

MOI

КНИГА-ПОБЕДИТЕЛЬ
конкурса рукописей учебников
по направлениям подготовки в МЭИ
2022/2023 гг.



III место

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МЭИ»

С.И. Нефедкин

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ В ТЕХНОЛОГИЯХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Рекомендовано федеральным учебно-методическим объединением
в системе высшего образования по укрупненным группам
специальностей и направлений подготовки
13.00.00 «Электро- и теплоэнергетика» в качестве учебника
для реализации основных образовательных программ
высшего образования по направлению подготовки
13.03.01 «Теплоэнергетика и теплотехника»

Москва
Издательство МЭИ
2024

УДК 621.35

ББК 31.251

Н 58

Подготовлено на кафедре химии и электрохимической энергетики

Рецензенты: И.Г. Ахметова, д.т.н, проректор по развитию и инновациям КГЭУ;

Р.Ф. Шеханов, д.т.н., зав. кафедрой технологии электрохимических производств, Ивановский ГХТУ

Нефедкин, С.И.

Н 58 Физико-химические методы исследований в технологиях электрохимической энергетики: учебник / С.И. Нефедкин. – М.: Издательство МЭИ, 2024. – 460 с.

ISBN 978-5-7046-2965-8

Учебник содержит сведения о классических и новых физико-химических методах исследований в технологиях электрохимической энергетики. Рассмотрены основные закономерности работы электрохимических преобразователей энергии (топливных элементов, электролизеров, аккумуляторов и др.), теоретические основы физико-химических методов исследования твердых, жидких и газовых сред, показаны их возможности для исследования электрохимических устройств, приведены примеры и задачи.

Даны примеры современных научных исследований по тематике разделов.

Для студентов, обучающихся по направлениям подготовки 13.00.00 «Электро- и теплоэнергетика», 13.03.01 «Теплоэнергетика и теплотехника». Может быть использован при выполнении выпускных квалификационных работ, проведении научных исследований. А также научными работниками, аспирантами и инженерами при разработке и эксплуатации электрохимических устройств в технологиях электрохимической и водородной энергетики.

УДК 621.35

ББК 31.251

ISBN 978-5-7046-2965-8

© Национальный исследовательский университет «МЭИ», 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	8
ГЛАВА 1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ ЭНЕРГИИ... 12	
1.1. Электрохимические преобразователи энергии. Классификация и основные положения.....	12
1.2. Водородно-кислородное преобразование энергии.....	14
1.3. Топливные элементы.....	28
1.4. Электролизеры разложения воды.....	34
1.5. Проточные редокс батареи.....	38
1.6. Электрохимические суперконденсаторы.....	41
1.7. Первичные химические источники тока.....	44
1.8. Аккумуляторные батареи.....	49
1.9. Обратимые топливные элементы.....	60
1.10. Целевые показатели эффективности и методы исследования электрохимических преобразователей энергии.....	61
Контрольные вопросы и задания.....	63
Задачи для самостоятельного решения.....	65
Список литературы.....	67
Интерактивные ссылки.....	68
ГЛАВА 2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.....	70
2.1. Анализ работы топливного элемента по вольтамперной характеристике.....	70
2.2. Водородно-воздушные топливные элементы. Компоненты и объекты исследования.....	81
2.3. Электрохимические методы исследования компонент водо- родно-воздушных топливных элементов.....	90
2.3.1. Исследование активности катализаторов.....	91
2.3.2. Исследование активности электродов.....	119
2.3.3. Исследование электролизных ячеек.....	127
2.3.4. Исследование топливных элементов.....	134
2.4. Электрохимическая импедансная спектроскопия.....	151
2.5. Исследование полимерных ионообменных мембран.....	164
2.6. Исследование биполярных пластин топливных элементов... 173	
2.7. Исследование батареи топливных элементов.....	182
Контрольные вопросы и задания.....	195
Задачи для самостоятельного решения.....	197
Список литературы.....	199
Интерактивные ссылки.....	201

ГЛАВА 3. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ.....	202
3.1. Микроскопия.....	202
3.1.1. Классификация методов микроскопии и диапазоны применимости.....	202
3.1.2. Электронная микроскопия.....	206
3.1.3. Сканирующая туннельная и атомно-силовая микроскопия...	220
3.2. Физические методы анализа.....	227
3.2.1. Общие принципы и классификация.....	227
3.2.2. Рентгеноструктурный анализ твердых тел.....	232
3.2.3. Спектральные и люминесцентный методы анализа твердых тел.....	246
3.2.4. Масс-спектрометрический метод анализа	269
3.2.5. Ядерный магнитный резонанс.....	272
3.2.6. Термический анализ.....	275
Контрольные вопросы и задания.....	280
Список литературы.....	281
Интерактивные ссылки.....	282
ГЛАВА 4. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИСПЕРСНЫХ И ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	283
4.1. Характеристики пористых материалов и методы их исследования.....	283
4.2. Методы порометрии.....	295
4.2.1. Классификация методов порометрии.....	295
4.2.2. Метод эталонной контактной порометрии.....	299
4.3. Метод низкотемпературной адсорбции азота.....	310
Контрольные вопросы и задания.....	318
Задачи для самостоятельного решения.....	319
Список литературы.....	321
Интерактивные ссылки.....	321
ГЛАВА 5. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОДНЫХ И ГАЗОВЫХ СРЕД.....	322
5.1. Водные и газовые технологические среды в электрохимических преобразователях энергии.....	322
5.2. Электрохимические методы анализа состава водных сред....	323
5.2.1. Равновесные методы электрохимического анализа. Потенциометрия.....	323

5.2.2. Неравновесные методы электрохимического анализа. Вольтамперометрия.....	339
5.3. Проводники. Ионные проводники. Кондуктометрия.....	353
5.4. Хроматографические методы.....	366
5.5. Показатели водных технологических сред.....	377
5.6. Методы определения состава водных сред и пробоподго- товка.....	385
5.7. Методы очистки воды.....	392
5.8. Водоподготовка для технологии электролиза воды.....	402
5.9. Физико-химические свойства водорода.....	406
5.10. Методы подготовки водорода для использования в энерго- установках на топливных элементах.....	408
5.11. Методы и средства контроля водорода.....	421
5.12. Амперометрические средства измерения кислорода и водорода..	427
5.13. Средства измерения влажности газов.....	430
Контрольные вопросы и задания.....	435
Задачи для самостоятельного решения.....	437
Список литературы.....	439
Интерактивные ссылки.....	440
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	441
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	442
ГЛОССАРИЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ И ПАРАМЕТРОВ..	455

ПРЕДИСЛОВИЕ

Целью настоящего учебника является расширение имеющихся знаний о физико-химических методах исследования электрохимических преобразователей энергии (топливных элементов, аккумуляторов, электролизеров и др.), которые являются основными устройствами электрохимической и водородной энергетики. Теоретические материалы и практические методы помогут профессионалам решать задачи инновационного развития в этой новой области энергетики, а студентам и научным работникам – использовать их для повышения уровня образования в данной области знаний и применения в будущем для создания новых электрохимических устройств с улучшенными характеристиками.

Со времени выхода в свет учебного пособия по данной теме (Нефедкин С.И. Физико-химические методы исследований в технологиях водородной энергетики. Курс лекций. М., Издательский дом МЭИ, 2008. С. 207) прошло почти 15 лет. В этот период был выпущен ряд монографий и учебных пособий, подготовленных в научных центрах и технических университетах Москвы, Санкт-Петербурга, Томска, Екатеринбургa и др. Однако до сих пор в РФ не существовало учебника для студентов, специализирующихся по данной тематике в энергетических вузах страны. Автор более 20 лет назад разработал и преподает в НИУ «МЭИ» одноименный курс «Физико-химические методы исследования в технологиях водородной и электрохимической энергетики». Кроме учебного пособия по данному курсу подготовлен лабораторный практикум, изданы 3 сборника лабораторных работ. Написанию учебника способствовал практический опыт работы со студентами, накопленный автором в период преподавания им данной дисциплины в МЭИ, научные исследования в области электрохимической энергетики, также практический опыт при разработке энергоустановок на водородно-воздушных топливных элементах в инновационной компании ИЦ «Сколково».

Созданию учебника способствовали также знания, полученные автором при совместной работе с одним из основоположников топливных элементов в РФ, автором многочисленных монографий, заслуженным деятелем науки и техники РФ, доктором химических наук, профессором Н.В. Коровиным – основателем кафедры химии и электрохимической энергетики в НИУ «МЭИ». Кафедра является профильной по данной специальности и выпускает специалистов в области электрохимической энергетики начиная с 1975 г.

Электрохимическая энергетика как новое направление новой энергетики стремительно развивается. Например, 30 лет назад о литий-ионных аккумуляторах знали только в научных лабораториях, а сегодня ни один мобильный телефон или ноутбук невозможно представить без этих энергоемких и легких источников питания. Сегодня почти каждый десятый продаваемый автомобиль – это электромобиль на литий-ионных аккумуляторах и их доля в будущем будет быстро расти. Однако согласно консолидированным прогнозам к 2050 г. не электромобили на аккумуляторах, а электромобили на водородно-воздушных топливных элементах будут выпускаться в большем количестве (доля оценивается более 25%), а двигатели внутреннего сгорания будут использоваться только в гибридных автомобилях вместе с аккумуляторами. Экологически чистый «зеленый» водород в промышленных масштабах для этих автомобилей, а также для стационарных энергоустановок на водородно-воздушных топливных элементах будет производиться за счет энергии возобновляемых источников энергии (ветрогенерирующих и солнечных электростанций) и крупномасштабного электролиза воды.

Электролизеры разложения воды рассматриваются сегодня как важный элемент «зеленой» энергетики будущего. Однако для создания надежных, долговечных и энергоэффективных электрохимических преобразователей энергии необходимо иметь знания о происходящих в них процессах, грамотно использовать аналитиче-

ские инструменты для исследования их работы и функционирования основных компонентов (электродов, катализаторов, ионных проводников и др.). Эти электрохимические устройства должны пройти путь технологического совершенствования и доказать практическую применимость, как последние сто пятьдесят лет это сделали тепловые электростанции и двигатели внутреннего сгорания. Энергоустановки, работа которых основана на сжигании угля и углеводородного топлива по показателям энергоэффективности уже достигли предела, а по показателям экологичности уже не могут отвечать современным требованиям. Они еще долгое время будут работать и совершенствоваться, однако постепенно им на смену будут приходиться более экологичные энергоустановки на основе электрохимических преобразователей энергии.

В основу данного учебника положен одноименный курс лекций «Физико-химические методы исследований в технологиях водородной энергетики», читаемый в НИУ «МЭИ» в настоящее время для бакалавров в рамках ФГОС3++.

Учебник состоит из пяти глав. В первой главе рассмотрены электрохимические преобразователи энергии и даны основные сведения об объектах применения физико-химических методов. Вторая глава посвящена электрохимическим методам исследования водородно-воздушных топливных элементов, методам определения активности катализаторов, характеристик единичного топливного элемента, также батареи топливных элементов. Представлены методы вольтамперометрии и электрохимической спектроскопии. Отдельно рассмотрены методы исследования другого важного элемента батареи топливных элементов – биполярных пластин. Третья глава посвящена физическим методам исследования структуры и состава твердых тел, в частности представлены сведения о видах микроскопии и диапазонах их применимости для исследования компонент электрохимических устройств. Кроме того, рассмотрены общие принципы, и классификация физических методов

характеризации твердых тел. Речь идет о таких методах, как рентгеноструктурный анализ, спектральные, люминесцентные, масс-спектрометрические и термические методы анализа. В четвертой главе рассмотрены методы исследования параметров дисперсных и пористых материалов, в первую очередь методы порометрии, включая метод эталонной контактной порометрии, а также метод низкотемпературной адсорбции азота. В пятой главе представлены методы исследования водных и газовых технологических сред. Это равновесные и неравновесные методы электрохимического анализа, также хроматографические методы, средства контроля состава газов и их влажности. Кроме того, рассмотрены показатели качества воды и методы ее очистки, представлены методы пробоподготовки и определения состава водных сред. Отдельно рассмотрены физико-химические свойства водорода, системы его хранения, методы очистки и средства измерения его концентрации.

Автор признателен к.т.н., доц. М. А. Климовой за оказание помощи в оформлении отдельных разделов.

Глава 1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕОБАЗОВАТЕЛИ ЭНЕРГИИ

1.1. Электрохимические преобразователи энергии. Классификация и основные положения

Устройства электрохимической энергетики – это электрохимические преобразователи энергии, в которых химическая энергия реагентов преобразуется в электрическую энергию, либо электрическая энергия преобразуется в химическую энергию образующихся веществ. Основные типы устройств электрохимической энергетики представлены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Электрохимические преобразователи энергии

Электрохимические преобразователи энергии	Реагенты внутри устройства	Реагенты подаются извне	Производят электрическую энергию	Вырабатывают активные вещества	Потребляют электрическую энергию
Топливные элементы	–	+	+	–	–
Первичные химические источники тока	+	+	+	–	–
Аккумуляторные батареи	+	–	+	+	+
Проточные редокс батареи	–	+	+	+	+
Электрохимические суперконденсаторы	+	–	+	+	+
Электролизеры разложения воды	–	+	–	+	+
Регенеративные топливные элементы	–	+	+	+	+

В топливных элементах восстановитель (как правило водород) и окислитель (как правило кислород воздуха) непрерывно и раздельно подводятся к электродам (аноду и катоду), где за счет электрохимических реакций окисления и восстановления происходит прямое преобразование химической энергии реагентов в электрическую энергию постоянного тока. В отличие от тепловых двигателей восстановитель (топливо) и окислитель непосредственно не контактируют друг с другом (нет процесса сгорания топлива). Количество вырабатываемой электрической энергии в топливных элементах ограничено только размерами систем хранения реагентов и их количеством и никак не связано с самим устройством.

В первичном химическом источнике тока (ХИТ) активные вещества (восстановитель и окислитель) входят в состав электродов и в ходе разряда испытывают необратимые электрохимические превращения. При этом генерируется электрическая энергия постоянного тока. В ХИТ количество вырабатываемой энергии ограничено их размерами. В ряде первичных ХИТ окислитель, как правило воздух, подается на катод из-за пределов ХИТ.

В аккумуляторных батареях АБ (вторичные химические источники тока) на электродах происходят обратимые электрохимические превращения. При заряде АБ за счет подводимой электрической энергии постоянного тока на электродах образуются активные вещества, а при разряде АБ с участием этих активных веществ в ходе электрохимических реакций на электродах генерируется электрическая энергия постоянного тока.

В электрохимических суперконденсаторах (ЭХСК) (за исключением гибридных) не происходит превращение активных веществ, а электрическая энергия накапливается и отдается за счет заряда и разряда емкости двойного электрического слоя.

В проточных редокс батареях в режиме генерации электрического тока активные вещества в составе жидких растворов электролитов (анолита и католита) подаются на анод и катод извне устройства. В режиме накопления электрическая энергия преобразуется на электродах в химическую энергию активных веществ в анолите и католите.

В электролизерах разложения воды за счет подводимого к электродам постоянного тока на электродах вырабатываются водород и кислород.

В регенеративных топливных элементах, например в регенеративных водородно-кислородных топливных элементах, в режиме генерации электрической энергии в самом топливном элементе на электроды извне подводятся и потребляются активные вещества (водород и кислород). В режиме накопления энергии вырабатываются активные вещества (водород и кислород), как при электролизе воды. При этом используются одни и те же электроды, как в режиме работы топливного элемента, так и в режиме электролиза воды.

Все перечисленные выше электрохимические преобразователи энергии характеризуются *электрохимической системой* (ЭС), т.е. совокупностью анода, катода и ионного проводника (электролита). В электрохимической системе процессы обмена веществом и энергией протекают в границах двойного электрического слоя электродов и сопряжены с изменением состава вещества в межфазной области. Ионный проводник (как правило раствор электролита) разделяет анод и катод и обеспечивает перенос ионного тока. Перенос электронов по внешней цепи обеспечивает совершение полезной работы в режиме генерации электрохимического преобразователя энергии. Перенос электронов по внешней цепи в режиме заряда, либо режиме электролиза электрохимического преобразователя энергии обеспечивается внешним источником питания.

Под *электрохимическими процессами* в ЭС понимают процессы превращения энергии химической реакции в электрическую энергию и наоборот, преобразование электрической энергии в химическую энергию активных веществ.

1.2. Водородно-кислородное преобразование энергии

Водородно-кислородные электрохимические преобразователи (топливные элементы и электролизеры) являются основными устройствами водородной энергетики как одного из направлений электрохимической энергетики. Протекающие электрохимические процессы преобразования энергии при получении водорода и кислорода в электролизере разложения воды и при получении электрической энергии в топливном элементе схематически представлены на рис. 1.1.

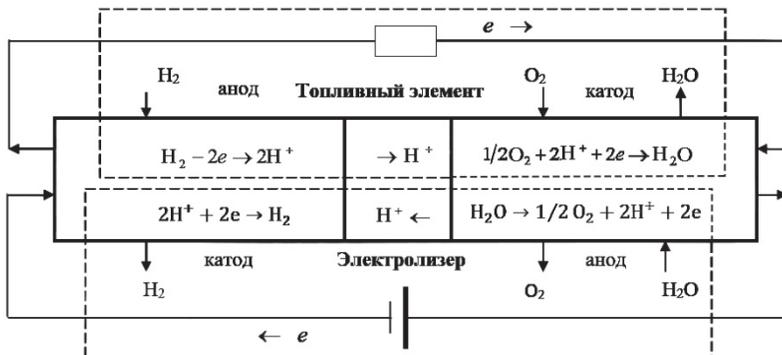


Рис. 1.1. Электрохимическая система водородно-кислородного топливного элемента и электролизера разложения воды с протонообменной мембраной

Как видно, процессы в водородно-кислородном топливном элементе и электролизере разложения воды являются противоположными по направлению электрохимических процессов, однако они очень близки по сути, так как определяются одной электрохимической системой, имеют общую термодинамику, схожую кинетику и реализуются на однотипных катализаторах.

Хотя в топливных элементах и электролизерах разложения воды электрохимические процессы как правило протекают в различных устройствах, можно обратить внимание на общность или зеркальность этих процессов:

- электрохимические процессы *окисления* (передача от электрода электронов во внешнюю цепь) всегда идут на *аноде*: для топливного элемента это окисление водорода и образование ионов водорода, а для электролизера – это окисление воды и образование иона водорода и молекулярного кислорода;

- электрохимические процессы *восстановления* (передача электронов к электроду из внешней цепи) всегда идут на *катоде*: для топливного элемента это восстановление кислорода с присоединением иона водорода и образованием молекулы воды, а для электролизера – это восстановление иона водорода до молекулярного водорода.

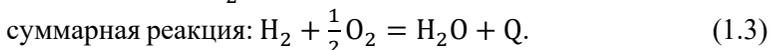
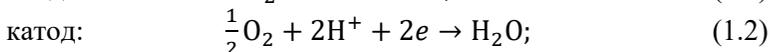
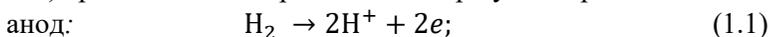
Как было отмечено выше в регенеративных водородно-кислородных топливных элементах эти процессы протекают в одном устройстве.

Термодинамика $H_2 - O_2$ электрохимической системы

Рассмотрим основные закономерности термодинамики электрохимической системы на примере водородно-кислородного (воздушного) ($H_2 - O_2$) топливного элемента (ТЭ).

Принцип действия $H_2 - O_2$ ТЭ основан на протекании электрохимических реакций на электродах – реакции окисления водорода (РОВ) на аноде и реакции восстановления кислорода воздуха (РВК) на катоде с образованием воды в качестве продукта реакции. Из компонентов воздуха только кислород проявляет свойства окислителя (остальные инертны), поэтому он используется как доступный окислитель и как правило на практике говорят о водородно-воздушных ТЭ, хотя по активным веществам это $H_2 - O_2$ ТЭ.

Для $H_2 - O_2$ топливного элемента с протонообменной мембраной (ПОМ ТЭ) процессы на электродах и токообразующая реакция:



Прямое преобразование энергии в топливном элементе дает возможность сравнивать химическую энергию и электрическую энергию для расчета термодинамических параметров. Химическая термодинамика для условий равновесия позволяет рассчитывать электродвижущую силу (ЭДС) токообразующей реакции ТЭ (1.3), теплоту (энтальпию), термодинамический КПД, а также теоретическую потребность в реагентах.

Электродвижущая сила $H_2 - O_2$ топливного элемента

Электродвижущая сила (ЭДС) $E_{ТЭ}$ является важнейшей термодинамической характеристикой $H_2 - O_2$ электрохимической системы водородно-кислородного (воздушного) топливного элемента. ЭДС определяет потенциальные возможности данной электрохимической системы для получения электрической энергии.

ЭДС токообразующей реакции (1.3) определяется выражением (1.4):

$$E_{ТЭ} = -\frac{\Delta_r G_{ТОР}}{nF}, \quad (1.4)$$

где $\Delta_r G_{ТОР}$ – изменение свободной энергии (энергии Гиббса) в результате токообразующей реакции, кДж/моль;

n – число моль-эквивалентов на 1 моль превращенного вещества;

F – постоянная Фарадея, равная 96 485 Кл/моль (26,8 А·ч/моль);

Величину $\Delta_r G_{ТОР}^0$ можно представить как:

$$\Delta_r G_{ТОР} = \Delta_r H_{ТОР} - T \cdot \Delta_r S_{ТОР} \quad (1.5)$$

тогда

$$E_{ТЭ} = -\frac{\Delta_r H_{ТОР}}{n \cdot F} + \frac{T \cdot \Delta_r S_{ТОР}}{n \cdot F}, \quad (1.6)$$

где $\Delta_r H_{ТОР}$ – изменение энтальпии в результате токообразующей реакции, кДж/моль;

$\Delta_r S_{ТОР}$ – изменение энтропии в результате токообразующей реакции, Дж/(моль · К);

Изменение энергии Гиббса химической реакции $\Delta_r G_{ТОР}$, входящее в уравнение (1.4) для расчета ЭДС, как и другие термодинамические функции ($\Delta_r H_{ТОР}$ и $\Delta_r S_{ТОР}$) могут быть рассчитаны как разность между суммарной $\Delta_r G_{j \text{ пр.}}$ продуктов и суммарной $\Delta_r G_{j \text{ исх.}}$ исходных веществ (следствие из закона Гесса). Для $\Delta_r H_{ТОР}$ и $\Delta_r S_{ТОР}$ по уравнениям:

$$\Delta_r H_{ТОР} = \sum v_{j \text{ пр.}} \Delta_r H_{j \text{ пр.}} - \sum v_{j \text{ исх.}} \Delta_r H_{j \text{ исх.}}; \quad (1.7)$$

$$\Delta_r S_{ТОР} = \sum v_{j \text{ пр.}} S_{j \text{ пр.}} - \sum v_{j \text{ пр.}} S_{j \text{ исх.}} \quad (1.8)$$

где v_j – стехиометрический коэффициент j -ого вещества в уравнении реакции, $\Delta_r H_j$ и S_j – термодинамическая функция образования j -ого вещества из простых веществ, индексы «пр.» и «исх.» относятся, соответственно, к продуктам реакции и к исходным веществам.

Например, для токообразующей реакции (1.3) для стандартных состояний реагентов ($T = 298\text{K}$, $P = 10^5 \text{ Па}$) используя табличные данные (Приложение 7) термодинамических функций ($\Delta_r H_{298}^0$ и S_{298}^0) простых веществ для реагентов и продуктов токообразующей реакции (1.3) можем найти:

$$\Delta_r H_{298, \text{ТОР}}^0 = 1 \cdot \Delta_r H_{298, \text{H}_2\text{O}}^0 - (1 \cdot \Delta_r H_{298, \text{H}_2}^0 + 0,5 \cdot \Delta_r H_{298, \text{O}_2}^0) = \\ = 1 \cdot (-285,83) - (1 \cdot 0 + 0,5 \cdot 0) = -285,83 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta_r S_{298, \text{ТОР}}^0 = 1 \cdot S_{298, \text{H}_2\text{O}}^0 - (1 \cdot S_{298, \text{H}_2}^0 + 0,5 \cdot S_{298, \text{O}_2}^0) = \\ = 1 \cdot 69,96 - (130,32 - (-0,5 \cdot 205,03)) = -162,89 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К.}$$

Зависимость изменения стандартных значений энтальпии и энтропии токообразующей реакции от температуры представлена в виде уравнений Кирхгоффа с учетом изменения стандартных теплоемкостей участников реакции при постоянном давлении ($\Delta_r c_p^0$, Дж/(моль \cdot К)):

$$\Delta_r H_T = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r c_p^0 dT; \quad (1.9)$$

$$\Delta_r S_T = S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta_r c_p^0}{T} dT. \quad (1.10)$$

Изменение стандартных теплоемкостей в ходе токообразующей реакции также определяется как разность между суммарной стандартной теплоемкостью продуктов и исходных веществ по уравнению:

$$\Delta_r c_p^0 = \sum \nu_{j \text{ пр.}} c_{p, j \text{ пр.}}^0 - \sum \nu_{j \text{ исх.}} c_{p, j \text{ исх.}}^0. \quad (1.11)$$

Температурную зависимость стандартных значений теплоемкости жидкостей и газов от температуры можно выразить в виде полинома:

$$\Delta_r c_p^0 = \Delta a + \Delta b T + \Delta c' / T^2. \quad (1.12)$$

Значения $\Delta_r H_{298}^0$, S_{298}^0 , $c_{p, 298}^0$, а также коэффициенты уравнения $c_p^0 = \varphi(T) = a + b \cdot 10^3 + c' \cdot 10^{-5}$ берутся из справочных таблиц физико-химических величин (Приложение 7).

Таким образом, для любой электрохимической системы исходя из токообразующей реакции, по табличным значениям термодинамических функций (для стандартных условий) можно рассчитать ЭДС ХИТ для различных температур. Для этого используют температурную зависимость стандартных значений теплоемкости.

В соответствии со вторым принципом термодинамики произведение ($T \cdot \Delta_r S_{\text{ТОР}}$) в уравнении (1.5) выражает ту часть полной энергии реакции (в данном случае реакции 1.3), которая может быть превращена только в теплоту Q_T . Соответственно, теоретическое значение количества теплоты, выделяемой или поглощаемой топливным элементом в равновесных условиях (при разряде бесконечно малым током, теплота Пельтье), выражается уравнением

$$Q_T = - T \cdot \Delta_r S_{\text{ТОР}} = -(\Delta_r H_{\text{ТОР}} - \Delta_r G_{\text{ТОР}}) \quad (1.13)$$

или

$$Q_T = n \cdot F \cdot (E_{\text{ТН}} - E_{\text{ТЭ}}), \quad (1.14)$$

где

$$E_{\text{ТН}} = - \frac{\Delta_r H_{\text{ТОР}}}{n \cdot F}, \quad (1.15)$$

$E_{\text{ТН}}$ – термонейтральная ЭДС топливного элемента как электрохимической системы в результате токообразующей реакции (1.3) (для стандартных состояний $E_{\text{ТН}}^0 = 1,48$ В);

$E_{\text{ТЭ}}$ – равновесная ЭДС топливного элемента как электрохимической системы (для стандартных состояний $E_{\text{ТЭ}}^0 = 1,229$ В);

Q_T – теплота выделяемая (при $E_{\text{ТЭ}} > 1,48$ В для стандартных состояний) топливным элементом или поглощаемая топливным элементом (при $E_{\text{ТЭ}} < 1,48$ В) в равновесных условиях (теплота Пельтье);

В таблице 1.2 представлены термодинамические характеристики $\text{H}_2 - \text{O}_2$ топливного элемента в результате токообразующей реакции (1.3) для стандартных условий.

Таблица 1.2

Термодинамические характеристики $\text{H}_2 - \text{O}_2$ топливного элемента (для стандартных состояний реагентов: $T=298\text{K}$, $P=10^5$ Па)

Токообразующая реакция	$E_{\text{ТЭ}}^0$ В	$E_{\text{ТН}}^0$ В	$\Delta_r G_{\text{ТОР}}^0$ кДж/моль	$\Delta_r H_{\text{ТОР}}^0$ кДж/моль	$\Delta_r S_{\text{ТОР}}^0$ Дж/(моль К)	Q_T кДж/моль	$\eta_T^{\text{ТЭ}}$
$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	1,229	1,481	-237,12	-285,84	-162,89	48,54	0,830

Для токообразующей реакции в $H_2 - O_2$ топливном элементе (1.3) для стандартных состояний ($T = 298K, P = 10^5$ Па) равновесная электродвижущая сила ТЭ составляет $E_{TЭ}^0 = -\frac{\Delta_r G_{TOP}^0}{nF} = 1,229$ В,

$$\Delta_r G_{TOP}^0 = -237,12 \text{ кДж/моль.}$$

Термодинамические параметры ТЭ для токообразующей реакции (1.3) при различных температурах приедены в табл. 1.3. Следует отметить, что они зависят не только от температуры, но и фазового состояния продукта реакции (вода: в виде жидкости и пара).

Уравнение Нернста для токообразующей реакции (1.3) позволяет также определить влияние на ЭДС ТЭ концентрации газообразных реагентов выраженных как давление газов водорода и кислорода:

$$E_{TЭ} = E_{TЭ}^0 + (2,3RT/2 \cdot F) \cdot \lg[(p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{0,5})/(p_{H_2O})], \quad (1.16)$$

где p_{H_2} – начальное относительное парциальное давление водорода на аноде ТЭ;

p_{O_2} – начальное относительное парциальное давление кислорода на катоде ТЭ;

p_{H_2O} – начальное относительное парциальное давление водяных паров на катоде воздуха (с учетом парциального давления кислорода в воздухе).

Для водородно-воздушного топливного элемента ТЭ как наиболее важного в практическом применении для выбора параметров необходимо учесть парциальное давление кислорода в воздухе:

- $p_{H_2} = 1$ при общем давлении анодных газов 0,1 МПа;
- $p_{O_2} = 0,21$ при общем давлении воздуха на катоде 0,1 МПа;
- $p_{H_2O} = 1$, так как в результате реакции на катоде образуется вода в жидкой фазе.

Термодинамический идеальный КПД топливного элемента ($\eta_T^{TЭ}$) в результате токообразующей реакции (1.3) рассчитывают по уравнению:

$$\eta_T^{TЭ} = \frac{\Delta_r G_{TOP}}{\Delta_r H_{TOP}} = -\frac{n \cdot F \cdot E_{TЭ}}{\Delta_r H_{TOP}} = \frac{E_{TЭ}}{E_{TH}}. \quad (1.17)$$

Например, для стандартных состояний реагентов ($T = 298\text{K}$, $P = 10^5 \text{ Па}$), если вся произведенная свободная энергия Гиббса преобразуется в электричество, то *термодинамический идеальный КПД* топливного элемента $\eta_T^{\circ TЭ} = 0,830$.

В таблице 1.3 представлены термодинамические характеристики $\text{H}_2 - \text{O}_2$ топливного элемента при различных температурах в результате токообразующей реакции (1.3).

Таблица 1.3

**Термодинамические параметры $\text{H}_2 - \text{O}_2$ ТЭ
при различных температурах**

Реакция	Параметры	Температура, К					
		298	303	323	343	363	383
$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	$E_{ТЭ}$, В	1,229	1,224	1,207	1,191	1,174	1,158
	$E_{ТН}$, В	1,481	1,480	1,478	1,476	1,472	1,470
	Q_T , кДж/моль	48,54	49,40	52,30	55,00	57,5	60,2
	$\eta_T^{ТЭ}$	0,830	0,827	0,817	0,807	0,797	0,788
$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_{(г)}$		298	400	500	700	900	1300
	$E_{ТЭ}$, В	1,19	1,16	1,14	1,08	1,00	0,92
	$E_{ТН}$, В	1,25	1,26	1,26	1,27	1,28	1,29
	$-\Delta_r H_{гор}$, кДж/моль	241,8	243,0	244,0	245,8	247,4	250,0
	Q_T , кДж/моль	11,59	19,3	23,2	36,7	54,0	71,4
	$\eta_T^{ТЭ}$	0,95	0,92	0,90	0,85	0,78	0,71

Поскольку термодинамические величины $\Delta_r H_{гор}$ и $\Delta_r G_{гор}$ зависят от температуры, значение термодинамической эффективности топливного элемента $\eta_T^{ТЭ}$ (при заданном давлении) также зависит от температуры (рис. 1.2).

Для сравнения на рис. 1.2 приведена температурная зависимость термодинамической эффективности теплового двигателя η_T^K (КПД цикла Карно) от температуры нагревателя для $T_2 = 323\text{K}$ (50°C):

$$\eta_T^K = \frac{(T_1 - T_2)}{T_1}, \quad (1.18)$$

где T_1 – температура нагревателя;

T_2 – температура холодильника.

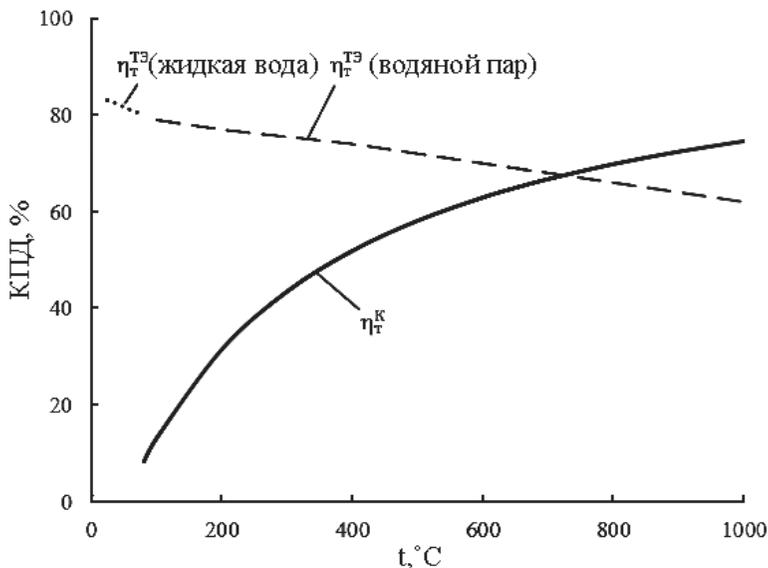


Рис. 1.2. Термодинамическая эффективность $\text{H}_2\text{--O}_2$ топливного элемента η_T^K и теплового двигателя $\eta_T^{\text{ТЭ}}$ при различных температурах

Как видно, η_T^K никогда не достигает термодинамического предела, но увеличивается с ростом максимальной температуры нагревателя (T_1), при которой возможен процесс (формула 1.18). Для $\eta_T^{\text{ТЭ}}$ топливного элемента эта зависимость имеет противоположную направленность и максимальные значения $\eta_T^{\text{ТЭ}}$ находятся в области более низких температур. Это показывает еще одно существенное отличие и преимущество энергоустановок на базе $\text{H}_2\text{--O}_2$ ТЭ от тепловых электростанций, а именно максимальная термодинамическая эффективность достигается при низких температурах. Как видно из рис. 1.2, лишь при температуре $T_1 \sim 930\text{K}$ ($t_1 \sim 657^\circ\text{C}$) значения $\eta_T^{\text{ТЭ}}$ и η_T^K сравниваются.

Сравним далее термодинамические пределы электрохимических процессов в $\text{H}_2\text{--O}_2$ топливных элементах и электролизере разложения воды.

Стандартная ЭДС водородно-кислородного топливного элемента $E_{ТЭ}^0$ и противо-ЭДС реакции электролитического разложения воды $E_Э^0$ (минимальное напряжение разложения воды) для одинаковых условий совпадают.

Анализ термодинамических характеристик $H_2 - O_2$ электрохимической системы (табл. 1.3) показывает, что при повышении температуры энергетические затраты на электролиз воды снижаются, так как снижается противо-ЭДС процесса электролиза воды $E_Э$. ($E_Э = 1,229$ В при температуре $T = 25^\circ\text{C}$ и $E_Э = 1,0$ В при температуре $T = 900\text{K}$). Напротив, для топливного элемента $H_2 - O_2$ электрохимической системы более выгодное высокое значение $E_{ТЭ}$, так как оно реализуется при более низких температурах.

Таким образом термодинамика $H_2 - O_2$ электрохимической системы определяет потенциальные возможности как топливных элементов, так и электролизеров. Однако, как будет показано ниже (раздел 1.3), при практической реализации устройств на базе электрохимических преобразователей энергии существенное влияние оказывают кинетические факторы и здесь повышение температуры имеет положительное действие как на характеристики топливных элементов, так и на характеристики электролизеров.

Теоретический расход реагентов

При работе топливного элемента важно, чтобы расход реагентов на единицу выработанной электрической энергии был минимальным. Расход в значительной мере зависит от природы реагентов, участвующих в токообразующей реакции. Этот параметр особенно важен для восстановителей, так как в качестве окислителя, как правило, используется более доступный воздух, точнее кислород, входящий в его состав.

Исходя из закона Фарадея можно рассчитать удельный теоретический расход реагента m_q $\left(\frac{\text{г}}{\text{А}\cdot\text{ч}}\right)$ на единицу количества электричества ($q = n \cdot F$) для токообразующей реакции (1.3):

$$m_q = \frac{M}{n \cdot F} \cdot \quad (1.19)$$

Удельный теоретический расход реагента $m_w \left(\frac{\text{г}}{\text{Вт} \cdot \text{ч}} \right)$ на единицу электрической энергии ($W = E_{TЭ} \cdot F$) для токообразующей реакции (1.3):

$$m_w = \frac{M}{n \cdot F \cdot E_{TЭ}}, \quad (1.20)$$

где M – мольная масса вещества (г/моль); F – постоянная Фарадея.

