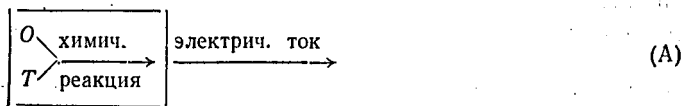


ПРОБЛЕМА НЕПОСРЕДСТВЕННОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ

Доктор технических наук В. С. БАГОЦКИЙ,
академик А. Н. ФРУМКИН

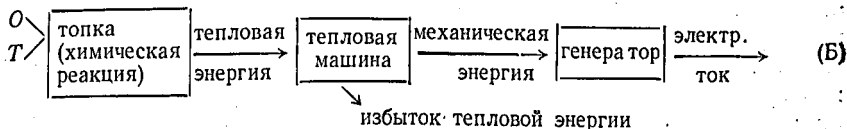
Проблема непосредственного превращения химической энергии в электрическую, занимающая важное место среди актуальных научных вопросов современности, сама по себе не нова. Давно известны химические источники тока — гальванические элементы и аккумуляторы. Вплоть до середины XIX в. гальванические элементы были единственными практическими источниками электроэнергии; ими широко пользовались в лабораторной практике и для питания различных электрических приборов. Достаточно вспомнить, что сформулированные в первой половине XIX в. знаменитые законы теории электричества (Ома, Кирхгофа, Фарадея и др.) были открыты в результате лабораторных опытов, выполненных с помощью химических источников тока. Такие же источники тока питали первый проволочный телеграф П. А. Шиллинга (1832), электродвигатель моторной лодки Б. С. Якоби (1838) и многие другие электрические устройства¹.

Работа химического источника тока основана на протекании токообразующей химической реакции окислительно-восстановительного типа. При использовании соответствующих устройств свободная энергия этой химической реакции выделяется непосредственно в виде электрической (электрического тока). Схематично такое превращение может быть представлено в виде:



где O и T — компоненты, участвующие в токообразующей реакции (окислитель и восстановитель, или «топливо»).

В настоящее время примерно 97,5% всей энергии, потребляемой в народном хозяйстве, получается за счет химической энергии топлива. При этом в современных установках применяется другой способ превращения химической энергии в электрическую, который может быть представлен схемой:



Такая схема не только значительно сложнее из-за большого количества промежуточных стадий, чем вышеприведенная (А), но и принципиально в энергетическом отношении менее выгодна.

¹ М. А. Шателен. Русские электротехники второй половины XIX в. Госэнергоиздат, 1949; Б. С. Якоби. Работы по электрохимии. Изд-во АН СССР, 1957.

Согласно основным законам термодинамики максимальное (теоретическое) значение коэффициента преобразования химической энергии по второму пути (Б) равно

$$\eta_{\text{макс}}^{\text{Б}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad (1)$$

где T_1 и T_2 — соответственно максимальная и минимальная температура теплового цикла в тепловой машине. В то же время при непосредственном преобразовании химической энергии в химическом источнике тока (по схеме А) максимальный коэффициент равен

$$\eta_{\text{макс}}^{\text{А}} = 1 + \frac{T \cdot \Delta S}{\bar{Q}} \quad (2)$$

(ΔS — приращение энтропии в ходе реакции, \bar{Q} — тепловой эффект реакции). Второй член правой части уравнения (2) в зависимости от типа химической реакции может быть как отрицательным, так и положительным (по абсолютной величине он, как правило, мал по сравнению с единицей). При положительном значении этого члена $\eta_{\text{макс}}^{\text{А}}$ принимает значение даже больше единицы; это означает, что в электрическую энергию превращается не только вся химическая энергия реагентов, но и часть тепловой энергии окружающего пространства. В то же время, при превращении химической энергии в электрическую через тепловую, коэффициент преобразования по уравнению (1) всегда существенно меньше единицы, так что часть химической энергии реагентов всегда непроизводительно выделяется в виде тепловой энергии в окружающее пространство.

В чем причины преобладающего развития второго, более сложного и энергетически менее выгодного пути использования химической энергии?

Чаще всего они связываются с трудностями непрерывного получения значительных количеств электроэнергии при непосредственном преобразовании химической энергии. Химические источники тока после израсходования заложенного в них запаса химических реагентов теряют свою работоспособность и должны быть заменены на новые или, в случае аккумуляторов, заряжены пропусканием электрического тока от постороннего источника. Подобная прерывистость работы недопустима для крупных энергетических установок.

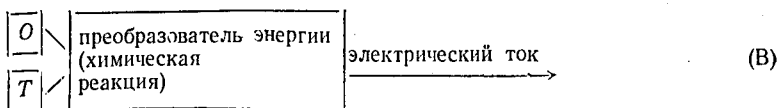
Другим недостатком химических источников тока является применение в них дорогих реагентов. В качестве «топлива» (восстановителя) обычно применяются цветные металлы — цинк, свинец, кадмий и др., а в качестве окислителей — такие соединения, как окислы марганца, никеля, серебра, свинца и т. п. Между тем в тепловых машинах могут быть использованы гораздо более доступные и дешевые реагенты, например природные виды топлива: уголь, природные газы, нефтепродукты, а в качестве окислителя — кислород воздуха. Даже при меньшем коэффициенте использования энергии этих веществ, второй путь преобразования оказывается экономически значительно более выгодным, чем первый.

