, что каждый элемент в отдельности проработает это же время.

При параллельном соединении элементов уже незначительное отклонение внутреннего сопротивления отдельных элементов приводит к их значительной перегрузке. Общее сопротивление элементов с электродами размером 35 × 40 см составляет порядка 0,001 ом.

Как это обычно бывает для всех вновь разрабатываемых процессов, изготовленные вначале элементы с пластинчатыми электродами обладали сроком службы лишь несколько часов (например, недостаточно плоский электрод разрушался из-за создаваемых оправкой напряжений). Другие элементы этой же серии работали несколько сотен часов, а некоторые — даже более 2000 час. Неожиданно резко повлияли на мощность электродов такие факторы конструкционного характера, как проблемы электрододержателя, подвода электролита и газа, удаления воды и, наконец, токоотвода. Статистическая оценка влияния всего этого комплекса факторов оказалась безнадежной. Однако постепенно, шаг за шагом вышеперечисленные затруднения были разрешены, что позволило поставить целый ряд опытов.

В настоящее время при плотности тока 50 $ма/см^2$ достигнута 100%-ная вероятность 1000-часового срока службы и есть основание получить надежные результаты для 5000 час работы.

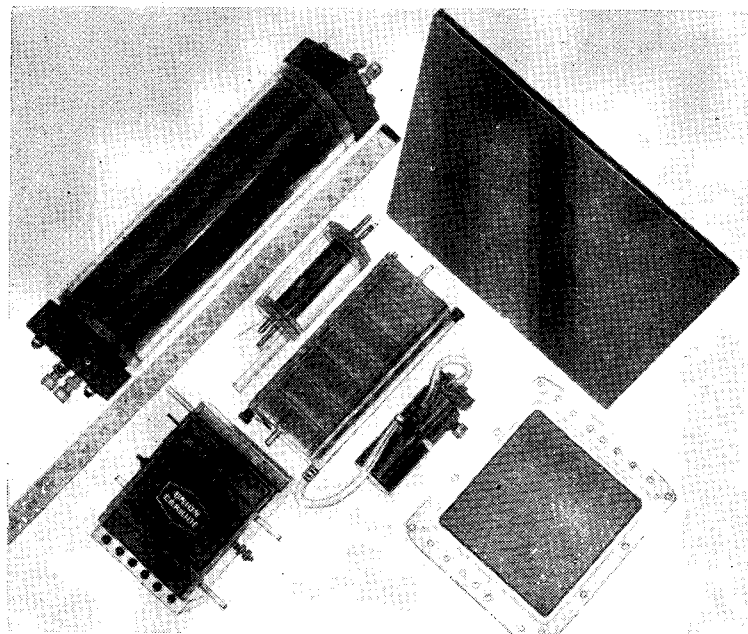
Такое трудное и требующее много времени изучение влияния отдельных параметров на работоспособность элемента, с сожалением, является единственно надежным методом, позволяющим создать технические основы для практического использования батарей. Ускоренных методов испытаний не существует. Надежные результаты могут быть получены лишь на основе многолетних опытов.

Если для некоторых военных приложений приемлемыми оказываются топливные элементы уже с несколькими сотнями часов надежной работы, то элементы, предназначенные для широкого промышленного применения (поступающие на рынок), должны работать несколько тысяч часов.

Неизменным остается вопрос о величине и весе топливных батарей. Топливные элементы фирмы «Юнион карбайд» в этом отношении занимают привилегированное положение благодаря низкому удельному весу угля и пластмассовой оправы электродов. Так как потребность во вспомогательном оборудовании (насосах, охладителях, регуляторах и т. п.) в зависимости от назначения различна, то дать какие-либо точные данные в отношении веса не представляется возможным. Во всяком случае низкотемпературная батарея с элементами «Юнион карбайд» обладает преимуществом по сравнению со многими сложными системами. При длительной работе решающим фактором является необходимое количество топлива. Приблизительные данные о размерах и весе рассматриваемых батарей приводятся в разд. 1.41, а на фиг. 149б

изображены различные типы созданных к настоящему времени топливных элементов.

В повышении экономичности предназначенных для широкого применения батарей одним из наиболее важных факто-

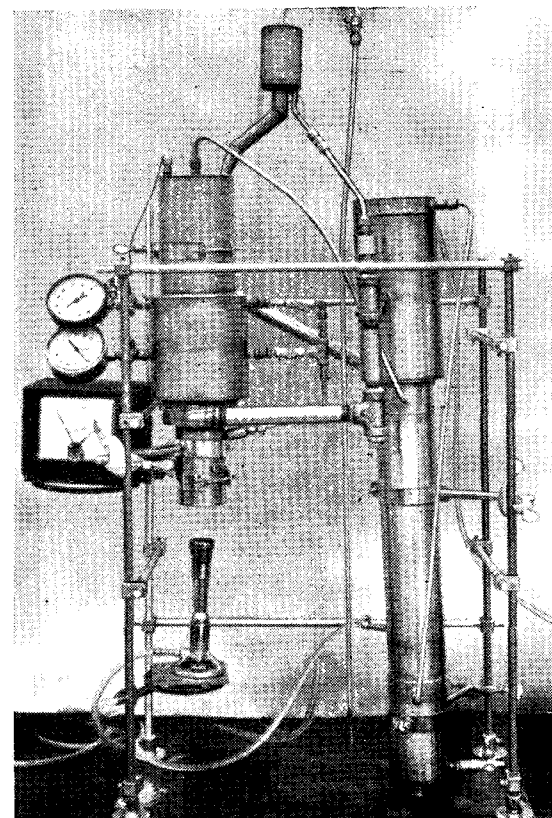


Фиг. 1496. Различные типы топливных элементов (батарей), созданные в последние годы в лаборатории фирмы «Юнион карбайд» в г. Парма (шт. Огайо, США).

В середине находится H_2-O_2 -элемент с трубчатыми электродами (1956 г.), рядом с ним новый трубчатый H_2-O_2 -элемент длиной 38 см, изготовленный в 1958 г. для войск связи американской армии. Вверху помещен угольный пластинчатый электрод, рядом с ним электрод размером 15×13 см в оправе из пластмассы, имеющей все необходимые газораспределительные устройства; изображенная на фиг. 4г батарея на 28 в собрана из таких электродов. Точно в середине показан элемент на 6 в, работающий на воздухе и водороде, получаемом в генераторе из гидрида калия. Батарея с этикеткой «Юнион карбайд» имеет 6 в и мощность 30 вт.

ров является работа их на кислороде воздуха. Батареи, о которых здесь идет речь, дают при работе на воздухе плотности тока $25-50 \text{ ма/см}^2$. Минимальная толщина чистых угольных электродов должна составлять около 1 мм. Хотя в техническом отношении имеются возможности изготовить намного более тонкие электроды, сразу же встает вопрос экономичности: до тех пор пока сохраняется плотность тока, потребность в объемах для электролитной и газовой камер

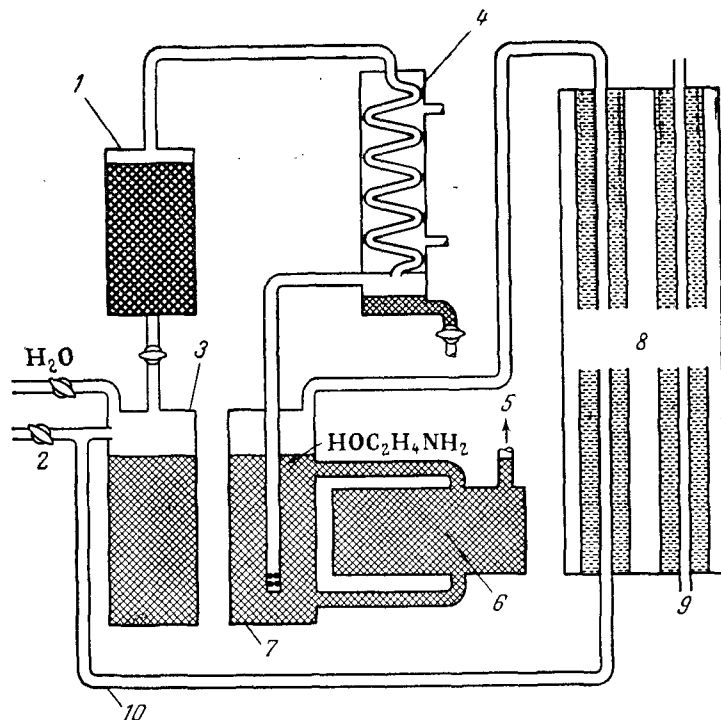
остается в основном неизменной. Еще предстоит исследовать все многообразие возможных для изготовления электродов материалов и нет сомнений, что в этой области можно ожидать значительных улучшений.



Фиг. 150. Фотография лабораторной установки фирмы «Юнион карбайд» для получения H_2 путем химического конвертирования жидких углеводородов в присутствии водяного пара. Получаемого водорода достаточно для питания батареи на 10 квт. К. п. д. установки относительно энтальпии топлива и полученного водорода составляет 70%.

Проблему удаления образующейся в результате реакции воды можно решить двумя путями. Во-первых, можно применять более разбавленный электролит и работать при температурах порядка 60°C . Путем циркуляции сухого кислорода и водорода можно благодаря испарению на электродах

удалить количество воды, приблизительно эквивалентное произведенному при плотности тока от 35—50 ма/см^2 . В специальном охладителе (с температурой примерно на 40°С ниже температуры элемента) происходит обезвоживание циркулирующих газов.



Фиг. 151. Блок-схема конвертора «Юнион карбайд».

Благодаря химической реакции между жидким углеводородом и водяным паром (слева внизу) в присутствии высокоактивного катализатора (слева вверху) образуется H_2 , поступающий на анод H_2 - O_2 -элемента (справа). Возникающий CO_2 поглощается при комнатной температуре органической жидкостью и отдается ей при повышенной температуре (в середине).

1 — каталитический крекинг; 2 — газ; 3 — котел; 4 — конденсатор; 5 — выход CO_2 ; 6 — десорбер; 7 — адсорбер; 8 — топливный элемент; 9 — O_2 или воздух; 10 — газовая рециркуляционная линия.

Вторым техническим решением задачи является отгонка воды из электролита. В сочетании с установкой для конвертирования углеводородов (которые рассматриваются в качестве единственных действительно дешевых топлив) такое решение будет способствовать значительному повышению к. п. д. всей системы. На фиг. 150 показана небольшая лабораторная кон-

версионная установка, которая, несмотря на примитивный вид, может непрерывно производить водород для 10-киловаттной батареи; на фиг. 151 изображена блок-схема этой установки К. п. д. установки, рассчитанный исходя из теплосодержания топлива и количества полученного чистого водорода, составляет около 70%.

Заключение

Следует отметить, что после того, как в исследовательских лабораториях были заложены научные основы, работы над топливными элементами приняли технологический характер. Стали лучше видны перспективы применения топливных элементов, хотя притягательная сила этой области электрохимии несколько пострадала из-за неудач и преувеличенной рекламы.

Вероятно, вскоре можно будет увидеть более разработанные топливные элементы различных конструкций, предназначенные для военных целей. Широкое применение топливных батарей относится еще к далекому будущему.

9.54. РАЗРАБОТКА ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА ФИРМОЙ «ПРЭТТ ЭНД УИТНИ ЭЙРКРАФТ КОРПОРЕЙШН»

Ли

В течение последних 4 лет фирма «Прэтт энд Уитни эйркрафт корпорейшн» проводила серьезные исследования систем непосредственного превращения энергии. Уже в начале выполнения программы стало очевидным, что разработка топливного элемента осуществляется сравнительно успешно. Высокий возможный термический к. п. д. топливного элемента, вдвое больший, чем у лучших термодинамических систем, обуславливает возможность использования его там, где большое значение имеют вес топлива в самостоятельной системе или стоимость топлива в типичной промышленной системе.

Чтобы ускорить темп и увеличить объем работ по созданию силовых установок, 3 года тому назад «Прэтт энд Уитни эйркрафт корпорейшн» приступила к выполнению обширной составленной ею программы исследования топливных элементов и разработки различных систем. Эта программа охватывает все типы топливных элементов и предусматривает теоретическое электрохимическое исследование, проектирование силовых систем и их составных частей, выбор областей применения топливных элементов и технологическую разработку совершенных, надежных в работе силовых установок топлив-

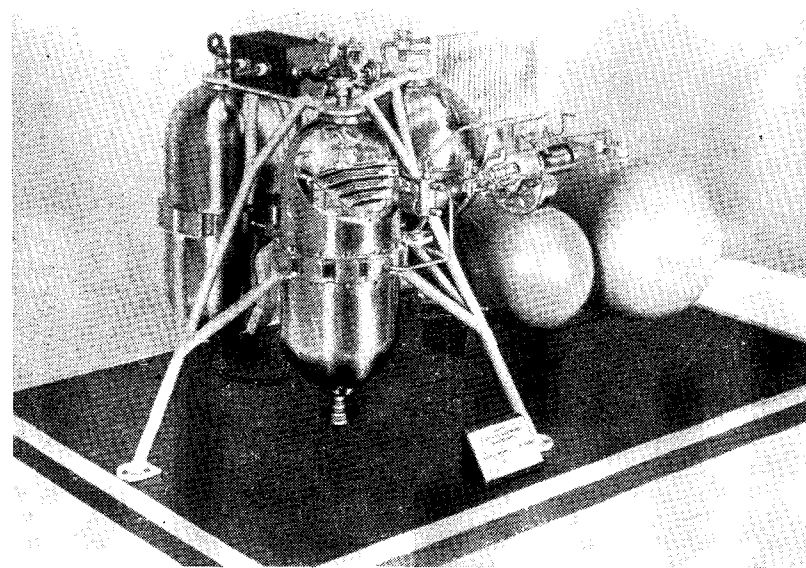
ных элементов. Основная цель — создание экономически выгодной силовой установки, использующей недорогое, легко доступное топливо.

В 1959 г. «Прэтт энд Уитни эйркрафт корпорейшн» приобрела патенты на работы Бэкона, Чамберса по созданию топливного элемента, которая до того времени многими считалась самой плодотворной экспериментальной работой. Фирма «Прэтт энд Уитни эйркрафт корпорейшн» заключила соглашение с фирмой «Лизона», которая получила патенты по договору с Английским национальным научно-исследовательским советом.

После второй мировой войны Бэкон (Кэмбриджский университет), начавший свои эксперименты в 1932 г., создал водородно-кислородный топливный элемент с мощностью, достаточной, чтобы привести в действие транспортный грузовик с 2 т груза, отрезать кусок красного дерева дисковой пилой и привести в действие сварочный агрегат. Чамберс в «Сандз плейс ресерч институт» проводил эксперименты с так называемым «карбокс»-топливным элементом, использующим компоненты дешевых нефтепродуктов и воздух.

Простой топливный элемент можно сконструировать из стандартной химической лабораторной стеклянной посуды. Совершенно иначе обстоит дело с разработкой совершенных силовых установок топливных элементов, которые должны отвечать ряду требований; обладать строго определенной характеристикой, достаточным сроком службы, приемлемым размером, надежностью в работе и быть экономичными. Разработка системы водородно-кислородного топливного элемента достигла такой стадии, когда следует обратить внимание на выполнение этих требований. В результате сейчас осуществляется обширная программа по разработке силовых установок и вводятся в действие совершенные силовые системы. Полупромышленная модель силовой установки на 2 кВт показана на фиг. 152; она состоит из двух топливных батарей мощностью 1 кВт каждая и устройств для хранения реагирующего вещества, удаления использованного тепла, удаления и хранения отработанного продукта реакции и для регулирования. Чтобы поддержать усилие, направленное на создание этой силовой системы, особое внимание было обращено на разработку электродов и методов их изготовления, позволяющих получать прочные и воспроизводимые структуры с большим сроком службы и устойчиво улучшенную характеристику. Все отрасли науки и техники, необходимые для создания силовой установки, были использованы, включая конструирование, испытание, анализ, производство, осмотр и

контроль качества. По договору с Национальным комитетом по авиации и исследованию космического пространства в эту программу входит разработка небольшой силовой установки — прототипа водородно-кислородного топливного элемента для использования при космических полетах.