В таблице 1.4 приведены значения теоретического расхода реагентов в электрохимических процессах, которые реализованы в $\text{H}_2 - \text{O}_2$ топливном элементе в результате токообразующей реакции (1.3) (для стандартных состояний реагентов).

Таблица 1.4

**Удельные теоретические параметры восстановителей
и окислителей для стандартных состояний**

Токообразующая реакция	$E_{TЭ}^0, \text{В}$	реагент	$m_q, \text{г/А} \cdot \text{ч}$	$V_q, \text{дм}^3/\text{А} \cdot \text{ч}$	$m_w, \text{г/Вт} \cdot \text{ч}$
$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	1,229	водород	0,0373	0,419	0,0303
		кислород	0,298	0,229	0,242
		воздух	1,42	1,191	1,154
$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	1,19	водород	0,0373	0,585	0,03135
		кислород	0,298	0,144	0,251
		воздух	1,42	1,481	1,193

Значения теоретического расхода реагентов для ТЭ (табл. 1.4) можно использовать и для материального расчета электролизера, но в данном случае расходным компонентом в $\text{H}_2 - \text{O}_2$ электрохимической системе электролизёра будет вода (в виде жидкости или пара), а продуктами реакции – газообразные водород и кислород. Теоретические расходы воды и удельные теоретические расходы электроэнергии для получения единицы массы и объема водорода и кислорода в результате токообразующей реакции представлены в табл. 1.5.

Таблица 1.5

Удельные теоретические расходы воды и электроэнергии для производства водорода и кислорода при электролизе воды для стандартных состояний реагентов ($T = 298\text{К}$, $P = 10^5\text{ Па}$)

Токообразующая реакция	$E_{\text{Э}}^0, \text{ В}$	реагент	$W_m, \text{ Вт}\cdot\text{ч} / \text{г H}_2$	$W_v, \text{ Вт}\cdot\text{ч} / \text{дм}^3 \text{ H}_2$	$M_m, \text{ г H}_2\text{O} / \text{г H}_2$
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	1,229	водород	32,937	2,94	9
		кислород	4,117	5,88	1, 125
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	1,19	водород	31, 892	2,287	9
		кислород	3, 986	6,12	1, 125

Пример 1.1. По токообразующей реакции водородно-воздушного топливного элемента (1.3) и используя термодинамические функции (раздел 1.2) рассчитайте ЭДС топливного элемента $E_{\text{ТЭ}}$ и термодинамический КПД $\eta_T^{\text{ТЭ}}$ при температуре $T = 323\text{К}$ и давлении газов $P = 0,1\text{ МПа}$.

Решение. Для $T = 323\text{К}$ проводим расчет ЭДС токообразующей реакции (1.3) по формулам (1.4–1.10).

Для этого по справочным данным из Приложения 7 для данной температуры ($T = 323\text{К}$) находим термодинамические функции для токообразующей реакции (1.3). В итоге $\Delta_r G_{\text{ТОР}} = -232,99\text{ кДж/моль}$. Для расчета $E_{\text{ТЭ}}$ используем формулу 1.6:

$$E_{\text{ТЭ}} = -\frac{\Delta_r H_{\text{ТОР}}}{n \cdot F} + \frac{T \cdot \Delta_r S_{\text{ТОР}}}{n \cdot F}$$

$$= -\frac{\Delta_r G_{\text{ТОР}}}{n \cdot F} = -\frac{(-232,99 \cdot 1000)}{2 \cdot 96\,485} = 1,207\text{ В.}$$

Здесь n – число электронов в уравнении токообразующей реакции (для реакции (1.3) $n = 2$);

F – число Фарадея, $F = 96\,485\text{ Кл}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Ответ: $E_{\text{ТЭ}} = 1,207\text{ В}$ при температуре $T = 323\text{К}$ и давлении $P = 0,1\text{ МПа}$.

Для $T = 323$ К рассчитаем термодинамический КПД $\eta_T^{\text{ТЭ}}$ по формуле (1.12).

Данные для расчета берем из Приложения 7 и используя формулы (1.4–1.10) для данной температуры получаем:

$$\eta_T^{\text{ТЭ}} = \frac{-\Delta_r G_{\text{ТОР}}}{-\Delta_r H_{\text{ТОР}}} = \frac{-232,99}{-285,31} = 0,817.$$

Ответ: $\eta_T^{\text{ТЭ}} = 0,817$ при температуре $T = 323$ К и давлении $P = 0,1$ мПа.

Пример 1.2. Определите стандартную противо-ЭДС электролизера разложения воды $EЭ$ при $T = 363$ К. Используйте реакцию $\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$.

Решение. Из уравнения (1.4) следует $E_{\text{ТЭ}} = -\frac{\Delta_r G_{\text{ТОР}}}{nF}$.

Токообразующая реакция (1.3) в H_2 – O_2 топливном элементе и реакция $\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{г}) + \text{H}_2$ в электролизере являются зеркальными (см. рис. 1.1), поэтому значения их ЭДС совпадают при одинаковых значениях температуры и давления ($E_{\text{ТЭ}} = EЭ$). В случае электролизера используют термин противо-ЭДС, так как для генерации газов (водорода и кислорода) на клеммы электролизера необходимо подать напряжение выше, чем ЭДС ($U > EЭ$).

Для расчета $EЭ$ по справочным данным из Приложения 7 и используя формулы (1.4–1.10) для данной температуры ($T = 363$ К) находим термодинамические функции для токообразующей реакции (1.3). Тогда для рассчитанного значения $\Delta_r G_{\text{ТОР}} = -226,55$ кДж/моль температуры ($T = 363$ К) находим: $EЭ = -\frac{(-226,55 \cdot 1000)}{2 \cdot 96485} = 1,174$ В.

Ответ: $EЭ = 1,174$ В.

Пример 1.3. Определите теоретически необходимую скорость подачи водорода и воздуха в водородно-воздушном топливном элементе для стехиометрической реакции (1.3) и для стандартных состояний, если мощность энергоустановки составляет $P_{\text{ТЭ}} = 100$ кВт.

Решение. Удельный теоретический расход реагента $m_W \left(\frac{\text{г}}{\text{Вт} \cdot \text{ч}} \right)$ на единицу произведенной электрической энергии ($W = E_{TЭ}^0 \cdot F$) для токообразующей реакции (1.3) и стандартного состояния реагентов ($T = 298\text{K}$, $P = 10^5 \text{ Па}$) рассчитывается по уравнению (1.19).

Тогда удельный теоретический расход водорода для мощности энергоустановки на водородно-воздушных топливных элементах $P_{TЭ} = 100 \text{ кВт}$:

$$V_{H_2} = \frac{M P_{TЭ}}{n \cdot F \cdot E_{TЭ}^0} = \frac{2 \cdot 100\,000}{2 \cdot 96\,485 \cdot 1,23} = 0,842 \text{ г/с} = 9,467 \text{ л/с.}$$

ρ_{H_2} – плотность водорода ($\rho_{H_2} = 0,089 \text{ г/дм}^3$ при $T = 298\text{K}$, $P = 10^5 \text{ Па}$).

Тогда удельный теоретический расход воздуха для мощности энергоустановки на водородно-воздушных топливных элементах $P_{TЭ} = 100 \text{ кВт}$ и учитывая, что:

$\rho_{\text{воз.}}$ – плотность воздуха ($\rho_{\text{воз.}} = 1,184 \text{ г/дм}^3$ при $T = 298\text{K}$, $P = 10^5 \text{ Па}$)

γ – парциальная доля кислорода в воздухе ($\gamma^{O_2} = 0,21$).

$$V_{\text{воз.}} = \frac{M N}{n \cdot F \cdot E_{TЭ}^0} = \frac{16 \cdot 100\,000}{2 \cdot 96\,485 \cdot 1,23 \cdot 0,21} = 32,1 \text{ г/с} = 27,1 \text{ дм}^3 / \text{с.}$$

Ответ: $V_{H_2} = 0,842 \frac{\text{г}}{\text{с}}$; $V_{\text{воз.}} = 32,1 \text{ г/с}$.

Термодинамические характеристики электрохимической системы определяют ее потенциальные возможности для получения электрической энергии или химической энергии активных веществ. Однако реальные энергетические характеристики определяются уже другими факторами (кинетикой и катализом процессов, конструкцией и применяемыми материалами). Важнейшая характеристика электролизера и топливного элемента – вольтамперная характеристика (ВАХ) (рис. 1.3).

Более пологая ВАХ ТЭ определяет более низкое реальное потребление водорода на производство электроэнергии ($\Gamma_{H_2}/\text{Вт} \cdot \text{ч}$) в ТЭ, а более пологая ВАХ электролизера определяет более низкие затраты электроэнергии на производство водорода ($\text{Вт} \cdot \text{ч}/\Gamma_{H_2}$). При

проектировании этих электрохимических преобразователей энергии стараются сделать максимально возможными значения номинальных плотностей тока, так как они в итоге определяют их удельные массовые характеристики, т.е. делают их более компактными и менее материалоемкими.

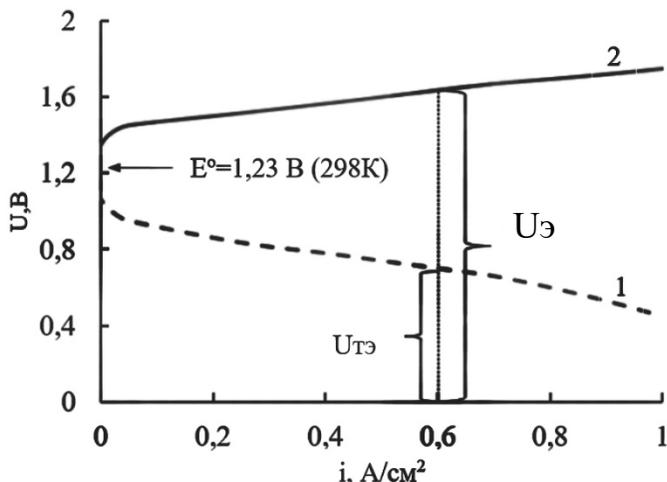


Рис. 1.3. Вольтамперная характеристика водородно-кислородного топливного элемента с протонообменной мембраной (1) и электролизера (2) с протонообменной мембраной

Структурирование и увеличение мощности электролизеров и топливных элементов идет через увеличение площади электродов и коммутацию единичных элементов, а также включение в состав энергоустановки компонентов, которые обеспечивают ее штатное функционирование. Эти вопросы, относящиеся к реальным устройствам будут рассмотрены в следующих разделах.

1.3. Топливные элементы

Топливный элемент, ТЭ (Fuel Cell) — электрохимическое устройство для прямого преобразования химической энергии топлива в электрическую энергию за счет электрохимических реакций

на электродах и непрерывно поступающих к ним топлива и окислителя. Первое упоминание о топливных элементах относят к 1839 г. в работах У.Р. Грове. В отличие от тепловых электростанций, тепловая и механическая энергия здесь не являются необходимой промежуточной формой для получения электрической энергии, т.е. энергия не теряется при переходе от одной ее формы в другую. В результате в энергоустановке на основе топливного элемента может быть реализован более высокий коэффициент полезного действия. На практике нашли применение водородно-воздушные топливные элементы. Схема водородно-воздушного топливного элемента с протонообменной мембраной (ПОМ ТЭ) представлена на рис. 1.4.

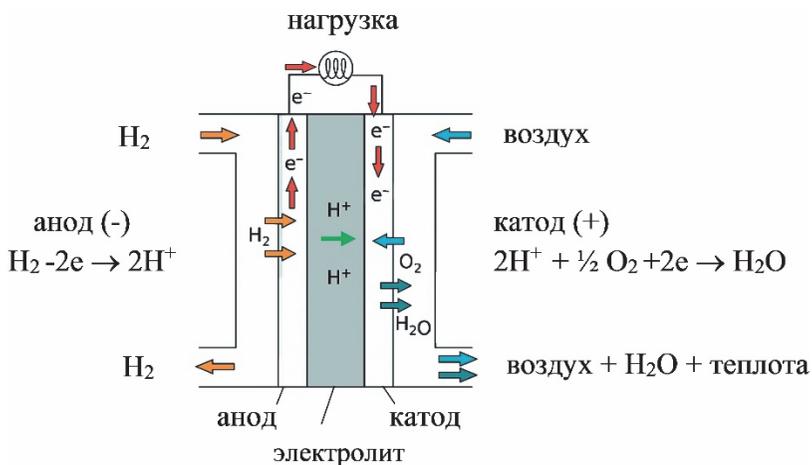


Рис. 1.4. Схема водородно-воздушного топливного элемента с протонообменной мембраной

Принята международная терминология, которая позволяет различать структурные единицы энергоустановок. Для энергоустановок на топливных элементах:

– *Топливный элемент единичный*, ТЭ (The Single Fuel Cell, FC) или *Мембранно-электродный блок*, МЭБ (membrane electrode assembly, MEA) состоит из разделенных электролитом анода и катода. Содержит каналы для подвода-отвода реагентов, а также выделяющей теплоты;

– *Батарея топливных элементов*, БТЭ (Fuel Cell Stack, Stack) содержит два или более электрически соединенных единичных ТЭ с целью увеличения мощности. Коммутация ТЭ в филь-прессной конструкции между концевыми плитами осуществляется через биполярные пластины (Bipolar Plate), которые обеспечивают подвод к ним реагентов и отвод продуктов реакции, также их электрическое соединение, отвод теплоты;

– *Энергетический модуль топливных элементов*, ЭМ ТЭ (Fuel Cell Power Module, FC PM) или *Электрохимический генератор* с топливными элементами (ЭХГ) содержит одну или несколько батарей топливных элементов в комплексе с системами, обеспечивающими его (их) функционирование (системы автоматики, термостабилизации, увлажнения газов, другие устройства);

– *Энергетическая установка* (энергоустановка) с топливными элементами, ЭУ ТЭ (Fuel Cell Power System, FCS) включает в себя энергетический модуль на топливных элементах, также системы и оборудование, обеспечивающие энергоснабжение потребителя.

В таблице 1.6 представлены основные характеристики топливных элементов различных типов. Как видно они различаются по уровню рабочих температур, также по типу используемого электролита.

Выделим основные отличия энергоустановок на ТЭ от тепловых электростанций:

– выработка электроэнергии постоянного тока здесь осуществляется не за счет сжигания гомогенной смеси топлива и окислителя, а за счет отдельного электрохимического окисления восстановителя (водорода) на аноде и электрохимического восстановления окислителя (кислорода воздуха) на катоде ТЭ;

– в качестве электродных материалов используют дисперсные углеродные материалы, нано размерные катализаторы, биполярные пластины из тонких листов стали, титана, композитов углерода (в отличие от тепловых двигателей, и энергоустановок, изготовленных в основном из литья металлов);

Таблица 1.6

Типы топливных элементов

Тип ТЭ, рус. название (англ. назв.)	ТЭ с полимерной протонообменной мембраной (ПОМ ТЭ (PEMFC))	Щелочной ТЭ (ЩТЭ (AFC)) АОМ ТЭ (АМFC)	Фосфорнокислый ТЭ (ФКТЭ (PAFC)) ВПТЭ (НПРЕМ)	Расплавкарбонатный ТЭ (РКТЭ (MCFC))	Твердоокисленный ТЭ (ТОТЭ (SOFC))
топливо	водород 99,995% (РЕМ FC) метанол (DM FC)	Водород (чистый)	Водород (<math><CO\ 20ppm</math>)	Водород/синтез газ	Водород/синтез газ
окислитель	воздух, кислород	кислород, воздух (без CO_2)	Воздух	воздух+ CO_2	воздух
ионный проводник	H^+	OH^-	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}
Электролит	протопроводящая полимерная мембрана (типа "Nafion")	– 30% КОН в пористой матрице – полимерная анонообменная мембрана (АМТЭ)	85% фосфорная кислота (жидкая) – в пористой матрице (РАFC) – в полимерной матрице (НПРЕМ)	Расплавленные карбонаты лития, натрия и / или калия, в пористой или полимерной матрице	НТ – SOFC (НТ-ТОТЭ) $YSZ : (ZrO_2)_{0,9}(Y_2O_3)_{0,1}$ 800 – 1000°С ПТ – SOFC (НТ-ТОТЭ) LSGM: LaSrGaMgO ₃ 600 – 700°С
Суммарная реакция	водород: $H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$ метанол: $CH_3OH + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	водород: $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$	водород: $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$	водород: $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$	водород $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$
Реакции на аноде	водород: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$ метанол $CH_3OH + H_2O \rightarrow 6H^+ + CO_2 + 6e$	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e$ $H_2O + CO_2 + 2e \rightarrow CO + CO_3^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2e$	$2H_2 + O^{2-} = 2H_2O + 2e$ $CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e$ $CH_4 + 4O^{2-} \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 8e$

Продолжение табл. 1.6

Тип ТЭ, рус. название (англ. назв.)	ТЭ с полимерной протонообменной мембраной (ПОМ ТЭ (PEM FC))	Щелочной ТЭ ЦТЭ (AFC) АОМ ТЭ (AMFC) Ni Реннея, Ni ПСК Pt/C, Pt-Co/C, Pt-Pd/C	Фосфорнокислый ТЭ ФКТЭ (PAFC) ВПТЭ (HTPEM) Pt/C, Pt-Pd/C	Расплавленно-карбонатный ТЭ РКТЭ (MCFC) Ni, Ni/Cr, NiAl	Твердоокисдный ТЭ ТОТЭ (SOFC)
Катализаторы анода	Pt/C, Pt-Pd/C	Ni Реннея, Ni ПСК Pt/C, Pt-Co/C, Pt-Pd/C	Pt/C, Pt-Pd/C	Ni, Ni/Cr, NiAl	NiO + YSZ
Реакции на катоде	водород: $\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O$ метанол: $\frac{3}{2} O_2 + 6H^+ + 6e \rightarrow 3H_2O$	$\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e \rightarrow 2OH^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O$	$\frac{1}{2} O_2 + CO_2 + 2e \rightarrow CO_3^{2-}$	$\frac{1}{2} O_2 + 2e \rightarrow O^{2-}$
Катализаторы катода	Pt/C, PtCo/C, PtNi/C	Ni Реннея, Co, Ag шпинели перовскиты	Pt/C, PtCo/C, PtNi/C	NiO	$La_{(1-x)}Sr_xMnO_3$ (LSM) $La_{(1-x)}Sr_xCoO_3$ x – 0,15 – 0,25
Рабочие температуры, °С	40 – 100	<100	150 – 200	600 – 700	500 – 1000
Диапазон мощности	<1 кВт–100 кВт	1 кВт–100 кВт	РАFC: 5кВт–400 кВт жидкая кислота ТРЕМ: <100 кВт (модули)	300 кВт–3 мВт, 300 кВт (модули)	1 кВт–2 МВт
КПД	60% (окисление H ₂) 40% реформинг CH ₄	60% (H ₂)	40–50%(H ₂)	60%(H ₂)	60%(H ₂) 40% реформинг CH ₄

Окончание табл. 1.6

Тип ТЭ, рус. название (англ. назв.)	ТЭ с полимерной протонообменной мембраной ПОМ ТЭ (PEM FC)	Щелочной ТЭ ШТЭ (AFC) АОМ ТЭ (AAMFC)	Фосфорноокислый ТЭ ФКТЭ (PAFC) ВПТЭ (HTPEM)	Расплавленноугольный ТЭ РКТЭ (MCFC)	Твердоокисдный ТЭ ТОТЭ (SOFC)
Применение Источники питания (ИП)	<ul style="list-style-type: none"> – портативные ИП – резервные ИП – автомобили – роботы и БПЛА – распределённая генерация 	<ul style="list-style-type: none"> – спец. цели – космос – транспорт – резервные ИП 	<ul style="list-style-type: none"> – распределённая генерация – стационарные установки – транспорт (HTPEM) 	<ul style="list-style-type: none"> – распределённая генерация – стационарные установки 	<ul style="list-style-type: none"> – стационарные установки – распределённая генерация – гибридные схемы
достоинства	<ul style="list-style-type: none"> – низкие рабочие t – быстрый старт – простота 	<ul style="list-style-type: none"> – низкие рабочие температуры – быстрый старт – быстрый старт 	<ul style="list-style-type: none"> – влагонезависимый – высокий ресурс – когенерация 	<ul style="list-style-type: none"> – подходит для ТЭЦ – когенерация – гибрид с ГТУ 	<ul style="list-style-type: none"> – допускает CO в H₂ – подходит для ТЭЦ – гибрид с ГТУ
проблемы	<ul style="list-style-type: none"> – дорогие катализаторы – чувствителен к примесям в H₂ – неэффективная когенерация 	<ul style="list-style-type: none"> – дорогие катализаторы – чувствителен к примесям в H₂ – требуется очистка воздуха от CO₂ 	<ul style="list-style-type: none"> – дорогие катализаторы – длительный запуск – чувствителен к сере – коррозия 	<ul style="list-style-type: none"> – дорогие катализаторы – длительное время запуска – чувствителен к сере 	<ul style="list-style-type: none"> – коррозия – длительный запуск – ограниченное число отключений – чувствителен к сере

– увеличение мощности энергоустановки достигается за счет увеличения площади электродов ТЭ и их коммутации в филь-тпрессных конструкциях батареи топливных элементов; удельной мощности (до 2 кВт/кг и до 5 кВт/л) сравнимой с удельной мощностью ДВС можно достичь при температурах до 80°С при условии использования активных катализаторов;

– значение КПД ТЭ около 50% достигается в режиме номинальной мощности, а при снижении нагрузки его КПД увеличивается и может достигать 90%. Для ДВС и ГТУ– электростанциях напротив, максимальный КПД равный 30–35% достигается при номинальной нагрузке, а при частичной нагрузке заметно снижается. Это является важным преимуществом энергоустановок на ТЭ, так как, например, на транспортных средствах и при автономном энергоснабжении жилых объектов они в основном работают на режимах частичной мощности;

– ТЭ имеют высокую маневренность в интервале нагрузок 0–100% (тепловые электростанции плохо поддаются регулированию при нагрузках до 25%);

– «нулевой» выброс токсичных веществ, продукт электрохимической реакции – вода в виде жидкости или пара.

1.4. Электролизеры разложения воды

Электролизный элемент, ЭЭ (EW Cell) – электрохимическое устройство для электролитического разложения воды под действием электрического тока в газообразные продукты – водород на катоде и кислорода на аноде.

Электролиз воды был впервые осуществлен еще в 1800 г. английским ученым В. Николсоном. Сегодня электролиз воды – это промышленная технология получения чистого водорода как технического газа с целью использования в целом ряде применений как агента–восстановителя (при химическом синтезе, в металлургии, электронной и стекольной промышленности, в электроэнергетике). Однако будущее так называемого «зеленого» водорода, как эффективного и экологичного энергоносителя связывают с технологией

электролиза воды и крупномасштабным его производством за счет электрической энергии возобновляемых источников энергии, в первую очередь крупных ветровых и солнечных электростанций. По виду электролита различают три основных типа электролизеров:

1) с водным щелочным электролитом (рабочая температура до 200°C);

2) с протонообменной мембраной (рабочая температура до 120°C);

3) с твердым оксидным электролитом (рабочая температура до 1000°C).

В таблице 1.7. показаны основные типы электролизеров электролитического разложения воды и электрохимические процессы, протекающие на электродах.

Таблица 1.7

Типы электролизеров

Вид электролиза (по типу электролита)	Температуры, давления	Токообразующие реакции	
		анод	катод
Щелочной (ЩЭ, AWE)	-20 ... +100 °C 1–30 бар	$2\text{OH}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
С протонообменной мембраной (кислотный) (ПОМ ЭВ, PEM WE)	0 ... +120 °C 1–30 бар	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$
Твердооксидный (ТОЭ, HTSE)	900–1000 °C 1–30 бар	$\text{O}^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}$	$2\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}} + 2\text{e} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}^{2-}$

Щелочной электролиз воды остается сегодня основным методом крупномасштабного производства электролитического водорода. Как видно из табл. 1.7 при разложении двух молекул воды на катоде электролизной ячейки под действием постоянного электрического тока образуется одна молекула газообразного водорода, а также два гидроксил-иона. При этом образуется ½ моля газообразного кислорода, который с тыльной стороны пористого

электрода удаляется из ячейки. Таким образом, при электролизе гидроксил-ион в сумме электрохимических реакций на аноде и катоде не потребляется, однако концентрация щелочи повышается за счет потребления воды на электролиз. Таким образом на каждый килограмм водорода, произведённого методом электролиза воды в раствор электролита необходимо добавлять 9 килограммов (литров) воды.

Как правило электролизная ячейка состоит из газоплотной пористой диафрагмы (размер пор составляет доли микрометров) и прижатых к ней пористых либо сетчатых никелевых электродов. Водород с тыльной стороны пористого электрода удаляется из ячейки, а гидроксил-ион под действием электрического поля переносится к аноду, где окисляется до воды. Современные щелочные электролизеры – это плотноупакованные фильтпрессные конструкции с отводом продуктов с тыльной стороны газогенерирующих электродов. Такие конструкции обеспечивают значительно меньшую металлоемкость и более низкие энергозатраты (4,1–4,3 кВтч/н·м³ H₂).

Никель имеет высокую устойчивость в щелочных средах и поэтому является основным материалом для электродов, газоотводящих коллекторов, а также для покрытий конструктивных элементов. Технология никелевых поверхностно-скелетных катализаторов (ПСК) позволяет снизить поляризацию катодного процесса за счет получения развитой поверхности никеля с системой нанопор (5–10 нм) и микропор (10–50 мкм). Введение серы, фосфора, кобальта в электроды ПСК позволяют дополнительно снизить поляризацию катода. С целью снижения перенапряжения выделения кислорода используют композитные гальванические покрытия на основе никеля, например Ni (40–63%) Fe (13–40%), а также оксидножелезные композиции, Ni–Co₂O₄ и Co₃O₄ шпинели.

Развитие электролизных технологий показывает, что электролизные установки с протонообменной мембраной (ПОМ ЭУ, PEM WE) уже стали серьезным конкурентом щелочных электролизеров. На рисунке 1.5 представлена схема электролизера с протонообменной мембраной.

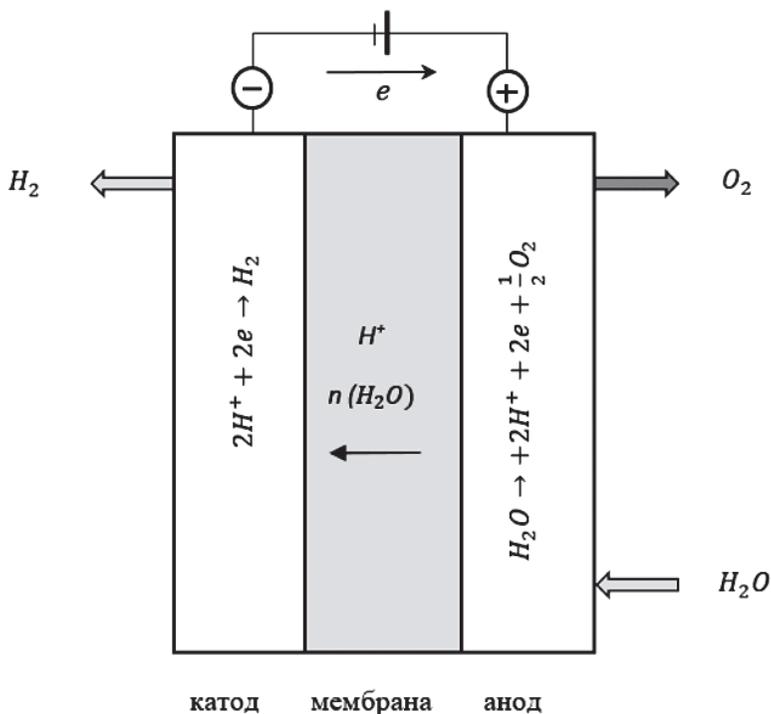


Рис. 1.5. Схема электролизёра разложения воды с протонообменной мембраной

Такие электролизеры реализуют высокие плотности тока (более 1 A/cm^2) при относительно низких напряжениях (до 1,7 В), хорошо поддаются регулированию при изменении мощности. Однако использование протонообменной мембраны требует применения катализаторов на основе металлов группы платины. На катоде, где выделяется водород – это прежде всего платина и палладий. На аноде, где выделяется кислород – это иридий, рутений. Закладка катализатора в случае приложений PEM WE выше, чем в PEM FC и на аноде составляет $5\text{--}10 \text{ мг/см}^2$ для обеспечения ресурса. Стоимость катализатора в энергоустановке PEM FC составляет около 30%, а в PEM WE еще выше. Реальной альтернативы иридию пока не найдено. Ряд каталитической активности для РВК, следующий: $\text{Ru} \approx \text{Ir} > \text{Pd} > \text{Rh} > \text{Pt} > \text{Au} > \text{Nb}$.

Иридий сегодня имеет очень высокую стоимость (примерно в 6 раз дороже платины) и актуальной задачей является снижение стоимости анода PEM WE без изменения каталитических и эксплуатационных свойств за счет применения функциональных добавок. Например, молибден примерно в 1500 раз, а титан в ~15 000 раз дешевле иридия.

1.5. Проточные редокс батареи

Проточная редокс батарея, ПРБ (Redox Flow Battery, RFB) – это электрохимическое устройство, в котором сочетаются свойства аккумуляторных батарей и топливных элементов. Активные вещества здесь находятся вне электрохимического преобразователя (как в топливных элементах), однако они обратимо окисляются и восстанавливаются в режиме разряда и заряда (как и в аккумуляторных батареях). Практическое применение нашла ванадиевая редокс-система (vanadium redox flow battery). Используется особенность ванадия, который может находиться в растворе сернокислого электролита в четырёх разных степенях окисления. Схема проточной редокс батареи представлена на рис. 1.6. В её состав входят две ёмкости с активными веществами в растворах электролитов (анолите и католите), насосы и электрохимический блок.

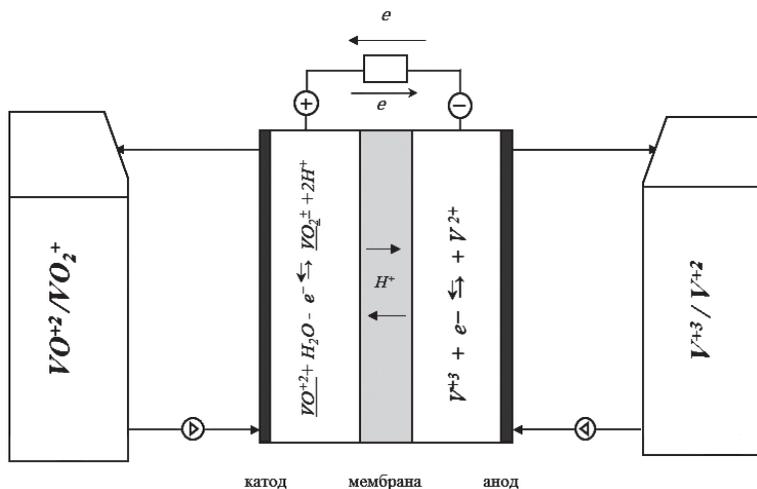
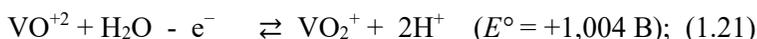


Рис. 1.6. Схематическое изображение проточной редокс батареи

Электрохимический блок так же, как и топливный элемент ПОМ ТЭ содержит газодиффузионные электроды и каталитические слои, прижатые к протонообменной мембране. Однако в обратимой редокс батарее не используются газообразные реагенты, а процессы накопления и разряда энергии сопровождаются изменением в растворах электролитов степени окисления ванадия с V^{+2} на V^{+5} и обратно. Само изменение степени окисления ванадия в режиме разряда (генерации электрической энергии) и в режиме заряда (накопления электрической энергии) обратимой редокс батареи происходят на ее электродах в режимах заряда и разряда:

1) положительный электрод

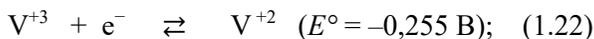
заряд



разряд

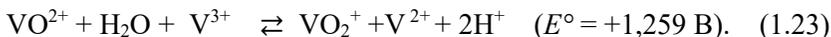
2) отрицательный электрод

заряд



разряд

3) суммарная реакция



При разряде обратимой редокс батареи степень окисления ванадия в анодном контуре раствора (анолите) изменяется с V^{+2} на V^{+3} , а в катодном контуре раствора (католите) изменяется с V^{+5} на V^{+4} .

Типичные разрядные и зарядные кривые ванадиевой проточной батареи представлены на рис. 1.7.

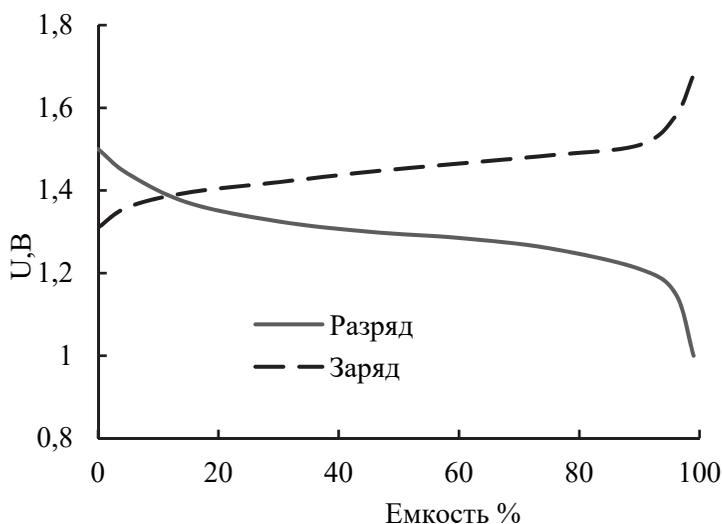


Рис. 1.7. Кривые заряда–разряда ванадиевой проточной редокс батареи постоянным током

Проточные редокс батареи по сравнению с другими накопителями энергии имеют ряд достоинств и недостатков.

Достоинства:

- запас энергии в таких энергоустановках (накопителях) ограничен только емкостью резервуаров для хранения реагентов;
- простота перезарядки;
- очень быстро реагируют на изменение нагрузки и не боятся перегрузок.

Недостатки:

- сильная зависимость от окружающей температуры;
- невысокие значения удельной энергии ($30\text{--}50 \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг}$);
- на сегодняшний день они в несколько раз дороже свинцовых аккумуляторов;
- это более сложные системы по сравнению с обычными аккумуляторными батареями;
- высокую энергетическую эффективность могут обеспечить только при низких плотностях тока (около 20 мА/см^2);

- при увеличении плотности тока до 80 mA/cm^2 эффективность падает до 70%;
- периодически катодит и анолит необходимо смешивать для выравнивания концентраций.

1.6. Электрохимические суперконденсаторы

Электрохимический суперконденсатор (ЭХСК) (Supercapacitor, SC) или ионистор – это электрохимическое устройство, которое может быстро накапливать электрическую энергию и быстро или медленно разряжаться. Суперконденсатор – это герметичное устройство с выведенными на корпус клеммами для его разряда или заряда.

Традиционные электролитические конденсаторы (ЭК) (оксидные) – разновидность конденсаторов, в которых диэлектриком между обкладками является плёнка оксида металла, анод выполнен из металла, а катод представляет собой твёрдый, жидкий или гелевый электролит. Слой оксида на поверхности анода получают методом электрохимического анодирования, что обеспечивает высокую однородность по толщине и диэлектрическим свойствам диэлектрика конденсатора. Такие конденсаторы имеют высокие скорости разряда и заряда. Однако удельная энергия обычных электролитических конденсаторов ограничена.

ЭХСК заполняет пробел между электролитическими конденсаторами и перезаряжаемыми аккумуляторными батареями. Обычно ЭХСК хранит от 10 до 100 раз больше энергии на единицу объема или массы, чем электролитические конденсаторы, может принимать и отдавать заряд намного быстрее, чем батареи, и выдерживает гораздо больше циклов заряд–разряд, чем перезаряжаемые аккумуляторные батареи.

В суперконденсаторе вместо диэлектрического материала (оксида) используется раствор электролита, также пористый сепаратор. Electroды имеют высокоразвитую поверхность. Скорость заряда ЭХСК очень высокая, а скорость разряда относительно низкая в зависимости от нагрузки.

Емкость ЭХСК измеряется, как правило, в Фарадах и может быть представлена выражением:

$$C = q / U, \quad (1.24)$$

где C – электрическая емкость, Ф; q – заряд электрода, Кл; U – напряжение конденсатора, В.

Запасание энергии в ЭХСК происходит за счет разделения заряда на границе электрод – электролит на двух электродах с максимально возможной разностью потенциалов между ними. Химических превращений в ЭХСК не происходит (в отличие от аккумуляторных батарей), так как разность потенциалов между клеммами не превышает напряжения разложения водного раствора электролита, т.е. $E = 1,23$ В при $T = 298\text{K}$ для водных растворов электролитов (обычно используют 30%-й водный раствор КОН или 38%-й водный раствор H_2SO_4). Если в качестве растворителей электролита в суперконденсаторе использовать апротонные органические растворители (например, ацетонитрил или пропиленкарбонат), то разность потенциалов между электродами удастся повысить до 2,5–4 В (обычно 2,7 В).