Отмеченные причины очень важны, однако они отражают только внешнее различие между двумя путями преобразования. Более глубокое и существенное различие заключается в том, что при превращении химической энергии в электрическую через тепловую мы пользуемся лишь ограниченным количеством сравнительно простых и хорошо изученных

до конца физических явлений (законы теплового расширения газов, законы электромагнитной индукции при движении проводника в магнитном поле и т. д.), в то время как непосредственное превращение энергии в химических источниках тока основано на сложных процессах молекулярного характера. Природа этих процессов не могла быть установлена без углубленных представлений о строении вещества, структурах поверхностных фаз и кинетических закономерностях химических и электрохимических реакций. Поэтому химические источники тока, хотя и были созданы давно, представляли собой в течение длительного времени результат чисто эмпирических поисков, тогда как создание и развитие тепломашинного пути превращения основывалось на прочной теоретической базе и, следовательно, могло быть доведено до высокой степени совершенства.

В настоящее время проблема возникает в новом аспекте, так как в результате углубления наших знаний в ряде областей физики и химии, в результате широкого развития теоретической электрохимии стало возможным говорить о рациональном подходе к решению вопроса непосредственного превращения химической энергии в электрическую.

Развитие химических источников тока привело к созданию электрохимических устройств нового типа, работа которых может быть представлена схемой:



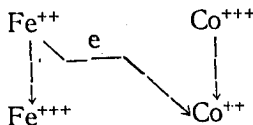
В этом случае компоненты реакции не закладываются заранее в гальванический элемент, а подводятся постепенно, по мере вступления в реакцию. Сам элемент служит лишь преобразователем энергии химических веществ, поступающих извне. Устройства такого типа получили название электрохимических генераторов. Преобразование энергии в таких генераторах, как и в тепломашинном цикле, идет непрерывно; механизм же преобразования аналогичен происходящему в химических источниках тока.

Непрерывность работы — не единственное преимущество электрохимических генераторов. В отличие от обычных химических источников тока, в которых практически применяются только твердые компоненты реакции (металлы и окислы металлов), в электрохимических генераторах используются жидкие или газообразные вещества. Этим самым сильно расширяется класс веществ, которые могут быть подвергнуты электрохимическому превращению. В качестве окислителя можно использовать кислород (чистый или из воздуха), применявшийся до этого только в одном типе химических источников тока — в так называемых элементах воздушной деполяризации. В качестве «топлива» могут быть применены многие неорганические и органические восстановители, в том числе природные виды топлива или продукты их переработки: углеводороды, окись углерода, генераторный или водяной газ и т. д.

Электрохимические генераторы с использованием кислорода и сравнительно дешевых и доступных видов «топлива» получили широкую известность как «топливные элементы».

Механизм непосредственного превращения химической энергии в электрическую. Окислительно-восстановительные химические реакции, которые используются в качестве токообразующих в химических источниках тока или электрохимических генераторах, связаны с переходом

электронов от частиц (ионов или молекул) восстановителя к частям окислителя, например



В исходном и конечном состояниях система обладает различной свободной энергией, так что реакцию можно рассматривать как переход электрона с одного уровня энергии на другой (рис. 1).

При обычном «химическом» течении окислительно-восстановительных реакций электронные переходы совершаются

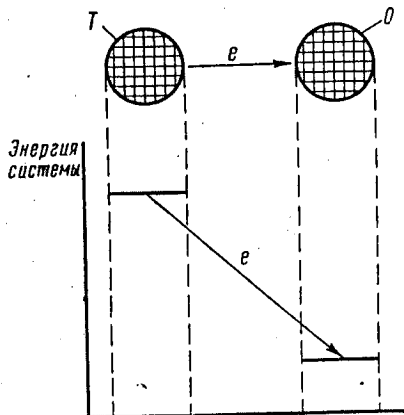


Рис. 1. Изменение энергии во время электронного перехода окислительно-восстановительной реакции
Т — частица восстановителя, О — частица окислителя

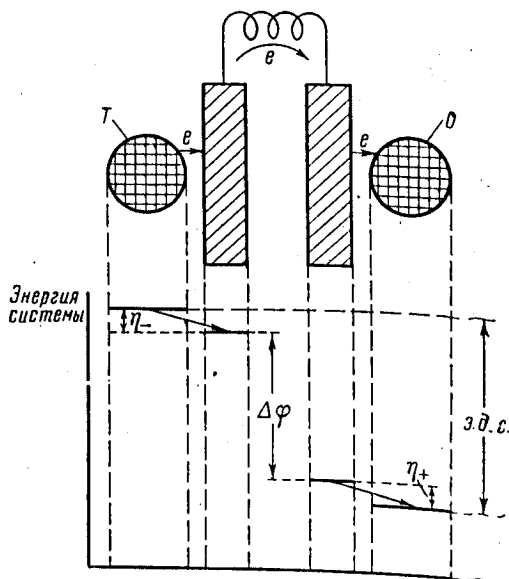


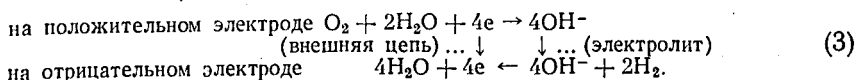
Рис. 2. Изменение энергии во время электронного перехода при электрохимическом механизме протекания реакции
 $\Delta\phi$ — разность потенциалов электродов, η_- , η_+ — потери энергии электрохимических реакций на отрицательном и положительном электродах, э.д.с. — теоретическое значение электродвижущей силы данной реакции

пространственно неупорядоченно, и энергия выделяется в виде тепловой. Для использования энергии реакции переход должен быть упорядочен, что достигается пространственным разделением обоих компонентов реакции и промежуточным включением двух электродов (рис. 2). При этом электрон от частицы восстановителя передается не непосредственно частице окислителя, а на первый электрод; к частице окислителя электрон поступает от второго электрода. Переход электронов от первого электрода ко второму осуществляется в виде электрического тока через внешнюю цепь, а энергия общего электронного перехода воспринимается в виде разности электрического потенциала обоих электродов. Эта энергия и может быть использована как работа электрического тока во внешней цепи.