Фиг. 152. Модель силовой установки мощностью 2 кВт фирмы «Прэтт энд Уитни эйркрафт», состоящей из двух батарей высокого давления типа Бэкона мощностью 1 кВт каждая (слева), устройств для хранения реагирующего вещества (справа), теплообменников для удаления выделяющегося тепла (в середине), устройств для удаления и хранения отработанного продукта реакции и для регулирования.

9.55. СООБЩЕНИЕ О СОСТОЯНИИ РАБОТ ПО ТОПЛИВНЫМ ЭЛЕМЕНТАМ В «ДЖЕНЕРАЛ ЭЛЕКТРИК»

Либхавский

Топливный элемент с ионообменной мембраной, имеющий площадь 11,5 см², работает непрерывно третий год. Он является начальной вехой в разработке практически применимых систем непосредственного превращения энергии в фирме «Дженерал электрик». В течение последних 2 лет элементы этого типа стали изготавливать размером до 650 см². Это увеличило мощность каждого элемента примерно до 7 вт.

Дальнейшее исследование в области синтеза полимеров, ионной проводимости и термодинамических свойств привело к изобретению новых материалов, используемых в качестве электролита, с превосходными физическими свойствами и уменьшенным внутренним сопротивлением. При напряжении 0,7 в, например, удельные мощности за эти 2 года возросли с 0,02 до 0,04 вт/см².

Тщательное лабораторное исследование позволило решить проблемы соединения ряда отдельных элементов в компактные энергетические установки. В результате этого были созданы батареи, состоящие из нескольких элементов, работающих на воздухе. Такое исследование привело к созданию первого практически применимого источника энергии в виде топливного элемента, работающего на воздухе.

Хотя плотности тока и мощности на единицу поверхности топливного элемента с ионообменной мембраной ниже, чем у некоторых других типов элементов, в батарее на участке длиной 25 мм можно поместить от шести до восьми элементов. Поэтому удельная мощность имеющихся в настоящее время элементов достигает примерно 35 кВт/м³, а элементов, использующих новые виды мембран, — порядка 70 кВт/м³.

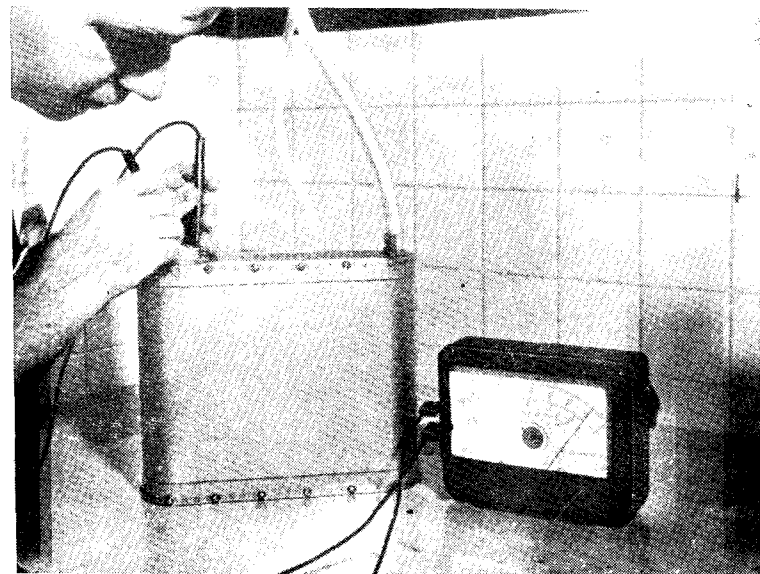
Фирма «Директ энерджи конвейршн» в Ленне проводит теоретическую работу в области электрохимии и электродных систем. Например, исследователи заметили, что э. д. с. водородно-кислородных топливных элементов никогда не превышает 0,93 в. Поэтому, чтобы повысить напряжение разомкнутой цепи, а следовательно, увеличить общий к. п. д. элемента, сейчас проводится детальное изучение кислородного электрода. Цель другого теоретического исследования заключается в получении более высоких характеристик элемента за счет улучшения электролитов.

Инженерно-технические исследования охватывают такие вопросы, как разработка систем фитилей для перемещения и хранения воды, передача тепла, создание компактной легкой конструкции, выяснение осуществимости новых типов топливных элементов, использующих жидкие электролиты, и уменьшение общей стоимости.

В настоящее время в научно-исследовательской лаборатории фирмы «Дженерал электрик» проводится исследование водородного топливного элемента. Основная задача — обеспечить эффективное использование обычных углеводородов в низкотемпературных топливных элементах. В фирме «Директ энерджи конвейршн» выясняется возможность создания низкотемпературных топливных элементов, работающих при низких давлениях на специальных топливах и воздухе. В других

лабораториях фирмы «Дженерал электрик» проводится исследование высокотемпературных топливных элементов.

В космосе. Хорошая работа небольшой топливной батареи компании «Дженерал электрик» (фиг. 153) во время 30-минутного полета ракеты по орбите высотой около 1000 км



Фиг. 153. Батарея на 25 вт фирмы «Дженерал электрик», предназначенная для космического полета, испытывается на земле в условиях термического вакуума, имитирующих условия при космическом полете. Предусматривается испытание установки во время длительного орбитального полета для определения ее работоспособности в условиях невесомости.

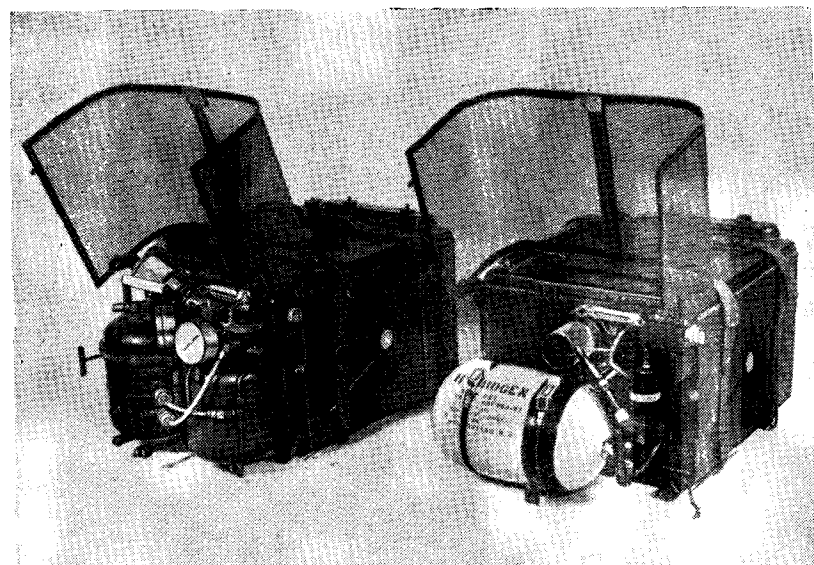
осенью 1960 г. показала возможность использования топливных элементов с ионообменными мембранами в космосе. Более тщательные испытания в состоянии невесомости были выполнены на траекториях Кеплера на самолете КС-135 весной 1961 г.

Сейчас топливные элементы «Дженерал электрик» испытываются в Линне в условиях, имитирующих космос, для подготовки предстоящего полета. Они выйдут на орбиту высотой 500 км над землей для контрольного испытания в условиях невесомости в течение продолжительного времени.

Две батареи, каждая состоящая из 35 отдельных элементов, дают мощность 50 вт при напряжении 28 в. Они будут

действовать с перерывами 30 дней при полной нагрузке, что будет соответствовать 7 дням работы.

На земле. Переносный на 200 вт источник энергии стал первым устройством, продемонстрировавшим, что топливные



Фиг. 154. Бесшумные источники энергии мощностью 200 вт, показавшие, что они пригодны для снабжения энергией полевого радио- и радарного оборудования. Водородно-кислородные батареи, работающие на воздухе, состоят из 40 отдельных топливных элементов с ионообменными мембранами, включенных последовательно. Небольшой по весу газовый баллон (справа) или химический генератор (слева) поставляет водород и легко удаляется и заменяется новым, когда 8-часовой запас израсходован.

элементы можно сделать пригодными для полевого использования (фиг. 154). Во время отдельных демонстраций для представителей отдельных частей армии в августе 1961 г. эта батарея топливного элемента, работающая на воздухе, успешно снабжала энергией переносный радиоприемник и радиопередатчик и полевою обзорную радиолокационную установку. Так как батарея получает кислород из воздуха, не требуется запаса окислителя.

Для того чтобы повысить эффективность топливного элемента, были разработаны простые и компактные системы для получения и хранения водорода. Они делают обращение с во-

дорогом таким же простым и приемлемым, как и с обычными топливами, используемыми в разных областях. В этой установке боргидрид натрия химически реагирует с водой, давая водород, когда это требуется для работы топливной батареи. Самый последний вариант позволяет в полевых условиях использовать имеющуюся в данном месте воду для реакции с гидридами металлов. Всего 1,4 кг химических веществ обеспечат водородом источник энергии мощностью 200 вт в течение 24 час.

Установка топливного элемента подобной конструкции мощностью 30 вт, состоящая из восьми элементов, работающих на воздухе, была успешно продемонстрирована как возможный источник энергии для согревания конечностей в одежде, предназначенной для работы в арктических условиях.

Так как топливные элементы могут давать высокие удельные мощности в течение продолжительных рабочих периодов, фирма «Дженерал электрик» исследует системы, которые можно использовать для обеспечения энергией отдаленных мест, где особенно важны надежность в работе и продолжительный срок службы. В результате этого они могут найти применение на Луне и в глубинах океана.

Установки топливного элемента разрабатываются как источники электрической энергии с минимальным весом и минимальным объемом для космических кораблей с человеком на борту. В целях предосторожности в случае повреждения метеоритом одна такая система состоит из трех или четырех отдельных частей. Каждая герметично изолирована, чтобы выдержать окружение вакуума, и содержит батарею топливных элементов с ионообменными мембранами и вспомогательное оборудование к ней. Топливо и окислитель можно было бы запастись криогенно или в виде жидкостей с надкритическими параметрами, чтобы свести до минимума объем и вес. Тепло из установок может удаляться в космическое пространство путем излучения. Вода, образующаяся при работе топливного элемента, пригодна для питья и может быть использована и для дополнительного охлаждения.

В настоящее время уделяется серьезное внимание топливному элементу, который будет широко применяться для приведения в движение подводных лодок. Топливный элемент позволяет создать бесшумную подводную лодку, которая длительное время может оставаться погруженной. Эта идея была выдвинута, поскольку подводная лодка сможет выполнять многие задачи при ограниченном районе действия.

В фирме «Дженерал электрик» исследовались установки топливного элемента мощностью на несколько киловатт.

Основная батарея обычно состояла из однотипных секций, содержащих около 40 отдельных элементов, каждый с активной площадью несколько десятков квадратных дециметров. Водород можно получать непрерывно из дизельного топлива или метанола. В качестве окислителя для работы в погруженном состоянии можно использовать жидкий кислород. В случае нахождения подводной лодки на поверхности воды, вероятно, будет использоваться воздух, чтобы уменьшить объем запаса жидкого кислорода. Удельная мощность порядка 70 кВт/м^3 для батарей топливного элемента вполне отвечает тем требованиям, которые предъявляются к источникам энергии для подводных кораблей.

В итоге наша работа оценила и указала решение важных проблем, связанных с применением топливного элемента компании «Дженерал электрик» с ионообменными мембранами в устройствах специального назначения. В частности, было показано, что можно получить практически приемлемые плотности тока при достаточных напряжениях в собранных энергетических системах.

ЛИТЕРАТУРА

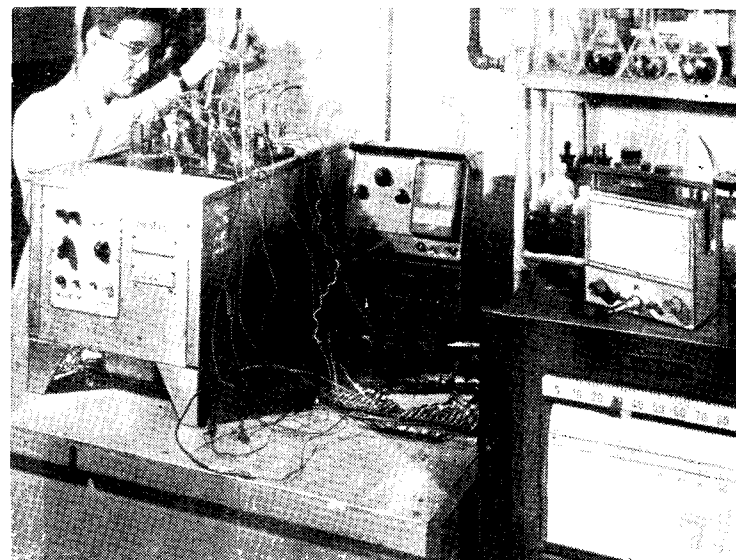
1. Douglas D. L., Liebhaufsky H. A., Gen. El. Rev., July 1958.
2. Cairns E. J., Douglas D. L., Niedrach L. W., *AJCE*, 1, 55 (1961).
3. Liebhaufsky H. A., Douglas D. L., ASME, paper № 59-SA-22, 1959.
4. Niedrach L. W., Proc. 13th Ann. Power Sources Conf., 13, 120 (1959).
5. Liebhaufsky H. A., *J. Electrochem. Soc.*, 106, 1068 (1959).
6. Grubb W. T., Niedrach L. W., *J. Electrochem. Soc.*, 107, 131 (1960).
7. Bone J. S., Gilman S., Niedrach L. W., Read M. D., Proc. 15th Ann. Power Sources Conf., 15, 1961.
8. Liebhaufsky H. A., Douglas D. L., *Ind. and Engng. Chem.*, 52, 293 (1960).
9. Liebhaufsky H. A., Niedrach L. W., *J. Franklin Inst.*, 269, 257 (1960).
10. Douglas D. L., Liebhaufsky H. A., *Physics Today*, 13, 26 (1960).
11. Liebhaufsky H. A., Grubb W. T., *ARSI*, p. 1183 (1961).
12. Liebhaufsky H. A., *Internat. Sci. and Technol.*, 1, 54 (1962).

9.56. СООБЩЕНИЕ О СОСТОЯНИИ РАБОТ ПО ТОПЛИВНЫМ ЭЛЕМЕНТАМ, ПРОВОДИМЫХ ФИРМОЙ «АЛЛИС-ЧАЛМЕРС»

Митчел

Потребности века космоса и нужды обороны в энергетических источниках основного и вспомогательного назначения оказали влияние на направление исследований по топливным элементам, их разработку и технологическую часть в научно-

исследовательских лабораториях фирмы «Аллис-Чалмерс» (г. Мильвоки, шт. Висконсин). Первоначально технологи фирмы заинтересовались топливными элементами как энергетическим источником главным образом применительно к тракторам, тяжелым грузовикам и землеройным машинам и специализировались на низкотемпературных элементах невысокого

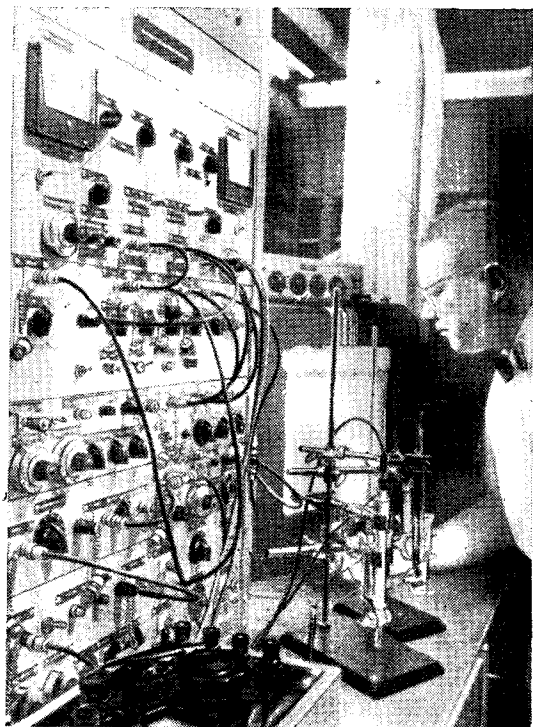


Фиг. 155. Оборудование для исследования явлений, происходящих на отдельных электродах, используемое в научно-исследовательских лабораториях фирмы «Аллис — Чалмерс».