На рисунке 1.8 показана схема электрохимического суперконденсатора.

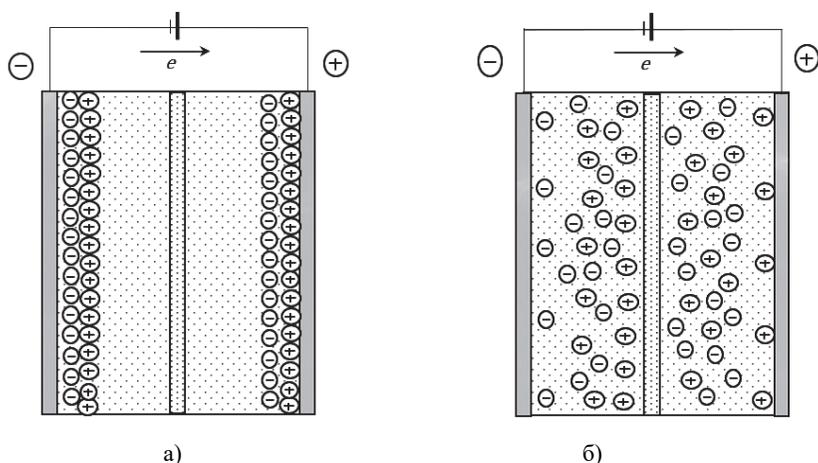


Рис. 1.8. Схема электрохимического суперконденсатора:

а – заряженный; б – режим разряда

Если приложить внешнее напряжение к электродам суперконденсатора, он начинает заряжаться и достигнет состояния максимальной емкости (рис. 1.8,а). Емкость ЭХСК определяется удельной поверхностью электродов, их площадью и количеством ионов в растворе электролита. Электроды начинают притягивать ионы противоположной полярности.

Первый суперконденсатор с двойным слоем на пористых угольных электродах был запатентован в 1957 г. фирмой General Electric. Электроды ЭХСК как правило изготавливались из активированного угля. Токосъемники обычно изготавливаются из металлической фольги, в основном используется алюминий.

Основным преимуществом ЭХСК перед аккумуляторами является очень высокая удельная мощность (1–10 кВт/л). При этом реализуются значительно более низкие чем у аккумуляторов значения удельной энергии (около 1 Вт ч/кг). Повышение удельной энергии ЭХСК идет за счет применения новых высокодисперсных материалов, например графена, аэрогеля, карбидов металлов. Удельная поверхность таких материалов, определенная методом низкотемпературной адсорбции азота по $S_{\text{ВЕТ}}$ составляет 1000–2000 м²/г.

Современные ЭХСК реализуются с широким диапазоном электрической емкости (0,1–500 Ф и выше), напряжений заряда (12–420 В), токов разряда (0,5–5000 А), могут работать в диапазоне температур (– 45 ... +60°С), имеют практически неограниченную циклируемость (100 000–10 000 000 циклов), не боятся короткого замыкания, практически не требуют технического обслуживания, имеют срок службы до 15 лет.

Недостатки ЭХСК:

- имеет очень низкую удельную энергию;
- сложно изготовить суперконденсатор с высоким значением напряжения, поэтому в основном суперконденсаторы рассчитаны на напряжение 2,7 В;
- свойство линейного напряжения разряда ЭХСК. Когда суперконденсатор разряжает 50% общей емкости, напряжение также уменьшается наполовину от полного напряжения (например, от 2,7

до 1,35 В). В случае аккумуляторной батареи напряжение будет близко к полному напряжению, даже если батарея разрядится на 50% энергии;

- стоимость единицы емкости ЭХСК выше, чем у литий-ионных аккумуляторов;
- более высокий саморазряд ЭХСК по сравнению с аккумуляторной батареей.

Гибридные суперконденсаторы

Современные электрохимические гибридные суперконденсаторы часто имеют асимметричную конструкцию, в которой на одном электроде накопление энергии происходит в двойном электрическом слое как в обычном ЭХСК, а на другом протекает фарадеевский процесс как в аккумуляторе. Электрохимические конденсаторы гибридного типа в настоящее время являются наиболее перспективными. Примером гибридного ЭХСК служит разрабатываемая сегодня система:



Данная гибридная система имеет удельную энергию уже сопоставимую с удельной энергией кислотного свинцового аккумулятора (15–20 Вт ч/кг), однако у нее существенно меньший циклический ресурс (10000 циклов) и больше время заряда (20–30 мин.).

1.7. Первичные химические источники тока

Химические источники тока – это электрохимические устройства для получения электрической энергии постоянного тока за счет электродных процессов окисления и восстановления анодных и катодных материалов. Химические источники тока (ХИТ) подразделяются на первичные ХИТ и вторичные ХИТ. Первичные ХИТ предназначены для одноразового использования. Вторичные ХИТ (аккумуляторы) можно перезаряжать, т.е. использовать многократно.

Первичные ХИТ широко используются для питания различных электрических приборов. После создания первого ХИТ (гальванического элемента Вольта в 1800 г.) было предложено и реализовано для практического использования множество гальванических элементов с различными активными материалами анодов, катодов и растворами электролитов. Требования в таком первичном

ХИТ зависят от конкретного применения, однако для широкого потребителя это прежде всего высокая удельная ёмкость, стабильность напряжения в процессе разряда, также доступность и дешевизна используемых материалов, возможность их последующей переработки или утилизации.

В таблице 1.8 представлены основные типы первичных ХИТ и их характеристики.

Таблица 1.8

Первичные химические источники тока (не перезаряжаемые)

ХИТ	Токообразующая реакция, система	U_{cp} , В	W_m теор./практ., Вт ч/кг
Марганцево-цинковые (солевые)	$Zn(-)/NH_4Cl, ZnCl_2/(+)C, MnO_2$	1,25–1,1*	165/85
Марганцево-цинковые (щелочные)	$2MnO_2 + Zn + H_2O = 2MnOOH + ZnO$	1,25–1,15*	330/125
Ртутно-цинковая (Zn/HgO)	$Zn + HgO = ZnO + Hg$	1,3–1,2*	325/105
Цинк-серебряный (Zn/Ag ₂ O)	$Zn + Ag_2O = ZnO + 2Ag$	1,6–1,5**	500/120
Цинк-воздух	$Zn + \frac{1}{2}O_2 = ZnO$	1,3–1,1**	750/340
Литий-диоксид марганца	$Li + MnO_2 = LiMnO_2$	3–2,7*	550/230
Литий-тионилхлорид	$4Li + 2SOCl_2 = 4LiCl + SO_2 + S$	3,6–3,2*	1000/650 – 700
Литий-диоксид серы	$2Li + 2SO_2 = Li_2S_2O_4$	2,9–2,7*	415/300
Литий-фторуглерод	$Li + (CF_y)_n = y_n LiF + nC$	2,7–2,6*	410/220

* для цилиндрических ХИТ ; ** для дисковых ХИТ

Широкое распространение получили первичные ХИТ с цинковым анодом, водным электролитом и различными катодными материалами. В таких ХИТ рабочее напряжение не превышает 1,5 В и ограничено устойчивостью водного раствора электролита. При более высоких напряжениях и использовании анодов с более отрицательным потенциалом (например лития) он взаимодействует с водой с выделением водорода. Для решения этой проблемы в таких первичных ХИТ с литиевым металлическим анодом используют растворы электролитов на основе апротонных растворителей и активными окислителями.

В таких ХИТ реализуются более высокие напряжения (до 3,7 В) высокие значения удельной энергии. Например, в первичных Li-SF для кардиостимуляторов, которые работают при малых токах разряда (до 5 мА) и высоких напряжениях (~3,3 В) реализованы удельные энергии W_m до 500 Вт·ч/кг. При повышении плотностей тока разряда снижается напряжение и реализуются более чем в 2 раза меньшие значения W_m .

Первичные ХИТ системы литий-тионилхлорид (Li-SOCl₂) используют растворитель для электролита и сам окислитель в одном веществе—тионилхлориде. Это позволяет реализовать при малых токах разряда значения удельной энергии W_m до 700 Вт·ч/кг и длительный период работы (до 10 лет). Они имеют высокое и стабильное напряжение 3,6 В, могут работать в широком температурном интервале -55° +85 °С.

Основные характеристики, по которым можно сравнить различные типы первичных ХИТ:

- разрядное напряжение, U (В) – разность потенциалов между электродами (клеммами) ХИТ при его разряде;
- разрядная емкость, C (А·ч) – количество электричества, отдаваемого ХИТ при разряде от начального напряжения до минимально возможного напряжения;
- теоретическая удельная энергия, W_m^T (Вт·ч/кг) – теоретически энергия, рассчитанная из закона Фарадея и ЭДС ХИТ;

- удельная энергия, W_m (Вт · ч/кг) – отношение энергии, которую ХИТ отдает при разряде, отнесенной к его массе;
- ток разряда, I (А) – ток, проходящий через ХИТ и определяемый нагрузкой;
- глубина разряда (%) – отношение отданной емкости при разряде к максимально возможной емкости ХИТ;
- плотность мощности, P_s (Вт/см²) – отношение номинальной мощности ХИТ к площади активной видимой поверхности электродов;
- саморазряд ХИТ (%) – потеря емкости при разомкнутой внешней цепи;

Основной характеристикой первичного ХИТ является разрядная кривая, которая характеризует изменение его напряжения в течение времени разряда (рис. 1.9,а).

Начальный участок разрядной кривой характеризуется снижением напряжения от значения напряжения разомкнутой цепи ($U_{нрц.}$) до значения начального напряжения под нагрузкой $U_{нач.}$

Далее на основном участке разрядной кривой имеет место медленное снижение напряжения, которое вызвано повышением поляризации электрохимических процессов на электродах за счет снижения концентрации активных веществ. Минимальное конечное значение напряжения разряда ХИТ $U_{кон.}$ определяет момент, по которому можно рассчитать емкость ХИТ и предельное время разряда $t_{кон.}$

Реальная емкость ХИТ Q снижается с увеличением тока разряда за счет повышения поляризационных потерь напряжения на электродах и в электролите (рис. 1.9,б).

Первичные ХИТ выпускаются в различных типоразмерах. Основные типоразмеры элементов питания с цинковым анодом бытового назначения представлены в табл. 1.9.

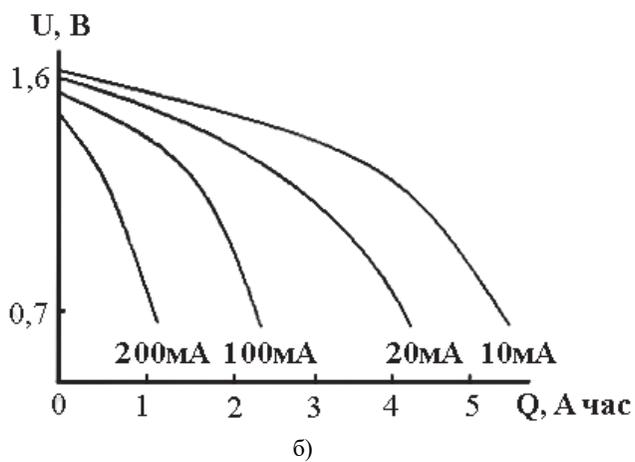
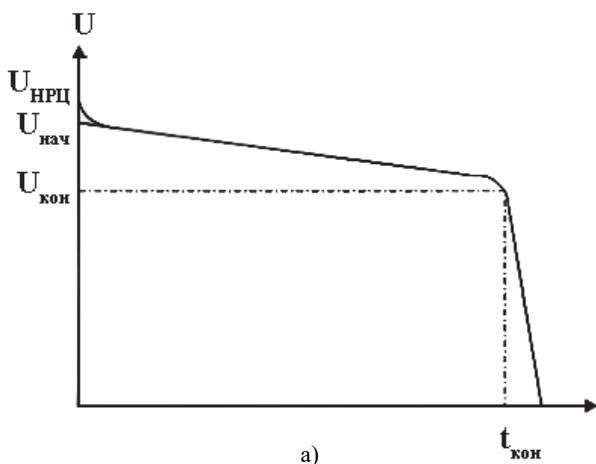


Рис. 1.9. Разрядная характеристика первичного ХИТ:
 а – зависимость напряжения от времени; б – при различных токах разряда

Таблица 1.9

**Основные типоразмеры элементов питания
с цинковым анодом**

Тип	Номенклатура IEC JIS	Старое (СССР)	Форма	Размеры, мм	Напряжение, В
AAA	R03	286	Цилиндр	44,5 × ø10,5	1,2–1,6
AA	R6	316	Цилиндр	50,5 × ø14,5	1,2–1,6
C	R14	343	Цилиндр	50,0 × ø26,2	1,2–1,6
D	R20	373	Цилиндр	61,5 × ø34,2	1,2–1,6
—	6F22	Крона	Параллелепипед	48,5 × 26,5 × 17,5	9
—	3R12	3336	Параллелепипед	67 × 62 × 22	4,5

Определение реальной емкости первичных ХИТ является непростой и актуальной задачей, так как истинное ее значение можно определить при его полном разряде, т.е. когда он полностью теряет емкость. Вместе с тем емкость первичного ХИТ может отличаться от обозначенной производителем из-за потерь при его хранении (само-разряд), нарушением технологии изготовления. В главе 2 будет показано, как с помощью физико-химических методов можно оценить реальную емкость первичного ХИТ без его разряда.

1.8. Аккумуляторные батареи

Аккумуляторная батарея, АБ (Battery) или вторичный химический источник тока – это тип источника питания, который можно многократно перезаряжать. Аккумуляторная батарея является одним из наиболее экономичных, энергоэффективных и удобных обратимых накопителей электрической энергии. АБ бесшумны, при своей работе герметичные АБ не загрязняют окружающую среду. Емкость запасенной в них энергии может быть увеличена за счет коммутации отдельных батарей. Быстрое реагирование на подключение к нагрузке является важным преимуществом АБ, некоторые типы батарей могут реагировать на изменения в нагрузке в течение 20 мс.

Это определило их использование как основных резервных источников питания. Эффективность аккумуляторных батарей (КПД) находится в диапазоне 70–90%.

Первый практически значимый аккумулятор был представлен в 1859 г. французом Гастоном Планте. Это был свинцово-кислотный аккумулятор (LAB, lead–acid battery), который и сегодня остается самым массовым. Следующим шагом была разработка никель-кадмиевого аккумулятора (Ni–Cd), предложенного в 1899 г. Вальдемаром Юнгнером, также никель-железного аккумулятора (Ni–Fe), предложенного им же в 1901 г. и коммерциализованного Томасом Эдисоном в 1903 г.

Никель-железные аккумуляторы до сих пор используются в ряде портативных устройств, особенно при низких температурах. Они имеют высокий срок службы, не содержат кадмия и свинца, что делает их более безопасными для окружающей среды, чем никель-кадмиевые и свинцово–кислотные аккумуляторы.

Позднее были разработаны серебряно-цинковые АБ (SOB, silver–oxide battery, Zn–Ag₂O), которые являются более дорогими, но имеют высокую удельную энергию, надежны и до сих пор являются основными источниками бортового питания в самолетах.

Для повышения удельной энергии АБ предпринимались многочисленные попытки использовать в качестве анода АБ металлический литий. Литий – самый легкий ($\rho = 0,534 \text{ г/см}^3$) и самый электрохимически активный металл ($E^\circ_{\text{Li}} = -3,06 \text{ В}$ отн. ОВЭ, $W_m = 11,81 \text{ Вт} \cdot \text{ч/г}$). Для этого были подобраны устойчивые при контакте с литием растворы электролитов на основе апротонных органических растворителей. Однако решить проблему образования дендритов в перезаряжаемых АБ с металлическим литием в качестве анода долго не могли.

Революционным в развитии перезаряжаемых литиевых АБ стало предложение использовать в качестве анода АБ углеродный материал состава LiC₆, т.е. графит, в который обратимо внедряются (интеркалируются) ионы лития. При этом объем графита увеличивается всего на 10% и сохраняет механическую устойчивость.

Такие аккумуляторы получили название литий-ионные аккумуляторы (ЛИА, Li-ion battery). В 2019 г. Нобелевскую премию по химии за развитие литий-ионных аккумуляторов получили американский физик Д. Гуденаф, британский химик С. Уиттингем и японский химик А. Есино. Первый такой аккумулятор в 1991 г. выпустила фирма "Sony". В качестве активного материала положительного электрода (катода) был использован оксид кобальта (CoO_2), в который также обратимо внедряются ионы лития.

В таблице 1.10 обобщены параметры основных типов аккумуляторных батарей: ЭДС E° , напряжение U , теоретическая и практически реализуемая удельная энергия W_m (Вт · ч/кг).

Затем стали применяться и другие катодные материалы, например фосфат железа (FePO_4), диоксид марганца (Mn_2O_4), также добавки оксидов переходных металлов, например, оксиды никеля и алюминия. Анодный материал LiC_6 имеет относительно небольшое значение теоретической удельной емкости $Q_m = 0,372$ мА · ч/г, его равновесный потенциал относительно лития составляет $E = +0,5$ В. Сегодня разработаны анодные материалы с более высокой удельной емкостью и стабильностью, например на основе титаната лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, а также разрабатываются перспективные аноды на основе кремния и германия.

Литий-ионные аккумуляторы имеют высокие эксплуатационные характеристики: напряжение разряда (в среднем 3,5–3,7 В), удельная энергия (до 200 Вт · ч/кг и до 400 Вт · ч/л), срок службы до 3 тыс. жизненных циклов, температурный диапазон $-20\dots+60^\circ\text{C}$, саморазряд 6–10%/год, максимальный ток разряда $2C$. Благодаря этому ЛИА нашли широкое применение в качестве источников питания мобильных электронных устройств и в электромобилях. Их производство в последние годы приняло масштабный характер. В 2020 г. в мире общая запасенная энергия произведенных ЛИА составила 500 ГВт · ч (в 2030 г. ожидается около 3000 ГВт · ч). Сегодня ЛИА выпускаются в корпусах цилиндрической и призматической форм.

Таблица 1.10

Основных типы аккумуляторных батарей

Система	Реакции на электродах Токообразующая реакция	E° U, В	I _{нс} , Вт ·ч/кг теор./практ.
Кислотные			
Свинцовые кислотные	(+) $\text{PbO}_2 + 3\text{H}^+ + \text{HSO}_4^- + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (-) $\text{Pb} + \text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + \text{H}^+ + 2\text{e}$ $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	2,041 / (1,8–2)	170,2 / (25 – 40)
Щелочные			
Никель- железные (Ni – Fe)	(+) $2\text{NiOOH} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$ (-) $\text{Fe} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{e}$ $2\text{NiOOH} + \text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{Ni}(\text{OH})_2$	1,38 / (1,05–1,25)	268,7 / (20 – 50)
Никель- кадмиевые (Ni – Cd)	(+) $\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$ (-) $\text{Cd} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{e}$ $2\text{NiOOH} + \text{Cd} \rightleftharpoons 2\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Cd}(\text{OH})_2$	1,38 / (1,0 – 1,35)	222,9 / (20 – 40)

Система	Реакции на электродах Токообразующая реакция	E°, U, В	I _{нс} , Вт ·ч/кг теор./практ.
Щелочные			
Никель-металлогидридные (Ni-H ₂)	(+) Ni(OH) ₂ + OH ⁻ ⇌ NiOOH + H ₂ O + e (-) M(сплав) + H ₂ O + e ⇌ MH + OH ⁻ Ni(OH) ₂ + M ⇌ NiOOH + MH	1,25/(1,0 – 1,25)	300/(60 – 72)
Серебряно-цинковые (Zn – Ag ₂ O)	(+) 2AgO + 4e + 2H ₂ O = 2Ag + 4OH ⁻ (-) 2Zn + 4OH ⁻ = ZnO + H ₂ O + Zn(OH) ₂ + 4e 2AgO + H ₂ O + 2Zn = 2Ag + ZnO + Zn(OH) ₂	1,85/(1,4 – 1,6)	524/(90 – 140)
Литий-ионные (Li-Ion)			
Анод: LiC ₆ Катод (обозначение ЛИА): CoO ₂ (LCO) FePO ₄ (LFP) Mn ₂ O ₄ (LMO) Ni _x Mn _y Co _z O ₂ (NMC) Ni _x Co _y Al _z O ₂ (NCA)	(-) LiC ₆ ⇌ Li ⁺ + e + 6C (+) CoO ₂ + Li ⁺ + e ⇌ LiCoO ₂ (+) FePO ₄ + Li ⁺ + e ⇌ LiFePO ₄ (+) Mn ₂ O ₄ + Li ⁺ + e ⇌ LiMn ₂ O ₄ (+) Ni _x Mn _y Co _z O ₂ + Li ⁺ + e ⇌ LiNi _x Mn _y Co _z O ₂ (+) Ni _x Co _y Al _z O ₂ + Li ⁺ + e ⇌ LiNi _x Mn _y Co _z O ₂	4,3/(3,0–4,2) 3,65/(3,2–3,3) 4,2/(3,7–3,9) 4,3/(3,0–3,9) 4,3/(3,6–3,8)	–/(150 – 200) –/(90–160) –/(120 – 130) –/(150–200) –/(200 – 250)

Перспективными являются литий-полимерные аккумуляторы (Li-Po), которые используют в качестве анода металлический литий и по сравнению с литий-ионными аккумуляторами имеют более высокие удельные характеристики, но являются более дорогими. Проблему безопасности и проблему образования дендритов здесь решают за счет замены жидкого органического раствора электролита на полимерный или керамический, т.е. рассматривается путь развития литиевых АБ как полностью твердотельных устройств. Основное применение литий-полимерных АБ (Li-Po) сегодня – это источники питания автомобилей, лодок, самолетов и дронов с дистанционным управлением.

В перспективных литий-серных аккумуляторах (Li-S) электроды покрыты полимерной пленкой, причем катод находится практически в жидком состоянии. Рабочее напряжение 2,1 В. Интерес к этой электрохимической системе определяется тем, что теоретическая удельная энергия составляет 2600 Вт · ч/кг (в 4 раза выше, чем АБ Li-Po), относительно низкая стоимость используемых материалов, при которой стоимость аккумулятора соизмерима со стоимостью Ni Cd АБ. Кроме того можно отметить высокую скорость разряда (до 10 С) Li-S АБ, возможность работать при отрицательных температурах (до -40°C) и экологичность. Это позволяет рассматривать Li-S АБ как перспективные для применения в электромобилях. Однако сегодня еще не решены проблемы с продолжительностью жизненного цикла в литий-серных аккумуляторах.

Натрий-ионные аккумуляторы (НИА, Na-ion battery) активно разрабатываются и являются потенциальной альтернативой литиевым аккумуляторным технологиям, в основном из-за более низкой стоимости натрия и большей его доступности. Присутствие солей натрия в природе на 5 порядков выше, чем солей лития. Их воздействие на окружающую среду также ниже. Удельная теоретическая емкость натрия ($Q_m^{Na} = 1166 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$) более чем в 3 раза ниже, чем у лития ($Q_m^{Li} = 3860 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$). Поэтому в Na-ion АБ реализуются более низкие значения удельной энергии на единицу массы и на единицу объема, чем у Li-ion АБ. Однако они вполне применимы для стационарных систем хранения энергии где вес и объем менее важны. Стоимость Na-ion АБ примерно в 2–3 раза ниже, чем у Li-ion АБ сравнимой емкости.

Перспективным направлением исследований является разработка алюминий-ионных АБ (АИА, Al-ion battery). При разряде одного моля Al генерируются 3 электрона, а при разряде одного моля Li и Na только один. Поэтому теоретическая объемная емкость у Al выше, чем у Li ($Q_v^{Al} = 8040 \text{ мАч/см}^3$ и $Q_v^{Li} = 2046 \text{ мАч/см}^3$), хотя массовая теоретическая емкость несколько ниже ($Q_m^{Li} = 3860 \text{ мАч/г}$ и $Q_m^{Al} = 2900 \text{ мАч/г}$). Кроме того, алюминий примерно в 20 раз дешевле, чем литий.

Подобно ЛИА, в АИА стали использовать графитовые электроды, способные интеркалировать/деинтеркалировать ионы алюминия. Однако при этом следует учитывать, что ион алюминия значительно больше по размеру иона лития и при интеркаляции в углерод возникают проблемы механической устойчивости таких анодов. Поэтому предложены различные модификации углеродных материалов, в частности наноленты, которые получают путем расщепления углеродных нановолокон.

В качестве катодных материалов для алюминий-ионного аккумулятора оказались эффективными углеродные материалы, например активированный уголь, также мелко-дисперсный чешуйчатый и сферический графит, а в качестве электролита хлорид 1-этил-3-метилимидазолия/ AlCl_3 (1:2). Также активно исследуются катоды на основе графена, углеродных нанотрубок (УНТ) и нановолокон (УНВ), ряда органических материалов.

Для широкого внедрения Al-ion АБ необходимо подтверждение длительной работы в различных приложениях. Фактически, коммерческое применение АИА ограничено недостаточной мощностью и низким выходным напряжением, что приводит к неудовлетворительной плотности энергии, которая намного ниже, чем у ЛИА. Кроме того, разработанный сегодня ионный жидкий электролит имеет высокую стоимость. Дальнейшая разработка таких АБ может снять эти проблемы, что может привести к развитию приложений для их массового применения.

Анализ показывает, что в настоящее время из всех представленных сегодня на рынке АБ пока только свинцовые кислотные аккумуляторы (мало обслуживаемые) остаются предпочтительными накопителями для использования в системах автономного и резервного энергоснабжения. Это объясняется, прежде всего, экономическими

соображениями, так как их стоимость сегодня в несколько раз ниже стоимости литий-ионных аккумуляторов и никель-кадмиевых АБ. Натрий-ионные, также алюминий-ионные аккумуляторы могут стать реальной альтернативой как кислотным свинцовым, так и ЛИА.

ЛИА выпускаются в различных типоразмерах (табл. 1.11).

Таблица 1.11

Основные типоразмеры ЛИА

Маркировка	Емкость, мА·ч	Аналог
10430,10440	~250	AAA
14500	~700	AA
15266	~800	CR2
18650	1600–3600	
25500, 26500	2500-500	C
33600	3500-6500	D

Литиевые аккумуляторы изготавливаются в виде цилиндра, призмы и таблетки. Устройство цилиндрического ЛИА показано на рис. 1.10.

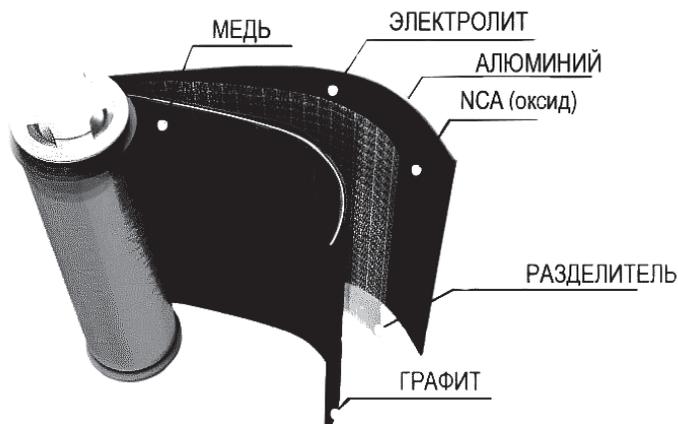


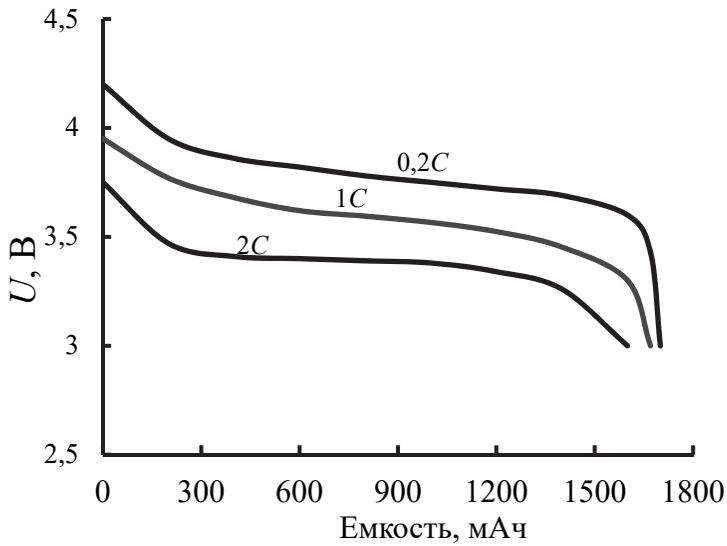
Рис. 1.10. Устройство цилиндрического литий-ионного аккумулятора

Цилиндрические ЛИА – цилиндры, которые содержат электроды с сепаратором, свернутые рулонным способом и находящиеся в оболочке из металлической фольги. Их отрицательный электрод соединяется с корпусом, а «+» выходит на клемму на крышке через изолятор. Призматические элементы питания обычно состоят из совокупности прямоугольных пластин, реже – из электродной основы, свернутой эллиптической спиралью.

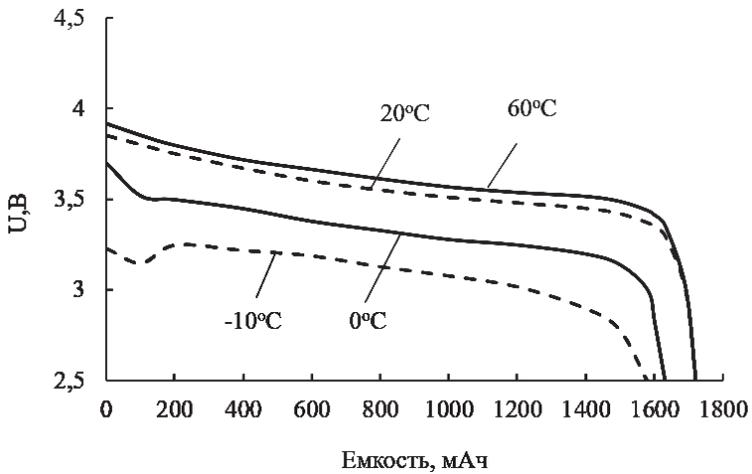
Наибольшее распространение получили цилиндрические аккумуляторы типоразмера 18650. Визуально они напоминают обычные батарейки типа АА, но превосходят их по емкости и выходному напряжению. Если батарейка АА с цинковым анодом имеет напряжение около 1,5 В, то у ЛИА типоразмера 18650 этот параметр составляет 3,6–3,7 В. Емкость таких ячеек в среднем колеблется от 1600 до 3600 мА·ч, в зависимости от используемых активных материалов и технологии производства. Для классификации размеров литиевых аккумуляторов используется простая система маркировки. Она содержит 5 цифр: начальные 2 из них обозначают диаметр элемента питания (в мм), следующие 2 – его длину (в мм), а последние форму, например, 0 – цилиндрическая форма. Согласно общепринятому стандарту перед цифрами маркировки стоят символы, которые показывают состав катодного материала, например: ICR является обозначением кобальта, NCR – никеля и кобальта, IMR – марганца, INR – никеля.

Важнейшей характеристикой АБ являются ее разрядные характеристики, снятые при различных токах разряда, выраженных в долях емкости (C). Примеры таких кривых для ЛИА LG 18650 показаны на рис. 1.11. Также здесь приведена разрядная характеристика при различных температурах.

Если рассматривать в целом, то аккумуляторные батареи имеют и недостатки. Зарядка аккумулятора не является быстрым процессом. Другой серьезной проблемой является жизненный цикл АБ, т.е. количество циклов заряда/разряда, который зависит от глубины разряда АБ при ее эксплуатации. Если глубина разряда велика, то жизненный цикл батареи снижается. Максимальный ток разряда батареи также является важным параметром.



а



б

Рис. 1.11. Разрядная характеристика ЛИА 186506 при различных:
а – токах разряда; б – температурах

Обычно используют зависимость параметра тока от ее емкости. Кислотные АБ разряжаются токами 0,3–0,5 емкости (С), а литий-ионные АБ способны отдавать большую мощность и кратковременно разряжаться токами до 10 С. В этом случае возникают проблемы отвода теплоты. АБ – это герметичное устройство, которое использует в качестве электролитов соли, растворенные в органическом растворителе, т.е. относительно низкой электропроводностью и при больших токах при разряде и заряде ЛИА возникают омические тепловыделения. Существуют также экологические проблемы, так как аккумуляторные батареи содержат токсичные вещества. Все это вызывает проблемы при изготовлении, использовании и утилизации аккумуляторных батарей.

Пример 1.4. Рассчитайте стандартную ЭДС (E^0 , В) и теоретическую удельную энергию (W_m , Вт · ч/кг) свинцовой кислотной аккумуляторной батареи для стандартного состояния реагентов ($T = 298\text{K}$, $P = 10^5 \text{ Па}$). Токообразующую реакцию взять в табл. 1.10. Термодинамические функции $\Delta_r G_0$ взять в Приложении 7.

Решение. Токообразующая реакция:



Для решения задачи используем уравнение (1.4)

$$E^0 = -\frac{\Delta_r G_{\text{ТОР}}^0}{nF} \quad \text{и уравнение (1.7)} \quad \Delta_r G_{\text{ТОР}} = \sum \nu_j \text{ пр. } \Delta_r G_j \text{ пр.} - \sum \nu_j \text{ исх. } \Delta_r G_j \text{ исх.}$$

Для токообразующей реакции найдем термодинамические функции $\Delta_r G_{298}$ (табл. Приложения 7):

	Pb	PbO ₂	H ₂ SO ₄	PbSO ₄	H ₂ O
$-\Delta_r G_{298}$, кДж/моль	0	218,99	741,99	811,23	237,19
M , г	207,2	239,2	98	303,2	18

$$\Delta_r G_{\text{ТОР}} = [(-811,23) + (-237,19)] \cdot 2 - [0 + (-218,99) + 2 \cdot (-741,99)] = 393,87 \text{ кДж/моль.}$$

$$E_{\text{АБ}} = -\frac{\Delta_r G_{\text{ТОР}}}{nF} = -\frac{393,87 \cdot 1000}{2 \cdot 96485} = 2,041 \text{ В.}$$

Теоретическую удельную энергию рассчитаем по формуле

$$W_m = \frac{E^0 F n}{M} = \frac{2,041 \cdot 26,8 \cdot 2 \cdot 1000}{642,4} = 170,2 \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг.}$$

Ответ. $E_{\text{АБ}} = 2,041 \text{ В}$; $W_m = 170,2 \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг.}$

1.9. Обратимые топливные элементы

Обратимые топливные элементы (regenerative fuel cells) вырабатывают электрическую энергию в режиме *генерации* и вырабатывают активные вещества, т.е. запасают химическую энергию в режиме *накопления* в одном электрохимическом устройстве. Таким образом, эти устройства очень похожи на аккумуляторные батареи, однако активные вещества здесь хранятся вне самого электрохимического преобразователя энергии.

Унифицированный регенеративный топливный элемент, УРТЭ (unitized regenerative fuel cell, URFC) – это система хранения энергии на основе водорода и кислорода, которая может работать аналогично аккумуляторной батарее. Основные процессы приведены на рис. 1.1. УРТЭ подвергает электролизу воду в режиме накопления энергии в виде водорода-кислорода. В режиме генерации УРТЭ работает как топливный элемент, используя накопленные реагенты. От использования УРТЭ можно ожидать существенных преимуществ по удельной энергии ($400\text{--}1000 \text{ Вт}\cdot\text{ч кг}^{-1}$) по сравнению с другими аккумуляторными батареями ($220\text{--}250 \text{ Вт}\cdot\text{ч кг}^{-1}$ для современных литий-полимерных аккумуляторов). Однако унифицированный регенеративный топливный элемент еще нуждается в дальнейшем совершенствовании и оптимизации, чтобы достичь уровня как топливных элементов, так и электролизеров с точки зрения энергоэффективности и долгосрочной производительности. В настоящее время основной проблемой технологии является недостаточная эффективность и устойчивость бифункционального электрокатализатора.

Другой пример обратимых топливных элементов – полисульфид-бромные батареи, ПББ (Polysulfide-bromine batteries, PSB) имеют очень быстрое время отклика; они могут отреагировать в течение 20 мс. В нормальных условиях аккумуляторы PSB могут начать заряжаться или разряжаться за 0,1 с. Системы PSB были протестированы в лаборатории и продемонстрированы в масштабе нескольких киловатт. В 2002 г. на электростанции Innogy's Little Barford в Великобритании была построена проточная батарея PSB мощностью 15 МВт (24 000 элементов) и емкостью 120 МВт·ч, однако данных о ее работе не приводится.

Хотя система обратимых топливных элементов системы «цинк–воздух» имеет высокие удельные энергетические характеристики (350 Вт·ч/кг), необходимо решить ряд научных и технологических проблем, прежде чем можно будет говорить о широком применении таких обратимых топливных элементов.

1.10. Целевые показатели эффективности и методы исследования электрохимических преобразователей энергии

В данной главе даны основные сведения о электрохимических преобразователях энергии. Направление электрохимической энергетики быстро развивается и это развитие связано, прежде всего, с разработкой и выводом на рынок устройств с улучшенными энергетическими характеристиками и потребительскими качествами. Для этого в научных лабораториях выдвигаются новые идеи, предлагаются новые материалы и технологии. Для получения научного результата используется целый ряд электрохимическим методов исследований и современных аналитических приборов и методик.