Принципиальное устройство электрохимического генератора представлено на рис. 3. Два электрода погружены в раствор электролита. К поверхности одного из них непрерывно подводится восстановитель, к

поверхности другого — окислитель. Электрод, контактирующий с восстановителем, принимает более отрицательное значение потенциала, чем второй электрод. При соединении электродов внешней электрической цепью в ней начинается движение электронов, и на поверхности электродов протекают электрохимические реакции, связанные с передачей электронов. Односторонне направленное движение электронов во внешней цепи от отрицательного к положительному электроду должно компенсироваться перемещением ионов в растворе электролита, соединяющем оба электрода.

Электрохимические реакции, протекающие в распространенном водородно-кислородном элементе со щелочным раствором электролита могут быть представлены схемой:



Для непрерывной работы генератора необходим не только постоянный подвод компонентов, по мере их израсходования в реакции, но и непрерывное удаление продуктов реакции (в приведенном примере двух из четырех молекул воды, образующихся на отрицательном электроде).

Максимальный ток, который может быть получен при работе электрохимического генератора, т. е. общая скорость электрохимических реакций на поверхности электродов, зависит от многих факторов (природа реагентов и электродов, состав раствора электролита, температура и т. д.). При прочих равных условиях ток пропорционален величине поверхности электродов. Поэтому для сравнения между собой различных систем целесообразно пользоваться величиной плотности электрического тока, отнесенной к единице поверхности электрода.

В принципе разность свободных энергий любых окислительно-восстановительных реакций может восприниматься системой электродов в виде разности потенциалов. Для реакций окисления кислородом различных видов «топлива» (водорода, углеводородов, окиси углерода и т. д.) теоретическое значение разности потенциалов — без учета потерь энергии при промежуточных переходах — колеблется от 0,9 до 1,2 в (электродвижущая сила элемента с данной токообразующей реакцией). Однако далеко не для всех реакций эта разность потенциалов действительно устанавливается и может быть использована для получения электрического тока во внешней цепи. В отдельных случаях на промежуточных уровнях наблюдаются значительные потери энергии (величины η_- и η_+ на рис. 2), вследствие чего раз-

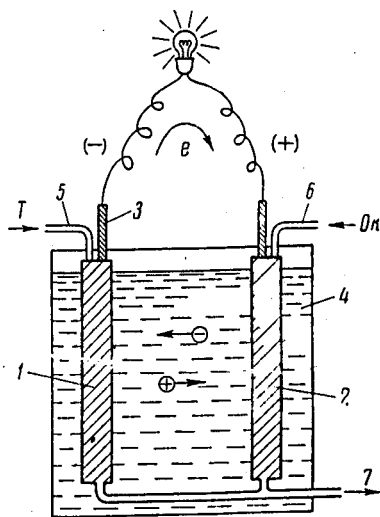


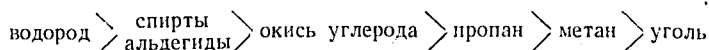
Рис. 3. Принципиальное устройство электрохимического генератора

1 — отрицательный электрод, 2 — положительный электрод, 3 — токоотвод, 4 — электролит, 5 — подвод топлива, 6 — подвод окислителя, 7 — отвод продуктов реакции

ность потенциалов между электродами существенно снижается. Это явление (так называемая поляризация электродов) связано со значительной энергией активации, обуславливающей малую скорость электрохимической реакции, т. е. малую величину плотности электрического тока. Увеличение разрядного тока приводит к сильному сдвигу энергетического уровня электрода, т. е. к увеличению его поляризации.

Протекание электрохимических реакций может быть ускорено различными путями — применением специальных катализаторов, увеличением истинной рабочей поверхности электродов (применением высокопористых электродов), повышением температуры и т. д.

Возможность осуществления реакции окисления по электрохимическому механизму зависит в первую очередь от природы реагентов. Различные виды топлива могут быть расположены в ряд по убывающей реакционной способности:



Первые члены ряда (водород, спирты и другие аналогичные органические восстановители) сравнительно легко окисляются электрохимическим путем; они могут быть использованы в электрохимических генераторах, работающих при обычных температурах. Другие виды топлива (окись углерода, углеводороды, нефтепродукты) вследствие малой скорости окисления могут быть использованы только при повышенных температурах. Последний член в ряду — уголь — вследствие большой инертности, а также по другим причинам до сих пор вовсе не мог быть подвержен реакции непосредственного электрохимического окисления.

Основные этапы развития топливных элементов. В 1839 г. У. Гроув² впервые описал возникновение электродвижущей силы между двумя платиновыми электродами, частично погруженными в раствор электролита и частично контактирующими с газовой фазой — один с водородом, другой — с кислородом. Этими опытами была продемонстрирована возможность получения разности электрического потенциала за счет энергии реакции окисления водорода кислородом до воды. Водородно-кислородные элементы были усовершенствованы П. Н. Яблочковым в 1887 г. и другими исследователями.