давления для транспортных средств. Однако всеобщее увлечение космонавтикой не могло со временем не сказаться на расширении программы исследований и по линии этой фирмы.

В настоящее время значительное усилие направлено на технологическую разработку низкотемпературного газового элемента низкого давления, использующего водород или аммиак в качестве топлива и кислород или воздух в качестве окислителя, а также на разработку элементов на жидком топливе, которые работают при температурах, ограниченных температурами кипения топлива, окислителей или электролитов. Испытания на длительность работы проводятся с элементами, использующими в качестве топлива спирты, гидразин, растворы аммиака и растворенные сложные гидриды и в качестве

окислителя перекись водорода, четырехокись азота, кислород или воздух. Топливные элементы с жидкими реагентами работают и в щелочном и в кислом электролитах. Также неуклонно возрастает интерес к изучению технологии высокотемпера-



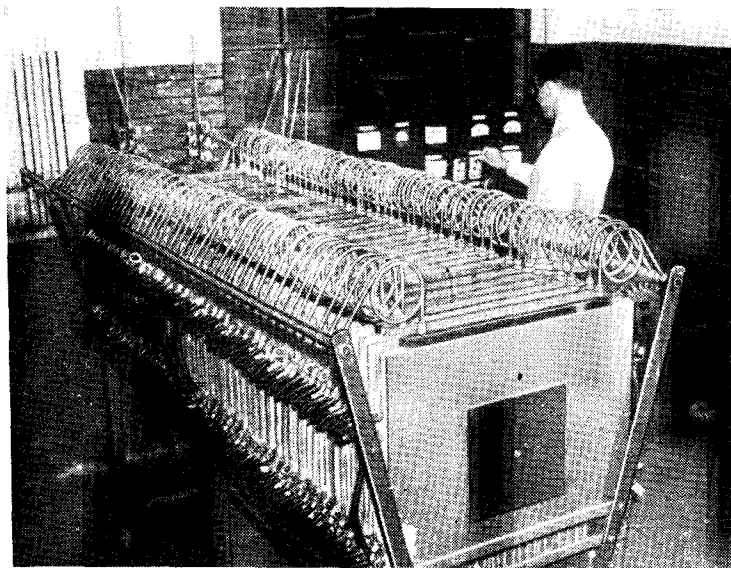
Фиг. 156. Аппаратура, используемая для испытаний электродов с помощью стабилизированного постоянного тока в научно-исследовательских лабораториях фирмы «Аллис — Чалмерс».

турных топливных элементов высокого давления с метаном и газообразным аммиаком в качестве топлив.

Превращение химической энергии в электрическую было главной целью; однако наблюдаются определенные успехи в использовании топливного элемента для химического синтеза в отдельных случаях.

Достижения в технологии топлив и структурных материалов опираются на теоретическое исследование кинетики электродных процессов, катализа массопереноса и т. д.; поляри-

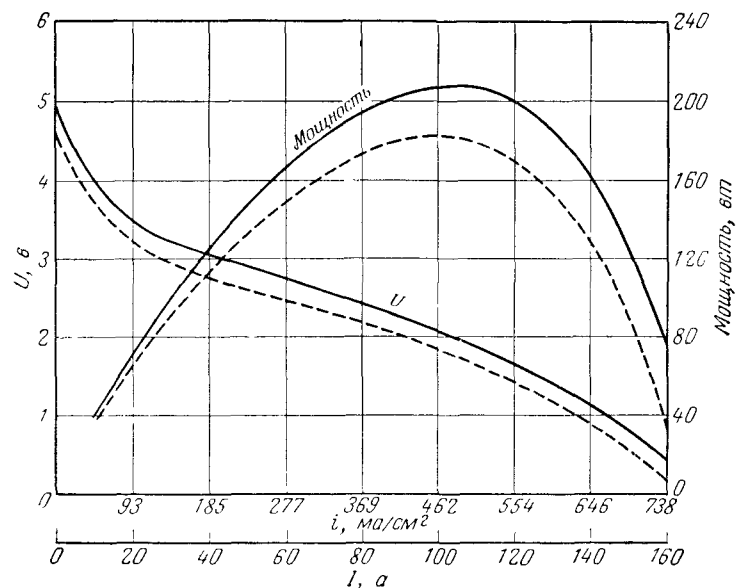
зационные эффекты и кинетика электродных процессов изучаются на отдельном электроде с помощью такого оборудования, как показано на фиг. 155. На фиг. 156 представлена аппаратура для испытаний электрода с помощью стабилизированного постоянного тока.



Фиг. 157. Фотография большой водородно-кислородной топливной батареи, состоящей из 48 элементов, работающей при комнатной температуре и атмосферном давлении. Батарея проработала непрерывно свыше 4500 час. Потом ее выключили и исследовали результаты продолжительной работы (лаборатории фирмы «Аллис — Чалмерс», 1960 г.).

Установленная надежность в работе низкотемпературного элемента низкого давления с газообразным аммиаком или водородом в качестве топлива и с кислородом или воздухом в качестве окислителя стимулировала разработку систем, создаваемых для этого конкретного типа элемента. Для многих систем были проведены испытания на длительность работы. На фиг. 157 показана водородно-кислородная топливная батарея, которая проработала непрерывно свыше 4500 час. Потом ее выключили и исследовали результаты продолжительной работы. На фиг. 158 дана вольтамперная характеристика для модели из четырех элементов, испытывавшейся на ста-

бильность действия, после 1 часа работы и потом снова после 700 час. работы. Во время этих испытаний нагрузка поддерживалась постоянной порядка 118 ма/см^2 . Сейчас фирма «Аллис-Чалмерс» выпускает в продажу водородно-кислородные установки мощностью от 1 до 100 кВт для специальных

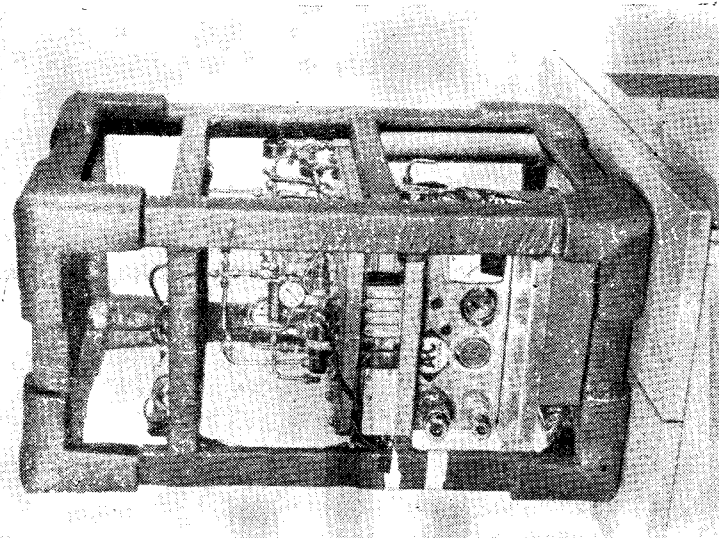


Фиг. 158. Испытание системы водородно-кислородного элемента на стабильность работы в научно-исследовательских лабораториях фирмы «Аллис — Чалмерс».

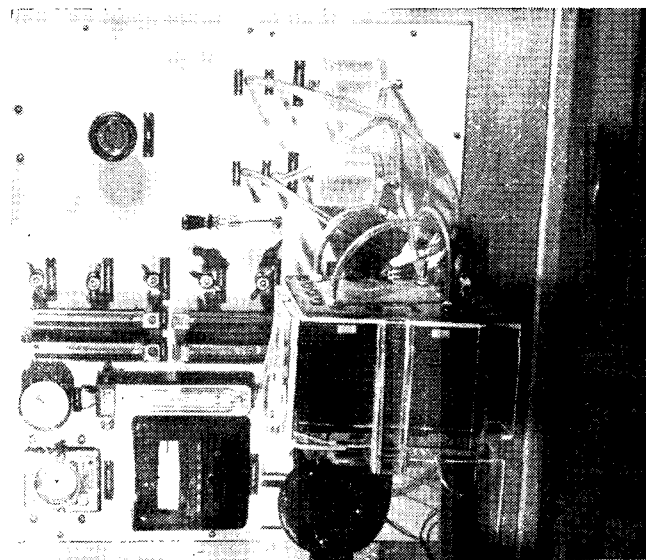
Модель из четырех водородно-кислородных элементов; температура 65°C ; давление $0,35 \text{ атм}$; омическое сопротивление $0,0014 \text{ ом}$; площадь электрода $216,5 \text{ см}^2$. — 1 час после начала работы; — — 70 час после начала работы.

назначений. На фиг. 159 представлена установка из 20 элементов вместе с системой контроля, конденсаторами и системой циркуляции. Этот элемент проектировали так, чтобы при непрерывной работе он давал мощность 1 кВт. Очевидно, в случае необходимости эта установка может быть сделана компактнее.

На фиг. 160 показана система, которая прошла испытания в весьма жестких условиях. Эта система на 100 вт была построена в 1962 г. для испытаний на космических кораблях. Она сохраняла работоспособность в течение по крайней мере



Фиг. 160. Установка для испытаний четырех водородно-кислородных элементов в состоянии неустойчивости (в лабораториях фирмы «Аллис — Чалмерс», 1962 г.).



Фиг. 159. Батарея водородно-кислородных элементов мощностью $1/3 \text{ кВт}$ с оборудованием для контроля (лаборатории фирмы «Аллис — Чалмерс», 1962 г.).

80 сек, в состоянии невесомости и подвергалась сильной вибрации, ускорению и толчкам. Исходя из требований надежности работы, эту систему проектируют точно по заданной удельной мощности на единицу веса и объема.

Топливный элемент с газообразными топливом и окислителем

Укажем некоторые особенности, характерные для элемента с газообразными топливом и окислителем фирмы «Аллис-Чалмерс». Отдельный элемент состоит из пористых никелевых топливного и кислородного электродов с нанесенными на них соответствующими катализаторами толщиной 0,71 мм каждый.

Щелочной электролит находится в листе асбеста или подобной пористой основы толщиной 0,76 мм, который обладает высокой всасывающей способностью по сравнению с пористыми электродами. Электроды и прослойка, содержащая электролит, зажимаются между оправами для электродов с низким электрическим сопротивлением. Поверхность оправ с каждой стороны элемента подвергается механической обработке так, чтобы обеспечить равномерное распределение топлива и окислителя по поверхности электродов. Эти оправы выполняют четыре функции: обеспечивают распределение газа в элементе, служат теплопроводящими средами, являются проводниками электронов от одного элемента к соседнему при последовательном соединении нескольких элементов и служат каркасом установки.

Пористая прослойка с высокой всасывающей способностью обеспечивает контакт электролита с электродами, предотвращает смешивание газов и облегчает удаление воды, образовавшейся в ходе реакции. Контролируя упругость пара топлива относительно упругости пара электролита в прослойке, можно поддерживать влажность элемента равновесной, что исключает разбавление электролита, неожиданное высыхание или затопление. Для обеспечения безопасности и надежности работы пористую прослойку проектируют так, чтобы она выдерживала перепад давления между ее поверхностями 7 атм. Используя такую систему, распределение пор по радиусам в электродах можно варьировать в довольно широких пределах и можно обойтись без гидрофобизации электродов.

Рабочие параметры элемента с газообразными реагирующими веществами фирмы «Аллис-Чалмерс», использующего в качестве топлива водород, следующие: напряжение 0,78 в

с элемента при плотности тока 140 ма/см^2 и удельной мощности 48 вт/кг или свыше 50 квт/м^3 . Насосы или циркуляционные системы для электролита не используются; нагрузки допустимы до 10 г, так как они не вызывают никаких изменений в системе топливного элемента.

Аммиак является идеальным топливом для описанного выше элемента. Он недорогой и легко транспортируется.

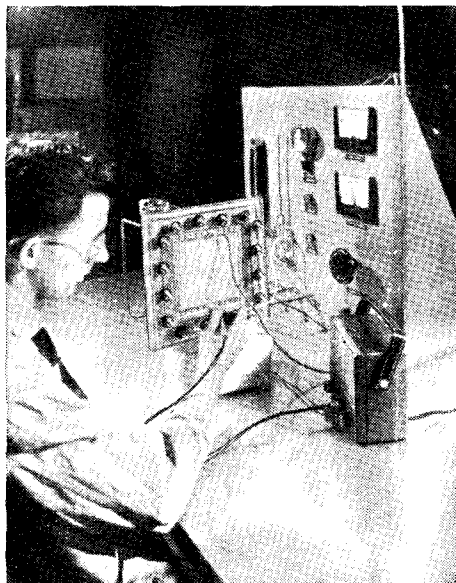
Побочные продукты (азот и вода) позволяют использовать щелочные электролиты. При температуре 77° С были получены плотности тока 170 ма/см^2 при напряжении 0,3 в. После непрерывной работы при испытаниях на стабильность действия активность падает до 50 ма/см^2 при напряжении 0,3 в, давая такую удельную мощность (отношение мощности к объему), которая считается неудовлетворительной для промышленного применения. Периодически в элемент можно вводить химические добавки, которые будут восстанавливать или активировать систему; это усложняет проблему и уменьшает надежность работы всей системы в настоящее время. Поток газообразного аммиака уносит влагу и азот; однако была разработана рециркуляционная система, которая позволит аммиак из выпускаемых газов возвращать обратно в топливный элемент после удаления побочных продуктов. Очевидно, из этого следует, что и аммиак и спирт могут быть преобразованы вне элемента, и в качестве топлива в элементе можно использовать полученный водород.

Топливный элемент с жидким топливом и газообразным окислителем

В прототипах батарей топливного элемента мощностью до 1000 вт исследуются в качестве топлива метанол и другие спирты при использовании в качестве окислителя воздуха или кислорода в кислых и щелочных электролитах. Основная трудность при работе со спиртами в щелочных электролитах — это образование продуктов окисления, которые нейтрализуют электролиты. Накопление продуктов окисления сопровождается постепенным уменьшением мощности. Однако за последние несколько лет были достигнуты значительные успехи в преодолении этой трудности. Например, силовая установка может работать около 8 час без смены электролита, после чего электролит можно обновить или восстановить его начальные свойства. Опыт показал, что после обновления электролита установка вновь достигает максимальной мощности. При напряжении 0,3 в легко получить плотности тока

порядка 80 мВ/см^2 . В настоящее время получают удельную мощность (отношение мощности к объему) до 30 кВт/м^3 при работе электродов в течение нескольких сотен часов.

Создание конструкции элемента систем жидкость—газ велось по двум направлениям. В первом типе конструкция похожа на конструкцию, описанную раньше для топливного

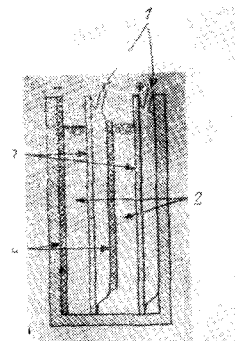
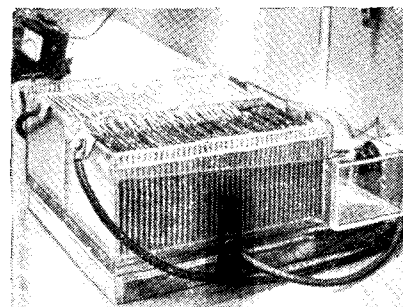


Фиг. 161. Испытание элемента, использующего в качестве топлива спирт и в качестве окислителя кислород (лаборатории фирмы «Аллис — Чалмерс», 1962 г.).