Целевые показатели эффективности электрохимических преобразователей энергии – это прежде всего удельные энергетические характеристики, которые позволяют в единице массы (или объема) реализовать более высокие значения удельной энергии и удельной мощности. Таким образом, снижается необходимая материалоемкость изделия, его стоимость, также требования к его размещению и эксплуатации. Например, при разработке источников энергии для транспорта и авиации очень важным является величина удельной мощности энергоустановки транспортного средства (ТС) на единицу массы N_m (этот параметр определяет скорость его перемещения ТС), а также удельная энергия энергосистемы ТС W_m (показывает возможную дальность перемещения ТС).

На рисунке 1.12 представлены такие удельные массовые энергетические характеристики электрохимических преобразователей энергии и энергоустановок на основе тепловых двигателей, в виде так называемой диаграммы Рагона (Ragone plot).

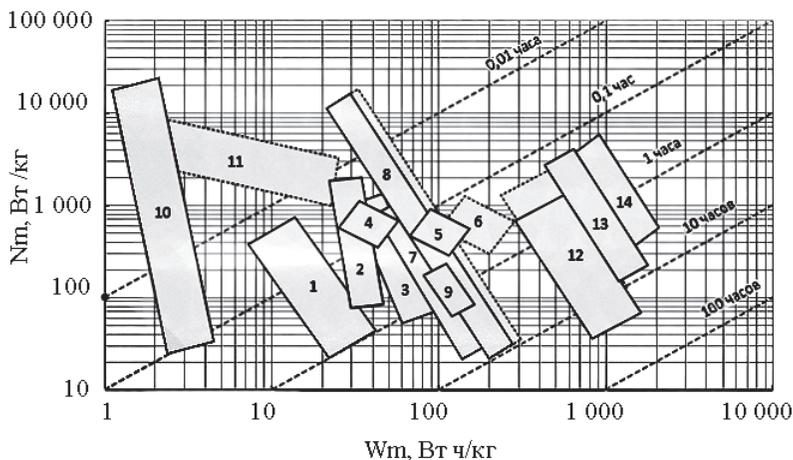


Рис. 1.12. Удельные массовые энергетические характеристики электрохимических преобразователей энергии и энергоустановок на основе тепловых двигателей:

- 1 – свинцовые АБ; 2 – Ni–Cd АБ; 3 – Ni–МеН АБ; 4 – Ni–Zn АБ;
 5 – Zn–воздух АБ; 6 – Li–воздух АБ; 7 – Li–полимерные АБ; 8 – Li–ион АБ;
 9 – Na–S АБ (300°C); 10 – суперконденсаторы; 11 – гибридные суперконденсаторы;
 12 – ТЭ; 13 – ДВС; 14 – газо-турбинный турбовинтовой двигатель ТВД;
 - - - - в разработке

Анализ диаграммы показывает, что именно электрохимические источники тока, прежде всего литий-ионные аккумуляторы и водород-воздушные топливные элементы, являются наиболее энергоемкими, легкими и компактными источниками энергии для различных применений.

Для развития технологий в этих областях разрабатываются дорожные карты, которые дают целевые ориентиры для исследователей, к которым они должны стремиться. Например, в технологии топливных элементов используются технические цели и характеристики, разработанные департаментом энергетики США (DOE). Под достижения этих целей и конкретных показателей выделяется финансирование научно-исследовательских работ. Таким образом достигается технический прогресс.

Другим важным направлением развития научных исследований и технологий являются научные статьи в области разработки электрохимических преобразователей энергии, опубликованные в ведущих научных журналах. Они являются выражением новых идей, подходов для решения конкретных задач с использованием современных методов и инструментов. Для того чтобы продемонстрировать основные физико-химические методы и аналитические приборы, которые используются для получения научных результатов, в учебнике выбраны научные статьи из области разработки топливных элементов, АБ и других электрохимических устройств. Данные из этих статей будут использованы как примеры при описании важнейших методов исследования.

Контрольные вопросы и задания

1. Какие типы электрохимических преобразователей энергии Вы знаете. Чем они отличаются?

2. Водородно-воздушный топливный элемент с протонообменной мембраной. Напишите основные уравнения электрохимических реакций на электродах.

3. Покажите типичную вольтамперную характеристику топливного элемента. От чего она зависит? Перечислите виды поляризационных потерь при работе топливного элемента.

4. Каким образом можно рассчитать ЭДС водородно-воздушного топливного элемента с использованием термодинамических характеристик?

5. Как рассчитать расход водорода, который необходим для работы водородно-воздушного топливного элемента определенной мощности?

6. Назовите основные типы электролизеров разложения воды.

7. Каким образом можно снизить удельные энергозатраты при электролизе воды?

8. Какие катализаторы применяют в различных типах электролизеров разложения воды?

9. Как связаны удельные энергозатраты при электролизе воды с напряжением на электролизере?

10. Что такое электрохимический суперконденсатор. Чем он отличается от электрохимического аккумулятора.

11. Назовите основные типы первичных химических источников тока. Почему используется цинк и литий в качестве анода первичных ХИТ?

12. Как устроен ХИТ с литиевым анодом. Какие анодные и катодные материалы используются? Какие проблемы возникают?

14. Как выглядит разрядная характеристика ХИТ? Как она изменяется при различных токах разряда и при различных температурах?

15. Назовите основные типы аккумуляторов и области их применения.

16. Литий–ионный аккумулятор. Его устройство, используемые материалы, основные характеристики. Как обеспечивается безопасность при его работе.

17. Разрядная и зарядная характеристики аккумулятора. Как определить КПД преобразования в аккумуляторах, от чего он зависит?

18. Что такое обратимая редокс батарея? Чем она отличается от аккумулятора и топливного элемента? Приведите пример ее использования.

19. Что такое гибридный ЭХСК? Как он работает?

20. Покажите на диаграмме Рагона удельные массовые энергетические характеристики электрохимических преобразователей энергии и энергоустановок на основе тепловых двигателей. Дайте оценку их использования в транспортных средствах.

21. Почему именно водород используется в топливных элементах? Приведите пример использования водорода для аккумулирования электрической энергии.

22. Какой тип аккумулятора вы порекомендуете в качестве источника питания бытовых приборов? Дайте обоснования Вашего выбора.

23. Какие растворы электролитов используются в литий–ионных аккумуляторах?

24. Какие типы топливных элементов Вы знаете? Обоснуйте их применение для энергоснабжения различных потребителей.

25. Каким образом электролиз воды можно использовать для накопления энергии, вырабатываемой возобновляемыми источниками энергии?

Задачи для самостоятельного решения

По токообразующей реакции водородно-воздушного топливного элемента $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ или электролизера $\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{г}) + \text{H}_2$ и используя термодинамические функции (раздел 1.2) произведите следующие расчеты.

Задача 1 (по примеру 1.1; № 1–4 в табл. 1.12). Рассчитайте ЭДС топливного элемента $E_{\text{TЭ}}$ при температурах, указанных в табл. 1.12.

Задача 2 (по примеру 1.1; № 5–8 в табл. 1.12). Рассчитайте термодинамический КПД $\eta_T^{\text{TЭ}}$ топливного элемента при температурах указанных в табл. 1.12.

Задача 3 (по примеру 1.2; № 9–13 в табл. 1.12). Рассчитайте ЭДС электролизера $E_{\text{Э}}$ при температурах, указанных в табл. 1.12.

Задача 4 (по примеру 1.3; № 14–25 в табл. 1.12). Рассчитайте теоретически необходимый расход водорода V_{H_2} и воздуха $V_{\text{воз.}}$ в водородно-воздушном топливном элементе для стехиометрической реакции (1.3). Мощность энергоустановки возьмите в табл. 1.12.

Задача 5 (по примеру 1.4). Рассчитайте стандартную ЭДС (E^0 , В) и теоретическую удельную энергию (Wm , Вт · ч/кг) химического источника тока для стандартного состояния реагентов ($T = 298\text{К}$, $P = 10^5$ Па). Токообразующую реакцию ХИТ взять в табл. 1.13.

Исходные данные

№	По примеру	T, К	N, кВт
1	1,1	343	–
2	1,1	363	–
3	1,1	383	–
4	1,1	400	–
5	1,1	343	–
6	1,1	363	–
7	1,1	383	–
8	1,1	400	–
9	1,2	400	–
10	1,2	500	–
11	1,2	700	–
12	1,2	900	–
13	1,2	1300	–
14	1,3	298	0,2
15	1,3	298	0,3
16	1,3	298	0,5
17	1,3	298	0,7
18	1,3	298	1
19	1,3	298	5
20	1,3	298	10
21	1,3	298	20
22	1,3	298	30
23	1,3	298	50
24	1,3	298	70
25	1,3	298	90

Таблица 1.13

Исходные данные (токообразующие реакции)

№	Токообразующая реакция	E^0 , В	W_m , Вт · ч/кг
1	$Pb + PbO_2 + 2 H_2SO_4 \leftrightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$	2,041	170,2
2	$Zn + HgO = ZnO + Hg$		
3	$Zn + 1/2O_2 = ZnO$		
4	$4Li + 2SOCl_2 = 4LiCl + SO_2 + S$		
5	$2Li + I_2 = 2LiI$		
6	$2Li + Br_2 = 2LiBr$		
7	$2Na + I_2 = 2NaI$		
8	$2AgO + H_2O + 2Zn = 2Ag + ZnO + Zn(OH)_2$		
9	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O(ж)$		
10	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O(г)$		

Для выполнения задач пользуйтесь справочными данными (Приложение 7).

Список литературы

1. Водородная энергетика: учебник / Н.В. Кулешов, С.К. Попов, С.В., Захаров и др. – М.: Издательство МЭИ, 2021.
2. ГОСТ 56188.1–2014/IEC/TS 62282–1:2010 Технологии топливных элементов. Часть 1 Терминология. (IEC/TS 62282–1:2010 Fuel Cell Technologies – Part 1: Terminology. (IDT)).
3. Коровин, Н.В. Топливные элементы и электрохимические энергоустановки/ Н.В. Коровин. – М.: Издательство МЭИ, 2005.
4. Нефедкин, С.И. Автономные энергетические установки и системы: учеб. пособие / С.И. Нефедкин. – М.: Издательство МЭИ, 2018. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.04.007>
5. Рабинович, В. А. Краткий химический справочник/ В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. – Л: Химия, 1977.
6. Справочник физико-химических величин / под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой – СПб.: Издательство «Иван Федоров», 2003.

7. Химические источники тока: справочник / под ред. Н.В. Коровина, А.М. Скундина. – М.: Издательство МЭИ, 2003.

8. Fuel Cell Systems Explained, Third Edition. Andrew L. Dicks and David A. J. Rand. © 2018 John Wiley & Sons Ltd. Published 2018 by John Wiley & Sons Ltd.

9. J. Topler, J. Lehmann (eds.), Hydrogen and Fuel Cell, # Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2016 DOI 10.1007/978-3-662-44972-1

10. Volkovich, Yu. M., Supercapacitors: problems and prospects of development, Russ. Chem. Rev., 2022, vol. 91, p. RCR5044, <https://doi.org/10.1070/RCR5044>

11. Cicconi, P., P. Kumar.P., Design approaches for Li-ion battery packs: A review. Journal of Energy Storage, 2023, Vol.73, Part D, 109197, p.1, <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109197>

Интерактивные ссылки

Водородная энергетика

<https://yandex.ru/video/preview/1352687626604482607>

Автомобили на топливных элементах и аккумуляторных батареях <https://yandex.ru/video/preview/4878067526580840656?how=tm>

Биполярные пластины топливных элементов

<https://www.cellimpact.com/>

Термодинамические функции https://chemhelp.ru/handbook/tables/thermodynamic_data/

Химические источники тока

<https://yandex.ru/video/preview/13863922626801157615>

Водородные технологии

http://www.fuelcellstandards.com/vehicle_apps.html

Водородно-воздушные топливные элементы

<https://www.proton-motor.de/en/products/fuel-cell-stacks/>

<https://powercellgroup.com/>

<https://www.ballard.com/>

<https://www.youtube.com/watch?v=7PvPz0TuyZ8>

Сверхлегкая энергосистема на топливных элементах
<https://scientificrussia.ru/articles/niu-mei-i-bmpower-razrabotali-sverhlegkuyu-energositemu>

Программа развития производства водорода. 2024
<https://www.energy.gov/sites/default/files/2024-05/hfto-myp-hydrogen-production.pdf>

Промышленные электролизеры

<https://nelhydrogen.com/>

Литий -ионные аккумуляторы

<https://www.youtube.com/watch?v=rTjkcFc5Bi8>

<https://yandex.ru/video/preview/15727234349151532399>

<https://dzen.ru/video/watch/65799d6d6aba5b2d76eab655?f=d2d>

Электромобиль «Атом»

<https://dzen.ru/embed/vsfSkZ-eMwUs?f=d2d>

Глава 2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

2.1. Анализ работы топливного элемента по вольтамперной характеристике

Электрохимические методы исследования электрохимических преобразователей энергии наиболее полно можно показать на примере топливных элементов, в частности на примере водородно-воздушного топливного элемента с протонообменной мембраной (ПОМ ТЭ). В разделе 1.2 показаны основные закономерности термодинамики электрохимической системы $H_2 - O_2$ топливного элемента. Однако термодинамика электрохимической системы показывает только ее потенциальные возможности для получения энергии в любом электрохимическом преобразователе. Это касается и аккумуляторов, и первичных химических источников тока, и других электрохимических преобразователей. Реализация этих возможностей в реальном электрохимическом устройстве определяется целым рядом физико-химических процессов в самом устройстве, в частности кинетикой процессов на электродах, скоростью переноса заряда и массы, эффективностью тепло-массообменных процессов и другими процессами.

Энергоустановка на базе водородно-воздушных топливных элементов представляет собой устройство для генерации электрической энергии с высоким КПД. На самом деле эффективность такой энергоустановки зависит от эффективности электрохимических процессов в единичном топливном элементе (single fuel cell), которые для увеличения мощности энергоустановки уже затем коммутируются, как правило, в фильпресные многоэлементные конструкции. В свою очередь, единичный топливный элемент – это самостоятельный и сложный объект, в котором реализация высокой удельной электрической мощности возможна только на nano размерном оптимизированном катализаторе. При его работе имеют место закономерности, которые требуют подобранных физико-химических методов исследования электрохимических и структурных характеристик.

В научных лабораториях шаг за шагом улучшали энергетические характеристики топливных элементов или литий-ионных аккумуляторов, что привело в итоге к появлению высокоэффективных электрохимических устройств, которые сегодня мы уже используем, например в автомобилях TESLA и Toyota Miray.

Можно составить цепочку важных компонент электрохимического преобразователя энергии, процессы в каждом из которых требуют собственных методов исследования. Например, для энергоустановки на водородно-воздушных топливных элементах это: катализатор – мембрана – газодиффузионный электрод – мембрано электродный блок – bipolarный элемент – батарея топливных элементов.

Рассмотрим далее каждый из этих компонентов, но прежде остановимся на составляющих напряжения топливного элемента.

Напряжение топливного элемента и его составляющие

При работе ТЭ при плотности тока i реализуется напряжение $U_{ТЭ}$, которое меньше ЭДС токообразующей реакции $E_{ТЭ}$ на величину поляризации анода ΔE_a , поляризации катода ΔE_k и омического падения напряжения на ионном проводнике $\Delta U_{ом}$:

$$U_{ТЭ} = E_{ТЭ} - \Delta E_a - \Delta E_k - \Delta U_{ом}. \quad (2.1)$$

Омическое падение напряжения $\Delta U_{ом}$ топливного элемента определяется проводимостью ионного проводника, например, протоно-проводящей мембраны, также ее толщиной и линейно увеличивается с ростом плотности тока:

$$\Delta U_{ом} = \frac{i_{ТЭ} \cdot \delta_m}{\sigma_m}, \quad (2.2)$$

где $i_{ТЭ}$ – плотность тока топливного элемента, А/см²;

σ_m – удельная проводимость мембраны, См · см⁻¹;

δ_m – толщина мембраны, см.

Поляризация электродов, т.е. отклонение потенциала электрода от стационарных значений потенциала ΔE_a и ΔE_k определяется более сложными процессами, в первую очередь электрохимическими процессами на аноде (1.1) и катоде (1.2) топливного элемента.

Можно выделить следующие основные виды поляризации на электродах.

1. *Электрохимическая поляризация* – при замедленности стадии разряда и ионизации частиц на электродах.

2. *Концентрационная поляризация* (диффузионная) – при замедленности транспортной стадии подвода реагентов или отвода продуктов реакции.

3. *Химическая поляризация* – при замедленности предшествующей химической стадии.

Зависимость поляризации от тока (от плотности тока) $\Delta E - i$ называется *поляризационной кривой* электрода.

Наиболее распространенным видом поляризации является *электрохимическая поляризация*. В состоянии электрохимического равновесия, когда на электроды топливного элемента подаются реагенты (водород на анод и кислород воздуха на катод) на каждом из электродов образуется двойной электрический слой и устанавливается равновесный потенциал. Для стандартных условий потенциалы рассчитываются по термодинамическим функциям (формула 1.4): на катоде $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 1,229 \text{ В}$, на аноде $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} = 0 \text{ В}$. Таким образом, на клеммах ТЭ создается равновесная ЭДС топливного элемента, которая является разностью равновесных потенциалов катода и анода: $E_{\text{ТЭ}}^{\circ} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} = 1,229 \text{ В}$.

Когда топливный элемент подключается к нагрузке, то в зависимости от плотности тока растет *перенапряжение* электродов, т.е. отклонение как потенциала анода, так и потенциала катода от значений их равновесного потенциала. Как правило на практике даже при подаче на электроды сверхчистых газов *равновесные* потенциалы на электродах ТЭ не устанавливаются, так как имеют место взаимные минимальные молекулярные потоки реакционных газов через мембрану. В этом случае потенциал электрода, который устанавливается в реальных условиях, называют *стационарным* потенциалом. Также вместо термина *перенапряжение* электрода используют термин *поляризация* электрода, т.е. отклонение потенциала электрода от установившегося значения *стационарного* потенциала. Кроме того, вместо термина ЭДС топливного элемента

для реальных условий использования ТЭ используют термин *напряжение разомкнутой цепи* ТЭ U_{pc} . Таким образом, для реальных условий на клеммах топливного элемента в отсутствии нагрузки устанавливается напряжение разомкнутой цепи U_{pc} , которое всегда меньше, чем ЭДС ($U_{pc} < E_{TЭ}$).

При подключении топливного элемента к электрической нагрузке в зависимости от плотности тока возникает *поляризация* электродов. Если скорость электродной реакции под током лимитируется стадией разряда (переходом заряда через границу фаз), т. е. электрохимической поляризацией, то при относительно высоких поляризациях можно использовать теоретическую зависимость перенапряжения электрода от логарифма плотности тока.

Например, плотность анодного тока связана с электрохимической поляризацией анода ΔE_a уравнением

$$i = i_0 [\exp(\vec{\alpha} \cdot n \cdot F \cdot \Delta E_a / R \cdot T)], \quad (2.3)$$

где i_0 – плотность тока обмена на электроде, т.е. скорость прямой и обратной реакций при равновесном потенциале (выраженная в единице плотности тока);

$\vec{\alpha}$ – коэффициент переноса анодной реакции ($\vec{\alpha} + \check{\alpha} = 1$).

При малых плотностях тока, т.е. при $\Delta E_{эx} \ll R \cdot T / n \cdot F$ зависимость поляризации от плотности тока приближается к линейной:

$$\Delta E_{эx} = \frac{R \cdot T}{n \cdot F \cdot i_0} i = r_{эx} \cdot i, \quad (2.4)$$

где $r_{эx}$ – постоянное поляризационное сопротивление (Ом·см²):

$$r_{эx} = R \cdot T / n \cdot F \cdot i_0.$$

При высоких плотностях тока, т.е. при $\Delta E_{эx} \gg R \cdot T / n \cdot F$

$$i = i_0 \cdot \exp(\vec{\alpha} \cdot n \cdot F \cdot \Delta E_{эx} / R \cdot T), \quad (2.5)$$

или

$$\Delta E_{эx} = a + b \cdot \lg i. \quad (2.6)$$

Зависимость (2.6) называют уравнением Тафеля.

Коэффициент $b = 2,3 \cdot R \cdot T / \bar{\alpha} \cdot n \cdot F$ при $n = 1$ и комнатной температуре для многих электрохимических процессов близок к $b = 0,12$ В. Константа a связана с плотностью тока обмена уравнением

$$a = -b \cdot \lg i_0. \quad (2.7)$$

Для снижения поляризации электродов ТЭ применяют катализаторы, а также увеличивают их электрохимически активную поверхность. Снижение поляризации электрода связано со снижением коэффициента b и константы a в уравнении (2.6). Ток обмена, отражающий интенсивность процессов обмена в двойном электрическом слое электрода (ДЭС) в равновесных условиях, является важной характеристикой электрода-катализатора. Чем выше ток обмена (меньше константа a), тем выше активность катализатора (соотношение 2.7).

Основную долю падения напряжения при работе H_2 -воздушного ТЭ с протонообменной мембраной (ПОМ), проявляющей свойства кислого электролита, составляет поляризация катода (ΔE_k). Оптимизация состава и структуры электрода-катализатора позволяет снизить поляризацию катода ΔE_k . Активным катализатором реакции восстановления кислорода в кислом электролите на катоде является нанодисперсная платина (Pt).

Вольтамперная и мощностная характеристика топливного элемента

Для энергоустановки или батареи топливных элементов важнейшей является *вольтамперная характеристика* (ВАХ). ВАХ – это зависимость напряжения ТЭ $U_{BTЭ}$ от тока $I_{BTЭ}$. Для единичного топливного элемента такой характеристикой, определяющей эффективность его работы, является зависимость напряжения ТЭ $U_{TЭ}$ от плотности тока $i_{TЭ}$ (ток на единицу геометрической поверхности электрода). Рассмотрим типичную ВАХ единичного топливного элемента ПОМ ТЭ с открытым катодом (рис. 2.1, кривая 1).

Чем более пологая ВАХ, тем выше электрический КПД ТЭ и меньше теплоты попутно выделяется при его работе.

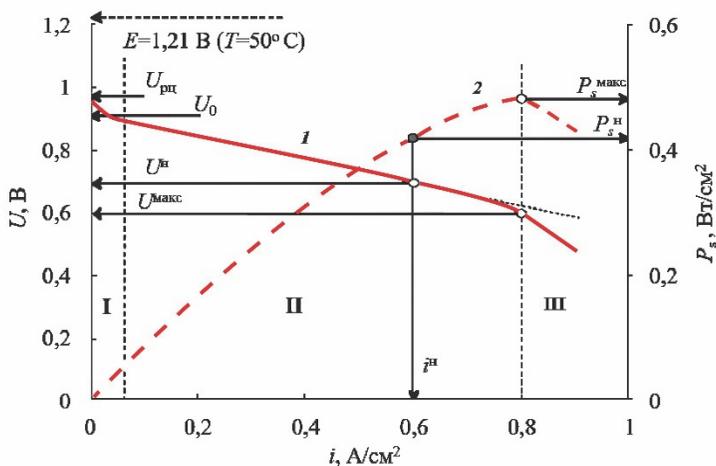


Рис. 2.1. Типичная вольтамперная характеристика (ВАХ) водородно-воздушного ПОМ ТЭ с открытым катодом (1) и зависимость удельной электрической мощности P_s (2) от плотности тока при $T = 323$ К

ВАХ имеет характерные зоны, в которых преобладают определенные виды поляризации:

I – зона электрохимической поляризации;

II – зона электрохимической и омической поляризации;

III – зона электрохимической и омической поляризации, также концентрационных ограничений при подаче реагентов в зону реакции, либо отвода продуктов реакции из зоны реакции.

Как видно из рис. 2.1 (кривая 2), плотность мощности ТЭ P_s имеет экстремальную зависимость от плотности тока $i_{ТЭ}$.

$$P_s = i_{ТЭ} \cdot U_{ТЭ}, \quad (2.8)$$

P_s – мощность ТЭ, приходящаяся на единицу геометрической поверхности электрода, Вт/см².

Мощность единичного ТЭ $P_{ТЭ}$ (Вт) можно определить по формуле:

$$P_{ТЭ} = U_{ТЭ} \cdot i_{ТЭ} \cdot S_{ТЭ}, \quad (2.9)$$

где $S_{ТЭ}$ – геометрическая поверхность электрода ТЭ, см².

Как видно, ВАХ в широком диапазоне токов имеет линейный характер. Поэтому ВАХ упрощенно можно представить в виде уравнения:

$$U_{ТЭ} = U_0 - (i_{ТЭ} \cdot S_{ТЭ} \cdot r_B), \quad (2.10)$$

где r_B – внутреннее сопротивление ТЭ в области линейного участка ВАХ, Ом;

U_0 – напряжение ТЭ при экстраполяции линейного отрезка ВАХ ТЭ на ось ординат, В; U_0 указано на рис. 2.1.

С учетом того, что ВАХ ТЭ можно представить линейной функцией и учитывая, что $U_0 \sim U_{рц}$, определим напряжение ТЭ, при котором реализуется максимум $P_{ТЭ}$:

$$P_S^{\max} = \frac{U_{рц}^2}{4 \cdot r_B}, \text{ при } U^{\max} = \frac{1}{2} \cdot U_{рц}. \quad (2.11)$$

То есть на более эффективном топливном элементе (с лучшей ВАХ), максимум удельной мощности P_s достигается при более высоких значениях плотности тока ТЭ.

Номинальный режим работы ТЭ ($U_{ТЭ}^H$, $i_{ТЭ}^H$), т.е. наиболее энергоэффективный режим работы ТЭ, определяется на стадии проектирования батареи топливных элементов и не всегда совпадает с режимом максимальной мощности P_S^{\max} . Как правило,

$$U_{ТЭ}^H \sim \frac{E}{2}, \text{ т.е. } U_{ТЭ}^H = 0,6 - 0,7 \text{ В.}$$

Для примера ВАХ ТЭ на рис 2.1, параметры номинальной мощности составляют:

$$U_{ТЭ}^H = 0,7 \text{ В, } i_{ТЭ}^H = 0,6 \text{ А/см}^2, P_S^H = 0,42 \text{ Вт/см}^2.$$

При этом параметры максимальной мощности составляют:

$$U_{ТЭ}^{\max} = 0,6 \text{ В, } i_{ТЭ}^{\max} = 0,8 \text{ А/см}^2, P_{ТЭ}^{\max} = 0,48 \text{ Вт/см}^2.$$

Эффективный электрический КПД топливного элемента

Эффективный электрический КПД топливного элемента $\eta_{эф}$ под током определяется отношением работы, полученной в ТЭ, к количеству подведенной к нему химической энергии реагентов и равен произведению термического КПД η_T , КПД по напряжению η_u и фарадеевского КПД η_F .

$$\eta_{эф} = \eta_T^{ТЭ} \cdot \eta_U^{ТЭ} \cdot \eta_F^{ТЭ}, \quad (2.12)$$

где $\eta_T^{ТЭ}$ – термический (термодинамический) КПД ТЭ (рассмотрен в разделе 1.2);

$\eta_T^{ТЭ}$ – определяется по формуле (1.17). При $T = 323 \text{ К}$ $\eta_T^{ТЭ} = 0,829$;

$\eta_U^{ТЭ}$ – КПД по напряжению топливного элемента;

η_F – фарадеевский КПД ТЭ.

КПД по напряжению является самым важным параметром ТЭ и определяется ВАХ. Он рассчитывается по формуле:

$$\eta_u = \frac{U_{ТЭ}}{E_{ТЭ}}, \quad (2.13)$$

Фарадеевский КПД ТЭ η_F равен отношению теоретического расхода реагента на единицу количества электричества, рассчитанному по закону Фарадея ($m_q = \frac{M}{n \cdot F}$) к реальному расходу реагента для выработки такого же количества электричества:

$$\eta_F = \frac{m_q}{m_q^p}. \quad (2.14)$$

Из ВАХ на рис. 2.1. видно, что при номинальном режиме работы ТЭ ($i_{ТЭ} = 0,6 \text{ А/см}^2$, $t = 50^\circ \text{С}$) реализуется напряжение $U_{ТЭ} = 0,7 \text{ В}$, при этом $\eta_U^{ТЭ} = 0,7/1,21 = 0,578$.

Батарея топливных элементов

Для увеличения мощности энергоустановки на ТЭ отдельные элементы соединяют последовательно через биполярные пластины в батарею топливных элементов (БТЭ). Такая фильтпрессная конструкция уплотняется специальными прокладками и стягивается

между концевыми плитами с помощью шпилек. Подвод водорода и воздуха к каждому топливному элементу батареи, а также отвод продуктов реакции осуществляют через штуцера в концевых плитах с помощью специальных коллекторов и каналов, выполненных в биполярных пластинах.

Проектирование и расчет параметров БТЭ начинают с определения ВАХ единичного ТЭ (например ВАХ, приведенной рис. 2.1). Исходными для расчета являются данные о номинальных значениях БТЭ: мощности $P_{\text{БТЭ}}^{\text{H}}$, напряжения $U_{\text{БТЭ}}^{\text{H}}$ и тока $I_{\text{БТЭ}}^{\text{H}}$.

Расчет заключается в определении необходимого количества единичных ТЭ в БТЭ $n_{\text{БТЭ}}$, а также площади электродов $S_{\text{ТЭ}}$.

Необходимое количество топливных элементов $n_{\text{БТЭ}}$ в БТЭ рассчитывают по формуле:

$$n_{\text{БТЭ}} = \frac{U_{\text{БТЭ}}}{U_{\text{ТЭ}}}. \quad (2.15)$$

Площадь активной поверхности одного ТЭ $S_{\text{ТЭ}}$:

$$S_{\text{ТЭ}} = \frac{P_{\text{БТЭ}}}{P_s \cdot n_{\text{БТЭ}}}. \quad (2.16)$$

Например, для БТЭ $P_{\text{БТЭ}} = 1$ кВт и значения напряжения, которое задается потребителем $U_{\text{БТЭ}} = 28$ В с учетом ВАХ (рис. 2.1) проведем расчет единичного ТЭ:

- 1) выберем номинальное значение плотности тока $i_{\text{ТЭ}} = 0,6$ А/см²;
- 2) определим номинальное значение напряжения $U_{\text{ТЭ}} = 0,7$ В;
- 3) рассчитаем номинальное значение плотности мощности $P_s = 0,42$ Вт/см²;

$$4) \text{ рассчитаем } n_{\text{БТЭ}} = \frac{U_{\text{БТЭ}}}{U_{\text{ТЭ}}} = 28/0,7 = 40 \text{ шт.};$$

$$5) \text{ рассчитаем } S_{\text{ТЭ}} = \frac{P_{\text{БТЭ}}}{(P_s \cdot n)} = 1000 / (0,42 \cdot 40) = 60 \text{ см}^2;$$

$$6) \text{ рассчитаем } I_{\text{БТЭ}} = \frac{P_{\text{БТЭ}}}{U_{\text{БТЭ}}} = 1000/28 = 35,7 \text{ А}.$$

Электрическая мощность, вырабатываемая БТЭ определяется следующим образом:

$$P_{\text{БТЭ}} = I_{\text{БТЭ}} \cdot U_{\text{БТЭ}}. \quad (2.17)$$

ВАХ БТЭ представляется в координатах напряжения $U_{\text{БТЭ}}$ (В) и тока $I_{\text{БТЭ}}$ (А).

БТЭ может работать не только на режимах номинальной мощности (номинальной нагрузки) $P_{\text{БТЭ}}^{\text{нн}}$, но и на режимах частичной нагрузки $P_{\text{БТЭ}}^{\text{чн}}$, а также перегрузках по мощности, т.е. в режиме повышенной нагрузки $P_{\text{БТЭ}}^{\text{пм}}$.

В номинальном режиме БТЭ сбалансированы энергетические, массогабаритные и тепло массообменные параметры. В БТЭ ПОМТЭ переход на режим частичной мощности осуществляется без задержек с высокой приемистостью. Важно, что на режимах частичной мощности КПД ТЭ растет, т.е. расход водорода на единицу вырабатываемой электрической энергии $m_W \left(\frac{\text{г}}{\text{Вт} \cdot \text{ч}} \right)$ снижается.

Переход к режимам повышенной мощности в пределах 20–30% также является быстрым, а временные ограничения при пиковых режимах могут быть связаны только с отводом теплоты и скоростью подачи реагентов.

Важной характеристикой, особенно для мобильных приложений, является величина удельной мощности БТЭ на единицу ее массы $P_m^{\text{БТЭ}}$:

$$P_m^{\text{БТЭ}} = \frac{P_{\text{БТЭ}}}{m_{\text{БТЭ}}}. \quad (2.18)$$

Тепловая мощность топливного элемента

Суммарное количество теплоты $Q_{\text{ТЭ}}$, выделяемое при работе топливного элемента, складывается из обратимой (энтропийной) теплоты $Q_{\text{Т}}$, и необратимой теплоты (перенапряжение) Q_i .

$$Q_{\text{ТЭ}} = (Q_{\text{Т}} + Q_i). \quad (2.19)$$

Обратимая (энтропийная) теплота топливного элемента $Q_{\text{Т}}$ – это термодинамическая величина (см. раздел. 1.2). $Q_{\text{Т}}$ определяется по формуле (1.14): $Q_{\text{Т}} = n \cdot F \cdot (E_{\text{ТН}} - E_{\text{ТЭ}})$.

Количество необратимой теплоты Q_i не является термодинамической характеристикой, а определяется реальным напряжением

топливного элемента $U_{ТЭ}$, которое зависит от перенапряжения электрохимических реакций на электродах и омических тепловыделений на ионном проводнике, и выражается уравнением:

$$Q_i = n \cdot F \cdot (E_{ТЭ} - U_{ТЭ}). \quad (2.20)$$

Суммарный тепловой поток (удельная тепловая мощность) выделяемый топливным элементом ($Q_s^{ТЭ}$, Вт · см⁻²), работающим при напряжении $U_{ТЭ}$ и плотности тока i , может быть рассчитан по формуле:

$$Q_s^{ТЭ} = i_{ТЭ} \cdot (E_{ТН} - U_{ТЭ}). \quad (2.21)$$

Суммарная тепловая мощность, выделяемая батареей топливных элементов:

$$Q_{БТЭ} = i_{ТЭ} \cdot (E_{ТН} - U_{ТЭ}) \cdot n_{БТЭ} \cdot S_{ТЭ}. \quad (2.22)$$

Для приведенного примера $P_{БТЭ} = 1$ кВт рассчитаем:

$$Q_s^{ТЭ} = i_{ТЭ} \cdot (E_{ТН} - U_{ТЭ}) = 0,6 \cdot (1,478 - 0,7) = 0,467 \text{ Вт/см}^2.$$

$$\begin{aligned} Q_{БТЭ} &= i_{ТЭ} \cdot (E_{ТН} - U_{ТЭ}) \cdot n_{ТЭ} \cdot S_{ТЭ} = \\ &= 0,6 \cdot (1,478 - 0,7) \cdot 40 \cdot \frac{60}{1000} = 1,12 \text{ кВт}. \end{aligned}$$

Соотношение электрической (P) и тепловой (Q) мощностей, генерируемых при работе топливного элемента (P/Q), определяется только реализуемым напряжением $U_{ТЭ}$ и растет при увеличении нагрузки. Теплота является побочным энергетическим продуктом при работе ТЭ. Реально соотношение вырабатываемого электричества и теплоты в ТЭ при номинальной мощности составляет примерно 1:1. Для сравнения, в энергоустановке на базе дизель-генератора это соотношение составляет примерно 1:2, т.е. несмотря на то, что энергоустановка вырабатывает электрическую энергию, количество попутно выделяемой тепловой энергии больше почти в 2 раза.

Теплота, вырабатываемая попутно при работе ТЭ, может быть полезно использована в режиме когенерации для теплоснабжения потребителя. Наиболее эффективно эта возможность может быть использована в средне- и высокотемпературных энергоустановках на базе топливных элементов высокой мощности.

2.2. Водородно-воздушные топливные элементы. Компоненты и объекты исследования

На сегодняшний день в технологии топливных элементов выявился лидер – это энергоустановки на основе водородно-воздушных топливных элементов с полимерной протонообменной мембраной (ПОМ ТЭ). Энергоустановки на базе таких систем уже находят применение на транспорте, а также в качестве источников автономного и бесперебойного питания потребителей. Первые ПОМ ТЭ были созданы корпорацией "General Electric" в рамках американской космической программы "Gemini" в конце 1960-х гг.

Заметный прогресс технологии ПОМ ТЭ наметился после разработки фирмой "Duro" полимерной протонопроводящей мембраны "Nafion". Замена жидкого агрессивного электролита на полимерную мембрану упростила герметизацию элемента, снизила коррозию и омические потери, обеспечила долгий срок службы ПОМ ТЭ.

Принцип действия водородно-воздушного ПОМ ТЭ основан на протекании электрохимических реакций окисления водорода на аноде (1.1) и восстановления кислорода воздуха на катоде ТЭ (1.2), переносе протонов по ионному проводнику (рис. 1.2).