Вопрос о возможности увеличения коэффициента полезного действия реакций окисления топлива при использовании электрохимического пути превращения был сформулирован в 1894 г. В. Оствальдом³. В дальнейшем многими исследователями была показана возможность достижения близких к теоретическим значениям разностей потенциалов при использовании реакций окисления кислородом различных видов топлива, т. е. доказана принципиальная возможность реализации высоких к. п. д. Однако вскоре выяснилось, что одних термодинамических закономерностей недостаточно для создания практически работающих топливных элементов.

Большие усилия в начале этого века были приложены швейцарским ученым Е. Бауром, который предпринимал многочисленные попытки построения топливных элементов⁴. Его опыты показали, что создание топливных элементов, работающих с ощутимой мощностью, связано с большими трудностями. Из-за малой скорости электрохимических реакций высокие к.п.д. получают только тогда, когда топливные элементы нагружаются очень слабыми токами, т. е. когда развиваемая ими мощность

² W. R. Grove. «Phil. Mag», 1839, 14, 129.

³ W. Ostwald. «Zs. Elektrochem», 1894, 1, 122.

⁴ E. Baur u. J. Tobler. «Zs. Elektrochem», 1933, 39, 169.

чрезвычайно мала. Это обстоятельство привело в конце концов Е. Баура и других исследователей к пессимистическому взгляду о практической невозможности использования топливного элемента.

Лишь незадолго перед началом второй мировой войны в значительной степени благодаря работам советских ученых были достигнуты некоторые успехи в создании практически работающих топливных элементов.

В 1939 г. П. М. Спиридонов в Физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова⁵ показал реальную возможность достижения заметных скоростей реакции (величины плотности электрического тока на единицу поверхности электродов) при использовании реакции окисления водорода. О. К. Давтян в Энергетическом институте им. Г. М. Кржижановского Академии наук СССР⁶ получил аналогичные данные не только для водородно-кислородного элемента, но также при использовании в высокотемпературных элементах других видов топлива, в частности окиси углерода. Результаты работ О. К. Давтяна были изложены в опубликованной им в 1947 г. монографии⁷. Так началась новая эра в истории развития топливных элементов. Достигнутые значения плотностей тока ($20\text{--}30\text{ ма/см}^2$) были для того времени довольно высокими и в противовес упомянутым пессимистическим взглядам показали перспективность дальнейших изысканий в данном направлении.

Примерно с 1950 г. проблема топливного элемента получила развитие за рубежом — в США, Англии, ФРГ.

Ф. Т. Бэкон⁸ провел дальнейшее усовершенствование водородно-кислородного элемента. В элементах Бэкона со щелочным электролитом используются газы под давлением $30\text{--}40\text{ атм}$. Рабочая температура — порядка 200°С . Применение никелевого электрода специальной конструкции позволило реализовать довольно высокие плотности тока около $300\text{--}500\text{ ма/см}^2$, т.е. примерно на один порядок больше, чем раньше.

Работы по водородно-кислородным элементам развивались в несколько другом направлении Э. Юсти в ФРГ⁹ и К. Кордеш в США¹⁰. Они были направлены на создание элементов с использованием газов при атмосферном или лишь слегка повышенном давлении. Этим достигается заметное облегчение и упрощение конструкции по сравнению с элементами высокого давления. Для сохранения высокой скорости электрохимической реакции уменьшение рабочего давления компенсируется использованием высокоактивных катализаторов.

В последнее время в Институте электрохимии Академии наук СССР был создан водородно-кислородный элемент со щелочным электролитом, работающий без применения высоких давлений и показывающий высокие электрические характеристики.

В упомянутых элементах в качестве электролита применяются водные растворы. Максимальная их рабочая температура ограничивается температурой кипения электролита (в зависимости от состава раствора и давления — $100\text{--}240^\circ\text{С}$).

Другим направлением в развитии топливных элементов является создание высокотемпературных элементов, в которых применяются не водные растворы электролита, а расплавы солей или твердые электролиты

⁵ А. Н. Фрумкин. «Советская наука», 1941, № 3, стр. 37.

⁶ О. К. Давтян. «Изв. АН СССР, Отд. техн. наук», 1946, № 1, стр. 107; № 2, стр. 215.

⁷ О. К. Давтян. Проблема непосредственного превращения химической энергии топлива в электрическую. Изд-во АН СССР, 1947.

⁸ F. T. Bacon. «Fuel Cells». Ed. by G. J. Young, Reinhold Publ. Comp. N. Y., 1960.

⁹ E. Justi u. A. Winsel. «Naturwissenschaften», 1960, 47, 289.

¹⁰ K. Kordes ch. «Fuel Cells», p. 11.

в виде смесей окислов металлов. Эти топливные элементы работают при температурах значительно более высоких, порядка 500—900°C; преимуществом их является практическая возможность использования сравнительно дешевых видов топлива (углеводороды, генераторный газ, природный газ и т. д.). Работы по созданию высокотемпературных топливных элементов, которые проводились Е. Бауром, О. К. Давтяном и другими учеными получили дальнейшее развитие в исследованиях В. С. Даниель-Бека¹¹ в Советском Союзе, Э. Горина в США¹², Г. Бурса в Голландии¹³ и Г. Чемберса в Англии¹⁴.