элемента, работающего на газообразных топливе и окислителе. Смеси жидкого топлива с электролитом подаются к топливному электроду, а пористая прослойка типа асбеста используется для разделения электродов.

Кроме того, пористая прослойка помогает предотвратить затопление кислородного электрода. На кислородном электроде используется кислород или воздух. Благодаря высокой всасывающей способности пористой прослойки и относительно небольшому давлению циркулирующих жидкостей и газа смешивания топлива и окислителя не происходит. На фиг. 161 показан отдельный элемент, использующий спирт в качестве топлива.

Во втором типе элемента, работающего с жидким топливом и газообразным окислителем, создается совершенно другая конструкция. Электрод похож на конверт. Одна сторона его изготавливается из пористого никеля, а другая — из твердой фольги. Пористый никель содержит катализатор восстановления окислителя, а внешняя поверхность твердой фольги содержит катализатор окисления топлива. Конверты погружаются в смесь электролита с топливом и по газопроводу кислород или воздух вводится внутрь конверта. Кислородный



Фиг. 162. Батарея топливных элементов, использующих в качестве топлива спирт и в качестве окислителя кислород, мощностью $0,5 \text{ кВт}$ (лаборатории фирмы «Аллис — Чалмерс», 1962 г.).

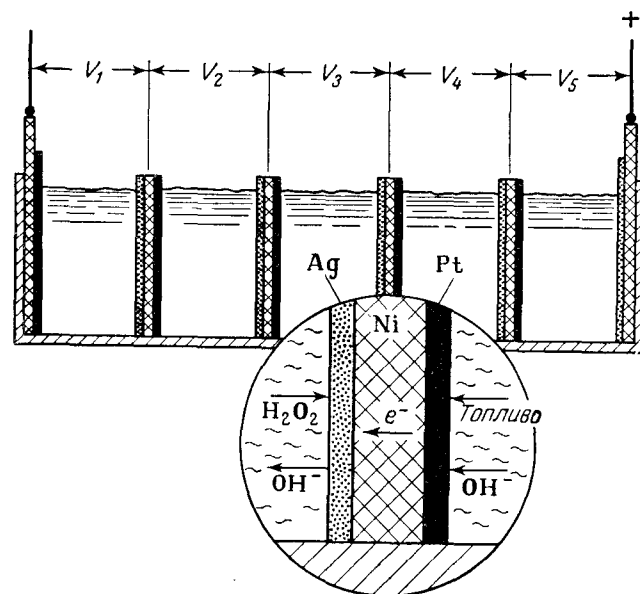
1 — ввод O_2 ; 2 — топливо + КОН; 3 — пористый кислородный электрод; 4 — твердый топливный электрод.

электрод одного конверта и топливный электрод соседнего конверта образуют элемент. Гидрофобизация внешней поверхности пористого никелевого электрода и небольшое давление газа-окислителя предохраняют конверт от заполнения жидкостью. На фиг. 162 показана модель из 80 элементов, которая обладает мощностью 500 вт .

Топливные элементы с жидким топливом и жидким окислителем

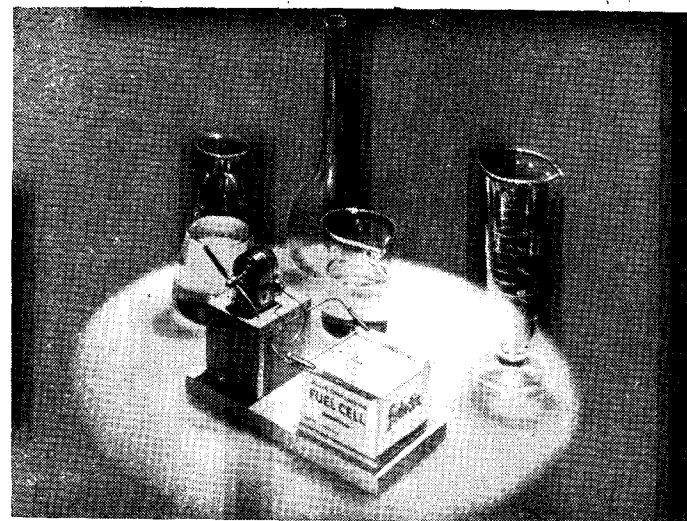
Так называемый топливно-электрический элемент фирмы «Аллис-Чалмерс» использует спирт или гидразин, раствор гидроксида аммония и т. д. в качестве топлива, а перекись водорода или другие жидкости в качестве окислителя в щелочном или кислом электролите. В этом элементе электроды представляют собой твердый металл, одна сторона которого покрыта катализатором окисления топлива, а другая — катализатором восстановления окислителя. Электроды избирательны

по отношению к топливу и окислителю и могут быть запассированы, чтобы замедлить разложение реагирующих веществ. Они установлены в элементе так, что анод обращен к катоду, и разделены электролитом в биполярной конструкции (фиг. 163). Вероятно, первым в мире топливным элементом массового производства была учебная демонстрационная

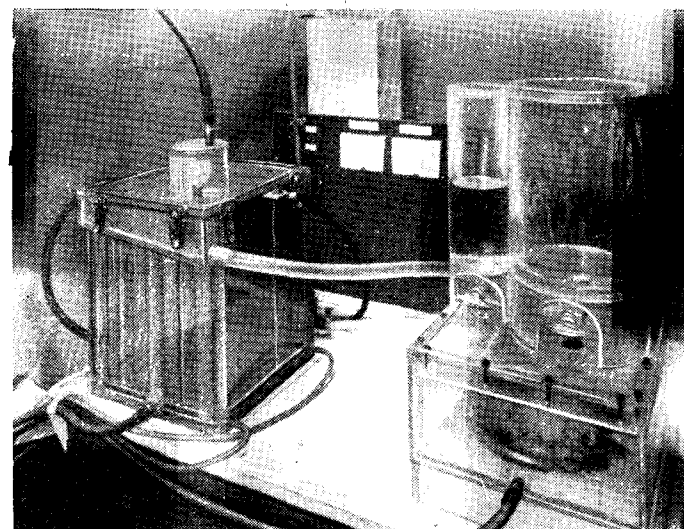


Фиг. 163. Схематический разрез образца топливного элемента с биполярными электродами фирмы «Аллис — Чалмерс», использующего растворенный метанол в качестве топлива и перекись водорода в качестве окислителя (ср. с фиг. 164).

модель, изображенная на фиг. 164. Она состоит из пяти последовательно включенных элементов. Окислителем служит перекись водорода, а топливом — метанол, оба в растворе гидроксида калия. В 1962 г. уже было распространено около 10 000 этих элементов. Все части просты в изготовлении. Работа над этой системой продолжается с целью уменьшения эксплуатационных расходов. В описанной системе очень дорогой является перекись водорода. Рабочие условия этой системы следующие: 50 ма/см^2 при напряжении $0,3 \text{ в}$ с удельной мощностью (отношение мощности к весу) $6,5 \text{ вт/кг}$ и (отношение мощности к объему) 14 квт/м^3 . На фиг. 165 изображена установка на 500 вт с резервуаром.



Фиг. 164. Образец топливного элемента фирмы «Аллис — Чалмерс», использующего растворенный метанол в качестве топлива и перекись водорода в качестве окислителя.



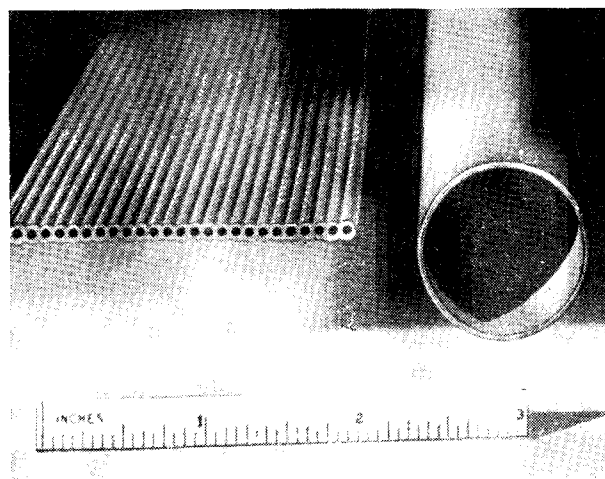
Фиг. 165. Установка мощностью 500 вт , работающая на спирте и перекиси водорода (лаборатории фирмы «Аллис — Чалмерс», 1962 г.).

9.57. СООБЩЕНИЕ О СОСТОЯНИИ РАБОТ ПО
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ТОПЛИВНЫМ ЭЛЕМЕНТАМ
С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ЭЛЕКТРОДАМИ И ЩЕЛОЧНЫМ
ЭЛЕКТРОЛИТОМ, ПРОВОДИМЫХ ФИРМОЙ «ЭЛЕКТРИК СТОРИДЖ
БЭТТЕРИ»

Рютчи, Дадди и Феррел¹⁾

Введение

В низкотемпературных водородно-кислородных топливных элементах с щелочным электролитом, описанных в литературе, используются либо угольные электроды, активированные ка-



Фиг. 166. Микропористые металлические электроды для низкотемпературных водородно-кислородных топливных элементов. Их можно изготовить различной формы. Показано два типа.

тализатором [1], либо электроды из сплавов Ренея [2]. Электроды, разработанные фирмой «Электрик сторидж бэттери» за последние 6 лет полностью металлические, но не пиррофорные (фиг. 166). Характерные особенности этих электродов следующие:

¹⁾ Выдержка из статьи, которая была представлена на Третьем международном симпозиуме по гальваническим элементам, организованном межведомственным Комитетом по гальваническим элементам (Борнмаус, Англия, 2—4 октября 1962 г.).

1. Высокая электрическая проводимость. Кроме высокой электрической проводимости самих электродов, электрические провода могут быть несколькими способами присоединены непосредственно к электроду для того, чтобы обеспечить надежные контакты с низким переходным сопротивлением.

2. Механическая прочность. (Минимальный секущий модуль упругости на сжатие $2,5 \cdot 10^6$, на растяжение $2,3 \cdot 10^6$. Минимальный предел прочности на растяжение 144 кг/см^2 , предел прочности на сжатие 466 кг/см^2 .) Прочные металлические связи между отдельными частицами предотвращают крошение и расслаивание.

3. Электроды не могут быть затоплены даже при продолжительной работе с большими плотностями тока. На характеристику электродов не оказывают влияния затопления электролитом или большие перегрузки.

4. Продолжающиеся испытания на стабильность работы указывают на устойчивость характеристики после более 24 000 час непрерывной работы при нагрузке $2,5 \text{ ма/см}^2$, свыше 5000 час при 70 ма/см^2 и свыше 3000 час при 200 ма/см^2 .

5. Невысокая стоимость электродов. Электроды состоят из пористой никелевой матрицы, содержащей небольшое количество серебрено-никелевого катализатора для кислородных электродов и палладиево-серебряных катализаторов для водородных электродов.

6. Электроды не пиррофорны. Их можно, не опасаясь, оставлять на воздухе.

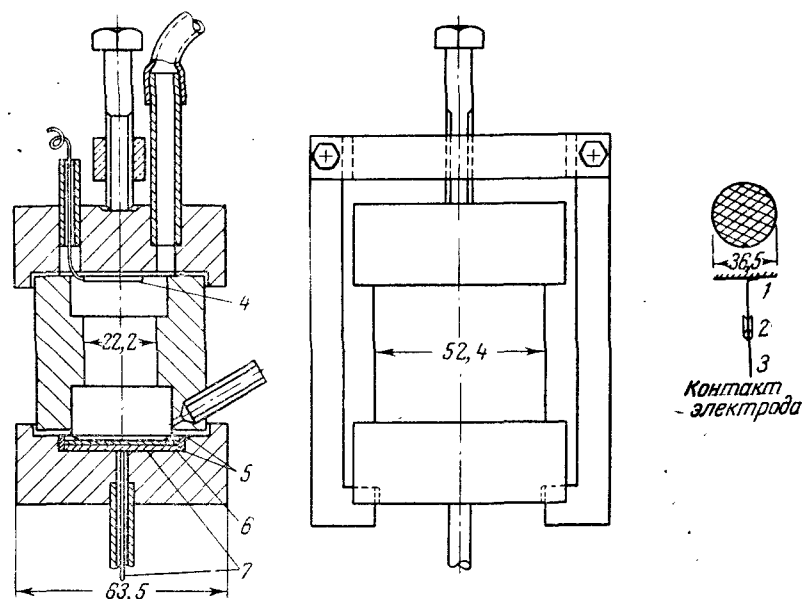
7. Методика изготовления позволяет создавать такие формы и конструкции металлических электродов, какие до сих пор получать не удавалось.

8. Низкие рабочие давления газов ослабляют остроту проблемы прокладочных материалов и позволяют использовать аппаратуру малого веса при конструировании таких топливных элементов.

Разработка электродов

Испытание катализатора на электродах с постоянной микропористой структурой. Небольшие пробные электроды для топливного элемента, изготовленные из композиций металлических порошков, были испытаны электрохимически, как показано на фиг. 167. Исследуемый электрод, имеющий форму диска, был укреплен с помощью прокладок на дне цилиндрической пластмассовой ячейки. Капилляр Луггина, ведущий к окисно-ртутному электроду сравнения, вводился в боковую стенку ячейки как раз над поверхностью электрода. вспомо-

гательный электрод в виде платиновой сетки устанавливался в верхней части ячейки. Собранная ячейка скреплялась туго зажимным устройством.



Фиг. 167. Ячейка для электрохимических испытаний, позволяющих оценить разные способы изготовления пробных электродов.

Пробные электроды имеют форму диска диаметром 36,5 мм; материал ячейки — плексиглас, зажима — алюминий, прокладки — неопрен.
1 — экран; 2 — пружинный зажим; 3 — алюминиевая проволока диаметром 0,31 мм; 4 — платиновая плоская фольга и проволока; 5 — прокладка; 6 — электрод диаметром 36,5 мм; 7 — серебряная пластинка и контактная проволока.

С помощью этой ячейки, обеспечивающей равномерное распределение плотности тока, были получены поляризационные кривые устойчивого состояния. Омические составляющие поляризации определялись методом прерывания или прямоугольных импульсов [3, 4].

Свыше тысячи композиций электродов было испытано таким образом. Были исследованы состав, распределение частиц по размерам, форма частиц и величина их поверхности, определяемая методом низкотемпературной адсорбции азота для различных комбинаций порошков металлов и сплавов и методики активации электродов катализатором. Лучшие методы изготовления были изучены более детально для того, чтобы определить оптимальные условия уплотнения и спекания,

систематически изменяя давление прессования, температуру, продолжительность и атмосферу спекания.

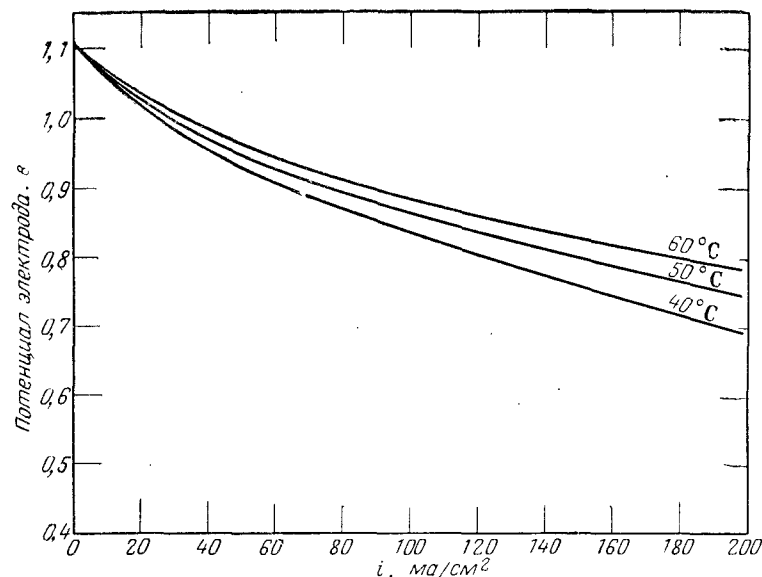
Для кислородного электрода микропористые смеси, содержащие серебро и никель, оказались очень эффективными; гетерогенный сплав с содержанием от 50 до 90% Ag и от 10 до 50% Ni, покрывающий по крайней мере поверхности пор электрода, дал особенно хорошие результаты [5].