Компоненты топливного элемента

В полной мере реализовать высокие теоретические характеристики водорода как энергоемкого и экологически чистого восстановителя, а также кислорода воздуха как активного и доступного окислителя можно только за счет правильной организации процессов в самом топливном элементе, выборе его конструкции и использовании эффективных компонент.

На рисунке 2.2 представлено схематическое изображение водородно-воздушного ПОМ ТЭ с характерными размерами основных компонентов.

Основными компонентами ПОМ ТЭ являются: протонопроводящая мембрана (1), газодиффузионный электрод анода (5) с каталитическим слоем анода (2), газодиффузионный электрод катода

(4) с каталитическим слоем катода (3), которые вместе составляют мембрано-электродный блок (МЭБ) ТЭ. Биполярная пластина ТЭ (6) играет роль электрического коммутатора соседних топливных элементов и, кроме того, имеет каналы для подвода газообразных реагентов к электродам и отвода газообразных продуктов реакции и воды.

Реакционные газы (водород и воздух) подаются через каналы биполярной пластины (6) с тыльной стороны пористых газодиффузионных электродов (4) и (5).

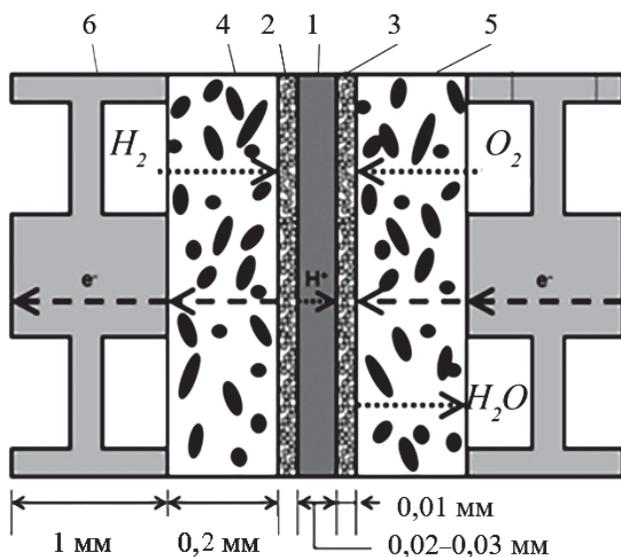


Рис. 2.2. Схематическое изображение водородно-воздушного ПОМ ТЭ с характерными размерами основных элементов:

- 1 – протонопроводящая мембрана; 2 – каталитический слой анода;
- 3 – каталитический слой катода ; 4 – газодиффузионный электрод анода;
- 5 – газодиффузионный электрод катода; 6 – биполярная пластина

Газодиффузионный электрод (ГДЕ) состоит из двух пористых углеродных слоев. Крупнопористый слой толщиной 100–200 мкм на основе гидрофобизированных фторопластом прессованных углеродных волокон выполняет роль конструкционного материала и пори-

стой среды, по которой идет подвод и отвод реагентов. Гидрофобизация волокон предотвращает «затопление» порового пространства ГДС водой, которая образуется на катоде топливного элемента. Микропористый слой толщиной 10–20 мкм выполняется на основе сажи с размерами частиц 50–80 нм и служит основой для нанесения каталитического слоя.

Как видно из рис. 2.2, единичный топливный элемент имеет толщину не более 1 мм, хотя может генерировать удельную электрическую мощность до 1 Вт с 1 см² геометрической поверхности электродов с высокоактивными каталитическими слоями анода и катода. Оптимизация состава и структуры каталитического слоя и газодиффузионных электродов, снижение закладки платины в электроды была сложной научной и технологической задачей и заняла несколько десятилетий интенсивных исследований. Фактически технология ТЭ является примером реализации целого набора нанотехнологий. Как реально выглядят увеличенные изображения каталитического центра и мембрано-электродного блока ПОМ ТЭ показано на рис. 2.3.

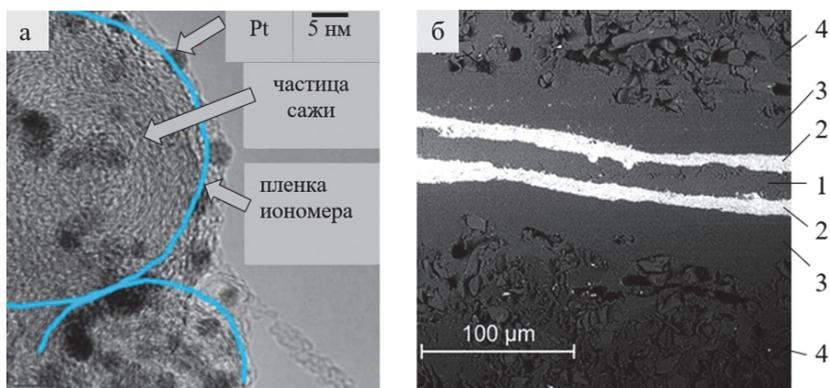


Рис. 2.3. Увеличенные изображения компонент ПОМ ТЭ:

а – каталитический кластер – частица углеродного носителя с Pt катализатором и иономером в каталитическом слое ТЭ; б – мембрано-электродный блок:

1 – протонообменная мембрана; 2 – каталитический слой;

3 – микропористый слой на основе частиц сажи;

4 – крупнопористый слой на основе углеродных гидрофобизированных волокон

Например, за счет использования синтеза катализатора на основе наночастиц платины и правильного формирования каталитического слоя удалось расширить зону электрохимического процесса на границе каталитического слоя и полимерной протонопроводящей мембраны, прежде всего на катоде ТЭ.

Действительно, как видно из реакции (1.2), для восстановления кислорода на катоде ПОМ ТЭ ($\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O$) в каждой реакционной точке на поверхности частицы Pt катализатора одновременно должны реализоваться процессы переноса:

- по газовой поре подойти кислород O_2 в составе воздуха как смеси газов;
- по ионному проводнику (иономеру) подойти протон (H^+);
- по электронному проводнику (сажа) подойти электрон (e);
- по гидрофобизированному крупнопористому слою ГДС в каналы биполярной пластины перейти жидкий продукт реакции (вода).

Электроды и катализаторы

Основной возможностью для снижения поляризации на электродах ТЭ и повышения его напряжения является увеличение температуры и давления реагентов, а также использование эффективных электрокатализаторов. Предпринимались многочисленные попытки поиска связи каталитической активности электрокатализаторов на основе металлов с другими их свойствами. В частности, была найдена зависимость плотности тока обмена водородной реакции от энергии кристаллической решетки металла и подтверждено, что максимальную активность имеют металлы группы платины.

Процесс восстановления кислорода на катоде ПОМ ТЭ (1.2) является наиболее сложным и сопровождается максимальной поляризацией. В качестве катализаторов здесь используется нанодисперсная платина с размерами частиц 2–5 нм на углеродном носителе, например саже. Плотность тока обмена на платиновом катализаторе составляет $(0,1-0,5)10^{-3}$ мА/см². Высокую активность имеют смешанные каталитические композиции, например, Pt–Ni/C, Pt₃Co/C при содержании платины 0,05–0,2 мг/см². В качестве носителей катализаторов традиционно использовались углеродные сажи, такие как Vulcan XC-72R (Cabot Corp, 250 м²/г),

Shawinigan (Chevron, 80 м²/г), Black Pearl 2000 (BP2000, Cabot Corp., 1500 м²/г), Ketjen Black (KBEC600JD и KB EC600J, Ketjen International, 1270 м²/г и 800 м²/г соответственно, Denka Black (DB, Denka, 65 м²/г). Однако главным недостатком сажи является ее относительно низкая коррозионная стойкость при использовании в качестве носителя катализатора катода.

Разрабатываются и другие углеродные носители. Преимуществами углеродных нановолокон (УНВ) и нанотрубок (УНТ) являются их лучшие механические, электрические и термические свойства, а также более низкая стоимость производства. Недостатком УНВ и УНТ является сложность контроля размеров длинных и прямых углеродных волокон.

Графен обладает уникальным сочетанием электрических, теплопроводящих и механических свойств и рассматривается как перспективный носитель для катализаторов топливных элементов.

Оксиды титана Ti₄O₇ и Ti₅O₉ являются перспективными материалами благодаря их высокой электронной проводимости (около 10³ См·см⁻¹ при комнатной температуре) и высокой химической стойкости в кислых средах. Платиновый электрокатализатор на носителе Ti₄O₇ имеет высокую удельную активность как в реакции окисления водорода, так и в реакции восстановления кислорода по сравнению с традиционными Pt/C катализаторами в условиях эксплуатации ПОМ ТЭ, однако большую коррозионную устойчивость на катоде.

Анодный процесс окисления чистого водорода проходит более легко и с меньшими поляризациями. Нанодисперсная платина на углеродном носителе также является лучшим катализатором этого процесса, причем удельное содержание Pt может быть ниже, чем на катоде и составлять 0,02–0,1 мг/см². Плотность тока обмена на активном платиновом нанокатализаторе высокая и составляет (0,3–1) мА/см².

Наметился новый подход в электрокатализе ТЭ с протонообменной мембраной – это поиск новых тонких нано структурированных каталитических структур, содержащих платину и высокодисперсный устойчивый носитель, который в виде каталитического слоя формируется на границе пористого электрода (ГДС) и протонообменной полимерной мембраны. Здесь в качестве допол-

нительного функционального компонента к дисперсной платине могут выступать новые формы углерода, переходные металлы, а для их формирования могут быть использованы вакуумные физические методы нанесения, например магнетронный метод.

Магнетронный метод позволяет в одном технологическом процессе формировать каталитический слой ТЭ минуя многочисленные стадии синтеза Pt/C катализатора, получения из него каталитических чернил и их нанесения на ГДС. Примером может служить синтез ультратонких дисперсионных слоев платины и оксида церия (CeO_x), сформированных методом магнетронного напыления на микропористом слое ГДЭ и дисперсном подслое (CN_x). Такой каталитический слой катода ПОМ ТЭ проявляет высокую активность, хотя имеет толщину до 1 мкм, не содержит иономер, при этом закладка платины снижена до 0,01–0,1 мг/см².

Современные ТЭ с протонообменной мембраной продемонстрировали чрезвычайно высокую плотность мощности и десятки тысяч часов непрерывного срока службы. Например, энергоустановка автомобиля «Мирай I» (Тойота) состоит из водородно-воздушных ТЭ ПОМ с удельной закладкой платины в катализаторе Pt–Co на катоде 0,1 мг/см² и в катализаторе Pt–C на аноде 0,025 мг/см² с тонкой полимерной протонопроводящей мембраной (толщина 14 мкм), которые имеют следующие характеристики при температуре $t = 60^\circ\text{C}$ и давлении газов $P_{\text{H}_2} = 0,25$ МПа: $P_S = 1,1$ Вт/см², $U_{\text{ТЭ}} = 0,663$ В, $i_{\text{ТЭ}} = 1,65$ А/см². Таким образом, в технологии ПОМ ТЭ даже при низком уровне рабочих температур можно реализовать высокую плотность мощности электрохимических процессов на супертонких нано структурированных каталитических слоях с оптимальными структурными и каталитическими характеристиками платиновых катализаторов без ограничений в процессах массопереноса веществ и ионов.

Содержание СО в водороде снижает активность платинового катализатора, так как СО является каталитическим ядом для процесса окисления водорода на аноде. Это объясняет почему метанол (CH_3OH) не нашел широкого применения в автомобилях на ТЭ, хотя служит, на первый взгляд, очень удобным жидким восстано-

вителем с высоким содержанием водорода (12,5% мас.). При окислении метанола на аноде ПО МТЭ образуется монооксид углерода CO, который тормозит анодный процесс. Было установлено, что каталитические системы Pt–Sb, Pt–Ru, Pt–Sn допускают использование водорода с содержанием до 10 ppm CO без снижения активности. Однако плотность мощности, реализуемая в метанольных ТЭ ПОМ почти на порядок ниже, чем при использовании в качестве восстановителя чистого водорода.

Стоимость платинового катализатора в энергоустановке ПОМ ТЭ составляет около 25% и поэтому перед исследователями стоит задача снижения закладки платины в электроды при сохранении высокой удельной мощности топливного элемента и его ресурса. В последнее десятилетие ведутся интенсивные исследования по поиску возможности полной замены платины в катализаторах ПОМ ТЭ. В частности, обнадеживающие ВАХ ПОМ ТЭ получены при использовании катализаторов на основе синтезированных соединений Co–N–C, а также Fe–N–C.

Полимерная протонообменная мембрана (ПОМ) является важным компонентом ПОМ ТЭ. Она должна иметь высокую ионную проводимость и при этом надежно разделять анодное и катодное пространство и не допускать прямого взаимодействия водорода и кислорода. Первая коммерчески доступная ПОМ "Nafion" была разработана фирмой "Dupon" в 1960–70 гг. для процесса электролиза воды (см. раздел 1.3), но также успешно применяется до сих пор в ПОМ ТЭ.

Как видно из рис. 2.4,а, процесс в ПОМ ТЭ сопровождается электроосмотическим процессом переноса воды от анода к катоду (0,5–1 молекул H₂O/H⁺) при этом на катоде также образуется реакционная вода.

Таким образом возможно осушение анодной стороны мембраны, особенно при повышении температуры, когда горячий воздух может поглощать пары воды и таким образом уносить влагу из мембраны.

Как видно из рис. 2.4,б, при температуре $t \geq 80^\circ\text{C}$ мембрана теряет проводимость за счет потери воды иономером, при этом мощность ТЭ резко снижается.

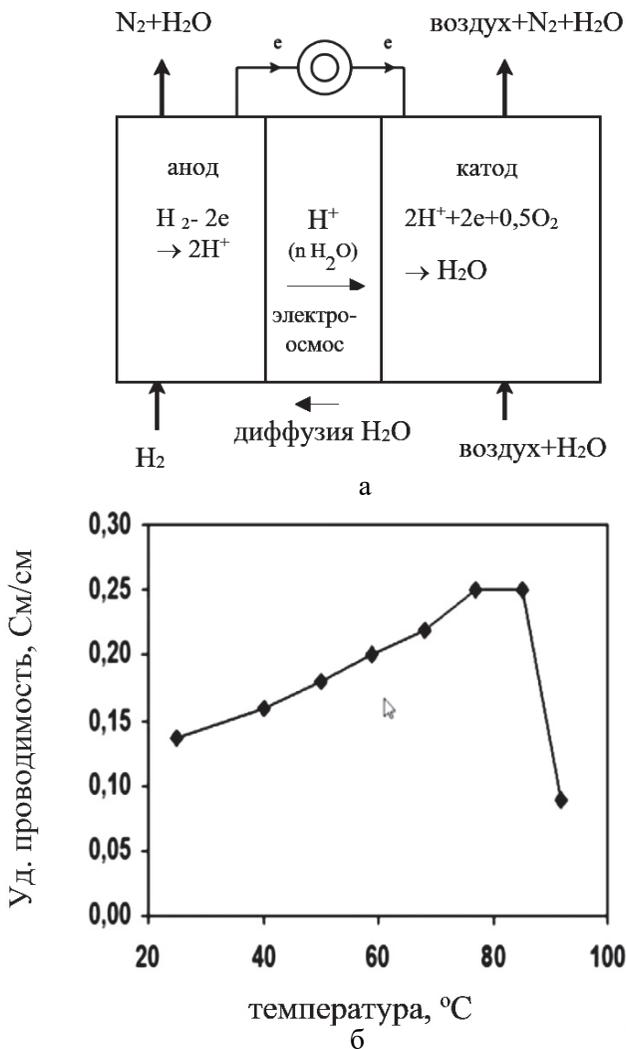


Рис. 2.4. Водородно-воздушный топливный элемент с протонообменной мембраной:

а – механизмы переноса воды;

б – зависимость проводимости мембраны "Nafion"117 от температуры

Поэтому при работе ПОМ ТЭ обычно проводят принудительное увлажнение реакционных газов, а если увлажнение не применяется, то снижают рабочую температуру до 40–50°C.

При изготовлении электродов ПОМ ТЭ наночастицы Pt катализатора размером 3–4 нм закреплены на частице сажи, которая является не только носителем для частиц катализатора, но и электронным проводником (рис. 2.3,а). Как было показано выше, важную роль играет пленка иономера, по которой в частице Pt катализатора подходит протон и благодаря которой значительно расширяется зона электрохимической реакции. Такие кластеры (20–80 нм) формируют каталитический слой, причем поровое пространство, прилегающее к каталитическому слою, не должно ограничивать подвод газообразных реагентов к частице катализатора и отвод жидкой реакционной воды. Для этого используется гидрофобизация части порового пространства электрода. При этом гидрофобизатор в виде фторопласта вводят не только в крупнопористый слой ГДС, но и в мелкопористый сажевый слой.

Формирование мембрано–электродного блока

Катализатор в виде каталитических чернил наносится на поверхность микропористого сажевого слоя или мембраны. Для этого используются различные методы нанесения, например метод ультразвукового напыления. Кроме катализатора на основе наночастиц платины (3–5 нм) в состав каталитических чернил входят частицы сажи (например, сажа Vulcan XC72R), раствор иономера (например, Nafion), а также растворитель (например, ацетон). В результате нанесения чернил на микропористый слой ГДС и после испарения растворителя на поверхности сажевого слоя образуется каталитический слой с пленкой иономера. Таким образом при работе ТЭ реализуется расширенная граница электрохимической реакции, выходящая за поверхность прямого контакта ионного проводника и платинового катализатора на поверхности микропористого слоя (рис. 2.3,а). Удельная поверхность активного платинового катализатора, приготовленного таким образом имеет значения активной электрохимической поверхности 50 м²/г Pt и более.

В результате горячего прессования мембрано–электродного блока (анод–мембрана–катод) (при $P_{МЭБ} \sim 80$ кг/см², $t_{МЭБ} \sim 130^\circ\text{C}$) формируются тонкие функциональные слои с различной пористо-

стью в нано размерном диапазоне, которые и составляют мембрано-электродный блок, т.е. единичный топливный элемент ПОМ ТЭ (рис. 2.3,б).

Развитие технологии создания мембрано-электродного блока ПОМ ТЭ идет в направлении снижения толщины мембраны, формирования мембраны из иономера непосредственно на поверхности электрода, снижения содержания платины в электроде (до $0,05 \text{ мг/см}^2$) и разработки неплатиновых катализаторов.

Рассмотрим основные характеристики топливного элемента на примере топливного элемента с полимерной протонообменной мембраной (ПОМ ТЭ).

2.3. Электрохимические методы исследования компонент водородно-воздушных топливных элементов

Водородно-воздушные топливные элементы в ближайшие десятилетия будут активно развиваться и использоваться в различных областях как энергоэффективные и экологичные источники электрической и тепловой энергии. Однако путь к созданию надежных источников энергии начинался в научных лабораториях, где они разрабатываются и где должны быть подтверждены их высокие характеристики. На примере исследования компонент ПОМ ТЭ рассмотрим физико-химические методы, которые могут быть применены для этих целей. Следует отметить, что эти методы могут успешно использоваться и для исследования других электрохимических преобразователей энергии.

Компоненты водородно-воздушных топливных элементов (катализаторы, газодиффузионные слои, мембраны, биполярные элементы) – это самостоятельные и сложные объекты, которые имеют свои закономерности функционирования и требуют подобранных физико-химических методов исследования, в первую очередь определения их электрохимических характеристик.

Для исследования электрохимических преобразователей энергии (раздел 1.1), в частности топливных элементов, используется целый ряд методов *in situ*, наиболее распространенными из которых являются следующие методы: вольт амперометрические методы

(ВА, VА) – снятие вольтамперных характеристик (ВАХ, VАС) и циклическая вольтамперометрия (ЦВА, CV); спектроскопия электрохимического импеданса (СЭИ, EIS); метод прерывания тока (ПТ, CI); метод анализа электрохимических шумов (ЭШ, EN).

Можно составить цепочку из важных компонент энергоустановок на топливных элементах (от малого размера к большому размеру), каждый из которых является объектом исследования вышеперечисленными методами: катализатор, газодиффузионный электрод, мембрано электродный блок, биполярный элемент, батарея топливных элементов.

Рассмотрим последовательно, начиная от катализаторов, эти компоненты, теоретические аспекты методов их исследования и конкретные практические примеры использования электрохимических методов при разработке компонент топливных элементов.

2.3.1. Исследование активности катализаторов

На практике представляет интерес определение удельной поверхности электродов катализаторов, так как именно она определяет их активность. Для характеристики дисперсных материалов используют, например, метод низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ), порометрические измерения. Однако определение активной поверхности электродов-катализаторов электрохимическими методами является наиболее достоверным, так как в данном случае метод измерений совпадает с условиями протекания реального электрохимического процесса. Такие измерения наиболее актуальны для дисперсного платинового катализатора, который как было показано выше является наиболее активным на аноде и катоде ПОМ ТЭ (PEM FC), а также на катоде электролизера ПОМ ЭВ (PEM WE).

Платина является дорогостоящим материалом, поэтому для его эффективного использования в электродах ТЭ она наносится на электрод в виде нано дисперсных частиц (2–5 нм), закрепленных на более дешевом носителе (например саже или титане). Именно в таком виде электроды ТЭ проявляют не только высокую каталитическую активность, но имеют приемлемую стоимость.

На рисунке 2.5 показаны увеличенные изображения Pt/C катализаторов, сформированных на поверхности носителя (сажи Vulcan) различными методами, в частности методами ультразвукового распыления каталитических чернил, а также магнетронным методом распыления Pt–C мишени на поверхность мелкопористого сажевого слоя ГДС в вакууме.

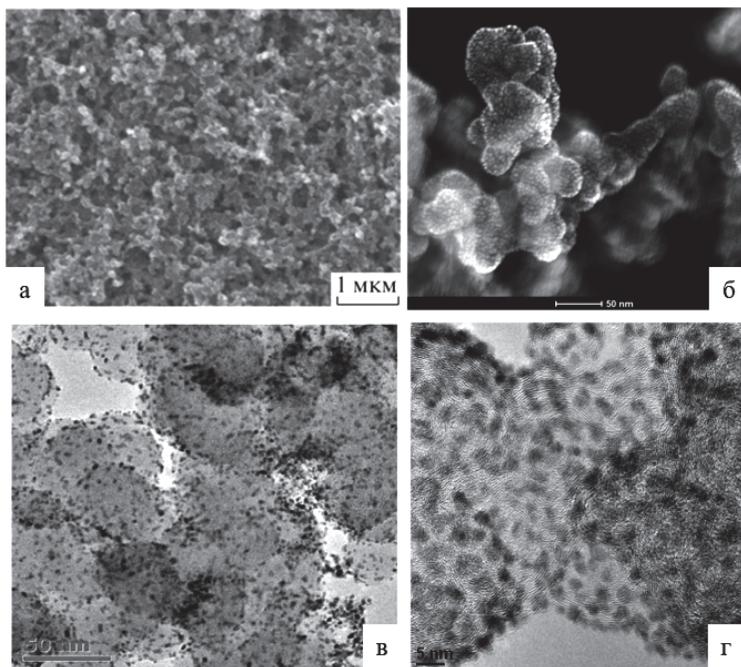


Рис. 2.5. Увеличенные изображения нано дисперсных Pt/C катализаторов:
а – на поверхности сажи Vulcan XC-72R при распылении Pt – С мишени в магнетроне; б – частица сажи Vulcan XC-72R;
в, г – ТЕМ изображения нано дисперсных частиц Pt/C, 20 масс.%Pt, полученного при распылении каталитических чернил

Электрохимически доступная поверхность платинового катализатора напрямую связана с его каталитической активностью. Активные Pt/C катализаторы имеют значения удельной поверхно-

сти $50 \text{ м}^2/\text{г Pt}$ и более. Поэтому определение удельной электрохимически активной поверхности (ЭХАП) платинового катализатора является важной процедурой для тестирования катализатора и выбора наиболее активного и устойчивого. Для этого используется метод циклической вольтамперометрии (ЦВА, CVA)

Метод циклической вольтамперометрии (ЦВА, CVA)

Данные измерения проводятся в термостатированной трехэлектродной электрохимической ячейке и заключаются в циклировании потенциала Pt электрода катализатора между значениями анодного и катодного потенциалов (но до начала выделения газов) и определении количества электричества в определенной области потенциалов. Однако для получения достоверных данных необходимо следовать методике измерений. Измерения проводятся в термостатированной трехэлектродной электрохимической ячейке. На рисунке 2.6 показан один из вариантов конструкции 3-х электродной электрохимической ячейки для проведения научных исследований.

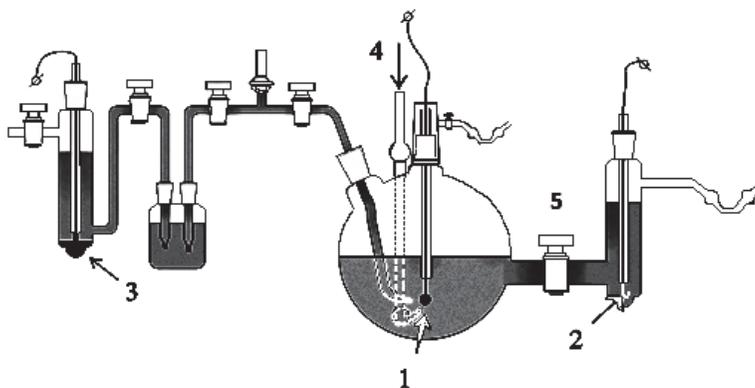


Рис. 2.6. Конструкция 3-х электродной электрохимической ячейки для проведения научных исследований:

- 1 – исследуемый электрод; 2 – вспомогательный электрод; 3 – электрод сравнения;
4 – продувка инертным газом; 5 – кран со шлифовым соединением

Необходимо использовать химически чистые реагенты и очищенную воду для приготовления раствора электролита (0,5 М H_2SO_4). Исследуемый электрод (1) должен быть изолирован от вспомогательного электрода (2) шлифовым соединением во избежание влияния продуктов реакции на вспомогательном электроде на процессы на измерительном электроде при поляризации ячейки. Электрод сравнения (3) также должен быть изолирован от измерительного электрода шлифовым соединением. Типы используемых электродов сравнения будут рассмотрены в разделе 5.2. Однако значения потенциалов электрода, как правило, приводятся относительно обратимого водородного электрод сравнения, который принят за «ноль» в водородной шкале потенциалов. В качестве вспомогательного электрода (2) используются обычно устойчивые электроды, например платина или платинированный титан. Ячейка должна иметь канал продувки раствора электролита инертным газом (4). Перед началом измерений такая продувка проводится для удаления растворенного кислорода из ячейки, кроме того используются гидравлические затворы для изоляции ее от атмосферного воздуха.

Для проведения измерений ячейка подключается к потенциостату. Упрощенная измерительная схема представлена на рис. 2.7. Необходимо обеспечить корректность измерения потенциала исследуемого электрода с тем, чтобы избежать омических потерь в измерительной цепи (исследуемый электрод (1) – электрод сравнения (3)). В измерительной цепи не протекает ток и для измерений используется высокоомный вольтметр. Однако, как видно из рис. 2.7а, есть один участок раствора электролита, на котором измерительная цепь пересекается с нагрузочной цепью (исследуемый электрод (1) – вспомогательный электрод (2)). То есть омические потери на этом участке могут включаться в измерение потенциала электрода. Поэтому подводящий канал от электрода сравнения (3) выполняют в виде тонкого капилляра (капилляра Луггина), который заполняют с раствором электролита и конец которого как возможно близко располагают рядом с исследуемым электродом (1).

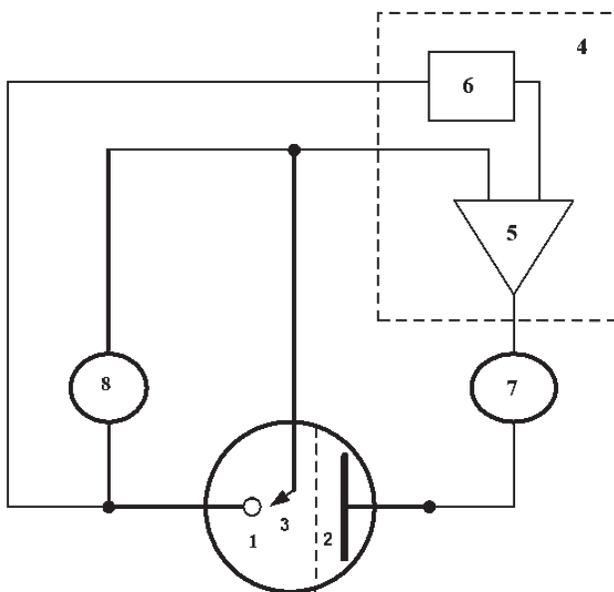


Рис. 2.7а. Схема подключения электродов в 3-х электродной электрохимической ячейки:

- 1 – индикаторный электрод; 2 – вспомогательный электрод; 3 – электрод сравнения;
 4 – потенциостат; 5 – усилитель потенциостата; 6 – датчик напряжений;
 7 – амперметр; 8 – высокоомный вольтметр

Тем не менее на этом участке измерительной цепи могут возникать омические потери (особенно при использовании мало концентрированных растворов электролитов и при прохождении высоких токов). Эти потери должны быть определены и учтены для правильного измерения потенциала исследуемого электрода.

Метод прерывания тока

Метод прерывания тока (ПТ, CI) используется для определения омической составляющей при измерении потенциала электрода и исключении ее влияния на точность измерения. Метод основан на регистрации напряжения в момент прерывания тока. Если ток внезапно отключить, то двойному слою заряда потребуется не-

которое время (секунды), чтобы рассеяться, так как изменения потенциала связаны с перенапряжением электрохимических процессов на электроде (рис. 2.76).

Напротив, омические потери проявляются быстро (миллисекунды). Таким образом, резкое линейное изменение напряжения связано только с омическим сопротивлением раствора электролита $E_{\text{ом}}$.

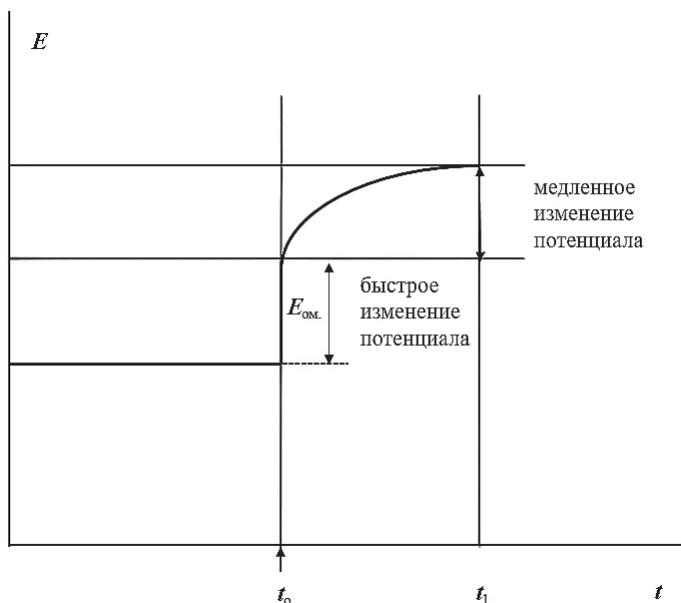


Рис. 2.76. Изменение потенциала электрода при использовании метода прерывания тока

Все современные потенциостаты имеют опцию выделения омической составляющей в измеряемом значении потенциала исследуемого электрода и внесения поправки, т.е. ее компенсации.

Определение электрохимически активной поверхности Pt катализатора

Для определения электрохимически активной площади поверхности (ЭХАП) Pt электродов-катализаторов электрохимическими методами проводят циклическую поляризацию электрода

ЦВА (CVA) в области потенциалов, ограниченную значениями потенциалов начала выделения газов (водорода в катодной области и кислорода в анодной области потенциалов) и анализируют различные участки циклической вольтамперной характеристики Pt электрода-катализатора. Как правило, если раствор электролита освобожден от растворенного кислорода и не содержит примесей, ЦВА кривая повторяет свою форму при наложении последующих циклов. Это говорит о том, поверхность катализатора стабилизировалась, а процессы адсорбции–десорбции газа на поверхности Pt катализатора повторяются в зависимости от потенциала электрода в данный момент времени. Скорость наложения потенциала, как правило, находится в пределах 1–50 мВ/с. При этом фиксируются токи, соответствующие процессам адсорбции, разряда, ионизации и десорбции частиц на электроде, а также количество электричества, соответствующее этим процессам.

На рисунке 2.8 показана циклическая вольтамперная характеристика (ЦВА) платинового наноструктурированного катализатора.

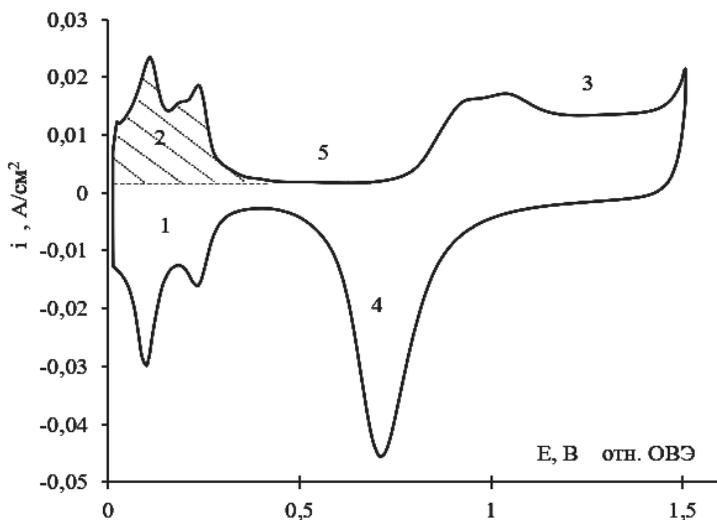


Рис. 2.8. Циклическая вольтамперная характеристика Pt катализатора:
 1 – пики адсорбции атомарного водорода; 2 – пики окисления адсорбированного водорода; 3 – область адсорбции кислорода; 4 – пик восстановления кислорода;
 5 – двойнослойная область потенциалов; 0,5 М H₂SO₄; w = 20 мВ/с

Как видно из рис. 2.8, на ЦВА Pt катализатора участки водородной и кислородной областей потенциалов адсорбции разделены. Это дает возможность их использовать для количественной оценки истинной поверхности дисперсного платинового катализатора.

Можно использовать следующие участки потенциалов циклической вольтамперной кривой Pt электрода-катализатора (рис. 2.8):

- в области потенциалов адсорбции–десорбции водорода (участки 1 и 2);

- в области потенциалов восстановления кислорода (участки 3 и 4);

- в области потенциалов адсорбции монооксида углерода (CO).

Видно, что участок процесса адсорбции водорода (1) ЦВА в области потенциалов от 0,05 до 0,4 В (отн. ОВЭ – относительно обратимого водородного электрода) имеет два пика посадки атомарного водорода, которые различаются величиной энергии связи адсорбированного водорода с поверхностью платинового катализатора. Область анодных токов (2) содержит пики окисления адсорбированного атомарного водорода. Как видно, значение потенциалов, при которых происходит посадка и окисление адсорбированного водорода практически совпадают. Это указывает на высокую обратимость водородного электрода на поверхности платины, а высокие значения плотности тока определяют ее потенциально высокую активность в реакции окисления водорода и в реакции выделения водорода на электроде.

Видно, что водородный участок (1) ЦВА кривой Pt электрода разделен с кислородным участком (3) довольно продолжительной областью потенциалов. Область потенциалов электрода, в пределах которой не наблюдается токов адсорбции кислорода и водорода, называют двойнослойной областью потенциалов (5).

Область посадки кислорода на поверхности платины начинается после потенциала $\sim 0,7$ В отн. ОВЭ и имеет продолжительный участок, который завершается резким повышением анодного тока при потенциале $E \sim 1,5$ В относительно ОВЭ. Повышение тока связано с началом выделения на электроде молекулярного кислорода (анодный процесс электролиза воды).

Пик восстановления поверхности платинового электрода от окисла (4) сдвинут в сторону катодных значений потенциалов, что указывает на значительную необратимость кислородной реакции на платиновом электроде.

Интегрирование значений токов на участке 2 ЦВА кривой Pt электрода при сканировании потенциала со скоростью w от значения потенциала начала адсорбции водорода ($E_1 = 0$ В отн. ОВЭ) до значения потенциала завершения адсорбции водорода ($E_2 = 0,4$ В отн. ОВЭ) позволяет рассчитать количество электричества при окислении монослоя атомарного водорода на этом участке потенциалов:

$$Q_3 = \frac{1}{w} \int_{E_1}^{E_2} I \cdot dE, \quad (2.23)$$

где I – мгновенное значение тока, мА;

w – скорость развертки потенциала электрода, мВ/с.

Активную площадь поверхности электрода можно рассчитать по формуле:

$$S_3 = \frac{Q_3}{Q_s}, \quad (2.24)$$

где Q_s – количество электричества при окислении монослоя атомарного водорода на идеально гладком платиновом электроде площадью 1 см^2 .

Значение Q_s можно оценить из предположения, что на каждый атом, входящий в кристаллическую решетку платины адсорбируется один атом водорода. Тогда на 1 см^2 поверхности идеально гладкого электрода будет находиться примерно $n_{Pt} \sim 1,31 \cdot 10^{15}$ атомов водорода. При окислении одного атома водорода происходит разряд с переносом одного электрона.

Тогда $Q_s = n_{Pt} \cdot e = 1,31 \cdot 10^{15} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} = 210 \text{ мкКл/см}^2$, где $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$ – заряд электрона.