Современное состояние вопроса. Разработка электрохимических генераторов, и в частности топливных элементов, находится в настоящее время еще в стадии лабораторных изысканий. В ряде мест созданы лабораторные макеты и опытные образцы действующих элементов разной мощности. Одним из самых больших образцов является батарея из водородно-кислородных элементов мощностью 5 кВт, созданная Ф. Т. Бэконом в 1959 г. Эта батарея состоит из 40 последовательно включенных элементов с дисковыми электродами из пористого никеля. Диаметр электродов 25 см. При рабочей температуре 200°C, давлении 30—40 ат батарея дает разрядный ток 210 а (плотность тока около 420 ма/см²) при напряжении 24 в. Практический к.п.д. использования энергии окисления водорода при сравнительно большой интенсивности работы элемента (плотности тока) составляет 50—55%, что больше максимального значения к.п.д., достигнутого при использовании тепловых машин.

Основными критериями электрохимических генераторов являются плотность тока (определяющая мощность, которая может быть снята с единицы объема или веса генератора), коэффициент использования энергии топлива (зависящий от потерь напряжения при электрохимической реакции), надежность и длительность работы.

При непрерывной подаче топлива и окислителя электрохимический генератор должен был бы работать сколь угодно долго. Практически же срок его работы ограничивается ввиду разных причин: уменьшение электрических характеристик из-за снижения каталитической активности электродов, коррозионные процессы и т. п. Снижение каталитической активности («отравление» электродов) имеет особое значение для низкотемпературных элементов, в которых при отсутствии катализаторов скорость электрохимической реакции очень мала. В высокотемпературных элементах сама температура увеличивает скорость реакции; поэтому роль катализатора выражена менее резко и «отравление» катализатора сказывается меньше. Для предотвращения «отравления» катализатора в низкотемпературных элементах и увеличения длительности их работы необходимо использовать очень чистые реагенты, не содержащие примесей. В частности, в водородно-кислородных элементах, работающих в водных растворах при температурах не выше 200°C, применяется очень чистый, электролитический водород. Использование более дешевого технического водорода, получаемого, например, конверсией углеводородов водяным паром, почти невозможно из-за трудности очистки его от загрязнений.

Другой фактор, ограничивающий работоспособность элемента,— побочный процесс окисления кислородом поверхности положительного электрода. В щелочных растворах, где часто применяются никелевые

¹¹ В. С. Даниель-Бек, М. З. Минц, В. В. Сысоева и М. В. Тихонова. «Труды четвертого совещания по электрохимии». Изд-во АН СССР, 1959, стр. 794.

¹² E. Gorin a. H. L. Rech. «Mech. Engng», 1959, 81, 63.

¹³ G. H. J. Broers a. J. A. A. Ketelaar. «Fuell Cells», p. 78.

¹⁴ H. H. Chambers a. A. D. S. Tantram. «Fuell Cells», p. 94.

электроды, окисление поверхности этих электродов приводит к возникновению дополнительных сопротивлений. Обработкой никеля гидроксидом лития и последующим окислением можно получить двойной окисел никеля и лития, обладающий полупроводниковыми свойствами и поэтому, снижающий поверхностное сопротивление.

Для высокотемпературных топливных элементов большое значение имеет разрешение вопросов коррозионной устойчивости и стабильности элементов во времени.

В высокотемпературных топливных элементах употребляются три вида электролита: расплавленный электролит — главным образом смесь расплавленных карбонатов калия, натрия или лития; полужидкий электролит — те же расплавленные карбонаты, находящиеся в пористом теле (обычно пористое тело готовится спеканием окиси магния); твердый электролит с анионной (кислородной) проводимостью — смесь окислов различных металлов.

Расплавленный электролит при высоких температурах очень агрессивен и сильно взаимодействует как с электродами, так и с различными конструктивными материалами, применяемыми для создания топливных элементов. Применение полутвердых или твердых электролитов несколько уменьшает эти трудности: электролит не приходит в непосредственный контакт со многими конструктивными деталями, в связи с чем коррозия выражена менее резко. Но, с другой стороны, внутреннее сопротивление таких элементов выше, и их удельная мощность снижается. Кроме того, в твердом электролите при длительной работе наблюдаются объемные изменения и растрескивания, которые снижают срок службы элемента.

Имеются и другие затруднения при создании высокотемпературных топливных элементов. В элементах с применением окиси углерода в качестве топлива и кислорода в качестве окислителя, токообразующая реакция сводится к образованию двуокиси углерода $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$. Для беспрепятственного осуществления реакции необходимо подавать к положительному электроду не чистый кислород, а смесь кислорода с двуокисью углерода, поскольку последняя участвует в электродной реакции: $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2e \rightarrow \text{CO}_3^{--}$. Молекула кислорода должна превратиться в ион, устойчивый в данном электролите; если электролит карбонатный, то и ион является карбонатным. На отрицательном электроде идет реакция взаимодействия окиси углерода с ионами карбоната с образованием двух молекул двуокиси углерода: $\text{CO} + \text{CO}_3^{--} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2e$. Суммарная реакция от промежуточного участия одной молекулы CO_2 не меняется, но добавление к кислороду некоторого количества продукта реакции связано с необходимостью применения дополнительных устройств.

При использовании окиси углерода имеется еще одна трудность, связанная с возможностью самопроизвольного разложения окиси углерода по реакции: $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$. Эта реакция протекает при температуре $600\text{--}800^\circ\text{C}$ с довольно большой скоростью; образующийся углерод в виде сажи забивает поры электродов и приводит к снижению работоспособности топливного элемента и к постепенному его выходу из строя.