Типичные поляризационные характеристики отдельных водородных и кислородных пробных электродов диаметром 30 мм приведены на фиг. 168 и 169. Эти результаты относятся к неисправленным устойчивым показаниям напряжения, т. е. после многих часов или дней протекания постоянного тока. (В течение первых нескольких минут после включения тока наблюдается более высокий потенциал электрода, который через несколько часов уменьшается до постоянного значения.) Стабильность электрода определялась в опытах на длительность работы, продолжавшихся несколько тысяч часов. Поляризация измерялась в зависимости от плотности тока, температуры, скорости протекания газа и состава электролита.

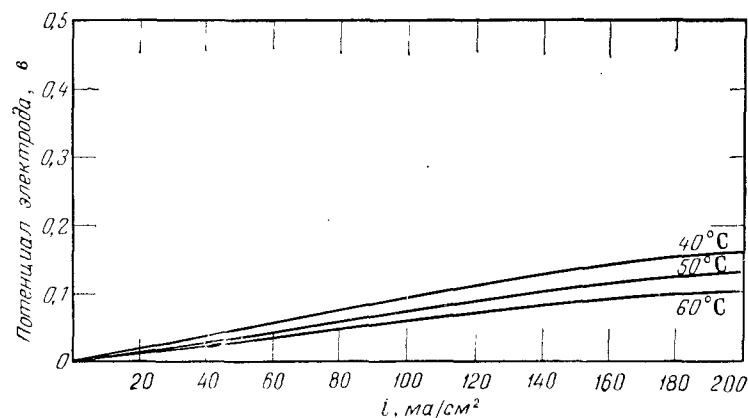
В табл. 9.1 приводятся данные испытания на длительность работы отдельного электрода, типичные для небольших диско-

Таблица 9.1

Водородный электрод	
Время, час	Потенциал электрода относительно водородного электрода сравнения, в
10	0,135
250	0,140
500	0,210
1000	0,210
3500	0,210
Кислородный электрод	
Время, час	Потенциал электрода относительно водородного электрода сравнения, в
10	0,835
250	0,815
1600	0,810

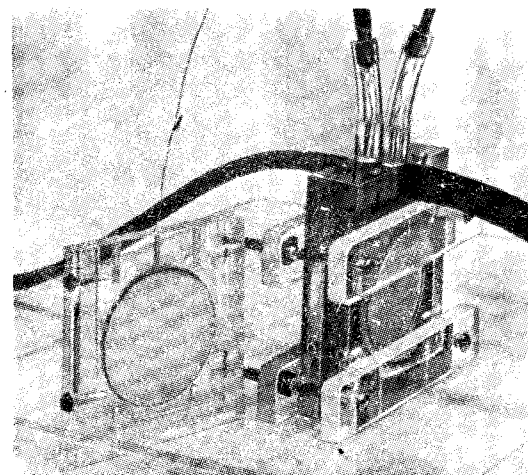


Фиг. 168. Поляризационные характеристики кислородного электрода. Потенциалы относительно водородного электрода. Электролит — 27%-ный раствор КОН.



Фиг. 169. Поляризационные характеристики водородного электрода. Электролит — 27%-ный раствор КОН.

вых электродов. Эти опыты были проведены при температуре 40°C и нагрузке 70 ма/см² в 27%-ном растворе КОН. Эти данные относятся к электродам с минимальным содержанием катализатора. Для электродов с большим содержанием катализатора наблюдается меньшая поляризация.



Фиг. 170. Водородно-кислородные топливные элементы для испытаний на длительность работы (до 24 000 час) при малых плотностях тока.

Испытания на длительность работы были проведены также на небольших укомплектованных водородно-кислородных топливных элементах с водородными и кислородными электродами в форме диска площадью 10 см² (фиг. 170). Элементы этого типа работали при малых нагрузках (от 2 до 5 ма/см²) примерно 24 000 час.

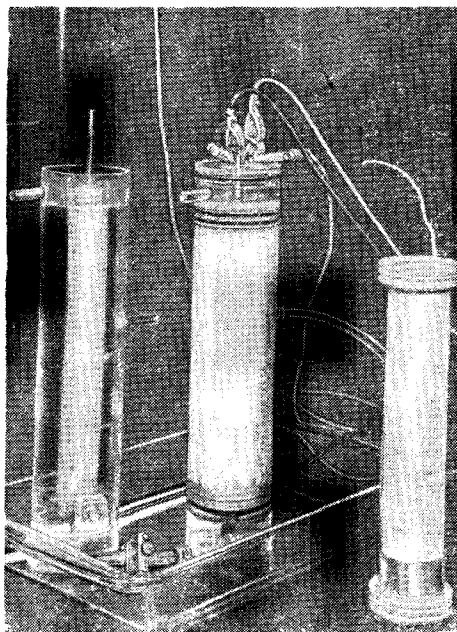
Изготовление больших электродов для топливного элемента

Фирма «Электрик сторидж бэттери» разработала свою методику прессования для изготовления электродов большой площади и оптимальных геометрических форм, как, например, на фиг. 166, из описанных ранее пористых металлических композиций.

В большом количестве были изготовлены цилиндрические электроды длиной до 460 мм с внутренним диаметром 25 мм при толщине стенок от 0,8 до 1,6 мм. Электроды в форме

плоской пластины, составленной из множества трубок, также показанные на фиг. 166, являются особенно удобными при конструировании установок топливных элементов с высокой энергоемкостью.

Собранный концентрический водородно-кислородный топливный элемент высотой 200 мм показан на фиг. 171. Детали



Фиг. 171. Концентрический трубчатый водородно-кислородный топливный элемент.

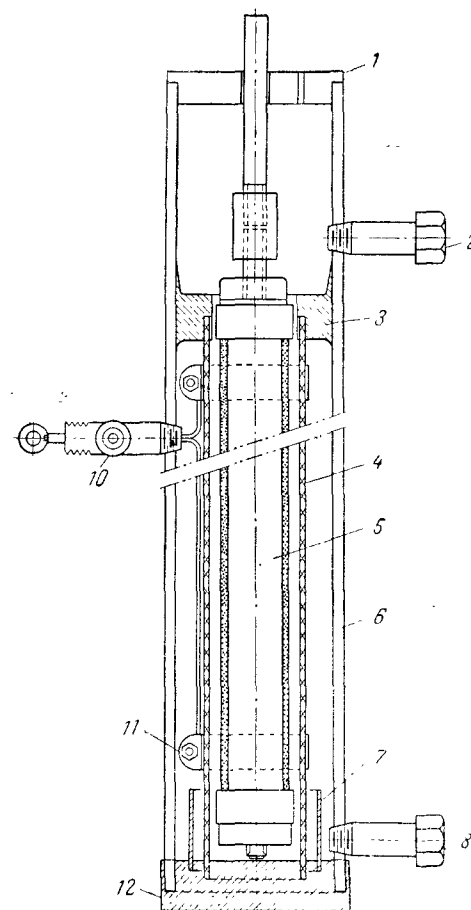
конструкции изображены на фиг. 172. Вода, образующаяся при реакции, конденсируется и собирается в пластмассовой трубке, окружающей ячейку. Перегородка отделяет конденсат на дне элемента от пористого кислородного электрода и облегчает контролируемое удаление его из системы или рециркуляцию. Водородный электрод устанавливается концентрически в кислородный электрод.

Типичные результаты, получаемые с такой конструкцией, приводятся на фиг. 173. Эти кривые относятся к неисправленным конечным напряжениям, устанавливающимися после мно-

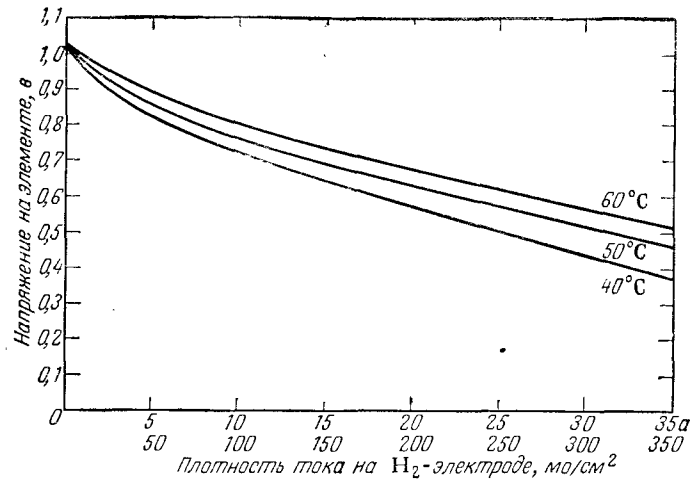
гих часов непрерывной работы. Показания напряжения в течение первых нескольких минут протекания тока несколько выше, чем устойчивые напряжения, устанавливающиеся после нескольких часов работы.

Фиг. 172. Детали конструкции концентрического трубчатого водородно-кислородного топливного элемента.

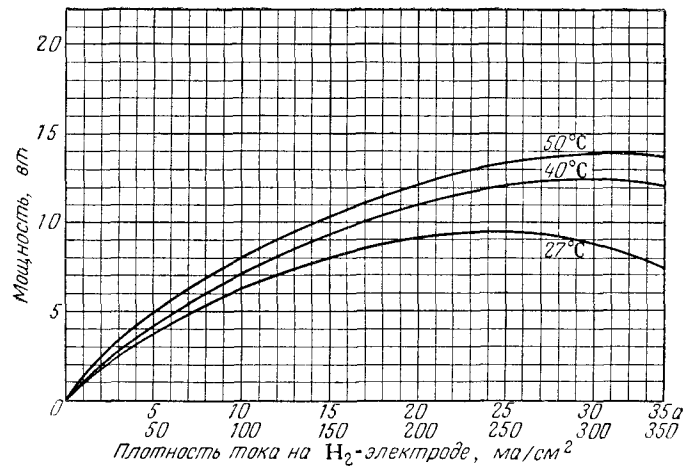
1 — полиэтиленовая крышка с отверстием; 2 — слив избытка электролита; 3 — крышка из эпоксидной смолы для O_2 -электрода; 4 — кислородный электрод площадью 160 $см^2$; 5 — топливный электрод площадью 100 $см^2$; 6 — плексигласовая трубка внутренним диаметром 44,5 мм, наружным диаметром 50,8 мм и длиной 305 мм; 7 — перегородка для отделения конденсата; 8 — вентиль для удаления конденсата; 9 — впуск O_2 и электрический контакт кислородного электрода; 10 — впуск H_2 ; 11 — соединительный зажим; 12 — дно из эпоксидной смолы.



На фиг. 174 приведены кривые мощности в зависимости от плотности тока. Объем собранного элемента 620 $см^3$, но он может быть уменьшен вдвое сокращением пространства между внешним электродом и окружающей плексигласовой оправой. С этой конструкцией были получены удельные мощности более 35 $кВт/м^3$.



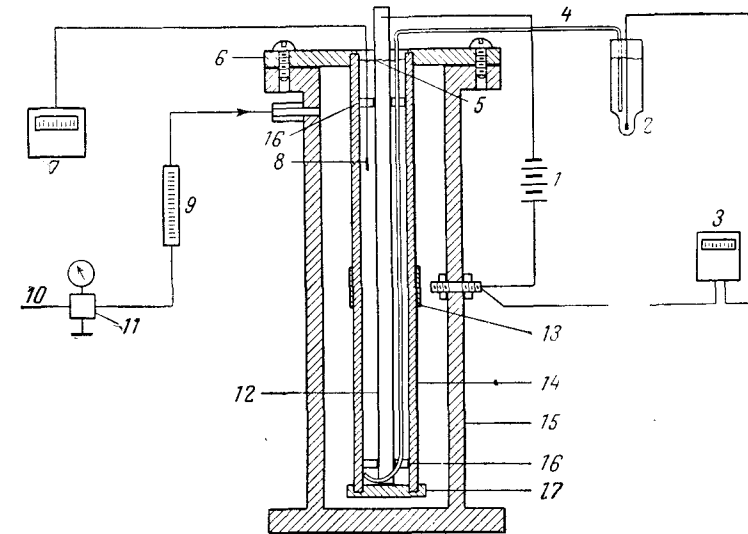
Фиг. 173. Вольтамперные характеристики трубчатого концентрического водородно-кислородного топливного элемента.



Фиг. 174. Удельная мощность трубчатого концентрического водородно-кислородного топливного элемента в зависимости от плотности тока.

Результаты испытаний на стабильность работы больших трубчатых электродов

Электрохимическое испытание на стабильность работы больших трубчатых электродов было выполнено на установках полуэлементов с использованием внешнего источника

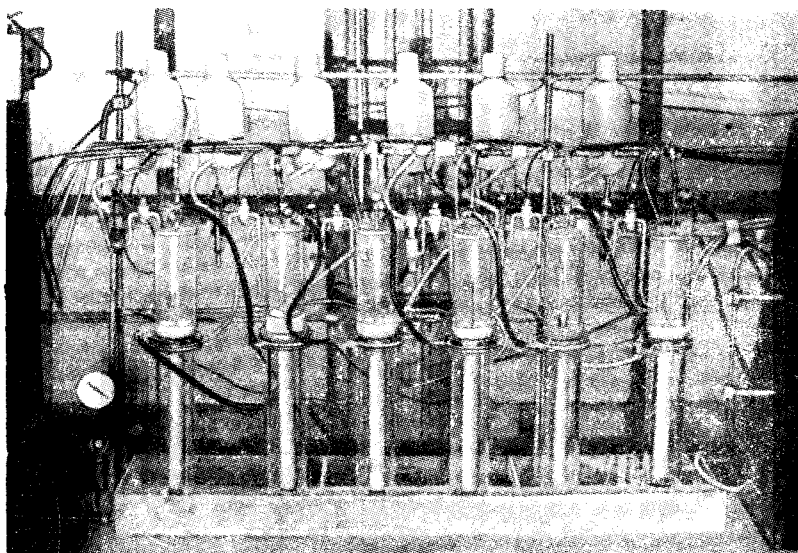


Фиг. 175. Экспериментальная установка для испытаний на длительность работы больших трубчатых кислородных электродов.

1 — источник постоянного тока; 2 — Hg—HgO-электрод сравнения; 3 — вольтметр; 4 — капилляр; 5 — уровень электролита; 6 — фланец из эпоксидной смолы; 7 — указатель температуры; 8 — термopара; 9 — ротаметр; 11 — подача кислорода; 11 — регулятор давления; 12 — никелевый вспомогательный электрод; 13 — серебряный зажим; 14 — кислородный электрод; 15 — цилиндр из оргстекла; 16 — направляющее приспособление из пластмассы; 17 — крышка из эпоксидной смолы.

постоянного тока для того, чтобы воспроизвести условия разряда на электроде. Поляризация измерялась относительно окисно-ртутного электрода сравнения. Экспериментальная установка схематично изображена на фиг. 175. Использование капилляра Лuggина исключает большую часть омического падения напряжения из измерений; капилляр Лuggина можно было двигать вдоль поверхности электрода. Небольшие местные изменения наблюдались, в частности, при перемещении капилляра в вертикальном направлении. Общий вид установки для испытаний на длительность работы приведен на фиг. 176 и 177.