Примерно такое же значение $Q_s = 210 \text{ мкКл/см}^2$ можно принять при определении активной площади поверхности электрода на основе палладия, так как они имеют одинаковую с платиной структуру кристаллической решетки и близкие значения периода решетки.

Для определения поверхности электрода, в принципе, можно использовать и пик восстановления кислорода ЦВА Pt электрода (пик 4, рис. 2.8).

Определение электрохимически активной поверхности (ЭХАП) Pt электродов-катализаторов производится с использованием современных потенциостатов, которые позволяют не только реализовать необходимую программу поляризации исследуемого электрода и получать вольтамперные характеристики электрода, но и за счет оцифровки выходного сигнала производить расчеты электрохимически активной поверхности.

Следует отметить, что за счет использования различных способов диспергирования платиновых катализаторов, а также их нанесения на дисперсные носители (например, сажу), удается реализовать высокие значения поверхности катализатора S_3 . Тогда более удобно пользоваться удельным значением поверхности на единицу массы внесенного в электрод катализатора (m_{Pt}), обозначаемым S_m (m^2/gPt).

$$S_m = \frac{S_3}{m_{Pt}}. \quad (2.25)$$

Значения S_m для активных катализаторов топливных элементов могут достигать значений $70 m^2/gPt$.

Информативным показателем дисперсности электрода является также значение фактора шероховатости f , т.е. отношение истинной поверхности катализатора S_3 к геометрической поверхности S :

$$f = \frac{S_3}{S}. \quad (2.26)$$

Пример 2.1. По известной циклической вольтамперной (ЦВА) характеристике дисперсного платинового катализатора (рис. 2.8), определить удельную электрохимическую поверхность катализатора S_m ($m^2/g Pt$).

Исходные данные (базовый вариант):

- скорость развертки потенциала $w = 50 mV/c$;
- удельное содержание платины $m_s = 1,26 mg/cm^2$;
- площадь электрода (геометрическая) $S = 1 cm^2$.

Решение. Для решения задачи по формуле (2.23) рассчитаем количество электричества при окислении монослоя водорода на участке ЦВА характеристики (рис. 2.8, участок 2, заштрихованная область):

$$Q_3 = \frac{1}{w} \int_{E_1}^{E_2} I \cdot dE = \frac{0,015 \cdot 0,4 \cdot 1}{0,05} \cdot 10^6 = 0,12 \cdot 10^6 \text{ мкКл},$$

где I – мгновенное значение тока, мА; $I_{cp} = 0,015 \text{ мА/см}^2$ – среднее значение тока;

w – скорость развертки потенциала электрода, мВ/с;

$E_2 - E_1 = 0,4 \text{ В}$ – пределы интегрирования (см. рис 2.8).

Площадь активной электрохимической поверхности электрода можно рассчитать по формуле:

$$S_3 = \frac{Q_3}{Q_s} = \frac{0,12 \cdot 10^6}{210} = 571 \text{ см}^2 = 0,057 \text{ м}^2,$$

где Q_s – количество электричества при окислении монослоя водорода на идеально гладком платиновом электроде площадью 1 см^2 . $Q_s = 210 \text{ мкКл/см}^2$.

По формуле (2.25) рассчитаем S_m удельную активную поверхность электрода как активную площадь электрода S_3 (для геометрической поверхности $S = 1 \text{ см}^2$) отнесенную к удельному содержанию Pt нанесенного катализатора (m_s),

$$S_m = \frac{S_3}{m_s} = \frac{0,057}{1,26 \cdot 10^{-3}} = 45,23 \text{ м}^2/\text{г Pt}.$$

Найдем фактор шероховатости электрода формуле (2.26)

$$f_3 = \frac{S_3}{S} = \frac{577 \text{ см}^2}{1 \text{ см}^2} = 577.$$

Ответ. $S_m = 45,23 \text{ м}^2/\text{г Pt}$; $f_3 = 577$.

Использование электрохимических методов для исследования состояния поверхности никелевого электрода представляет собой более сложную задачу из-за перекрывания областей адсорбции водорода и кислорода. На рисунке 2.9 показаны E – I кривые для никелевого электрода в щелочной среде.

Посадка кислорода начинается уже при потенциалах $E = 0,2 \text{ В}$ (отн. ОВЭ) (область 2, рис. 2.9). Поэтому для измерений площади по адсорбции водорода можно использовать лишь узкий

участок потенциалов $E = 0-0,2$ В (область 1). Кроме того, из-за медленности процессов адсорбции–десорбции водорода и кислорода, а также возможного растворения водорода в объеме электрода при катодной поляризации, перед началом измерений необходимо проводить специальную предварительную подготовку поверхности никелевого электрода.

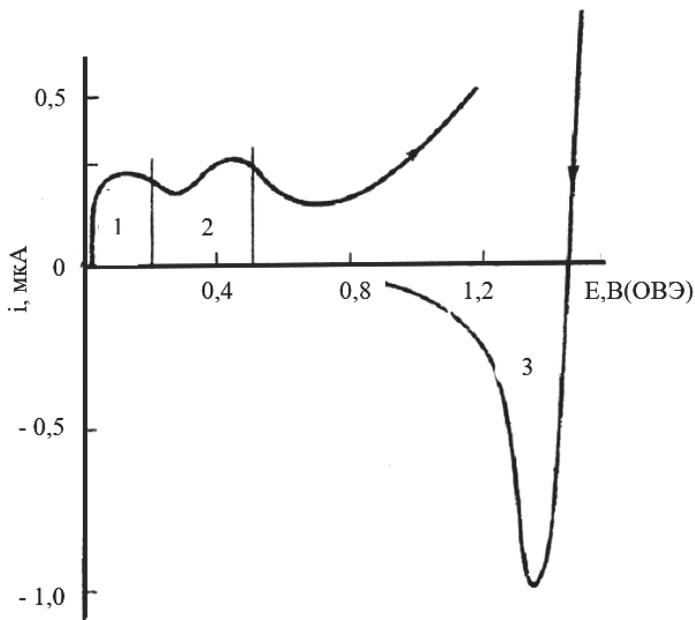


Рис. 2.9. Циклическая вольтамперная характеристика Ni электрода в 6М КОН:

- 1 – область потенциалов адсорбции водорода;
- 2 – область потенциалов совместной адсорбции водорода и кислорода;
- 3 – пик десорбции кислорода

Такая подготовка заключается в выдержке электрода при $E = -0,1$ В (ОВЭ) для восстановления электродной поверхности до постоянного тока и при $E = 0,1$ В (ОВЭ) для удаления водорода, растворенного в объеме металла. Контроль производится по значению тока, который снижается и должен иметь значение близкое к нулю.

Измерения следует проводить при относительно низкой скорости сканирования потенциала (w менее 0,2 мВ/с). В этом случае уже отсутствует зависимость псевдоемкости электрода от скорости изменения потенциала.

Для расчетов S в данном случае следует принимать значение псевдоемкости для гладкого электрода $C_s = 200$ мкКл/см², рассчитанное при условии, что одному поверхностному атому кристаллической решетки никеля соответствует один атом водорода.

Для определения активной поверхности катализатора в реакции анодного выделения кислорода можно использовать пик восстановления оксидного покрытия никелевого электрода на потенциодинамической кривой (область 3, рис. 2.9), т.е. количество электричества при сканировании потенциала от значения 1,5 до 0,8 В.

Для катализаторов на основе смешанных металлов и сплавов, на ЦВА в катодной области потенциалов наблюдается перекрытие водородного и кислородного участков. В этом случае, например для никеля, можно использовать адсорбцию других газов, например монооксида углерода (СО). Для примера на рис. 2.10 показана ЦВА кривая катализатора RuNi на никелевой сетке, снятая в щелочном растворе электролита.

Для реализации этого метода после снятия фоновой $E-I$ кривой раствор электролита насыщают СО при потенциале 0,6 В (отн. ОВЭ) в течение 20 мин., а затем 40 мин. – аргоном. Циклические вольтамперограммы регистрируют при скорости сканирования 20 мВ/с.

После этого вновь снимают ЦВА кривую и по разнице полученных значений количества электричества вычисляют активную поверхность. Как видно из рис. 2.10 после адсорбции СО на ЦВА кривой появляется пик окисления СО с максимумом при потенциале $E = 0,6$ В. Для расчета поверхности катализатора в этом случае используют значение $C_s = 420$ мкКл/см². Погрешность определяется расчетом псевдоемкости электрода при окислении монослоя СО и может быть вызвана различными параметрами кристаллической решетки компонент смешанного катализатора.

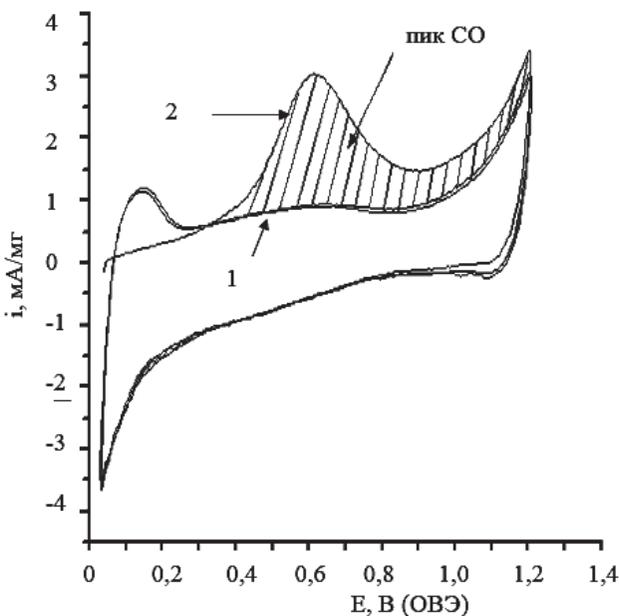


Рис. 2.10. Вольтамперная кривая катализатора 15% RuNi (68:32) на Ni сетке:

1 – до адсорбции CO; 2 – после адсорбции CO

Как будет показано далее, метод ЦВА может быть реализован не только в трехэлектродной электрохимической ячейке, но и топливном элементе и использоваться для оценки степени деградации катализатора.

Вращающийся дисковый электрод. Теоретические основы метода

Вращающийся дисковый электрод, ВДЭ (Rotating disc electrode, RDE) – это метод изучения электрохимической реакции на границе раздела электрод-раствор электролита с контролем диффузионных ограничений при подводе реагентов или отводе продуктов реакции.

При исследовании и разработке электрохимических систем часто электроды, на которых протекает электрохимическая реакция, обтекаются раствором электролита. При этом на электрохимическую реакцию оказывают влияние также гидродинамические

условия обтекания поверхности электрода, такие как скорость потока жидкости и характер потока (ламинарный, либо турбулентный), также форма электрода (плоская пластина, диск или другие).

Рассмотрим закономерности процессов массообмена при обтекании поверхности электрода потоком электролита на примере электрода в виде плоской пластины (рис. 2.11).

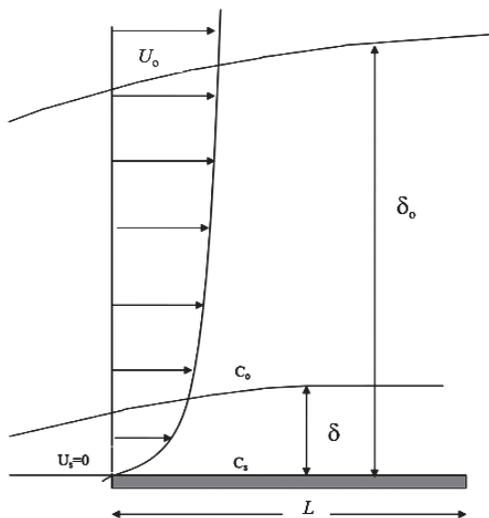


Рис. 2.11. Пограничный слой Прандтля и диффузионный слой при обтекании раствором электролита плоского электрода

Пусть поверхность электрода, выполненного в виде пластины длиной L , вмонтированной в изоляционный материал, обтекается со скоростью U_0 раствором электролита, содержащей растворенное вещество (реагент) с объемной концентрацией C_0 .

Запишем в безразмерной форме стационарное уравнение конвективной диффузии для случая, когда имеет место ламинарный режим обтекания электрода, и изменение скоростей v и концентраций C происходит по осям вдоль потока (ось x) и перпендикулярно потоку (ось y) (рассмотрено в работах Левича В.Г.)

$$v_x \frac{\partial C}{\partial x} + v_y \frac{\partial C}{\partial y} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}, \quad (2.27)$$

где $Pe = U_0 L/D$ – число Пекле (безразмерный критерий).

При малых значениях числа Пекле преобладает диффузионный механизм переноса вещества к электроду, а при больших – конвективный механизм.

В качестве подобного критерия соотношения конвективного и молекулярного потоков вещества используют число Прандтля (Pr)

$$\text{Pr} = \frac{\text{Pe}}{\text{Re}} = [U_o L / D] / [U_o L / \nu] = \frac{\nu}{D}, \quad (2.28)$$

где Re – критерий Рейнольдса;

ν – кинематическая вязкость жидкости, см²/с;

D – коэффициент диффузии, см²/с.

Критерий Pr удобен для оценки тем, что не зависит от скорости движения и характерных размеров, а определяется константами, определяющими перенос жидкости (ν) и молекулярный перенос (D).

У газов численные значения коэффициентов диффузии и вязкости соизмеримы и Pr соответственно равен ~ 1 . Это говорит о том, что перенос вещества в объеме в равной мере определяется конвекцией и молекулярной диффузией.

Для жидкости в объеме раствора электролита конвективный перенос вещества преобладает над молекулярной диффузией. Однако, это не относится к диффузионному слою, формирующемуся, подобно пограничному гидродинамическому слою Прандтля у поверхности обтекаемого электрода. В этом слое диффузионном слое толщиной δ за счет молекулярного переноса вещества (диффузии) концентрация вещества снижается от значения C_o в объеме раствора до значения C_s на поверхности электрода (рис. 2.11).

Для оценки параметров диффузионного слоя (прежде всего толщины δ) следует учесть, что толщина пограничного слоя Прандтля пропорциональна корню квадратному из значения вязкости жидкости, расстояния от точки набегания раствора (x) и обратно пропорциональна значению скорости набегания U_o в степени 0,5:

$$\delta_o = 5,2 \sqrt{\frac{\nu \cdot x}{U_o}}. \quad (2.29)$$

Поскольку при диффузии кинематическая вязкость выражается через коэффициент диффузии D , который численно на три порядка меньше в жидкостях, чем в газах, толщина диффузионного слоя δ должна быть на 1–2 порядка меньше толщины пограничного слоя Прандтля.

Это позволяет упростить уравнение конвективной диффузии (2.27) для случая, когда $y \cong \delta$ и получить связь толщины диффузионного слоя с толщиной гидродинамического слоя Прандтля:

$$\delta \approx \left(\frac{D}{\nu}\right)^{\frac{1}{3}}, \quad \delta = \frac{\delta_0}{\text{Pr}^{1/3}}. \quad (2.30)$$

Оценка, проведенная по формуле (2.29), показывает, что для значений Re около 1000 (переход от ламинарного к турбулентному режиму течения) толщина диффузионного слоя δ составляет лишь 10% от толщины гидродинамического пограничного слоя δ_0 .

С учетом (2.29) получаем:

$$\delta \approx D^{1/3} \nu^{1/6} \sqrt{\frac{x}{U_0}}. \quad (2.31)$$

Таким образом, толщина диффузионного слоя пропорциональна корню квадратному из скорости движения жидкости в объеме раствора. Она растет по мере отдаления от точки набегания раствора в степени $x^{1/2}$, а также зависит от вязкости в степени $\nu^{1/6}$ и коэффициента диффузии в степени $D^{1/3}$.

Предельный диффузионный ток по определяемому веществу при обтекания плоского электрода будет равен:

$$i = \alpha \cdot n \cdot F \cdot D \cdot \frac{C_0}{\delta} = \alpha \cdot n \cdot F \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \sqrt{\frac{U_0}{x}} \cdot C_0. \quad (2.32)$$

Здесь:

α – коэффициент, учитывающий вклад миграционного переноса заряженной частицы. В случае достаточного количества индифферентного электролита $\alpha=1$;

n – число электронов, участвующих в токообразующей реакции;

F – число Фарадея.

Как видно, из выражения (2.32) ток исследуемого электрода зависит от координаты. Это вносит неопределенность и существенно ограничивает возможности при изучении процессов на плоском обтекаемом электроде. В 1942 г. советский физик Левич В.Г. показал, что электрод в форме диска, вращающийся в жидкости, отличается важной особенностью: поверхность такого электрода равнодоступна в диффузионном отношении, т.е. толщина диффузионного слоя не зависит от координаты, а определяется только скоростью вращения. Это свойство вращающегося дискового электрода позволяет использовать его в вольтамперометрии и для решения целого ряда исследовательских задач в области исследования кинетики электродных процессов.

Для изготовления ВДЭ обычно используют фторопластовый цилиндр, в торец которого запрессовывают материал электрода. Наряду с золотом и платиной для изготовления вращающихся дисковых электродов применяют и другие материалы, например стеклоглерод или графит.

Воспроизводимость вольтамперных кривых на таких электродах зависит от качества электродной поверхности. Она должна быть гладкой, а размеры электрода достаточно большими по сравнению с толщиной диффузионного слоя. На практике используют электроды, диаметр которых колеблется от 1 до 2 мм. Необходимо также хорошо закреплять ось электрода, чтобы его колебания в горизонтальной плоскости были минимальными. Для получения постоянной скорости вращения используют синхронные двигатели. Во время измерений вращающийся электрод и электрод сравнения включают в электрическую цепь, которая идентична цепям, используемым в вольтамперометрии.

Для нахождения соответствующих теоретических зависимостей рассмотрим диск весьма большого радиуса (рис. 2.12), вращающийся в вязкой несжимаемой жидкости с постоянной угловой скоростью ω .

Очевидно, что слой жидкости, непосредственно прилегающий к поверхности диска, участвует во вращательном движении. Вязкие силы приводят во вращение и более удаленные от поверхности слои жидкости, вращательное движение которых по мере

удаления от диска постепенно ослабевает. Под действием центробежных сил слои жидкости отбрасываются к периферии. Это приводит к возникновению радиальной составляющей скорости v_r , которая равна нулю на поверхности диска, имеет максимум вблизи поверхности и затем опять стремится к нулю. Для восполнения жидкости, утекающей в направлении r , по оси z необходимо иметь поток, который направлен к диску со скоростью v_z . Увлекаемое этим потоком вещество компенсирует расход деполаризатора вследствие электрохимической реакции.

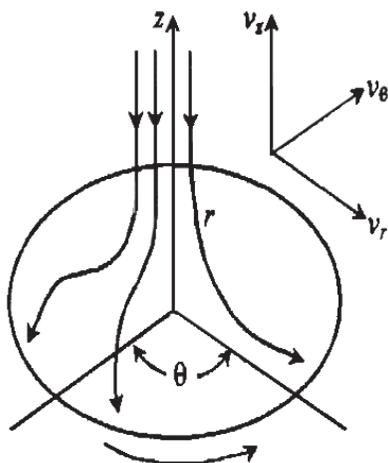


Рис. 2.12. Движение жидкости у поверхности вращающегося дискового электрода

Таким образом, если раствор перемешивается достаточно интенсивно, то вскоре после начала электролиза на электроде установится стационарное состояние ($\partial C/\partial t = 0$). При этом вдали от диска концентрация деполаризатора равна ее объемному значению C° , т.е. $C \rightarrow C^\circ$ при $z \rightarrow \infty$.

В этих условиях уравнение конвективной диффузии (2.27) в цилиндрической системе координат (r, θ, z) можно записать как:

$$v_r \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial C}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial C}{\partial z} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C}{\partial \theta^2} \right), \quad (2.33)$$

где v_r , v_θ , v_z – составляющие скорости жидкости в радиальном, азимутальном и осевом направлениях соответственно.

При равномерном вращении диска на его поверхности ($z = 0$) должны выполняться условия: $v_r = 0$, $v_z = 0$, $v_\theta = r \omega$, последнее из которых выражает тот факт, что вращающийся диск увлекает прилегающую к нему жидкость и придает ей угловую скорость ω . Поток вдали от диска ($z \rightarrow \infty$) направлен к его поверхности: $v_r \rightarrow 0$, $v_\theta \rightarrow 0$.

Вследствие осевой симметрии распределение концентрации переносимого вещества не зависит от азимутальной координаты θ , т.е. $\partial C / \partial \theta = 0$. Для диска бесконечно большого диаметра можно полагать также, что распределение концентрации не зависит от расстояния r до оси вращения и $\partial C / \partial r = 0$. Тогда задача о распределении концентрации сводится к решению уравнения

$$v_z \frac{\partial C}{\partial z} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}. \quad (2.34)$$

с граничными условиями:

$$\begin{aligned} t = 0, z \geq 0, C = C^0; \\ t > 0, z = 0, C = 0; \\ t \geq 0, z \rightarrow \infty, C \rightarrow C^0. \end{aligned} \quad (2.35)$$

Решая систему уравнений, было получено выражение для расчета толщины *диффузионного пограничного слоя* δ на ВДЭ:

$$\delta \approx 1,62 \cdot D^{\frac{2}{3}} \cdot \nu^{\frac{1}{6}} \cdot \omega^{1/2}, \quad (2.36)$$

где ω – угловая скорость вращения дискового электрода в рад/с;

Как видно из (2.36) толщина диффузионного пограничного слоя одинакова на любых участках диска и определяется только скоростью вращения диска и константами (ν и D). Это свойство вращающегося дискового электрода называется *равнодоступностью* его поверхности и является следствием двух эффектов: возрастания линейной скорости движения точки на диске с ростом r и одновременного ее удаления от точки набегания.

При измерениях в водных растворах, для которых $(\nu/D) \sim 10^3$, оценим толщину диффузионного пограничного слоя при различной скорости вращения электрода:

- $\omega = 1$ об/с – $\delta = 0,015$ см;
- $\omega = 10$ об/с – $\delta = 0,005$ см;
- $\omega = 100$ об/с – $\delta = 0,0015$ см.

Дифференцируя (2.34) по z и рассматривая полученное выражение при $z = 0$, получим выражение для предельного диффузионного тока в случае вращающегося дискового электрода (уравнение Левича):

$$i_d = 0,62 \cdot n \cdot F \cdot S \cdot D^{\frac{2}{3}} \cdot \nu^{-\frac{1}{6}} \cdot \omega^{\frac{1}{2}} \cdot C^0 = B \cdot \omega^{\frac{1}{2}}, \quad (2.37)$$

где i_d – предельный ток ВДЭ, C^0 – концентрация вещества, моль/см³; S – площадь диска; B – постоянная Левича ($B = 0,62 \cdot n \times F \cdot S \cdot D^{2/3} \nu^{-1/6} C^0$).

Выражение (2.37) справедливо только для ламинарного режима течения жидкости вблизи электрода. Сохранению режима ламинарности благоприятствуют небольшие размеры диска и хорошая центровка. Полученные выше выражения справедливы для идеально гладкой поверхности электрода.

Поэтому слои дисперсного катализатора, нанесенного на торец стеклографитового полированного электрода должны быть тонкими. Результаты измерений зависят также от размеров ячейки, в которую помещен электрод, и от его расстояния до стенок и дна сосуда.

Поскольку ток на вращающемся дисковом электроде пропорционален концентрации, ВДЭ можно использовать для аналитических целей, т.е. для определения концентрации вещества. С его помощью можно рассчитать также коэффициенты диффузии ионов или молекул, число электронов, участвующих в электрохимической реакции, порядок реакции, определить механизм электродного процесса, например лимитирующую стадию процесса.

Электрохимическая реакция на электроде подчиняется законам кинетики. Но даже если скорость электрохимической реакции на электроде высокая, общая скорость электродной реакции определяется наименьшей скоростью отдельных стадий, включая стадии подвода вещества к электроду и отводу продуктов реакции (табл. 2.1).

Электрохимический процесс на электроде – механизмы и ограничения при переносе вещества и заряда

механизмы и ограничения при переносе вещества и заряда		
электролит: подвод вещества к электроду	электрод: перенос электрона	электролит: отвод вещества от электрода
доминирующий механизм		
диффузия, конвекция, электромиграция	электрохимическая кинетика	диффузия, конвекция, электромиграция
обозначения		
i_d	i_k	i_d

Теоретически, если экспериментальные данные укладываются на прямую $i_d - \omega^{1/2}$, выходящую из начала координат, то процесс контролируется замедленной диффузией (рис. 2.13, прямая 2).

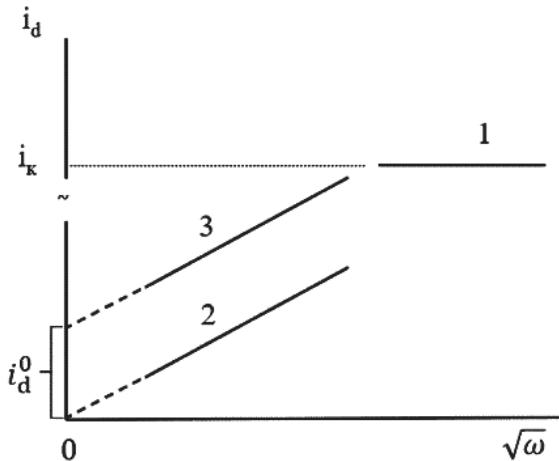


Рис. 2.13. Определение механизма электрохимической реакции на ВДЭ:

- 1 – процесс контролируется кинетикой;
- 2 – процесс контролируется замедленной диффузией;
- 3 – процесс контролируется диффузией и кинетикой

Если ток не зависит от $\omega^{1/2}$, то диффузионных ограничений нет и общая скорость реакции определяется только кинетикой (как правило – это возможно при высоких ω (рис. 2.13, прямая 1).

Как правило для процессов на электродах топливных элементов соотношение кинетических и диффузионных токов зависит от многих факторов, в том числе и от потенциала электрода. Например, на неподвижном электроде ($\omega = 0$) ток i_d^0 не является чисто кинетическим током, определяющим активность самого катализатора (рис. 2.13).

Однако измерение тока (при данном потенциале) на различных скоростях вращения электрода позволяет определить предельный кинетический ток i_k , не связанный с диффузионными ограничениями. Как правило экспериментальные данные укладываются на прямую $i_d - \omega^{1/2}$, не выходящую из начала координат (рис. 2.13, прямая 3).

Найти кинетический ток можно из уравнения Коутецкого–Левича:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B \cdot \omega^{1/2}}. \quad (2.38)$$

Как правило токи снимают при фиксированном потенциале, не высокой поляризации электрода, но при различных скоростях вращения ВДЭ. На графике Коутецкого–Левича (рис. 2.14,а) прямолинейная зависимость в координатах $\frac{1}{i} = f\left(\frac{1}{\omega^{1/2}}\right)$, построенная по точкам экстраполируется прямой на ось ординат и позволяет получить величину, обратную кинетическому току.

Эта экстраполяция соответствует увеличению скорости вращения до бесконечности, когда реакция не ограничена переносом массы ($\omega \rightarrow \infty$). По величине тангенса угла наклона прямой на рис. 2.14,а можно рассчитать также количество электронов (n), участвующих в реакции электровосстановления кислорода, так как n входит в постоянную Левича B (уравнения 2.37 и 2.38).

$$tg Y = \frac{1}{nZ},$$

где $Z = 0,62 \cdot A \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot C^0$.

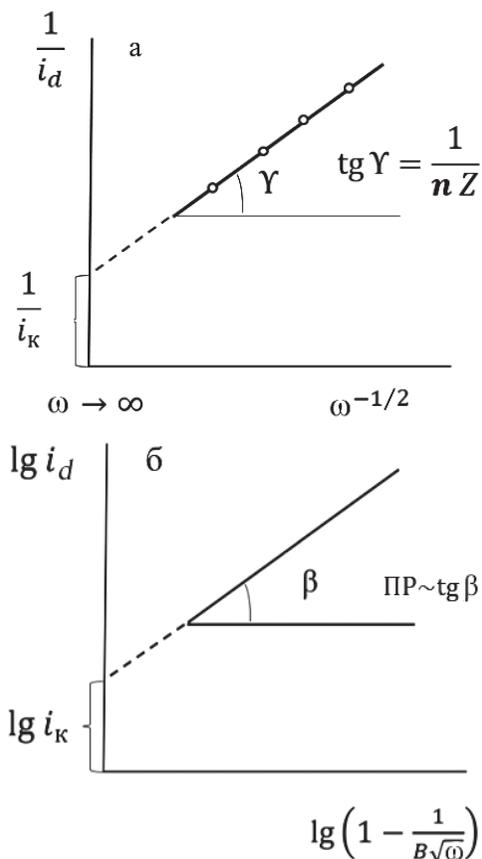


Рис. 2.14. Определение механизма и параметров электрохимической реакции с помощью ВДЭ

Для определения порядка гетерогенной электрохимической реакции на электроде можно использовать логарифмическую графическую зависимость $\lg i$ от $\lg \left(1 - \frac{i}{B\sqrt{\omega}}\right)$, которая представляет собой прямую линию (рис. 2.14,б). Ее наклон позволяет определить порядок реакции ПР ($\text{ПР} \sim \text{tg } \beta$), а отрезок, отсекаемый на оси ординат – логарифм кинетического тока реакции на электроде $\lg i_k$ (рис. 2.14,б).

Пример научного исследования активности катализатора и параметров реакции восстановления кислорода с использованием ВДЭ:

<https://viewer.rsl.ru/ru/rsl01008713339?page=8&rotate=0&theme=white>

Как было показано выше, реакция восстановлений кислорода на катоде топливного элемента ПОМ ТЭ (1.2) является наиболее сложной и сопровождается высокой поляризацией. На стадии выбора катализатора самым важным является подтверждение его высокой каталитической активности, т. е. минимальная электрохимическая поляризация. Поэтому в методике определения активности катализатора другие виды поляризации (диффузионная, омическая, химическая) должны быть нивелированы или учтены. Дисковый вращающийся электрод для этого является удобным инструментом, который позволяет не только измерить активность катализатора, но и определить лимитирующие стадии, механизм и константы протекающих процессов.

Для определения активности катализатора использовался стенд на основе ВДЭ и 3-х электродной электрохимической ячейки (рис. 2.15,а). Катализатор наносился из каталитических чернил на торец ВДЭ (полированный стеклоуглерод), как это показано на рис. 2.15,б.

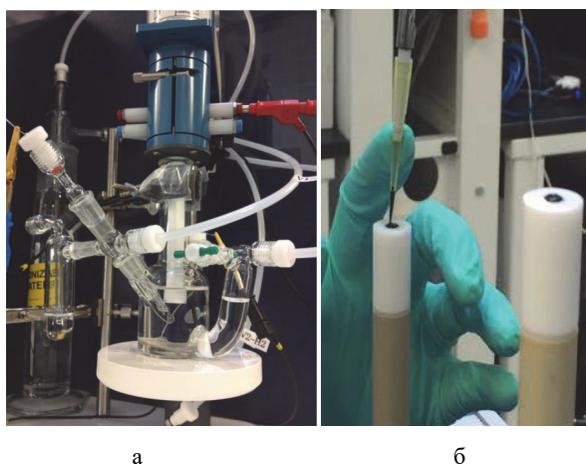


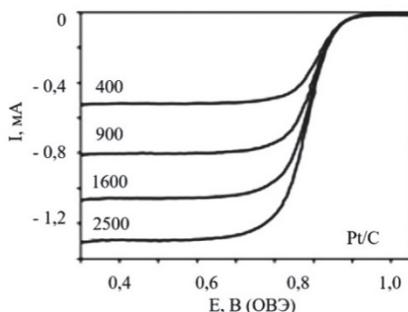
Рис. 2.15. Вид трехэлектродной электрохимической ячейки с дисковым вращающимся электродом(а); нанесение каталитических чернил (б)

На рисунке 2.16,а показаны катодные кривые восстановления кислорода на Pt/C катализаторе при восстановлении кислорода на ВДЭ с линейной разверткой потенциала $w = 20 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ при скоростях вращения электрода 400, 900, 1600 и 2500 об·мин⁻¹ в 0,1 М растворе HClO₄, насыщенный O₂ при атмосферном давлении.

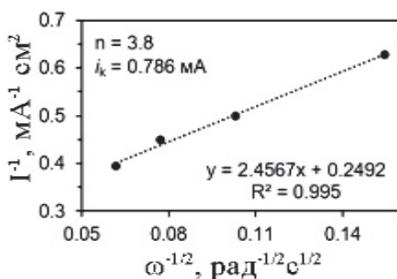
Для стандартизации поверхности Pt/C катализатор перед проведением измерений подвергается циклической поляризации (100 циклов, $200 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$) в пределах $-0,03 \dots 1,2 \text{ В}$ (ОВЭ, RHE). Как видно при повышении скорости вращения повышается предельный ток катодной реакции.

На рисунке 2.16,б представлена экспериментальная зависимость $i \sim \omega$, снятая для электрода Pt/C при потенциале электрода $E = 0,9 \text{ В}$ (ОВЭ) и линейризованная в координатах графика Коутецкого–Левича $\frac{1}{i} = f\left(\frac{1}{\omega^2}\right)$.

Полученная зависимость представлена в виде уравнения ($y = a \cdot x + b$), где $a = \frac{1}{i_k}$, $b = \frac{1}{n \cdot Z} \cdot Z = 0,62 \cdot A \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot C^0 \cdot \frac{1}{\omega^2}$.



а



б

Рис. 2.16. Вольтамперограмма Pt/C катализатора при восстановлении кислорода на ВДЭ с линейной разверткой потенциала $w = 20 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ при $\omega = 400\text{--}2500 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ (а);

Зависимость Коутецкого–Левича при потенциале электрода $E = 0,9 \text{ В}$ (ОВЭ), $0,1 \text{ М НСЮ}_4$, атм. O_2 (б)

По результатам расчета по уравнению Коутецкого – Левича число электронов (n), соответствующих реакции электровосстановления кислорода для исследованного катализатора, составило $n = 3,8$, что очень близко к значению $n = 4$ (четырёхэлектронный механизм восстановления кислорода). Кинетический ток составил $I_k = 0,786$ мА, а плотность кинетического тока $i_k = I_k/S_3 = 4$ мА/см² при $E = 0,9$ В (ОВЭ).

Вращающийся дисковый электрод с кольцом

Вращающийся дисковый электрод с кольцом, ВДЭК (Rotating disc electrode with ring, RDER) – это метод изучения сложных многостадийных электрохимических реакций на границе раздела электрод-раствор электролита с контролем диффузионных ограничений при подводе реагентов или отводе продуктов реакции.

Метод вращающегося дискового электрода с кольцом был предложен в 1958 г. Фрумкиным А. Н. и Некрасовым Л. Н. Вид самого вращающегося дискового электрода с кольцом показан на рис. 2.17.

Основной дисковый электрод окружен вторым электродом в форме кольца; расстояние между электродами должно быть небольшим. Такой электрод можно использовать для обнаружения неустойчивых продуктов электродного процесса.

Если потенциал кольцевого электрода отличается от потенциала внутреннего дискового электрода, то переносимый с основного электрода неустойчивый или промежуточный продукт электрохимической реакции попадает на кольцо и может окисляться или восстанавливаться на нем при некотором потенциале с соответствующим токовым сигналом.

Теория вращающегося дискового электрода с кольцом более сложная, чем теория вращающегося дискового электрода. Это связано с тем, что в области кольца концентрация электроактивного вещества является функцией расстояния от центра электрода

и определяется кинетикой химической реакции превращения промежуточных частиц в конечный продукт. Соотношение, связывающее ток на кольце (i_k) с током на диске (i_d), имеет вид:

$$i_k = \frac{n_k}{n_d} \cdot \frac{N}{1 + \frac{k \cdot \delta}{D}} \cdot i_d, \quad (2.39)$$

где n_d и n_k – число электронов, соответствующих образованию промежуточного продукта на диске и его исчезновению на кольце;

N – коэффициент пропорциональности, зависящий от радиуса диска, а также внутреннего и внешнего радиуса кольца;

δ – толщина диффузионного слоя на диске;

D – коэффициент диффузии промежуточного продукта;

k – константа скорости химической реакции.

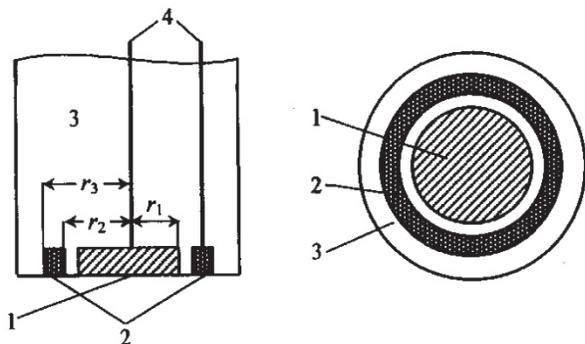


Рис. 2.17. Вращающийся дисковый электрод с кольцом:

1 – диск; 2 – кольцо; 3 – тефлоновая оболочка; 4 – токоотводы

Для $k = 0$, когда промежуточный продукт является устойчивым, соотношение (2.39) упрощается до

$$i_k = N \frac{n_k}{n_d} i_d. \quad (2.40)$$

Можно рассчитать N для различных сочетаний r_1 , r_2 , r_3 и с помощью вращающегося дискового электрода с кольцом можно определить константу скорости k химической реакции.