Все эти вопросы (стойкость катализатора против «отравления» и окисления, неизменность структуры и свойства электролита во время работы, выбор коррозионноустойчивых материалов, оптимального состава электролита и оптимального режима подачи активных материалов) определяют надежность и длительность работы топливных элементов и поэтому находятся в центре внимания исследователей и конструкторов.

Отдельные описанные в литературе образцы водородно-кислородных элементов при использовании чистого водорода работали в течение 1000 часов и более¹⁵, сохраняя при этом свои характеристики. В прерывистом режиме вообще время работы, достигнутое в отдельных опытах, составляет 12—15 месяцев. Для высокотемпературных элементов длительность работы вследствие описанных выше трудностей, как правило, меньше, хотя и такие элементы работали до 300—500 часов¹⁶.

Не менее важное значение имеет вопрос о выборе реагентов («топлива») для электрохимических генераторов. Водород является электрохимически наиболее активным восстановителем. С использованием водорода можно осуществить наибольшую интенсивность реакции окисления; в отдельных случаях даже в низкотемпературных элементах удавалось достигнуть очень больших значений плотности тока — до 1 а/см^2 и более¹⁷.

Применение водорода имеет еще одно преимущество. Продуктом реакции его окисления является вода, избыток которой может быть легко удален из раствора электролита путем испарения. Таким образом, очень просто достигается непрерывное удаление из генератора накапливающегося во время работы продукта реакции, что в других случаях приводит к большим осложнениям.

При всех этих преимуществах применение водорода затрудняется большим весом баллонов, необходимых для его транспортировки и хранения (вес баллона превышает вес содержащегося в нем под давлением водорода в 50—100 раз). Более выгодно хранение и транспортировка водорода в жидком виде, однако далеко не во всех случаях такое его использование возможно и доступно. Могут применяться в качестве источника водорода и гидриды металлов, но при этом требуются дополнительные устройства для разложения гидридов водой. Понятно поэтому стремление создать генераторы с использованием жидких восстановителей, хранение и подача которых значительно проще, чем газов. В низкотемпературных элементах для этой цели могут быть использованы спирты, альдегиды, муравьиная кислота и другие соединения, легко окисляющиеся электрохимически. В щелочных растворах на угольных и никелевых электродах с различными катализаторами можно реализовать плотности тока порядка $10\text{--}20 \text{ ма/см}^2$ при комнатной температуре и $40\text{--}60 \text{ ма/см}^2$ при температурах $60\text{--}80^\circ \text{С}$. Крупный недостаток элемента такого типа — постепенное накопление продуктов реакции (карбонатов и других солей) в щелочном растворе электролита, приводящее к необходимости его обновления.

Значительно более перспективным было бы использование реакции окисления органических веществ в кислых растворах, из которых основной продукт реакции — двуокись углерода — легко выделяется в виде газа.

Электрохимическая реакция окисления спиртов и аналогичных органических соединений в кислых растворах протекает несколько медленнее, чем в щелочных, но все же достаточно быстро для практического применения в генераторе. Имеется однако другая трудность, из-за которой такой тип элемента до сих пор не мог быть осуществлен. Положительный (кислородный) электрод обладает в кислых растворах низкой работоспособностью, так как электрохимическое восстановление кислорода в кислых растворах протекает с значительно меньшей скоростью, чем в щелочных. Выяснение причин этого явления и нахож-

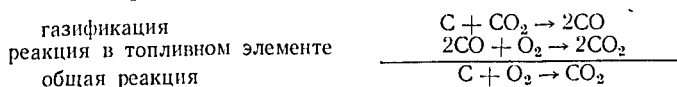
¹⁵ K. Kordesch. «Fuel Cells», p. 11.

¹⁶ G. H. J. Broers a. J. A. A. Ketelaar. «Fuel Cells», p. 78.

¹⁷ F. T. Bacon. «Beama J.», 1954, 61, 6.

дение путей увеличения скорости реакции в кислых растворах — одна из центральных задач, ибо только при положительном решении этого вопроса можно ожидать создания длительно работающих низкотемпературных элементов, использующих жидкие органические восстановители.

Высокотемпературные топливные элементы позволяют, как было сказано выше, осуществлять электрохимическое окисление углеводов и окиси углерода. В связи с этим большой интерес представляет возможность косвенного использования твердого угля путем предварительной его газификации углекислым газом:



Тепловая энергия, необходимая для протекания эндотермической реакции газификации, берется за счет некоторого тепловыделения при работе топливного элемента.

Использование некоторых углеводов (особенно метана) облегчается при одновременной подаче водяного пара. Вероятно, что при этом на самих электродах происходит частичная конверсия углеводов с образованием окиси углерода и водорода, которые затем вступают в электрохимическую реакцию окисления.

Неоднократно выдвигалась идея использования промежуточных окислительно-восстановительных систем для облегчения процесса низкотемпературного окисления различных видов топлива¹⁸. Например, вместо прямого электрохимического окисления водорода можно воздействовать им на раствор ионов Sn^{4+} и восстановить эти ионы до двухвалентного состояния $\text{Sn}^{4+} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2\text{H}^+$. Ионы Sn^{2+} в свою очередь окислятся электрохимически на электроде. Ионы Sn^{4+} служат, таким образом, промежуточными передатчиками электронов от молекулы H_2 к электроду. Аналогичным образом могут быть использованы промежуточные системы для реакции восстановления кислорода на положительном электроде. Использование окислительно-восстановительных систем с промежуточным уровнем энергии приводит, правда, к снижению разности потенциалов между электродами, но может в некоторых случаях увеличить скорость реакции. Из-за энергетических потерь и сложности конструктивного оформления топливные элементы такого типа пока не получили распространения.