Элементы, испытываемые на стабильность работы, работали круглосуточно в течение недели и выключались на восстановление. Во время этих перерывов электролит проникал через стенки электродов в кислородную камеру. В начале



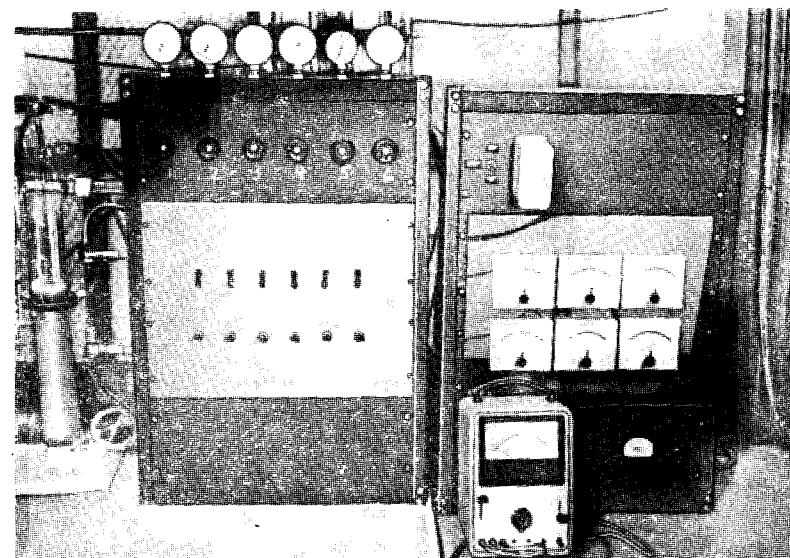
Фиг. 176. Фотография опытной установки для испытания на длительность работы шести трубчатых кислородных электродов, схематический разрез которой приведен на фиг. 175.

работы создаваемое давление кислорода вытесняло электролит обратно в отделение для электролита. В качестве электро-

Таблица 9.2

Время, час	Потенциал электрода относительно окисно-ртутного электрода сравнения, в
500	-0,470
1000	-0,440
1500	-0,420
2000	-0,480
2500	-0,470
3000	-0,460
3500	-0,440

лита использовался 15%-ный раствор NaOH. Результаты испытаний трубчатых электродов длиной 350 мм и внутренним диаметром 25 мм при плотности тока 215 мА/см² и температуре 60°С приведены в табл. 9.2.



Фиг. 177. Контрольный щит установки для испытания на длительность работы кислородных электродов.

Эти данные указывают на устойчивость характеристик электродов при продолжительной работе с высокими плотностями тока.

Выводы

1. Описываются методики, с помощью которых можно исследовать катализаторы для электродов водородно-кислородного топливного элемента. Они включают измерения на стационарных микропористых пробных электродах.

2. Для низкотемпературных водородно-кислородных топливных элементов были разработаны микропористые электроды, обладающие высокой электрохимической активностью, удовлетворительными механической прочностью и электрической проводимостью.

3. Эти электроды в противоположность другим системам, описанным до сих пор, целиком металлические, однако не пиррофорны; они не намокают при продолжительной работе с большими плотностями тока и очень стабильны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kordesch K., National Meeting of the ACS, Petroleum Division, Sept. 1959; Evans G. E., «Low Temperature Fuel Cell», Proc. 12th. Ann. Power Sources Conf., 1958, pp. 4—8, and Proc. 13th Ann. Power Sources Conf., 1959, pp. 108—111; Schuhmacher E., Bennett R. T., Fuel Cell Batteries with Carbon Electrodes», Electrochemical Society Fall Meeting, Detroit, 1961.
2. Justi E., Winsel A., «High-Drain Hydrogen-Diffusion Electrodes Operating at Ambient Temperature and Low Pressure», Akad. Wiss. Lit., Jahrgang 1959, Steiner Verlag, Wiesbaden, 1959. Justi E., Winsel A., «The DSK System of Fuel Cell Electrodes», Electrochemical Society Spring Meeting, Indianapolis, 1961.
3. Staicopoulos D., Yeager E., Novorka F., *J. Electrochem. Soc.*, 98, 68 (1951).
4. Cahan B. D., Ruetschi P., *J. Electrochem. Soc.*, 106, 543 (1959).
5. Ruetschi P., пат. США 3020327, 1962.

Сходство и различие между топливными элементами и живыми существами

Во вступлении к предлагаемой монографии мы исходили из того, что прямое превращение одного вида энергии в другой представляет собой особо важную задачу, наиболее неотложной частью которой является непосредственное превращение химической энергии в электрическую посредством топливных элементов. Те же задачи превращения энергии возникают в живых организмах и преодолеваются различными органами животных и растений.

Таблица 10.1

Превращение энергии в живых организмах (по Н. А. Кребсу [1])

Химическая энергия	→	Механическая энергия	Мышцы, сердце, жгутики, бактерий, миграция белых кровяных шариков
Химическая энергия	→	Осмотическая работа	Секреция желез, всасывание в кишечнике, поглощение и выделение веществ против градиента концентрации (почки)
Химическая энергия	→	Электричество	Нервные клетки, электрические органы рыб
Химическая энергия	→	Химическая энергия	Синтез структурных элементов клетки, гормонов, ферментов
Химическая энергия	→	Свет	Светляки, светящиеся бактерии
Свет	→	Электричество	Сетчатка
Свет	→	Химическая энергия	Ассимиляция углекислоты растениями

Из табл. 10.1 видно, что большинство биологических механизмов генерирует любую форму энергии из химической, безусловно уклоняясь от обходного пути превращения через

тепловую энергию¹⁾, как это еще происходит в современных неорганических системах, например в тепловых двигателях и лампах накаливания. В век кардиограмм и энцефалограмм общеизвестно, что электрические токи, возникающие в сердечной мышце человека, имеют напряжение от 1 до 2 мв, в то время как человеческий мозг с его 10^{10} нервными клетками дает не более 0,02—0,1 мв. В количественном отношении более внушительно выглядят электрические мощности семи семейств электрических рыб, из которых скат (*Torpedo nobiliana*) Северной Атлантики дает разряды до 50 а при 50—60 в (3 квт), достаточные, чтобы убить крупное животное. Африканский электрический сом (*Malapterurus electricus*) при меньшей импульсной мощности дает напряжение 350 в, а грозный южно-американский электрический угорь (*Gymnotus electricus*) — даже более 500 в. Другие рыбы посылают импульсы порядка 1 вт, однако еще более удивляет их «техника», с помощью которой они образуют, синхронизируют, посылают, улавливают и используют для ориентировки импульсы определенной формы и частоты (до 1500 гц).

При современном техническом уровне развития топливных элементов мы здесь ограничимся обсуждением собственно элементов. При этом вспомним, что к открытию элемента Вольта, послужившего прототипом топливных элементов, привело известное исследование действия тока электрического ската. Гальвани в 1791 г. постулировал тесную связь между электрическими явлениями у электрических скатов, с одной стороны, и обнаруженным им «животным электричеством» в мышцах и нервах — с другой. Вольта, напротив утверждал, будто Гальвани демонстрировал не «животное», а «металлическое» электричество, которое, по его мнению, получалось при соприкосновении двух неодинаковых металлов. Он был, безусловно, прав в том, что лягушачья лапка в историческом опыте Гальвани играет роль чувствительного детектора, но в отрицании «животного электричества» Вольта ошибся, хотя это ошибочное заключение и повело к созданию электрохимического элемента, получившего название «гальванический». Сложив несколько элементов, Вольта получил те самые столбы Вольта, которые послужили основой наших современных батарей, как, например, батарей Бэкона (см. фиг. 152), фирмы «Аллис—Чалмерс» (см. фиг. 162—165) и компании «Юнион карбайд» (см. фиг. 4в и 149б).

¹⁾ Если бы, например, мышца достигала наблюдаемого к.п.д. около 40% путем промежуточного образования тепла, то, согласно Карно, в ней должно было бы происходить падение температуры по меньшей мере на 200°.

Несмотря на то что электрические органы разных по своему систематическому положению рыб довольно разнообразны, мы ограничимся здесь рассмотрением только одного представителя — уже упомянутого ската. Как видно из фиг. 178, скат имеет по обеим сторонам головной части симметрично расположенные почковидные электрические органы. Через микроскоп видно, что каждый из них состоит из тонких вафлеобразных электрических пластин с сильно различающимися по своей анатомии поверхностями. Обычно одна сторона иннервируется густой сетью нервных окончаний, тогда как противоположная, свободная от нервов сторона, имеет глубокие складки и извилины, посредством которых верхняя поверхность может быть значительно увеличена (фиг. 179). Каждый электрический орган состоит из множества, до 1000 пластинок, собранных столбиком, причем иннервированные поверхности все одинаково ориентированы. На фиг. 178 можно также видеть, что у скатов столбики размещаются вертикально к плоскости и соединены последовательно, чем достигается увеличение напряжения до 100 в по сравнению с разностью потенциалов на отдельных пластинках 100 мв, а параллельное соединение 2000 столбиков на каждой стороне обеспечивает ток колоссальной силы.

Как осуществляется такое напряжение, в принципе верно объяснил еще в 1912 г. Бернштейн, ученик основоположника электрофизиологии Дюбуа-Реймона. По мнению Бернштейна, клеточная мембрана электрических пластинок, филогенетически происшедших от мышечного волокна, как и клеточные мембраны мышечной ткани, должна обладать избирательной проницаемостью для ионов K^+ , но не для ионов Na^+ . Между более высокой концентрацией K^+ с внутренней стороны и более низкой концентрацией Na^+ с внешней стороны пластинки возникает потенциал покоя, причем, согласно ряду напряжений, внутренняя сторона становится электроотрицательной. При раздражении, происходящем вследствие нервного импульса, изменяется проницаемость мембран и они начинают пропускать ионы, а следовательно, и ток. Как недавно показали измерения Ходжкина с сотрудниками, поляризация при разрядке не только доходит до точки компенсации исходной э. д. с., но иннервированная мембрана претерпевает периодическую смену заряда, так что предельное напряжение достигает у ската 150 мв, вместо значения э. д. с. 80 мв. Неиннервированная плоская мембрана сохраняет свой отрицательный потенциал и обнаруживает низкое сопротивление. Изучение синаптической передачи возбуждения от клетки к клетке показало, что этот процесс нельзя объяснить как чисто элек-

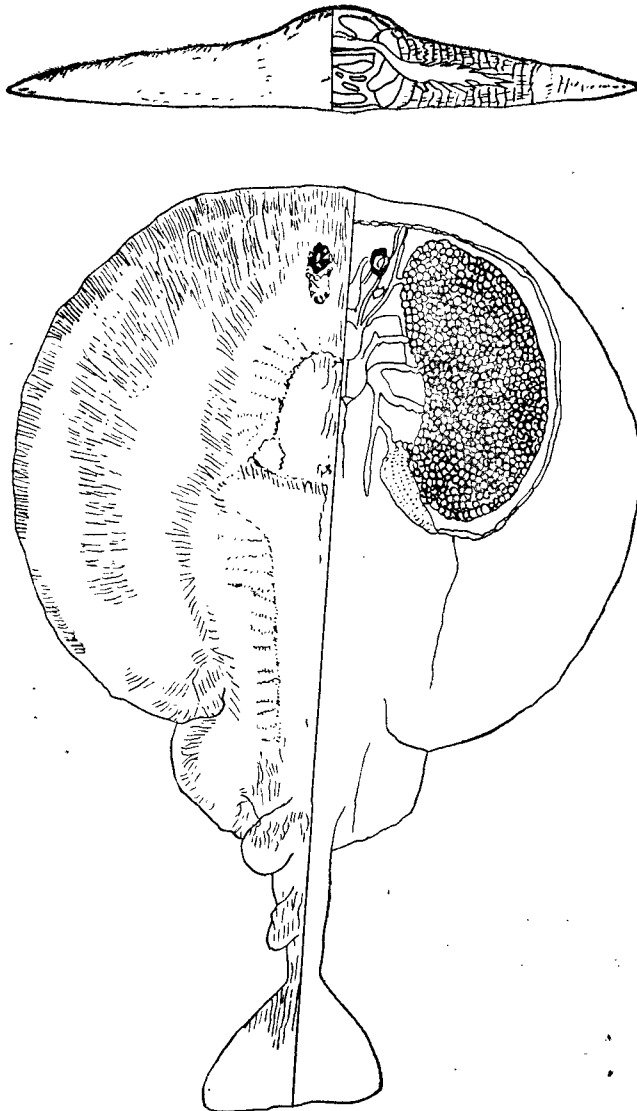
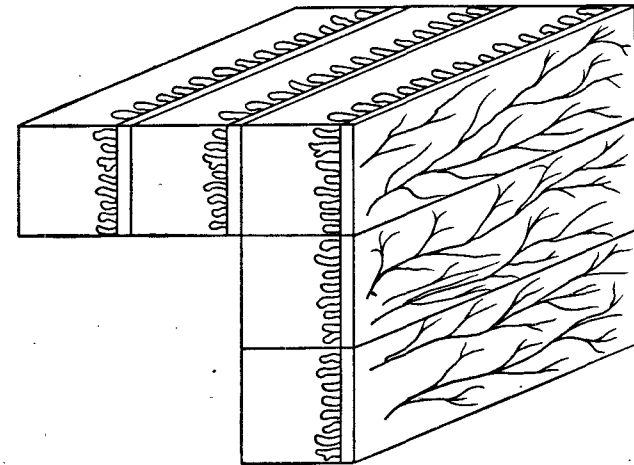


Рис. 178. Электрический скат (*Torpedo nobiliana*), правая сторона вскрыта, виден основной электрический орган (справа сверху), вспомогательный орган (внизу слева), регуляторная нервная система (слева). Сверху показан поперечный разрез, на котором видны справа и слева электропластины основного органа и его иннервация.

трическое явление. Грюндфест [2] открыл, что раздражению должна подвергнуться собственно не сама клетка, а окончание открывающегося в ней нерва. После некоторого латентного периода возникает подпороговый потенциал¹⁾, который вызывает коммутацию и разряд мембран. Грюндфест с сотрудниками установили также, что эти нервы под действием электрического тока выделяют химическое вещество, подобное



Фиг. 179. Схематическое изображение электропластины, на которой показаны плоскость иннервированная поверхность, выпускающая заряд и инертная неиннервированная поверхность с большим количеством пальцевидных выростов (сосочков), составляющих активную поверхность электрода. Расстояние между электропластинами колеблется от 100 до 1000 мк (по Грюндфесту [2]).

ацетилхолину, которое способствует появлению импульса, коммутации и разряду.

Речь идет о том же веществе, которое в классических исследованиях Леви 1922 г. влияло на сердечную деятельность таким же образом, как на электрическое раздражение нерва. В работе Грюндфеста можно найти много других интересных деталей, как, например, получение трехфазного тока видами рыб *Carapo*, организация центрального управления в мозгу рыб, способствующего мгновенному (порядка 1 м/сек) «отстрелу» батарей размером 1 м, причем возбуждение распространяется

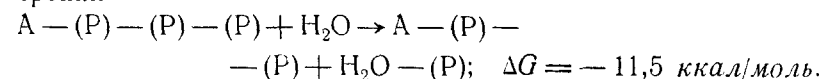
¹⁾ Первичный импульс потенциала (соответствующий по порядку величины значению э. д. с.), который вызывает по аналогии с триггерной схемой коммутацию и разряд электрических пластин. — Прим. ред.

по нерву со скоростью 40 м/сек, которая является высокой не только для холоднокровных, но и для теплокровных.