В заключении в табл. 2.2 приведены выражения для предельного тока и толщины диффузионного слоя при обтекании электродов с различной формой поверхности.

Таблица 2.2

**Значения предельного диффузионного тока и толщины
диффузионного слоя для обтекаемых электродов различной
формы**

Форма электрода	Предельный ток	Толщина диффузионного слоя
Плоская пластина	$i = 0,34\alpha n F D C_0 \left(\frac{D}{\nu}\right)^{-1/3} \sqrt{\frac{U_0}{v_x}}$	$\delta = 3 \left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3} \sqrt{\frac{\nu_x}{U_0}}$
Вращающийся диск	$i = 0,62\alpha n F D^{2/3} \nu^{-1/6} C_0 \sqrt{\omega_3}$	$\delta \approx 1,62 \cdot \omega_3^{-1/2} \cdot D^{1/3} \cdot \nu^{1/6}$
Сфера	$i = 7,98\alpha n F C_0 R_3^{4/3} D^{2/3} U_0^{1/3}$	$\delta = \frac{1,15 \left(\theta - \frac{\sin 2\theta}{2}\right)^{1/3}}{\sin \theta} \sqrt[3]{\frac{4 D R_3^2}{3 U_0}}$
Внутренняя поверхность цилиндра	$i = 2,01\alpha n F \pi C_0 D \left(\frac{U_0 x^2}{D R_3}\right)^{1/3} R_3$	$\delta = \frac{1}{0,67} \left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3} \left(\frac{\nu}{R_3 U_0} \sqrt[3]{R_3^2 x}\right)^{1/3}$

Здесь α – коэффициент переноса; n – количество электронов; D – коэффициент диффузии; ν – кинематическая вязкость; U_0 – скорость вещества в начальной координате пластины; x – координата; R_3 – радиус электрода в виде сферы и внутренней поверхности цилиндра.

Как видно, только для дискового и сферического электрода толщина диффузионного слоя δ не зависит от координаты (сферический электрод трудно реализовать). Благодаря этому свойству равнодоупности поверхности ВДЭ он получил широкое распространение для исследования закономерностей электродных процессов.

2.3.2. Исследование активности электродов

Катализатор является важным компонентом электрохимического преобразователя энергии, в частности топливного элемента. Его применение позволяет в сотни раз повысить скорость электрохимической реакции. Однако в электрохимическом устройстве катализатор работает в составе электрода, т.е. компонента который кроме того является основой (носителем) для катализатора. Электрод позволяет реализовать высокую каталитическую активность

катализатора, также является одним из конструктивных элементов всего устройства, кроме того, содержит функциональные слои. Например, газодиффузионный электрод топливного элемента – это, как правило, 2 функциональных слоя: крупнопористый на основе прессованных волокон углерода (толщиной 150–200 мкм и размерами пор 20–30 мкм) и мелкопористый на основе сажи (диаметр частиц 50–80 нм). Именно на сажевый слой наносится дисперсный платиновый катализатор. Нанесение дисперсного катализатора на дисперсный носитель и создает нанодисперсную каталитическую композицию, которая в топливном элементе контактирует с протонообменной мембраной (рис. 2.3, 2.5, 2.18).

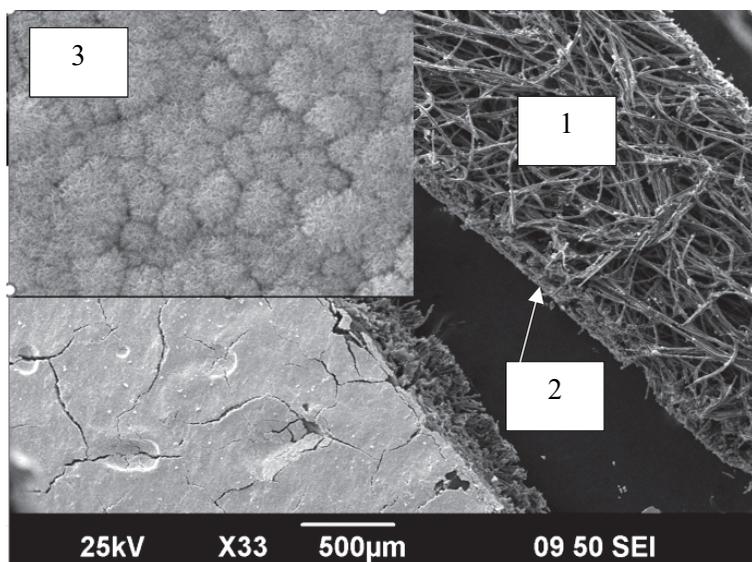


Рис. 2.18. Газодиффузионный электрод топливного элемента:
 1 – крупнопористый слой; 2 – мелкопористый сажевый слой;
 3 – каталитический слой Pt-C, сформированный в магнетроне

Каталитический слой наносится на мелкопористый слой (или на мембрану) различными методами, например:

- ультразвуковое распыление каталитических чернил;
- трафаретная печать каталитических паст;

- электрохимическое нанесение из раствора электролита;
- магнетронное нанесение каталитической «черни» в вакууме из композитных мишеней;
- ионное наслаивание.

Для создания на электроде трехфазной границы электрохимической реакции в каталитический слой обычно вводят иономер (например, Nafion), который связывает каталитические центры Pt тонкой пленкой и обеспечивает ионную связь между ними (рис. 2.3). Иономер вводится, например, в состав каталитических чернил или каталитических паст (обычно 20–30% от массы углерода в катализаторе). После нанесения катализаторов на электроды ПОМ ТЭ методом термического прессования формируют мембрано-электродный блок (МЭБ, МЭА) ТЭ, который состоит из газодиффузионных анода, катода и протонообменной мембраны. Активный катализатор не гарантирует создание активного электрода, так как в его составе появляются дополнительные компоненты, которые должны вводиться в определенном количестве и в по определенной технологии. Поэтому до формирования МЭБ ТЭ необходимо проводить тестирование электрода топливного элемента на предмет его активности. Это тестирование проводят в полутопливном элементе. Вариант конструкции, разработанной в МЭИ такой измерительной ячейки полутопливного элемента, представлен на рис. 2.19.

Для выполнения измерений газодиффузионный электрод (1) с нанесенным на поверхность мелкопористого слоя катализатором поджимают с сетчатым токоотводом (2) через уплотнения.

Таким образом его тыльная часть контактирует с проточной газовой камерой, а сам катализатор с раствором электролита (5). Следовательно, если расположить электрод сравнения (4) у поверхности исследуемого катализатора, а вспомогательный электрод (3) вдали, то можно измерять потенциал электрода под нагрузкой. Если исследуется катализатор катода, с тыльной стороны газодиффузионного электрода через газовую камеру подается воздух, если анода – водород. Скорость подвода газа, например воздуха регулируют микрокомпрессором (8) и контролируют ротаметром (9). Реакционный газ, например воздух можно подавать с тыльной стороны газодиффузионного электрода (катода) под различным гидростатическим давлением (11). Таким образом контролируется

давление газа по высоте столба жидкости и температура измерений с помощью датчика (12). В случае определения активности катода после продувки раствора электролита инертным газом, электрод поляризуют со скоростью 10 мВ/с с помощью потенциостата (13) от стационарных значений потенциала до катодного потенциала 0,6В (ОВЭ). В качестве критерия активности катализатора используют плотность катодного тока i_k при потенциале $E = +0,6$ В (ОВЭ). Для катода ПОМ ТЭ по данному методу приемлемым можно считать значение i_k более 15 мА/см² (рис. 2.20).

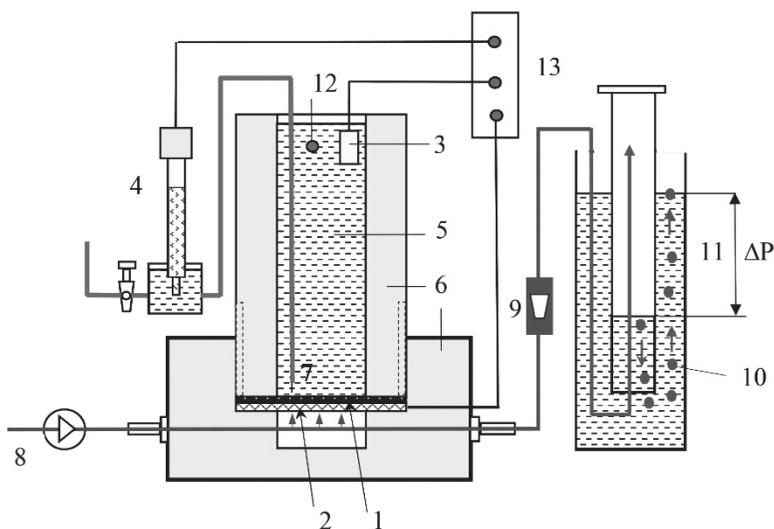


Рис. 2.19. Полутопливный элемент

для тестирования электродов-катализаторов топливных элементов:

- 1 – газодиффузионный электрод с катализатором; 2 – сетка-токоотвод;
- 3 – вспомогательный электрод; 4 – электрод сравнения; 5 – раствор электролита;
- 6 – тефлоновая ячейка; 7 – капилляр Луггина;
- 8 – подача газа (водорода или кислорода); 9 – ротаметр; 10 – отвод газа;
- 11 – столб гидростатического давления; 12 – температурный датчик;
- 13 – потенциостат

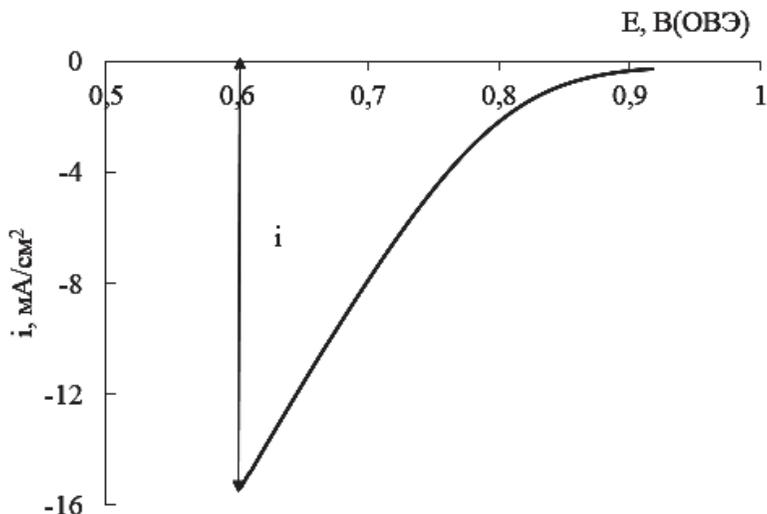


Рис. 2.20. Поляризационная кривая восстановления кислорода на Pt/C катализаторе газодиффузионного электрода при подаче воздуха с тыльной стороны катода: раствор электролита 0,5 М H_2SO_4 ; $w = 10$ мВ/с, $T = 25^\circ\text{C}$

Определение активности анодов электролизера в реакции выделения кислорода

Технология электролиза разложения воды с протонообменной мембраной (ПОМ ЭВ, PEM WE) быстро развивается и имеет промышленную реализацию в электролизных установках высокой производительности (до 50 кг $\text{H}_2/\text{ч}$). Однако использование протонообменной мембраны требует применения катализаторов на основе металлов группы платины. На катоде – это прежде всего платина и палладий. На аноде – это иридий, рутений. Стоимость катализатора в энергоустановке PEM FC составляет около 30%, а в PEM WE еще выше. Как было показано выше, реальной альтернативы иридию на аноде PEM WE пока не найдено.

Актуальной задачей является разработка катализаторов с уменьшенным содержанием платиновых металлов, которые в течение длительного времени обеспечивали бы высокие плотности тока и низкие энергозатраты при электролизе. Этого можно достигнуть

с помощью синтеза новых наноструктурированных катализаторов с развитой поверхностью, которые, кроме иридия и рутения, содержат менее дорогие компоненты, сохраняют высокую каталитическую активность, обладают высокой электронной проводимостью и коррозионной устойчивостью. В качестве таких компонентов-разбавителей для иридия рассматриваются различные материалы (SnO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , TiO_2 , Sb_2O_5 , Co_3O_4 , MnO_2 , CeO_2), в частности оксид молибдена. На примере Ir–Mo/Ti покажем методику определения электрохимических характеристик и активности анода в реакции выделения кислорода (РВК). В случае исследования активности катализатора для электролиза воды измерения можно проводить в термостатированной трехэлектродной электрохимической ячейке. В качестве раствора электролита обычно используют 0,5 М H_2SO_4 , концентрация протонов в которой примерно соответствует концентрации протонов в мембране Nafion. Для определения активности анодов электролизера PEM WE можно рекомендовать следующую процедуру измерений путем снятия ряда характеристик.

1. Циклическая вольтамперограмма (ЦВА) в диапазоне потенциалов 0,05–1,2 В (ОВЭ) при скорости развертки 0,05 В/с снимается после стабилизации поверхности электрода, т.е. после анодно-катодного циклирования потенциала в указанном диапазоне потенциалов до воспроизведения формы ЦВА. На рисунке 2.21,а приведена ЦВА Ir–Mo/Ti анода после такой стабилизации.

2. Анодная вольтамперограмма (АВА). Снимается после стабилизации поверхности электрода (после снятия ЦВА) при скорости развертки 25 мВ/с от потенциала 1,2 В (ОВЭ) до анодного тока 50 mA/cm^2 (рис. 2.21,б). Полученные анодные вольтамперограммы также перестраивались в координатах $E-\lg i$. По ним определялся коэффициент b в уравнении Тафеля и значение потенциала анода при токе $i = 50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ (рис. 2.21,в).

3. Гальваностатические характеристики, снятые при токе 20 mA/cm^2 при длительной поляризации (величина тока ограничена экранирующим влиянием пузырьков кислорода на измерение потенциала).

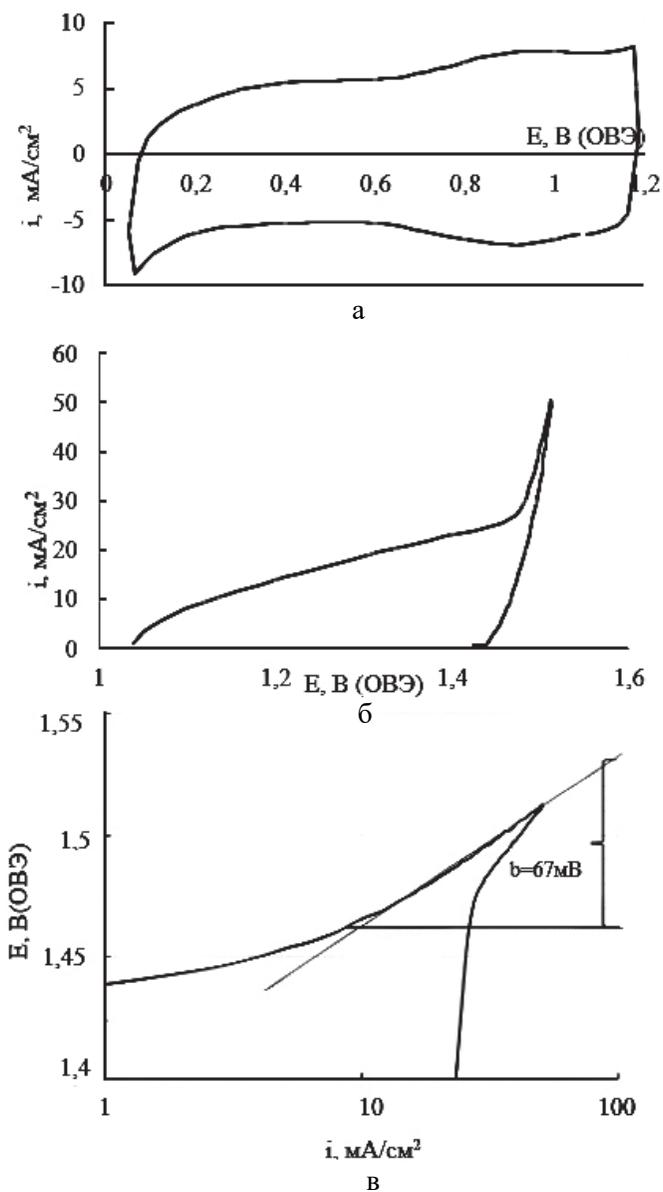


Рис. 2.21. Вольтамперограммы Ir-Mo/Ti анода ПОМ ЭВ:
 а – циклическая вольтамперограмма; б – анодная вольтамперограмма;
 в – анодная вольтамперограмма в координатах E -lg i ; $T_{\text{изм.}} = 90$ °С.
 Раствор электролита 0,5 М H₂SO₄. Скорость развертки – 50 мВ/с

По этим характеристикам можно судить о каталитической активности электрода в реакции выделения кислорода и стабильности катализатора.

Пример научного исследования: DOI: 10.1134/S1023193524030091

В данной работе исследована активность катализаторов анодов электролизера по приведенной выше методике. На рисунке 2.21,а представлена ЦВА Ir–Mo/Ti анода, которая характеризует дисперсный катализатор по адсорбционным токам в анодной области потенциалов, т.е. еще до выделения газообразного кислорода. Эти токи показывают количество каталитических центров и дефектов дисперсного катализатора, на которых при более высоких анодных потенциалах идет РВК.

Как видно из ЦВА в данном случае высокие адсорбционные токи указывают на высокую поверхностную и объемную концентрацию каталитических центров РВК (рис. 2.21,а). Однако активность катализатора в РВК определяется не только количеством таких центров, но также функциональными особенностями, составом и структурой самого катализатора. Кинетику РВК на поверхности Ir–Mo/Ti отражает анодная вольтамперограмма (рис. 2.21,б). Рост тока при более высокой анодной поляризации свидетельствует о начале газовыделения кислорода на электроде. Обработка таких вольтамперограмм в координатах Тафеля $E-\lg i$ позволяет определить параметры, которые позволяют сравнивать активность анодов в РВК. Как видно изменение наклона $E-\lg i$ вольтамперограмм свидетельствует об изменении механизма реакции. В данном примере коэффициент $b = 67$ мВ в уравнении Тафеля для катализатора Ir–Mo/Ti найден по наклону кривой в области газовыделения кислорода (см. рис. 2.21,в). Вторым параметром активности анода в данной процедуре измерений – это значение потенциала анода E_a при токе $i = 50$ мА/см² для определенной температуры измерений, например при 90°C. Чем меньше найденные значения коэффициента b и E_a , тем более активный катализатор в РВК.

Длительная выдержка электрода и постоянство потенциала при анодном токе будет указывать на коррозионную устойчивость катализатора.

2.3.3. Исследование электролизных ячеек

Следующим в цепочке важных компонент электрохимических преобразователей энергии является единичный электролизный элемент. Этот элемент может сам выполнять функции преобразователя энергии, например, как топливный элемент генерировать электрическую энергию или как электролизный элемент генерировать водород и кислород. Определение электрохимических характеристик таких единичных элементов также является важной стадией тестирования, так как их характеристики, прежде всего вольтамперные характеристики, затем будут определять энергетические характеристики энергоустановки в целом. Рассмотрим примеры таких исследований для единичных электролизных ячеек и топливных элементов.

Определение составляющих напряжения электролизной ячейки

При исследовании работы щелочной электролизной ячейки представляет интерес изучение эффективности работы отдельных ее элементов. Технология щелочного электролиза воды является самой массовой для производства чистого водорода и удельные энергозатраты электроэнергии на электролиз определяют стоимость произведенного водорода.

Удельный расход электроэнергии на единицу произведенного водорода W_m (кВт · ч/н.м³ H₂) при электролизе воды можно определить по формуле

$$W_m^э = 2,39 \cdot U_э . \quad (2.41)$$

Таким образом $W_m^э$ определяется в основном напряжением на клеммах электролизера $U_э$ (В). Нужно понимать, что компактность и меньшая металлоемкость электролизера связана с реализацией высоких плотностей тока (более 1 А/см²), а относительно низкие энергозатраты W_m на электролиз определяются пологой вольтамперной характеристикой (ВАХ) электролизера. Современные электролизеры PEM WE имеют значения $W_m^э = 4,1-4,3$ кВтч/н.м³ H₂, а значит напряжение должно составлять $U_э = 1,7-1,8$ В.

При работе электролизной ячейки ее напряжение складывается из тех же составляющих, которые мы видели для ТЭ (2.1):

$$U = E_3 + \Delta E_k + \Delta E_a + IR_{\text{ом}}. \quad (2.42)$$

Противо-ЭДС реакции электролиза воды (см. рис. 1.1) рассчитывается по термодинамическим функциям (1.4) и для стандартных условий $E_3^0 = 1,229 \text{ В}$. С увеличением температуры E_3 снижается, как и другие составляющие напряжения. Поэтому повышение температуры оказывает положительное влияние на снижение напряжения электролиза и удельных энергозатрат.

Потери напряжения могут возникать при поляризации анода и катода за счет омического падения напряжения на диафрагме, также контактных сопротивлений на границе электрод–диафрагма и электрод–биполярная пластина. Нахождение этих составляющих позволяет найти возможности для повышения эффективности работы конкретного электрохимического устройства. Рассмотрим в качестве примера электролизную ячейку со щелочным раствором электролита. В качестве раствора электролита используется 6М КОН. Для разделения сетчатых анода и катода используется диафрагма из асбеста. На аноде используется Ni–Co катализатор на сетке, а на катоде поверхностно-скелетный никелевый катализатор (никель ПСК) на сетке. Никель имеет высокую устойчивость в щелочных средах и поэтому является основным материалом для электродов, газоотводящих коллекторов, а также для покрытий конструктивных элементов.

На рисунке 2.22 показаны электрохимические процессы, протекающие при работе электролизера со щелочным раствором электролита.

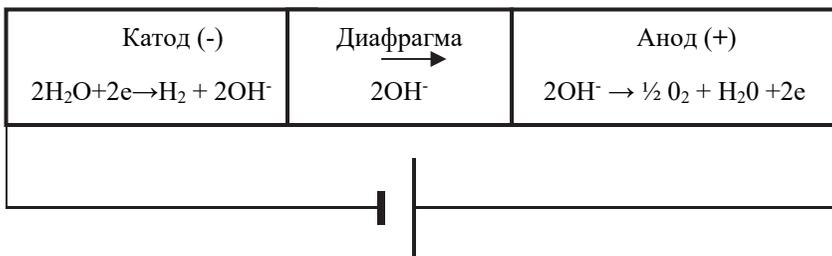


Рис. 2.22. Процессы, протекающие при работе электролизера со щелочным раствором электролита

Рассмотрим каким образом можно найти составляющие общего напряжения электролизной ячейки. Для проведения исследований использовался экспериментальный стенд, представленный на рис. 2.23.

Стенд включает электролизную ячейку (1), систему подвода щелочи и отвода газов, также измерительную и нагрузочную электрические цепи. В качестве электродов используется никелевая каталитическая сетка с мелкой ячейкой (3), которая с одной стороны контактирует с пористой диафрагмой, а с другой поджигается крупной газоотводящей сеткой из нержавеющей стали (4). Подвод щелочи (6 М раствор КОН) и отвод газов осуществляется с тыльной стороны электродов. Используется двухконтурная схема подвода раствора щелочи за счет газлифта (7). Для термостабилизации электролизной ячейки используется термостат (8). Для измерения потенциалов со стороны анода и катода выведены фитили (полоска из полипропилена, запаянного в полиэтилен) (рис. 2.24).

В фронтальной части фитиля вырезалось окошко. Таким образом, пористый пропитанный раствором щелочи полипропилен, один конец которого помещался в стаканчик со щелочью и Hg/HgO электродом сравнения, имел ионный контакт с фронтальной поверхностью исследуемого электрода. Это давало возможность измерять потенциал электрода и поляризационную характеристику отдельных электродов (зависимость потенциала от тока). Зная эти измеренные потенциалы анода и катода по уравнению 2.42 можно определить омические потери напряжения на диафрагме.

Все значения потенциалов электродов измерялись относительно Hg/HgO электрода сравнения, но пересчитаны и приведены относительно обратимого водородного электрода сравнения.

На рисунке 2.25 представлены результаты измерения составляющих общего напряжения в щелочной электролизной ячейке с сетчатыми никелевыми электродами с нанесенными катализаторами и диафрагмой на основе асбеста. Такие измерения помогают определить возможности для снижения поляризации электродов и омических потерь на диафрагме и таким образом снизить энергозатраты на электролиз воды.

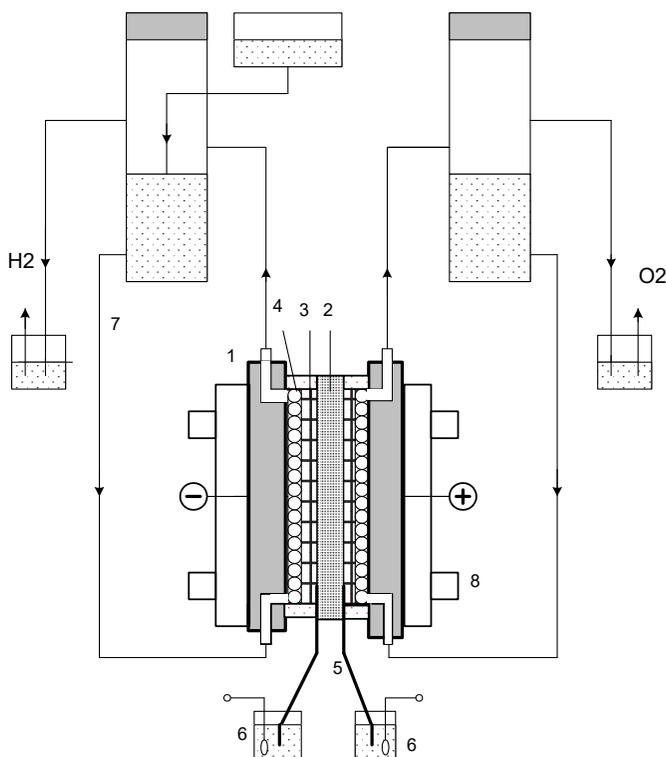


Рис. 2.23. Схема экспериментального стенда

для определения составляющих напряжения электролизной ячейки:

- 1 – электролизная ячейка; 2 – диафрагма; 3 – каталитическая никелевая сетка;
- 4 – газоотводящая сетка; 5 – фитили для измерения потенциалов;
- 6 – Hg/HgO электрод сравнения; 7 – контуры рециркуляции щелочного раствора электролита (газ-лифт); 8 – к термостату

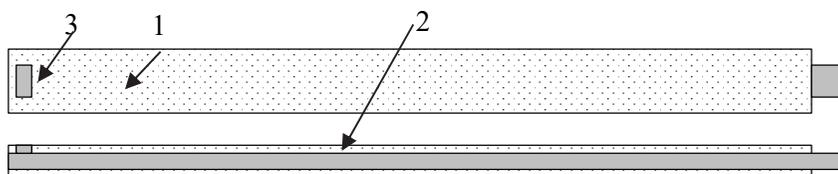


Рис. 2.24. Фитиль для измерения потенциала электродов:

- 1 – полиэтиленовая пленка; 2 – полипропиленовая полоска, запаянная в полиэтилен;
- 3 – окошко для контакта с электродом

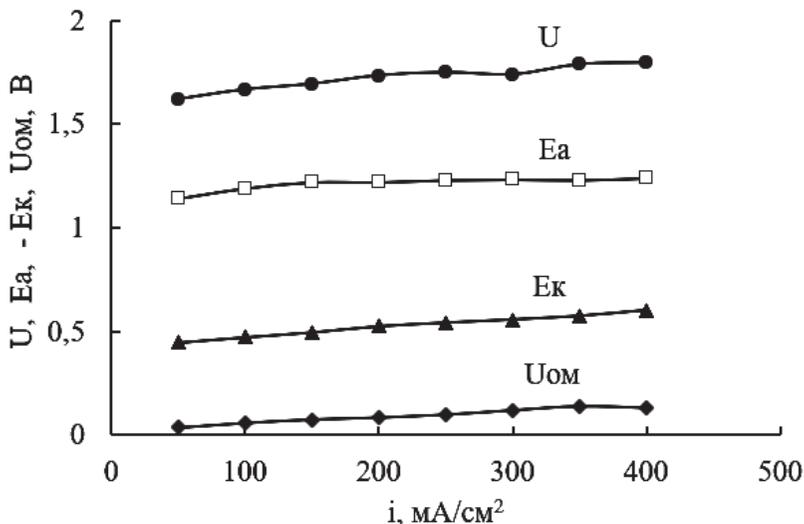


Рис. 2.25. Поляризационные потери напряжения на щелочной электролизной ячейке (6М КОН; $T = 70^\circ\text{C}$)

Снятие поляризационных характеристик электродов, начиная от очень малых значений тока, позволяет определить основные кинетические характеристики электрода-катализатора, в частности плотность тока обмена i_0 , константу a и коэффициент b в уравнении Тафеля, а также определить влияние температуры на эти параметры. Следует отметить, что для выполнения таких измерений во избежание ошибок следует использовать прецизионный задатчик тока и высокоомный милливольтметр, лучше потенциометр.

На рисунке 2.26 представлены такие поляризационные кривые в логарифмических координатах для анода щелочной электролизной ячейки.

Как видно $E - \lg I$ состоит из двух характерных участков с различным углом наклона. Величина наклона первого участка (при малых токах) зависит от природы катализатора и в данном случае соответствует коэффициенту b в уравнении Тафеля. В данном случае $b = 30$ мВ, что соответствует значениям для активных катализаторов.

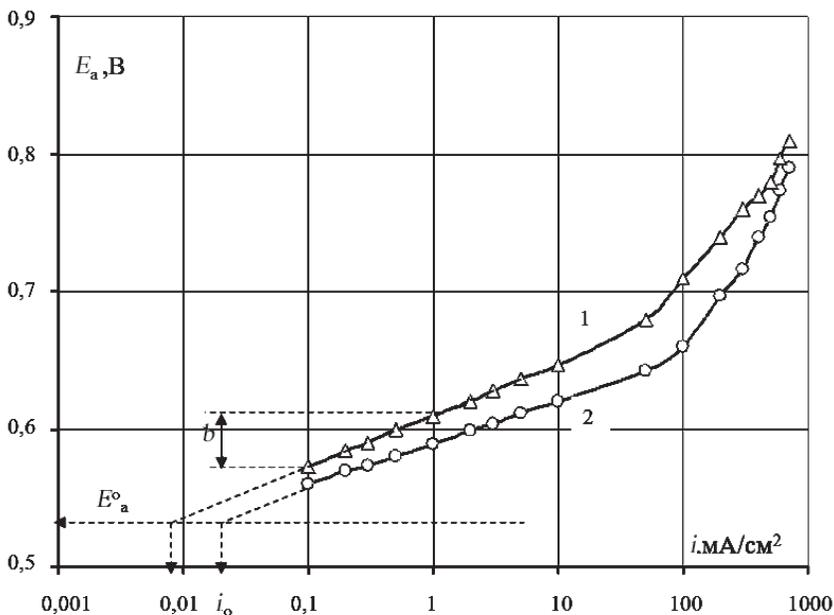


Рис. 2.26. Методика определения тока обмена анодной реакции (анод – Ni–Co катализатор на сетке; температура, °С: 1– 20; 2–70; 6М КОН)

Такое значение коэффициента b близко к значению $2/3 RT/F$ и обусловлено механизмом, включающим изменение валентности активных центров катализатора. По одной из версий механизма РВК металл–катализатор с переменной степенью окисления сначала окисляется (степень его окисления повышается), а затем этот оксид (в данном случае CoO_2 , Co_3O_4 , Co_2O_3) регенерируется с образованием молекулярного кислорода. Величина наклона второго участка близка к $2RT/F$ и соответствует процессу газовыделения кислорода при высоких анодных токах.

Графический способ определения значения плотности тока обмена i_0 также показан на рис. 2.26. Так как равновесное значение потенциала токообразующей реакции получить практически не

удается, способ заключается в экстраполяции зависимости $E - \lg I$ при малых токах к теоретически рассчитанному значению равновесного потенциала $E_{\text{OH}^-/\text{O}_2}^0$ при данной температуре.

В этом случае для реакции выделения кислорода в щелочной среде (рис. 2.25) значение $E_{\text{OH}^-/\text{O}_2}^0$ определяется исходя из уравнения:

$$E_{\text{OH}^-/\text{O}_2}^0 = 0,401 + (RT/4F) \ln (p_{\text{O}_2} : a_{\text{OH}^-}^2) + E_{\text{Hg}/\text{HgO}}. \quad (2.43)$$

Как видно из рис. 2.26, при повышении температуры плотность тока обмена анодной реакции возрастает.

После определения омических потерь $U_{\text{ом}}$ с использованием формулы (2.2) можно рассчитать сопротивление диафрагмы $R_{\text{ом}}$.

Представляет интерес также определение контактного сопротивления на границе электрод – диафрагма. Следует отметить, что такие омические потери могут возрастать в процессе эксплуатации, особенно в анодной зоне электролизного элемента и катодной зоне топливного элемента из-за образования и роста оксидных слоев на поверхности электродов и биполярных пластин. Для определения таких потерь моделируют контактные пары в условиях близких к условиям работы электрохимических элементов (сила поджатия, температура, давление, рабочая среда), а для измерений используют высокоточные омметры.

Для определения контактного сопротивления ($R_{\text{кон}}$) на границе электрод-диафрагма (мембрана) можно воспользоваться методом последовательного увеличения количества диафрагм в электролитической сборке.

При этом каждый раз измеряют импеданс ячейки. Экстраполяция прямой линии измеренных значений сопротивления на значение с нулевым межэлектродным расстоянием показывает на искомое контактное сопротивление (рис. 2.27).

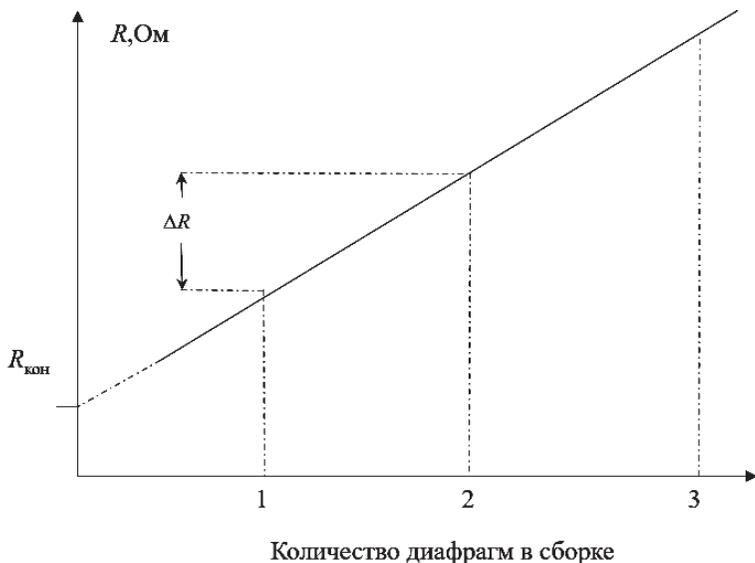


Рис. 2.27. Методика определения контактного сопротивления $R_{\text{кон}}$ на границе электрод–диафрагма(мембрана) электрохимического элемента

Как будет показано в следующем разделе для определения омических потерь в электрохимических устройствах, в том числе контактных сопротивлений есть более простой и информативный метод электрохимической спектроскопии.

2.3.4. Исследование топливных элементов

Наиболее достоверные данные об активности катализаторов, в частности катализаторов ПОМ ТЭ можно получить непосредственно в топливном элементе, т.е. после формирования мембрано-электродного блока (МЭБ). МЭБ ТЭ – это не только сложное изделие с полифункциональными микро- и нано дисперсными слоями, но и дорогостоящее. Поэтому определение свойств его компонентов (каталитических слоев, газодиффузионных электродов, мембран) целесообразно подтвердить предварительными исследованиями

еще до формирования МЭБ. Такие методы исследований рассматривались выше (разделы 2.3.1, 2.3.2). И если эти исследования подтверждают их эффективность и параметры компонентов соответствуют требованиям, то уже формируют МЭБ ТЭ и переходят к его испытаниям.

Стенд для испытания ПОМ ТЭ показан на рис. 2.28. В данном случае используется тестовая ячейка (а,б), сам МЭБ (а), генератор чистого водорода (в), тестовая станция Hydrogenics G40 (д). Технологическая схема для испытания ПОМ ТЭ показана на рис. 2.28. На таком стенде можно определить реальную ВАХ ТЭ при различных параметрах, а также *составляющие напряжения* единичных топливных элементов.



Рис. 2.28. Стенд для испытания топливного элемента:

а – мембрано–электродный блок; б – тестовая ячейка Electrochem FC-05-02;
в – тестовая станция Hydrogenics G40; г – электролизер с ПОМ Proton Onsite

С помощью тестовой станции топливных элементов и интерфейса ее технологической схемы можно задавать и проводить испытания топливного элемента при различных параметрах реакционных газов (температуры, давления, влажности и расхода), также задавать токи или напряжение ТЭ.

Как видно из рис. 2.29 технологическая схема тестовой станции ТЭ Hydrogenics G40 имеет 2 канала подачи реакционных газов: водорода и воздуха (или кислорода).