Перспектива применения электрохимических генераторов. Большой интерес, проявляемый в последнее время к топливным элементам и электрохимическим генераторам, обусловлен широкой перспективой их применения в разных областях народного хозяйства и современной техники.

Точная оценка возможности использования топливных элементов и путей их дальнейшего развития осложняется тем, что ряд разновидностей этих элементов еще не воплощен в реально действующие образцы, а носит вид принципиальных идей или схем, основывающихся на результатах лабораторных опытов небольшого масштаба. Нелегко учесть все технические и технологические трудности, которые встают на пути практической реализации этих принципов; не всегда удается определить, в какой степени преодоление этих трудностей повлечет за собой снижение основных технических и экономических показателей топливных элементов.

¹⁸ А. М. Поснер. «Fuel», 1955, 34, 330; W. N. Carson and M. L. Feldman. «Proc. 13-th Annual Power Sources Conference», 1959, p. 111.

Использование топливных элементов возможно: с целью достижения экономического эффекта, например удешевления стоимости электроэнергии за счет более высокого коэффициента использования топлива; с целью получения технических или эксплуатационных эффектов, которые не могут быть достигнуты другим путем; в этом случае экономические вопросы, и в частности вопрос о стоимости топлива, отходят на второй план.

Хотя создание топливных элементов, использующих при высоком коэффициенте полезного действия сравнительно дешевые виды топлива (окись углерода, природный газ), принципиально возможно, на пути решения этой задачи имеются еще очень большие технические трудности, которые потребуют длительной и кропотливой работы для их преодоления. Вопрос об экономической целесообразности таких установок зависит в первую очередь от достигнутой долговечности работы элементов (влияющей на амортизационные расходы) и от необходимой степени и стоимости предварительной очистки топлива. Рассматривая вопрос об использовании топливных элементов для производства дешевой электроэнергии в больших масштабах, необходимо также учитывать то обстоятельство, что в этих элементах генерируется постоянный ток низкого напряжения, преобразование которого в переменный ток связано с некоторыми дополнительными потерями энергии.

Более быстрые результаты по практическому использованию электрохимических генераторов могут быть получены в области так называемой малой энергетики, т. е. в области использования автономных источников тока для питания аппаратуры, которая по тем или другим причинам не может питаться от общей централизованной сети электрического тока. Это главным образом приборы, устанавливаемые на передвижных устройствах: автомашинах, кораблях, самолетах, спутниках и т. п. Кроме того, речь может идти об аппаратуре (например, радиоприемниках), применяемой в неэлектрифицированных районах страны. Для оценки перспективы применения электрохимических генераторов в этой области нужно сравнивать их по техническим и экономическим показателям не с электростанциями, а с другими видами источников тока, применяемыми в данных условиях, т. е. с гальваническими элементами обычного типа, аккумуляторами, дизельными электроустановками и т. д.

При использовании электрохимических генераторов можно достигнуть значительного облегчения конструкции по сравнению с обычными аккумуляторами. Вес аккумуляторов в первом приближении пропорционален величине запасенной в них электрической энергии $G_A = \gamma_A \cdot W$, где коэффициент пропорциональности γ_A составляет для свинцовых и для кислотных аккумуляторов примерно 25—35 кг/вт·ч. Меньшим весом обладают более совершенные серебряно-цинковые аккумуляторы, для которых γ_A равно 7,5—10 кг/вт·ч.

Общий вес электрохимического генератора G_0 складывается из веса собственно генератора G_r и из веса компонентов реакции (с учетом веса тары для их хранения и транспортировки). Вес генератора пропорционален мощности $G_r = g_r \cdot P$ (по крайней мере начиная с некоторого минимального значения мощности). Вес компонентов пропорционален величине электрической энергии $G_k = \gamma_k \cdot W = \gamma_k \cdot P \cdot \tau$ (τ — длительность работы). Таким образом, общий вес всего устройства, отнесенный к единице энергии (например, на 1 кВт·ч) равен

$$\gamma_0 = \frac{G_0}{W} = \frac{g_r}{\tau} + \gamma_k, \quad (4)$$

а тот же вес, отнесенный к единице мощности (например, на 1 кВт)

$$g_0 = \frac{G_0}{P} = g_r + \gamma_k \cdot \tau \quad (5)$$

Отсюда видно, что по мере увеличения длительности работы используемого запаса компонентов реакции доля веса генератора в общем весе уменьшается и в пределе (при большом значении τ) весовые характеристики всего устройства определяются только весовыми характеристиками компонентов.

Эффективность электрохимического генератора, характеризуемая величиной g_r , зависит, с одной стороны, от разрядной плотности тока и от напряжения, а с другой, от совершенства конструктивного оформления (от величины поверхности электродов на 1 кг веса элемента). В литературе описаны типы генераторов со значением $g_r = 35-70$ кг/квт. Возможно, что при дальнейшем усовершенствовании конструкции и некотором повышении плотности тока удастся снизить это значение до 15—20 кг/квт. Дальнейшее снижение веса связано с очень большими трудностями; вес в 6—10 кг/квт, вероятно, является предельно возможным для электрохимических генераторов.

Удельный расход компонентов на единицу электрической энергии γ_k зависит от природы окислителя и восстановителя, от коэффициента их полезного использования, отношения фактического и теоретического значений разрядного напряжения и относительного веса тары для их хранения.