Не меньше геометрической формы биологических батарей нас интересует их химизм. Действительно, он совершенно замечателен по меньшей мере по двум причинам: во-первых, потому что при пяти разных видах превращения энергии, перечисленных в табл. 10.1, в качестве исходных продуктов могут произвольно использоваться такие различные источники, как жиры, белки и углеводы; во-вторых, при всем многообразии продуктов горения образуется один-единственный носитель энергии, участвующий во всех без исключения видах биологического превращения энергии. Это универсальное и в своем роде единственное топливо в живой природе аденозинтрифосфат (АТФ) может гидролизироваться в мышце ферментом аденозинтрифосфатазой (идентичен миозину — сокращающемуся элементу поперечнополосатой мышечной ткани). Если эту реакцию провести в пробирке, то потеря фосфатной группы окажется сопряженной с выделением тепла, тогда как та же реакция в мышце приводит к сокращению и, следовательно, к выработке механической энергии. Электрические органы рыб, упомянутые выше, морфологически в эмбриогенезе происходят от мышечных тканей, тем не менее в них отсутствует миозин. Но имеется другой катализатор, способный превращать энергию, выделенную при гидролизе АТФ, в электрическую. Световая энергия биолюминесцирующих организмов, например светляков (*Photinus pyralis*), ведет свое происхождение от АТФ. В человеческом организме преобладающая часть работы, в частности создание осмотической энергии при всасывании глюкозы в тонких кишках против большого концентрированного градиента, также осуществляется при содействии АТФ. Замечательно то, что по сравнению с количеством превращенной энергии в животных тканях и у человека количество АТФ очень невелико. Ясно поэтому, что для обеспечения разнообразных жизненноважных энергетических превращений АТФ после отдачи энергии должен быстро регенерироваться.

Как же построен этот многообразный носитель химической энергии, который в живой природе является единственным в своем роде? Чтобы избежать сложных химических формул, мы символизируем его как $A - (P) - (P) - (P)$, где A будет обозначать нуклеозид, а $(P) -$ фосфатный остаток (табл. 10.2). Фосфат может быть легко отщеплен от нуклеозида путем энзиматического гидролиза или с помощью минеральной кислоты, причем выделяется энергия в количестве 12 ккал/моль, из которых свободная энергия составляет $\Delta G = -11,5$ ккал,

в то время как $T\Delta S = 0,5$ ккал/моль составляет прирост энтропии



Таким же образом может быть отщеплена и вторая фосфатная группа от аденозиндифосфата АДФ:

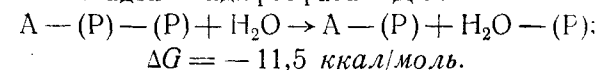
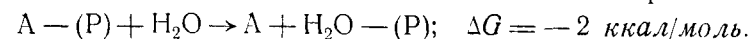


Таблица 10.2

Структурные отношения между аденозинтрифосфатом (АТФ), дифосфопиридиннуклеотидом (ДПН) и трифосфопиридиннуклеотидом (ТПН)

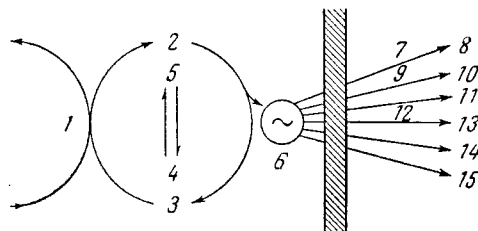
АТФ:	Аденин	— Рибоза —	Фосфат
			Фосфат — Фосфат
	Аденин	— Рибоза —	Фосфат
ДПН:	Амид пикотиновой кислоты	— Рибоза —	Фосфат
			Фосфат
ТПН:	Аденин	— Рибоза —	Фосфат
	Амид пикотиновой кислоты	— Рибоза —	Фосфат

В отличие от этих «макроэргических» связей энергия связи третьего фосфатного остатка невелика. При расщеплении этой связи выделяется 2—3 ккал/моль, из которых около 2 ккал/моль освобождается в виде свободной энергии



В этом случае величина ΔG так же невелика, как и при гидролизе обыкновенных фосфорных эфиров, например фосфоглицерина, где ΔG составляет $-2,2$ ккал/моль. Когда АТФ взаимодействует с другими молекулами организма, он отдает свой фосфат (P) и вместе с тем свободную энергию, и таким образом обеспечивается энтергоническая (особо эндотермическая) реакция за счет сопряжения с экзергонической (особо экзотермической) реакцией. Богатый энергией фосфат может быть перенесен также на гуанидиновые основания, такие, как креатин, причем образуются фосфорные соединения,

которые в ряде тканей накапливаются в виде некоторого энергетического резерва. В случае надобности АТФ регенерируется из АДФ по схеме Липмана (фиг. 180). На схеме видны так-



Фиг. 180. Схематическое изображение превращения и накопления энергии в биологических системах с помощью «энергодинамо» (по Липману).

1 — кatabолитический обмен; 2 — АТФ; 3 — АДФ; 4 — фосфаты; 5 — гуанидиновое основание; 6 — энергия; 7 — перенос; 8 — химический синтез; 9 — миозин; 10 — механическая работа; 11 — электрическая работа; 12 — гидролиз; 13 — тепло; 14 — осмотическая работа; 15 — свет.

же побочные реакции образования АТФ в процессе катаболизма из разнообразных субстратов, как то: углеводы, жиры и белки. Под «катаболитическими» процессами понимают такие экзергоничные реакции, в которых сложные молекулы превращаются в более простые вещества. В противоположность этому «анаболитическим» синтезом обозначаются процессы воссоздания более сложных молекул из простых, требующие притока свободной энергии и расщепления АТФ. К таким процессам относится синтез ферментов и белков из аминокислот, синтез мочевины из CO_2 и NH_3 , образование масел и жиров из спиртов, а также синтез углеводов в фотосинтезе (табл. 10.3). Субстраты питания восстанавливают сначала ко-

Таблица 10.3

Основной план биологического превращения энергии

АДФ — аденозиндифосфат; Р — фосфат

ДПН и ТПН — дифосфо- и трифосфопиридиннуклеотиды

ДПНН₂ и ТПНН₂ — восстановленные пиридиннуклеотиды

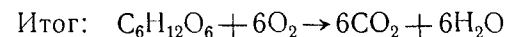
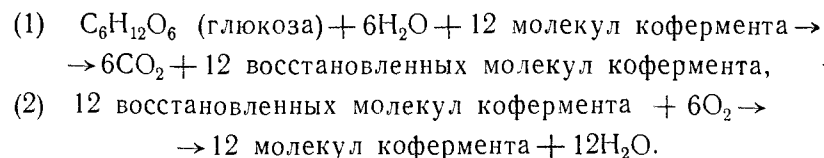
1) Субстрат + ДПН или ТПН $\rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{ДПНН}_2$ и ТПНН₂

2) ДПНН₂ + ТПН \rightleftharpoons ДПН + ТПНН₂ (обратимый катаболитический перенос водорода)

↓
+ $\frac{1}{2} \text{O}_2$
+ 3 АДФ + 3 Р
ДПН + 3 АТФ

↓
восстановительные
синтезы
ТПН

ферменты дыхания, участвующие в окислении субстрата. Это сжигание протекает не путем прямого окисления кислородом воздуха, но через ферменты, как видно из следующей схемы:



В приведенной схеме выражение молекул кофермента обозначает комплексную группу, обратимо присоединяющую пару электронов или водород. Обычно первичным акцептором водорода бывает ди- или трифосфопиридиннуклеотид или флавопротеин. Реакция (1) в энергетическом отношении несущественна, более того, почти вся свободная энергия дыхания возникает в реакции (2), сопряженной с синтезом АТФ. Следовательно, восстановленные коферменты являются первоначальными продуктами биологического окисления, причем они окисляются не полностью, но каждая молекула отдает 2 атома водорода. Разнообразные питательные вещества, поглощаемые живым организмом, служат при этом только для того, чтобы восстановить окисленный кофермент [3].

Здесь возникает другой вопрос, как регулируется подача энергии в клетки, которые при работе нуждаются в переменных количествах кислорода и АТФ. В процессе работы клетка расщепляет больше АТФ, чем в состоянии покоя и поставляет при этом больше фосфата и аденозиндифосфата (АДФ). Концентрация этих веществ определяет потребление кислорода, так что по мере усиления работы клетки оно неизбежно увеличивается. Биологический механизм, таким образом, регулируется путем «обратной связи». В последние годы физиологи установили подобного рода регулирование по принципу «обратной связи» во многих процессах обмена веществ, а после выяснения роли АТФ стали более понятны многие старые проблемы энергетического обмена в живых тканях. Дополнительные подробности изложены в обзоре Кребса [1].

Вместо того чтобы продолжать разбор этих, безусловно, интересных деталей [4] органической химии, обратимся теперь к термодинамическим и кинетическим аспектам рассматриваемых реакций. Имеется принципиальное различие между живыми и неорганическими машинами; в то время как инженеры стремятся предельно увеличить скорость реакций в своих

конструкциях, чтобы получить максимальную мощность на единицу веса батарей или электромотора, в превращениях энергии биологическими системами имеется противоположная тенденция — стремление к контролированному торможению процессов. И если бы этого не было, наш организм в короткое время превратился бы в углекислоту, воду и золь. Это было бы проявлением распада. Так мы приходим к выводу, что специфической особенностью существования живого организма является длящаяся на протяжении всей жизни работа против создания химического равновесия, против достижения состояния максимальной энтропии. Такого торможения скоростей реакций живые клетки в значительной степени достигают вследствие электронейтральности углерода, которая способствует образованию гомеоплярных молекул, складывающихся в любом порядке, что облегчает создание макромолекулярных структур, обладающих свойствами коллоида. Это приводит к желатинированному состоянию клетки, обуславливающему умеренную диффузию. Тонкая регулировка скоростей реакций достигается также благодаря узкому температурному пределу, в котором могут протекать те или иные реакции, что у животных контролируется с большой точностью [5].

Прежде пытались объяснять такие особенности органического мира термодинамически путем недействительности второго основного закона, т. е. принципа максимальной неупорядоченности энтропии. Фактически уже Гельмгольц [6] обсуждал возможность того, что клетки живых организмов благодаря строгой организации их микроструктур могут разъединять наподобие клапанов быстрые и медленные молекулы и тем самым против статистической вероятности создавать разности температур. Сомнения Гельмгольца в возможности существования таких «демонов Максвелла» 50 лет назад окончательно подтвердил Смолуховский [7], показав, что такие прямо направленные вентили либо должны подвергнуться броуновскому движению, либо вследствие своей относительной жесткости могут распадаться чуть ли ни сами по себе.

Вопрос о том, как, несмотря на всеобщность второго закона, живые организмы могут избежать «тепловой емкости», объясняется двояко в зависимости от того, идет ли речь о зеленых растениях или о гетеротрофных организмах, нуждающихся в органической пище. Хотя обе группы не могут уменьшить энтропию окружающей среды и хотя в обеих группах все процессы протекают с понижением свободной энергии, все же хлорофиллоносные растения могут использовать световую энергию для фотосинтетической ассимиляции углекис-

лоты и тем увеличить свою свободную энергию и свободную энергию окружающей их среды¹⁾. Наоборот, все гетеротрофные организмы, по-видимому, ускоряют нарастание энтропии и только потому и могут избежать достижения максимума энтропии (т. е. тепловой смерти), что пополняют свободную энергию за счет растительной пищи, т. е. поглощают «отрицательную энтропию», как удачно назвал ее Шредингер [8].

Таким образом, различие между представителями животного и растительного мира состоит в том, что у организмов, имеющих хлорофилл, ассимиляция энергии и субстрата совершенно обособлена. Последний состоит главным образом из углерода, водорода, азота, фосфора и серы, которые на нашей планете находятся преимущественно в предельно окисленном состоянии и для синтеза растительной ткани должны быть предварительно восстановлены посредством адсорбированной хлорофиллом солнечной энергии. Гетеротрофные организмы, наоборот, не способны сами восстанавливать неорганические вещества и вынуждены потреблять растительную пищу, чтобы получить необходимые для построения своего организма вещества и энергию. Более того, отрицательная энтропия, воспринятая с высокоорганизованной растительной пищей, служит не только для выполнения механической, осмотической и электрической работы, соответственно табл. 10.1, но также для компенсации тепловых потерь, происходящих в процессе превращения одних форм энергии в другие²⁾. Выражение «обмен веществ», которое употребляется в связи с указанным процессом, у неспециалистов может создать впечатление, будто сущность жизненных процессов заключается в обмене материи между пищей и организмом. Но в действительности наш вес постоянен, и если считать, что все атомы и молекулы неразличимы, то это относится и к углероду, кислороду и азоту, составляющим продукты обмена веществ. В таком случае, почему «обмен веществ»? Ряд лет содержание энергии считалось чуть ли не самоцелью пищевых продуктов и в меню указывалось, сколько калорий содержится в том или ином блюде, словно человек или животные могут вопреки второму закону термодинамики изотермически превращать тепло! Кроме того, как справедливо отмечает Шредингер [8],

¹⁾ Они, таким образом, замедляют увеличение энтропии, так как без такой реакции лучистая энергия непосредственно превратилась бы в тепловую энергию с соответствующим приростом энергии. — *Прим. ред.*

²⁾ Тот факт, что гетеротрофные организмы неполностью используют свободную энергию, поглощаемую с растительной пищей, а частично выбрасывают ее с продуктами выделения, пригодными вновь для питания растений, выходит за рамки данного обсуждения,

содержание энергии в живом организме так же постоянно, как и его вес. На это Симон возразил, что наш организм нуждается не только в отрицательной энтропии, но и в обыкновенной энергии, чтобы возмещать то тепло, какое требуется тепловым для поддержания температуры тела при постоянной теплоотдаче в окружающую среду.

Эта аргументация не кажется нам достаточно обоснованной, так как все случаи превращения энергии у гетеротрофов, приведенные в табл. 10.1, несмотря на все достойные удивления превращения, имеют к. п. д. не более 50%, так что больше половины полученной с растительной пищей свободной энергии (G) превращается в обыкновенное тепло (H). Для удержания температуры тела выше окружающего уровня этого более чем достаточно. Наконец, тепловые животные составляют лишь незначительную долю гетеротрофов; большинство животных принимает температуру окружающей среды.

Как могло сложиться такое ошибочное мнение, которое, казалось бы, опирается на количественные измерения? Мы полагаем, что это произошло вследствие того, что в неорганическом мире свободная энергия ΔG на $T\Delta S$ меньше, чем энтальпия ΔH , тогда как в высокоорганизованном органическом мире энтропия настолько невелика, что фактически значения ΔG и ΔH мало различаются. Действительно, уже 50 лет назад установлено, что теплота образования виноградного сахара $\Delta H = 673,2$ ккал/моль, изменение свободной энергии $\Delta G = -763,4$ ккал/моль. Отсюда следует, что изменение энтропии равно $\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{673\,200 - 763\,400}{300} = -300$ кал/моль · град.

Точно так же в случае жиров (тристеарины) изменение энтропии отрицательно: $T \cdot \Delta S = -1450$ ккал/моль, как следует из величины $\Delta H = 8450$ ккал/моль и $\Delta G = -9900$ ккал/моль. Эти величины означают, что гетеротрофные организмы фактически получают отрицательную энтропию от организмов, имеющих хлорофилл и накапливающих ее за счет солнечной энергии, и что относительно невысокие абсолютные значения энтропии могут легко привести к смещению принципиальной роли внутренней энергии (или энтальпии), с одной стороны и свободной энергии — с другой.