Удельный расход водорода и кислорода, без учета веса баллонов, составляет около 0,4 кг/квт·ч; при учете веса баллонов значение γ_k возрастает до 5—8 кг/квт·ч. При использовании жидких органических восстановителей (например, спиртов) без учета веса кислорода значения γ_k достигают 0,5—1,0 кг/квт·ч.

Удельный расход кислорода с учетом веса баллона составляет 2—3 кг/квт·ч. Отсюда видно, что при использовании жидких восстановителей значительно выгоднее в качестве окислителя применять кислород воздуха, так как при использовании кислорода из баллонов удельный расход компонентов сразу увеличивается в 4—5 раз.

В качестве примера на рис. 4 изображены кривые общего веса источников питания мощностью в 200 вт в зависимости от длительности их работы. Приведены кривые для двух типов аккумуляторов, а также для двух типов электрохимических генераторов с разными значениями g_r и γ_k . График наглядно демонстрирует весовые преимущества электрохимических генераторов при достаточной длительности их работы. Одновременно видно, что при кратковременной работе, когда в основном сказывается вес собственно генератора, применение таких устройств не оправдано.

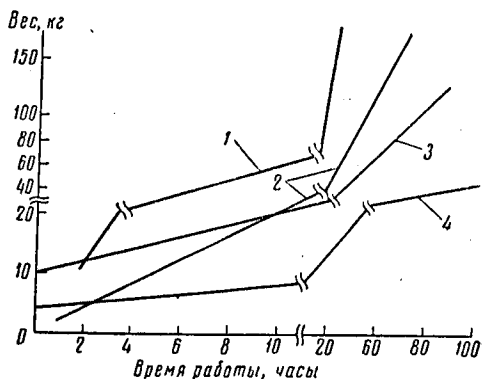


Рис. 4. Вес различных автономных источников питания мощностью 200 вт в зависимости от длительности работы

1 — свинцовые аккумуляторы, 2 — серебряно-цинковые аккумуляторы, 3 — электрохимический генератор с параметрами $g_r = 50$ кг/квт и $\gamma_k = 5$ кг/квт·ч, 4 — электрохимический генератор с параметрами $g_r = 20$ кг/квт и $\gamma_k = 2$ кг/квт·ч

Необходимо иметь в виду, что электрохимические генераторы пока не имеют весовых преимуществ по сравнению с двигателями внутреннего сгорания и энергоустановками на их основе. Такие установки характеризуются параметрами: $g=4-8$ кг/квт и $\gamma=0,4-0,5$ кг/квт·ч (при использовании кислорода воздуха). Однако в ряде областей по сравнению с энергоустановками с двигателями внутреннего сгорания электрохимические генераторы имеют преимущества, делающие их более пригодными для практической эксплуатации. Это — отсутствие движущихся частей и отсюда, принципиально, большая долговечность; отсутствие шумов, стука и вибрации при работе; отсутствие вредных выхлопных газов, дыма, копоти и т. д.

Эти свойства электрохимических генераторов в большой степени определяют возможные области их применения, а они довольно обширны¹⁹.

Применение двигателей с электрохимическими генераторами в автомобильном транспорте создало бы определенные эксплуатационные удобства. Этому в настоящее время препятствует их большой вес, в несколько раз превосходящий вес двигателей внутреннего сгорания. Не исключено, однако, что в специфических условиях городского автотранспорта, где полная мощность двигателя не может быть использована и где частые остановки резко снижают эффективность двигателей внутреннего сгорания, применение электрохимических генераторов может быть оправдано; перевод городского электротранспорта на электротягу привел бы к резкому снижению загрязнения воздуха выхлопными газами, а также к уменьшению шума в городах.

В США предлагается использование электрохимических генераторов в качестве автономных источников тока с большой продолжительностью работы на скрытых полевых позициях. Здесь используются отмеченные выше преимущества по сравнению с дизельными установками (бесшумность, отсутствие выхлопных газов и дыма), которые обеспечивают возможность тщательной маскировки энергоустановки.

Усиленно обсуждается также вопрос о применении электрохимических генераторов для энергоснабжения аппаратуры искусственных спутников Земли и космических ракет. В спутниках с небольшой длительностью работы обычно в качестве источника энергии применяются аккумуляторы (например, серебряно-цинковые). Применение энергоустановок с двигателями внутреннего сгорания в данном случае очень невыгодно, так как из-за отсутствия кислородсодержащей атмосферы необходимо иметь запас не только топлива, но и окислителя. Применение электрохимических генераторов позволяет благодаря их более высокому к. п. д. снизить удельный расход не только топлива, но и окислителя, и общие весовые характеристики при не очень длительной работе получаются значительно более высокими, чем у других средств энергетического питания.

Работы по созданию электрохимических генераторов для питания автономных устройств развернуты в широких масштабах, и можно надеяться, что в течение ближайших трех-четырёх лет будут получены вполне реальные результаты. В Советском Союзе исследования по прямому преобразованию химической энергии в электрическую, по разработке топливных элементов и электрохимических генераторов проводятся в ряде институтов Академии наук СССР и других научных учреждений. Все эти работы координируются Научным советом по проблеме «Топливные элементы» при Академии наук СССР, в состав которого входят представители различных организаций.

¹⁹ E. A. De Zubay. «SAE Journal», 1960, 6, 30; M. Eisenberg. «Electr. Engng», 1960, 79, 58; «Space Aeronautics». 1960, 33, 43.