То, что органические вещества должны поставлять отрицательную энтропию для восстановления биологического топлива — коферментов, и с целью компенсации неспособности гетеротрофных организмов к использованию солнечной энергии, не должно отвлекать нас от другого аспекта, а имен-

но от того, что неорганические топливные элементы в этом отношении более невзыскательны и мощны. Как видно из табл. 1.1, во всех реакциях, обеспечивающих ток в гальванических элементах, к. п. д. даже в идеальном случае, как правило, всегда ниже 100%; в водородно-кислородном элементе при 300° К максимальное значение η равно 94%. Напротив, при сгорании высокоорганизованного органического топлива может достигаться идеальный к. п. д., даже превышающий 100%, как, например, в случае окисления виноградного сахара. По приведенным выше данным, в этом случае идеальный к. п. д. ($\eta = 1 + 90,2/673,2$) · 100 = 112%, а при окислении тристеарина $\eta = (1 + 1450/84\,500) \cdot 100 = 117\%$. В этой связи обращает на себя внимание то обстоятельство, что многие животные, в частности жвачные, благодаря симбиозу с микроорганизмами, обитающими в желудке и кишечном тракте, выделяют многие вещества в газообразной форме и, значит, с повышенной энтропией (CH_4 , CO_2). Эта более благоприятная исходная позиция позволяет получить еще более выгодное соотношение энергии и к. п. д., несмотря на возрастание энтропии, неизбежно связанное с замедлением течения реакции в желеобразной структуре клеток, т. е. с вечной борьбой против достижения равновесного состояния — состояния смерти.

Таким образом, теоретический анализ превращения энергии с точки зрения топливных элементов позволяет нам наглядно понять энергетику органических существ.

Наше сравнение баланса энергии и энтропии топливных элементов и живых существ было бы неполным, если бы мы не вспомнили открытые в 1887 г. русским микробиологом Виноградским [9] автотрофные бактерии, добывающие энергию путем окисления менее окисленных соединений С, N, P, H, возникающих при разложении других организмов. Эту энергию автотрофные бактерии используют для восстановления CO_2 и воссоздания своего организма. Результаты наших сопоставлений представлены в табл. 10.4, причем следует добавить, что топливные элементы отличаются от всех организмов не только отсутствием синтеза, но и связанного с этим отсутствием самоизлечения и размножения.

Если теперь обратиться к сравнению конструкции, то здесь можно найти больше сходства. Это следует уже из того, что каждый преобразователь энергии может поставлять энергию только в форме тепла, если он не обладает микроструктурой, способной избежать увеличения энтропии. Излишне возвращаться к таким уже знакомым тонким структурам органиче-

ских клеток, как электропластинки рыб и многослойных гомопористых электродов топливных элементов.

Таблица 10.4

	Источник энергии	Источник строительных материалов
Организмы, содержащие хлорофилл	Фотоны	Фотохимическое восстановление неорганических соединений ($G < H$)
Автотрофные бактерии	Окисление неорганических продуктов распада (CH_4 , NH_3 , SO_3 , H_2S , H_2) ($G < H$)	Химическое восстановление неорганических соединений ($G < H$)
Гетеротрофные организмы	Окисление соединений углерода растительного происхождения бедных энтропией ($G > H$)	Превращения органических веществ растительного происхождения ($G > H$)
Топливные элементы	Окисление неорганических соединений ($G < H$)	—

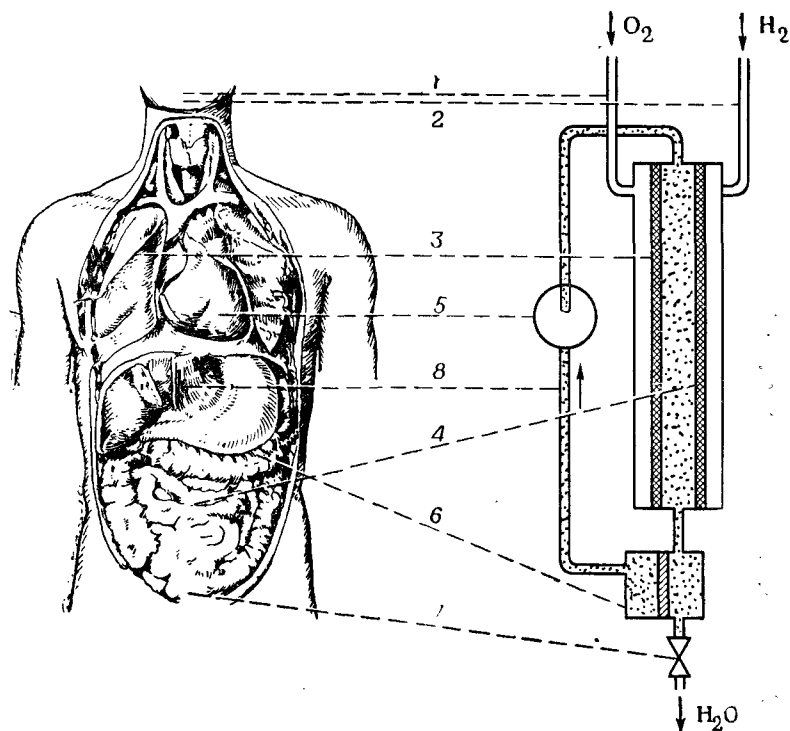
Так же как в системе «пища — молекулярный кислород», при комнатной температуре вне организма окисления не происходит, несмотря на то что система далека от состояния равновесия, не наблюдается это и вне топливного элемента с гремучим газом $\text{H}_2 + \text{O}_2$ или со смесью $\text{CO} + \text{O}_2$. Общим свойством всех органических и неорганических преобразователей химической энергии является то, что на их поверхности вследствие адсорбции происходит повышение концентрации реагирующих веществ и что сравнительно инертный кислород не реагирует непосредственно с веществом, подлежащим окислению. В живом организме кислород соединяется с железом гемоглобина и образует при этом перекисное соединение, окисляющее субстрат в качестве переносчика кислорода. Аналогично активируется весьма инертный при комнатной температуре кислород на диффузионных катодах соответствующими переносчиками вроде дисперсного серебра или металлической платины. Общим свойством окисляющих систем является уже отмеченное обстоятельство, что не только «редокс»-элементы,

но и все другие топливные элементы, так же как и животные, предварительно так подготавливают топливо, что в конечном счете между собой реагирует активированный водород и кислородный комплекс. При этом как топливные элементы, так и ткани животных накапливают более или менее большой запас активированного материала, в частности кислорода и водорода, чтобы в любой момент быть готовым к реакции. Только в ДСК-электродах эти высокоактивные реагенты накапливаются в количестве, пригодном для многочасовой работы. Живые организмы для этого используют жиры, которые представляют собой концентрированное, всегда готовое к употреблению топливо. Впечатляющий пример из органического мира представляют собой колибри, которые могут без пищи пересечь океан. Не кажется невероятным, что в технике топливных элементов люди воспримут методы природы и будут накапливать топливо в форме органических соединений. Как предварительный опыт в этом направлении можно рассматривать работу жидкостных топливных элементов с легко дегидрируемыми богатыми водородом жидкими видами топлива, как, например, этиленгликоль (см. разд. 1.8 и 7.2).

То обстоятельство, что у животных и в топливных элементах схемы управления реакции сходны, связано с общностью принципов регулирования преобразователей энергии. Решения, найденные в животном мире как теоретически, так и практически, очень изящны и очень надежны и могут послужить образцом при создании топливных батарей. Мы лишь коротко и бегло касаемся этих вопросов и даем рисунок (фиг. 181) важнейших органов человека в сопоставлении с топливным элементом, например, с водородно-кислородными элементами низкого давления с постоянным удалением воды из электролита посредством электродиализатора. Сопоставляемые объекты соединены между собой линиями: 1 — трахея — впуск O_2 ; 2 — пищевод — впуск H_2 ; 3 — легкие — катод; 4 — тонкая кишка — анод; 5 — сердце — нагнетательный насос; 6 — почки — регенератор электролита; 7 — мочевой пузырь — выходной клапан, выпускающий воду.

Конечно, можно было бы продолжить сравнение. Вспомним хотя бы терморегулирование, кровеносные сосуды (проводники электролитов), ферменты — катализаторы, жировые отложения — запас горючего и т. д. Но более широкое сравнение в данном случае было бы более формально и менее полезно, чем сопоставление микроскопических структур живых клеток, с одной стороны, и электродов и диафрагмы — с другой, с помощью которых неупорядоченная тепловая энергия превращается в упорядоченную энергию, в частности в электриче-

скую. Сопоставление станет еще более наглядным, если использовать элемент с жидким топливом вместо водорода и с электродиализной регенерацией электролита. Дегидрирование жидкого топлива в этом случае будет аналогично различным



Фиг. 181. Сравнение различных органов человека (слева) и водородно-кислородного элемента с электродиализной регенерацией электролита.

1—рот—впуск кислорода; 2—рот—впуск водорода; 3—легкие—кислородный электрод; 4—пищеварительный тракт и катаболическое получение и активирование продуктов сжигания—водородный электрод; 5—сердце—насос, прогоняющий электролит (кровь) через регенерирующую систему (почки); 6—почки—ячейка для регенерации электролита; 7—мочевой пузырь с замыкающей мышцей—клапан для выпуска воды; 8—кровеносные сосуды—трубопроводы для электролита.

стадиям пищеварения, а отбросы с малой свободной энергией должны подвергаться отдельной обработке.

Этот обзор сходства и различия между живыми организмами и топливными элементами недостаточно глубок, и хотя он не дает прямых указаний, как перенести биологические методы превращения энергии на топливные элементы, нам тем не менее кажется, что этот анализ может иметь большое прак-

тическое значение для будущего развития топливных элементов. Пока ни один из этих элементов еще не получил удовлетворительного развития для использования в военной или в гражданской технике. Наши современные преобразователи химической энергии в электрическую не вполне удовлетворяют ни в принципе, ни в деталях. Биологические конструкции—это единственные преобразователи, функционирующие в огромных количествах в многочисленных схемах (растения, животные), почти безграничного разнообразия типов, которые притом работают в разных условиях (атмосфера, раствор, значения pH, температура, давление, продукты горения и прочие обстоятельства), саморегулируются, регенерируются и даже размножаются. Они показывают нам, что программа преобразования энергии принципиально осуществима, и дают возможность изучить физические и химические детали на уже функционирующих системах. Из вышеприведенных сравнений вытекает, что мы во многих отношениях на правильном пути, удостоверенном живой природой. Мы находим это обнадеживающим.

ЛИТЕРАТУРА

1. Krebs H. A., *Naturwiss. Rundschau*, 14, 84 (1961).
2. Grundfest H., *Sci. Am.*, 203, № 4, 115 (1960); *Handbook of Physiology and Neurophysiology*, 147—197, Am. Physiol. Soc., 1951.
3. Baldwin E., *Dynamic Aspects of Biochemistry*, Cambridge University Press, 1947; см. русский перевод: Болдуин Э., *Основы динамической биохимии*, ИЛ, 1949.
4. Butler J. A., *Inside the Living Cell*, Allen and Unwin Ltd., London, 1959.
5. Benzinger T. H., *Sci. Am.*, 204, № 1, 134 (1962).
6. Helmholtz H., *Thermodynamik chemischer Vorgänge*, Ostwald's Klassiker, № 124, S. 30, Leipzig, Verlag Teubner.
7. Smoluchowski M., *Phys. Zs.*, 13, 1069 (1912).
8. Schrödinger E., *«What is Life»*, Cambridge University Press, 1944; см. русский перевод: Шредингер Е., *«Что такое жизнь с точки зрения физики»*, ИЛ, 1947.
9. Winogradsky S., *Botan. Ztg.*, 45, 489 (1887).

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора русского издания	5
Предисловие к русскому изданию	7
Гл. I. Введение. Непосредственное превращение химической энергии в электрическую как часть проблемы «высокоэффективные способы преобразования энергии». Принцип действия и определение топливного элемента. Приближенный и точный расчет э. д. с. и к. п. д. Классификация топливных элементов	15
1.1. Непосредственное превращение химической энергии в электрическую при помощи топливного элемента как часть проблемы «высокоэффективные способы преобразования энергии». Принцип действия и определение топливного элемента	15
1.2. Приближенный и точный расчет э. д. с. и к. п. д. топливных элементов	18
1.3. Классификация топливных элементов	22
1.4. H_2 — O_2 -элементы, работающие при низких давлениях и температуре окружающей среды	38
1.5. Биохимический топливный элемент	49
1.6. Регенеративные топливные элементы	51
1.7. Элементы с использованием экзотических видов топлив	60
1.8. Элементы с жидким топливом, растворенным в электролите	70
1.9. Электроды с радиохимической активацией	76
Гл. II. Краткое описание гомопористых газодиффузионных двухскелетных электродов с катализатором (ДСК-электродов) и их различных применений	86
2.1. Требования к высокоактивным водородному и кислородному электродам	86
2.2. ДСК-электроды для водорода	88
2.3. ДСК-электроды для кислорода (воздуха)	92
2.4. H_2 — O_2 -топливные элементы с ДСК-электродами, работающие при температуре окружающей среды	93

2.5. Экономичные электроды. Элементы с растворенным в электролите топливом	95
2.6. Вентильные электроды	96
2.7. Способность ДСК-электродов к аккумулярованию и перегрузкам	98
2.8. ДСК-электроды для CO	104
Гл. III. Теоретическое рассмотрение механизма работы газовых диффузионных электродов	106
3.1. Образование границы трех фаз	106
3.2. Процесс растворения газа в единичной поре	110
3.3. Эквивалентная электрическая схема отдельной поры	119
3.4. Единичная пора при стационарной анодной поляризации	121
3.5. Электрод как система пор в условиях стационарной анодной поляризации	143
Гл. IV. Технология изготовления водородного двухскелетного электрода с катализатором на основе никеля	146
4.1. Изготовление ДСК-электрода	146
4.2. Работа с ДСК-электродом	181
4.3. Сравнение электродов различного типа	190
Гл. V. Измерения различных свойств ДСК-электродов	196
5.1. Адсорбция и десорбция водорода на никеле Ренея и ДСК-электродах	196
5.2. ДСК-электрод в условиях стационарной анодной поляризации	208
5.3. ДСК-электрод в условиях стационарной катодной поляризации	217
5.4. Комплексное сопротивление при нагрузке переменным током с частотой от 27 до 30 000 <i>гц</i>	240
Гл. VI. Применение ДСК-электродов для электрохимического обогащения тяжелой воды	283
6.1. Катодный коэффициент разделения D/H на никелевых ДСК-электродах	284
6.2. Возможности применения ДСК-электродов для электрохимического получения тяжелой воды	286
Гл. VII. Другие области применения ДСК-материалов	289
7.1. ДСК-электроды из других материалов и для других газобразных топлив	289
7.2. ДСК-электроды для жидких топлив	296
7.3. Экономичные электроды	301
7.4. Вентильные электроды	305
7.5. Аккумуляция энергии путем электролиза под высоким давлением, раздельного хранения водорода и кислорода и	

их последующего обратимого взаимодействия. Объединение в одном элементе с вентильными электродами электролизера и водородно-кислородного топливного элемента. Сравнение с насосно-гидравлическим аккумулярованием	310
7.6. Устойчивые ДСК-катализаторы Ренея для неэлектрохимических реакций	316
Гл. VIII. Кислородные электроды	320
8.1. Три особенные трудности в разработке кислородных электродов	320
8.2. Исследование сплавов серебра Ренея	325
8.3. Испытание различных материалов для скелета серебряных ДСК-электродов	340
8.4. Многослойные электроды	377
Гл. IX. Сообщения ведущих исследовательских групп о состоянии работ по топливным элементам	391
9.1. Состояние работ в Англии	391
9.2. Состояние работ во Франции	396
9.3. Состояние работ в Голландии	401
9.4. Состояние работ в Японии	407
9.5. Состояние работ в США	410
Гл. X. Сходство и различие между топливными элементами и живыми существами	461

Э. Юсти, А. Винзель
ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Редактор Н. В. Серегина, Художник Ф. А. Лейн, Художественный редактор Н. В. Зотова,
Технический редактор А. Д. Хомяков, Корректор И. П. Максимова.

Сдано в производство 25/V 1964 г. Подписано к печати 7/X 1964 г.
Бумага 60×90^{1/16} = 15 бум. л. 30 печ. л. Уч.-изд. л. 27,5. Изд. № 20/2400
Цена 2 р. 13 к. Зак. 451.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой Главполиграфпрома
Государственного комитета Совета Министров СССР по печати.
Измайловский проспект, 29.