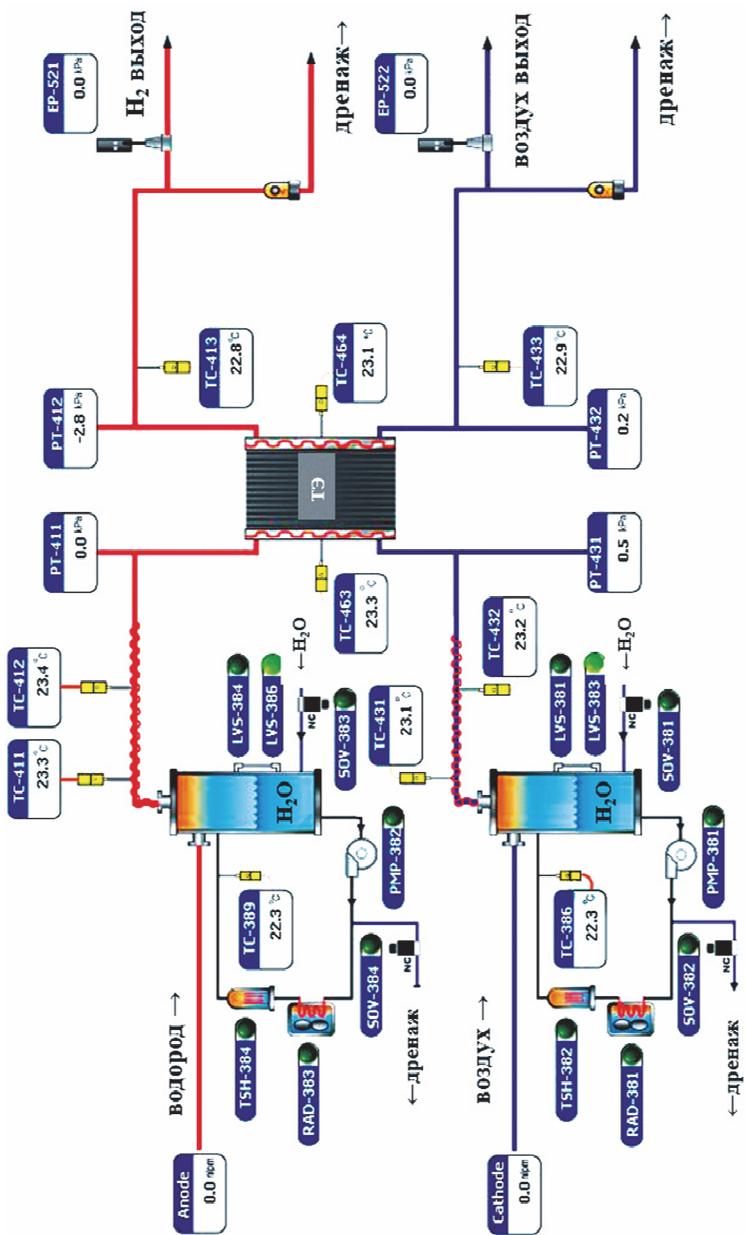


Рис. 2.29. Технологическая схема тестовой станции топливных элементов Hydrogenics G40

Каждая линия подачи имеет стандартный контур увлажнения газов, который включает контур рециркуляции воды, нагреватель, а также датчики температуры, влажности и давления. В этом контуре реакционный газ контактирует с пространством над водой в цилиндре, увлажняется, нагревается до заданных параметров, и затем при заданном расходе направляется на топливный элемент. Таким образом, еще до подключения ТЭ к нагрузке можно измерить напряжение разомкнутой цепи ТЭ U_{pc} и сравнить его с ЭДС ТЭ E_0 для данной температуры. Кроме того, в технологической схеме есть линия подачи инертного газа (азота или аргона) для продувки линии водорода после завершения измерений и вытеснения остатков водорода. Для работы тестовой станции следует использовать очищенные реагенты: водород высокой чистоты (99,995%), очищенный воздух и очищенную на ионообменнике воду.

Интерфейс станции позволяет реализовывать гальваностатический и потенциостатический режимы нагрузки, контролировать в реальном времени напряжение и ток, а также все другие параметры, в том числе сигналы от датчиков.

Приведем две стандартизированные процедуры снятия ВАХ МЭБ ТЭ ПОМ с протонообменной мембраной.

Процедура 1:

– установить расход водорода (чистота 99,995%) и расход воздуха на уровни, которые соответствуют номинальному значению расхода по стехиометрии токообразующей реакции ТЭ (табл. 1.4) при максимальном токе (плотности тока). Коэффициент превышения реального расхода газов над стехиометрическим принять для водорода – 1,1, для воздуха – 1,3.

Реагент на аноде – увлажненный водород (RH100%).

Реагент на катоде – увлажненный воздух (RH100%);

– после стабилизации напряжения ТЭ без нагрузки записать значение U_{pc} ;

– выбрать параметры воздуха и водорода из диапазона температур (20–90°C), давления (0–5 бар) и влажности (RH 20–100%) и задать их с помощью интерфейса тестовой станции;

– снять ВАХ и мощностную характеристику ТЭ при данных параметрах путем последовательных измерений напряжения по точкам в потенциостатическом режиме. Начать измерения со значения напряжения $U = 0,9$ В с выдержкой напряжения ТЭ в течение 30 мин. (после стабилизации тока записывают его значение плотности тока и значение напряжения ТЭ). Далее для каждой точки ВАХ аналогично в диапазоне напряжения от $U = 0,9$ В до $U = 0,2$ В с шагом $U = 0,1$ В определить ток после его стабилизации с течение 30 мин.;

– оформить ВАХ в виде таблицы. Кроме того, ВАХ обычно представляется в графическом виде. Пример графика ВАХ приведен на рис. 2.1, раздел 2.1.

– при необходимости снять ВАХ при других параметров реакционных газов.

Процедура 2:

– установить параметры реакционных газов согласно процедуре 1;

– установить максимальный ток ТЭ и поддерживать его величину до тех пор, пока напряжение элемента не стабилизируется в диапазоне ± 5 мВ на протяжении 15 мин.;

– установить минимальный ток ВАХ и записать напряжение ТЭ после стабилизации его значения (± 5 мВ на протяжении 5 мин.);

– провести измерения еще в 8–10 точках ВАХ ТЭ путем повышения тока с соответствующим шагом в диапазоне от 0 до I_{\max} , при этом поддерживать уровни расхода водорода и окислителя на постоянном уровне, соответствующем максимальному току;

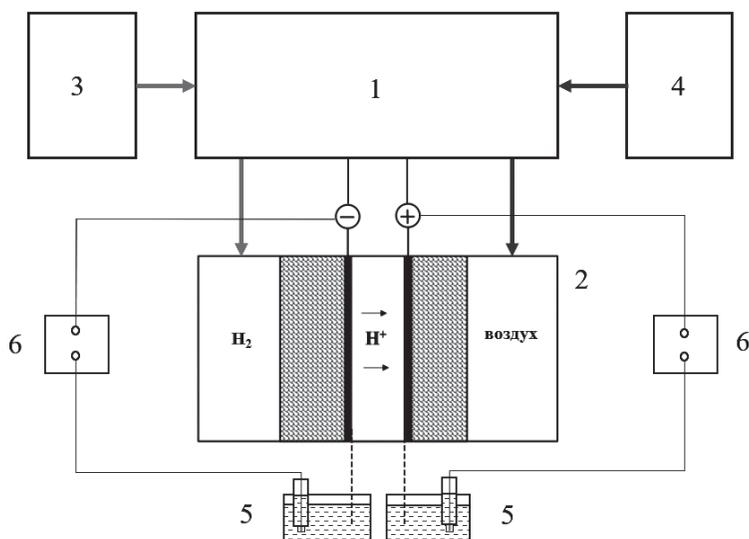
– выполнение процедуры должно быть зафиксировано в протоколе испытаний.

После получения ВАХ согласно приведенным выше стандартизированным процедурам необходимо определить ее соответствие предъявленным требованиям. Если ВАХ соответствует требованиям, то можно переходить к изготовлению МЭБ большей площади, а также формированию из них батареи топливных элементов (БТЭ) заданной мощности. Расчет БТЭ приведен в разделе 2.1.

Определение составляющих напряжения топливного элемента

Для исследовательских целей важна не только ВАХ ТЭ, но и получение информации о поляризации отдельно анода, катода и омической поляризации на протонообменной мембране. Такая информация необходима для оценки вклада каждого вида поляризации в напряжение ТЭ, также для изучения этих поляризационных потерь при ресурсных испытаниях и в критических режимах работы топливного элемента. Это, например, режим короткого замыкания, «кислородного голодания», «водородного голодания», режимы «перегрева ТЭ» и «осушения мембраны». Такие режимы могут привести ТЭ в нерабочее состояние, и они должны быть исследованы на предмет причин возникновения и последствий для ТЭ.

На рисунке 2.30 показана схема стенда для измерения потенциалов электродов ПОМ ТЭ.



**Рис. 2.30. Схема стенда для измерения потенциалов электродов
Водородно-воздушного топливного элемента с протонообменной мембраной:**

- 1 – тестовая станция ТЭ; 2 – тестовая ячейка ТЭ;
- 3 – генератор чистого водорода; 4 – воздушный компрессор;
- 5 – система измерения потенциала фитиль–электрод сравнения;
- 6 – высокоомный вольтметр

Схема состоит из тестовой станции ТЭ (1), самой тестовой ячейки ТЭ (2), генератора чистого водорода (3), воздушного компрессора (4). Система измерения потенциала фитиль–электрод сравнения (5) позволяет измерять потенциал анода, катода, а также падение напряжения на мембране во время снятия вольт амперной характеристики МЭБ. Фитиль выполнен из тонкой увлажненной полоски протонообменной мембраны, запаянной в пленку полиэтилена. Фитиль обеспечивает ионную связь с раствором 0,5 М H_2SO_4 , в котором находится электрод сравнения (5). Потенциалы электродов измеряют с помощью высокоомного вольтметра (6).

На рисунке 2.31 представлены результаты таких измерений потенциалов для режима «короткое замыкание».

Режим «короткое замыкание» (КЗ) часто используется как технологический при работе батареи ТЭ ПОМ с прямой подачей неувлажненного воздуха на катод и неувлажненного водорода на анод. Кратковременное замыкание электродов (микросекундное) позволят стабилизировать напряжение ТЭ. Как видно из рис. 2.31, напряжение топливного элемента до режима КЗ со временем снижается. Причиной является то, что на электроды подаются неувлажненные газы. На анодной стороне МЭБ ТЭ снижается содержание воды и электропроводность за счет электроосмоса воды к катоду (см. рис. 2.11). Также снижается потенциал катода за счет затопления части активных центров на катоде реакционной водой. Режим КЗ приводит к резкому кратковременному увеличению тока, срабатыванию реакционных газов у каталитических центров, перераспределению воды. Таким образом происходит их освобождение, и наблюдается рост напряжения топливного элемента.

Как было показано выше (формула 2.1), напряжение на топливном элементе ($U_{\text{ТЭ}}$) можно представить в виде составляющих – ЭДС реакции (E), поляризации катода ($E_{\text{к}}$), поляризации анода ($E_{\text{а}}$), омических потерь напряжения $\Delta U_{\text{ом}}$.

Представляет интерес получение не только вольтамперной характеристики ТЭ, но и измерение значений поляризации потенциала анода и катода, также омической составляющей напряжения ТЭ. Результаты таких измерений, выполненных на стенде (рис. 2.30), представлены на рис. 2.32.

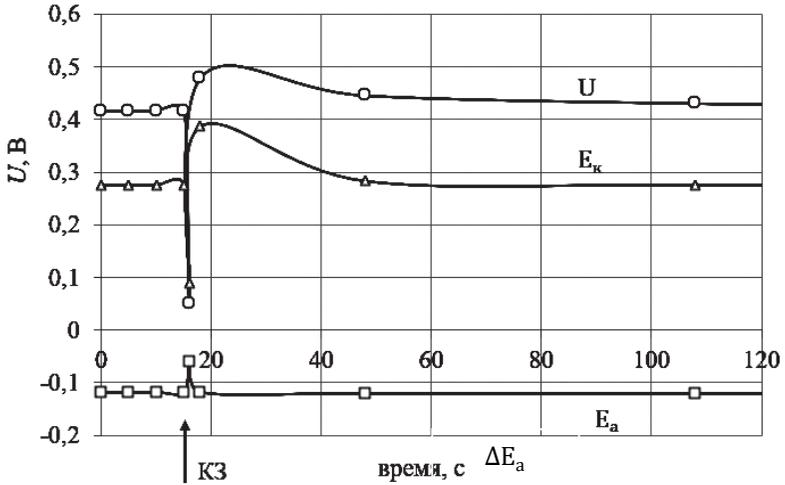


Рис. 2.31. График зависимости напряжения ТЭ $U_{ТЭ}$, потенциала анода E_a (отн. ХСЭ), потенциала катода E_k (отн. ХСЭ) от времени при постоянном токе до и после КЗ

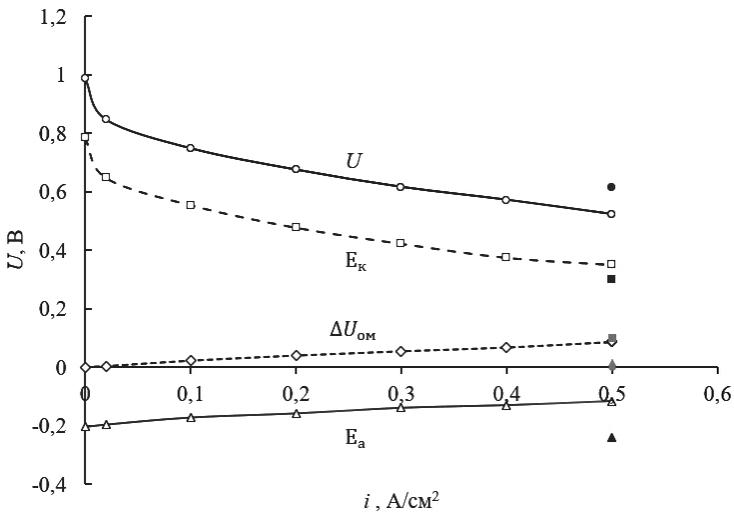


Рис. 2.32. Вольтамперная характеристика и составляющие напряжения топливного элемента (катод $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) (0,4 мг Pt/cm²), анод 0,1 мг Pt/cm²)

На рисунке 2.32 отдельными маркерами показаны значения напряжения и потенциалов после КЗ (темный маркер) и в режиме КЗ (светлый маркер).

Напряжение ТЭ $U_{ТЭ}$ и составляющие напряжения топливного элемента (ΔE_a , ΔE_k и $\Delta U_{ом}$) для различных плотностей тока приведены для $T = 25^\circ\text{C}$ при подаче неувлажненных газов. Маркерами при максимальном токе показаны значения после режима КЗ. Как видно, поляризация катода ПОМТЭ значительно выше поляризации анода и омических потерь на мембране.

Также из рис. 2.31 видно, что после режима КЗ (10 мкс) напряжение падает практически до $U_{ТЭ} \sim 0$ В. При КЗ потенциал катода поляризуется примерно на 300 мВ, а потенциал анода поляризуется примерно на 100 мВ. После выхода из режима короткого замыкания напряжение возрастает на 67 мВ. При этом поляризация катода снижается после КЗ на 57 мВ, а анода только на 10 мВ. Таким образом, можно сделать вывод, что в случае КЗ наблюдается локальное кислородное голодание на каталитическом слое катода за счет резкого возрастания тока. После выхода из режима кислородного голодания происходит восстановление характеристик, в основном за счет восстановления активности катода.

Другой проблемой при работе топливного элемента на неувлажненных (сухих) газах является «осушение» анодной стороны топливного элемента при подаче сухих газов с повышенной температурой. Известно, что нагретый газ (водород или воздух) поглощает больше влаги. Однако если со стороны катода это может иметь положительный эффект, так как с воздухом отводится часть реакционной воды, то со стороны анода потеря воды недопустима, так как при этом теряет воду иономер анодного катализатора, также анодная сторона мембраны. Все это приводит к потере проводимости иономера в каталитическом слое анода, также проводимости мембраны и как следствие снижению характеристик топливного элемента (рис. 2.4).

В связи с этим представляет интерес исследование влияния нагрева ячейки не только на напряжение топливного элемента, но и на потенциалы электродов в условиях, когда в ТЭ подаются неувлажненные реакционные газы, причем с большим избытком воздуха. Таким образом можно смоделировать реальные процессы

в ТЭ ПОМ с прямой подачей воздуха, когда воздух используется для отвода теплоты от ТЭ. Для этих экспериментов тестовая ячейка и измерительный стенд были такими же, однако для нагрева тестовой ячейки использовался фен.

Как видно из рис. 2.33, при нагреве поверхности тестовой ячейки повышается температура входящих газов и системы в целом, включая МЭБ. При этом повышается и напряжение ячейки. Однако при достижении температуры около 50°C наблюдается резкий спад напряжения, за счет снижения потенциала анода и потенциала катода. После отключения источника нагрева, но при подаче неувлажненных газов ($T = 25^{\circ}\text{C}$) происходит постепенное восстановление характеристик топливного элемента, прежде всего за счет восстановления активности анода. В данном случае образующаяся на катоде реакционная вода служит источником увлажнения МЭБ и потоки неувлажненных реакционных газов при температурах до 50°C не вызывают осушения МЭБ. Однако, если нагретыми газами воды будет отводиться от ТЭ больше, чем поступать реакционной воды, мембрана МЭБ будет постепенно терять воду и соответственно ионную проводимость, как это показано на рис. 2.4.

Другие критические режимы ПОМ ТЭ, в частности «кислородное голодание» и «водородное голодание» также могут быть исследованы с помощью приведенной методики и измерительного стенда. Для этого в номинальном режиме работы ТЭ при постоянном токе прекращают подачу водорода или воздуха и исследуют реакцию напряжения ТЭ на такое воздействие.

Для общего понимания проблем возникновения «критических режимов» работы ТЭ, рассмотрим поляризационные характеристики анода (1) и катода (2) ПОМ ТЭ (рис. 2.34). Для ориентира здесь показаны также области электрохимических процессов, которые идут при электролизе: поляризационные кривые выделения водорода (3) и кислорода (4). Кроме того, пунктирной линией обозначена циклическая вольтамперная характеристика Pt катализатора, которую мы использовали для определения активной электрохимической поверхности Pt катализатора (рис. 2.8). Такая ВАХ характеризует адсорбционные процессы на поверхности платинового катализатора в диапазоне потенциалов до начала выделения газов (водорода при катодных потенциалах и кислорода при анодных потенциалах).

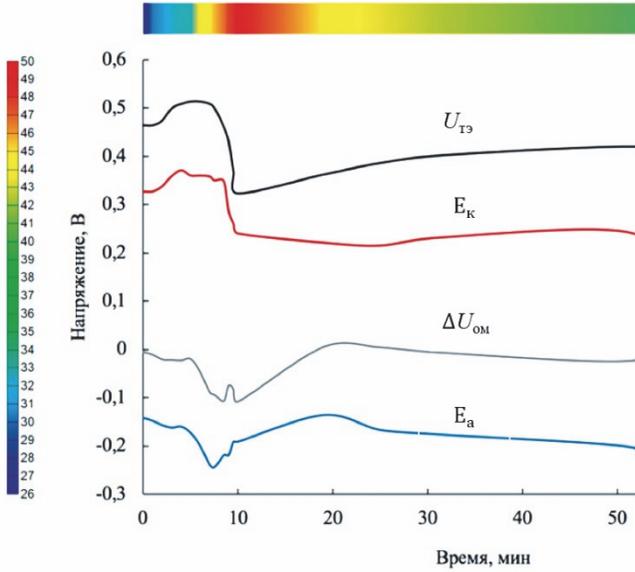


Рис. 2.33. График зависимости напряжения ТЭ и ее составляющих от времени при нагреве и охлаждении тестовой ячейки ($i = 0,5 \text{ А/см}^2$, $V_{H_2}=0,05 \text{ л/мин}$, $V_{воздух} = 1 \text{ л/мин}$ (большой избыток))

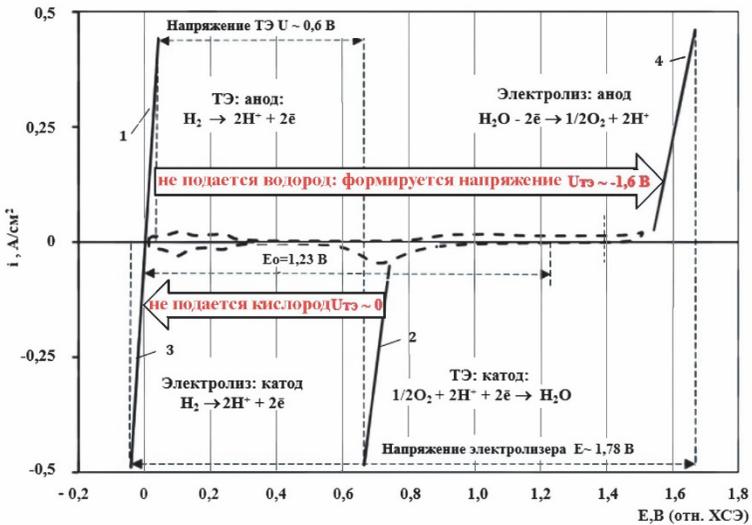


Рис. 2.34. Поляризационные характеристики катода, анода ПОМ ТЭ, также катода и анода электролизера и возможные критические режимы

Когда в 3-х электродной электрохимической ячейке снимается ЦВА кривая Pt катализатора на электрод не подаются реакционные газы (водород и кислород), а пики тока адсорбции и окисления атомарного водорода, также токи адсорбции кислорода и пик тока восстановления кислорода определяются только потенциалом электрода. Это адсорбционные токи, при этом источником водорода является ион H^+ раствора электролита, а источником кислорода – растворенный в растворе электролита кислород.

В штатном режиме работы топливного элемента на электроды подаются реакционные газы и поляризационные характеристики электродов ТЭ определяются соответствующими кривыми (1) для анода E_a и (2) для катода E_k . В кратковременном режиме КЗ эти кривые характеризуют значительную поляризацию, значения токов стремятся к значению $i = 0$, а значения потенциалов электродов стремятся сравняться. То есть режим КЗ не является опасным с точки зрения достижения значения анодных потенциалов электродов границы устойчивости катализаторов или углеродного носителя. Напротив, в режиме «водородного голодания» анодная поляризационная кривая (1) опускается и стремится к оси $i = 0$, так как анодная поляризация резко возрастает за счет диффузионных ограничений подачи водорода к анодному каталитическому слою. Динамика этого процесса определяется буферной емкостью подводящего канала водорода. Следует учесть, что водород за счет малого размера молекулы способен быстро перемещаться даже в пористых средах за счет градиента концентрации. Катодная поляризационная кривая (2) при этом не претерпевает таких существенных изменений, так как воздух подается на электрод. Проблема может заключаться в том, что потенциал анода за счет стремительной поляризации кратковременно может достигать анодных значений, а напряжение ТЭ может становиться даже отрицательным. Даже при кратковременном достижении потенциала катода анодных значений потенциалов разрушению может подвергнуться углеродный носитель анодного Pt/C катализатора.

В режиме «кислородного голодания» анодная поляризационная кривая (2) опускается и стремится к оси $i = 0$, так как катодная поляризация резко возрастает за счет диффузионных ограничений при подаче воздуха к каталитическому слою катода. Динамика

этого процесса определяется буферной емкостью подводящего воздушного канала. Следует учесть, что кислород, в отличие от водорода, не способен так быстро перемещаться в пористых средах за счет градиента концентрации. Кроме того, он находится в газовой смеси, основную долю в которой (почти 80%) занимает азот. То есть этот процесс является более инерционным и медленным. При этом анодная поляризационная кривая (1) в этом режиме не претерпевает таких существенных изменений, так как водород подается на анод. Напряжение ТЭ в данном режиме становится близким к $U_{ТЭ} \sim 0$ В. С точки зрения устойчивости Pt/C катализатора режим «кислородного голодания не является таким опасным, так как потенциал анода остается в катодной области потенциалов (около $E \sim 0$ В (ОВЭ)), потенциал катода также стремится в эту область потенциалов, которая не вызывает коррозионное воздействие на углеродный носитель Pt/C катализатора как катода, так и анода.

Ресурсные испытания и стресс-тестирование топливных элементов

Для реализации технологии ТЭ в реальных промышленных устройствах важны ресурсные испытания и определение степени деградации характеристик ТЭ и его отдельных компонент. Для этого разработаны стресс-тесты ускоренных испытаний ТЭ, которые моделируют работу ТЭ в основных режимах работы ТЭ, а именно: пуск – работа – остановка.

Режим «работа» ТЭ, как правило, не является опасным с точки зрения устойчивой и продолжительной работы ТЭ ПОМ, так как в штатном номинальном режиме на электроды подаются увлажненные очищенные газы, все компоненты ТЭ устойчивы, в том числе Pt/C катализаторы катода и анода, мембрана, газодиффузионные электроды. Переходные режимы, режимы пуска, остановки являются не такими длительными. Однако именно эти режимы являются более опасными с точки зрения устойчивости компонент ТЭ в условиях длительной эксплуатации энергоустановки на ПОМ ТЭ, особенно в автомобиле. Поэтому разработаны и широко используются стандарты ускоренного стресс тестирования (УСТ) топливных элементов, которые позволяют прогнозировать

длительность работы реальной энергоустановки на ТЭ. Эти протоколы испытаний разработаны и закреплены в специальных требованиях к топливным элементам как устройствам в целом и их компонентам.

Протоколы ускоренного тестирования ТЭ (DOE Hydrogen and Fuel Cells Program 2015) являются общепринятыми и состоят из циклического наложения треугольных импульсов в интервале потенциалов 0,6–1,0 В со скоростью развертки потенциала 50 мВ/с при температуре ТЭ $T = 80^\circ\text{C}$. По требованиям этого протокола после 40 000 таких циклов, снятых на тестовой станции в тестовой ячейке ТЭ, должны быть выполнены следующие условия:

- электрохимически активная поверхность Pt/C катода (ЭХАП) не должна снизиться более чем на 18% (методику определения ЭХАП см. раздел. 2.3.1);

- удельный ток МЭБ $\text{H}_2\text{--O}_2$ ТЭ (А/г Pt) при напряжении $U=0,9$ В (удельная массовая активность катализатора) не должен снизиться более чем на 48%;

- напряжение МЭБ при $1,8\text{A}/\text{cm}^2$ не должно уменьшиться более чем на 30 мВ;

Ускоренные стресс тесты с использованием измерения ЭХАП в ходе УСТ можно снимать как в 3-х электродной электрохимической ячейке, так и в тестовой ячейке ТЭ. Последние измерения являются наиболее достоверными. На рисунке 2.35 показана схема установки для определения ЭХАП Pt/C катода непосредственно в тестовой ячейке ТЭ до и после цикла таких УСТ.

Измерение ЦВА Pt/C катода ТЭ и определение ЭХАП производится в инертной атмосфере. Для этого в катодное пространство ТЭ подают азот, а в анодное – водород при 100% увлажнении газов. Анод в этих условиях выполняет функцию вспомогательного электрода и водородного электрода сравнения, относительно которого записывали ЦВА на катоде. Измерению ЦВА предшествовала деаэрация катода инертным газом при поддержании потенциала $E = 0,2$ В в течение 1 часа. Определение ЭХАП Pt проводится также, как и в 3-х электродной электрохимической ячейке (см. раздел 2.3.1).

Пример научного исследования: DOI: 10.7868/S0424857014080027

Приведем результаты научного исследования, в котором стресс-тестирование используется для исследования деградации компонентов ПОМ ТЭ, в первую очередь катализатора катода. Для этого также выбраны несколько критериев, позволяющих прогнозировать реальные характеристики энергоустановки на топливных элементах при дальнейшей длительной эксплуатации. В данном исследовании приняты более жесткие режимы УТС, которые повышают воздействие на катод ПОМ ТЭ и его углеродный носитель. На рисунке 2.36 приведен алгоритм таких УСТ МЭБ H_2-O_2 ТЭ в тестовой ячейке.

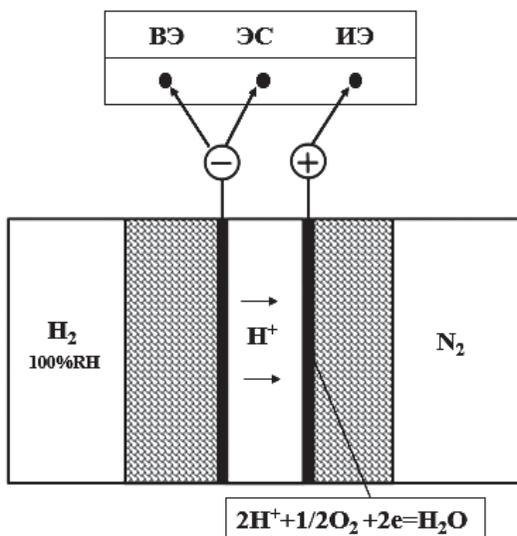


Рис. 2.35. Определение удельной электрохимической поверхности катализатора катода топливного элемента в тестовой ячейке

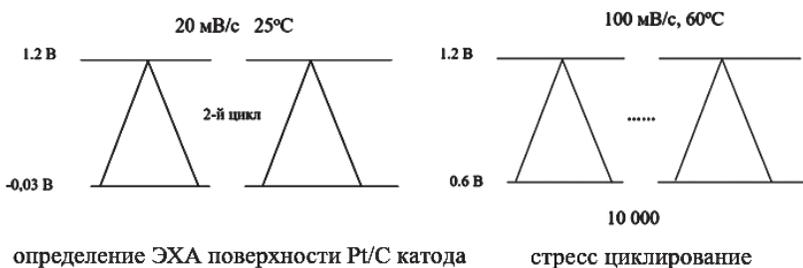


Рис. 2.36. Алгоритм выполнения ускоренных стресс тестов ПОМ ТЭ

На рисунке 2.37 показаны промежуточные результаты УСТ МЭБ $\text{H}_2 - \text{O}_2$ ПОМ ТЭ и итоговые после 40 000 циклов воздействия по указанному выше алгоритму.

Как видно из рис. 2.37,а, после 2000–2500 циклов происходит заметное ухудшение ВАХ, снижение напряжения ТЭ при плотности тока $0,5 \text{ A/cm}^2$. Также имеет место резкое уменьшение удельной поверхности платины (особенно при числе циклов ≥ 3000). На рисунке 2.37,в представлены поляризационные кривые в тафелевских координатах, построенныеначальному по участку ВАХ (область малых токов).

Прямолинейные участки на зависимости логарифма тока от потенциала характеризуются наклоном $b \sim 0,07 \text{ В}$ на декаду тока, что свидетельствует о кинетическом характере генерации тока вблизи $U_{\text{тэ}} = 0,9 \text{ В}$ и при более положительных значениях напряжения. Отсутствие снижения наклона тафелевских кривых в начальной области напряжений свидетельствует о том, что изменение условий работы катализатора после УСТ, например, влияния кроссовера не происходит. Снижение коэффициента a тафелевской зависимости показывает на уменьшение электрохимически активной поверхности Pt/C катода вследствие агрегации частиц Pt и их растворение.

Снижение характеристик ПОМ ТЭ происходит за счет изменения свойств катализатора, в первую очередь катализатора катода, дегградации иономера в составе активных слоев (АС), а также разрушения протонопроводящей мембраны. Фундаментальной причиной разрушения мембраны и компонентов АС является кроссовер кислорода и водорода через мембрану. Кислород из катодного АС проникает в анодный, где восстанавливается до пероксида водорода, который является источником коррозионоактивных радикалов. При этом, наряду с коррозией платины, также протекает окисление и разрушение углеродного носителя и как следствие унос катализатора.

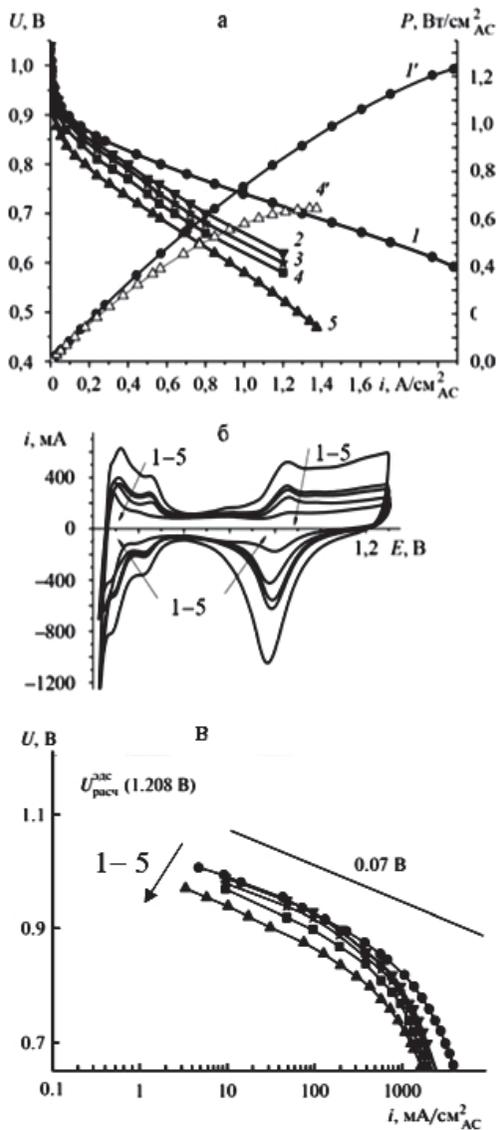


Рис. 2. 37. Вольтамперные и мощностные кривые МЭБ $\text{H}_2\text{-O}_2$ ТЭ ПОМ (а), ЦВА кривые (б) и поляризационные кривые Pt/C катода (в) после УСТ: 1, 1' – начальные ЦВА; после УСТ 2 – 2000; 3 – 3 000; 4 – 5 000; 5 – 10 000. Катод 60% Pt/C 1,1 мг/см²; Анод 40% Pt/C 0,53 мг/см²; 0,5 М H_2SO_4

2.4. Электрохимическая импедансная спектроскопия

Электрохимическая импедансная спектроскопия, ЭИС (Electrochemical impedance spectroscopy, EIS) или измерение электрохимического импеданса является одним из самых эффективных и информативных методов неразрушающего контроля электрохимических преобразователей энергии. С его помощью можно изучить электропроводящие свойства материалов (ионных и электронных проводников), кинетику электрохимических процессов на границе электрод–ионный проводник, диффузионные процессы при подводе реагентов и отводе продуктов в зоне электрохимических реакций. Важно, что этот метод можно использовать в режимах работы электрохимических преобразователей энергии «под нагрузкой», т.е. в реальных условиях их применения. Таким образом можно получать полезную информацию о происходящих в электрохимических преобразователях энергии процессах, разделять эти процессы, т.е. определять составляющие общей поляризации, как в текущий момент, так и их изменение после длительной эксплуатации.

Электрохимическая импедансная спектроскопия.

Теоретические основы

Принцип метода электрохимической импедансной спектроскопии основан на воздействии на электрохимическую систему и выведения ее из равновесия путем подачи гармонического переменного сигнала малой амплитуды и изучении отклика электрохимической системы в виде комплексного сопротивления – импеданса.

Импеданс – это коэффициент, связывающий реакцию системы с малым внешним возмущением в виде гармонического (синусоидального) колебания.

Импеданс – комплексное сопротивление (Z), аналог электрического сопротивления для гармонических процессов.

$$Z = Z' + j Z'' \quad (2.44)$$

где Z' – действительная часть импеданса (активное сопротивление);
 jZ'' – мнимая часть импеданса (реактивное сопротивление).

В электрических цепях резисторы обуславливают активную часть импеданса, а конденсаторы и индуктивные элементы – реактивную часть импеданса.

Если переменный сигнал напряжения малой амплитуды $U_{AC} \sin(\omega t)$ накладывается на напряжение (потенциал) электрохимического преобразователя энергии U_{DC} , то суммарный сигнал можно записать в виде:

$$U(t) = U_{DC} + U_{AC} \cdot \sin(\omega t), \quad (2.45)$$

тогда отклик электрохимической системы по току будет иметь вид:

$$I(t) = I_{DC} + I_{AC} \cdot \sin(\omega t + \theta), \quad (2.46)$$

где U_{AC} – амплитуда малого сигнала переменного напряжения;

I_{AC} – амплитуда малого сигнала переменного тока;

U_{DC} – напряжение постоянного тока электрохимической систем;

I_{DC} – постоянный ток электрохимической систем;

$\omega = 2\pi f$ – круговая частота;

θ – фазовый сдвиг между переменным напряжением (потенциалом) и током;

f – частота переменного сигнала.

Импеданс электрохимической системы – $Z^*(\omega)$ определяется соотношением:

$$Z(\omega) = U(t) / I(t). \quad (2.47)$$

Если изменять частоту такого воздействия ω и проводить измерение импеданса при данной частоте, то появляется набор точек $Z(\omega)$ или спектр частотных характеристик в виде *годографа импеданса*. Анализ годографа импеданса позволяет получать информацию о состоянии и параметрах электрохимической системы.

На рисунке 2.38 рассмотрена самая упрощенная эквивалентная схема и годограф импеданса электрохимической системы в виде $R - (R-C)$ цепочки, моделирующая ионный проводник (мембрану) R_m и электрод в виде $(R-C)$ цепочки. Также здесь добавлено омическое сопротивление подводящих проводов R_n .

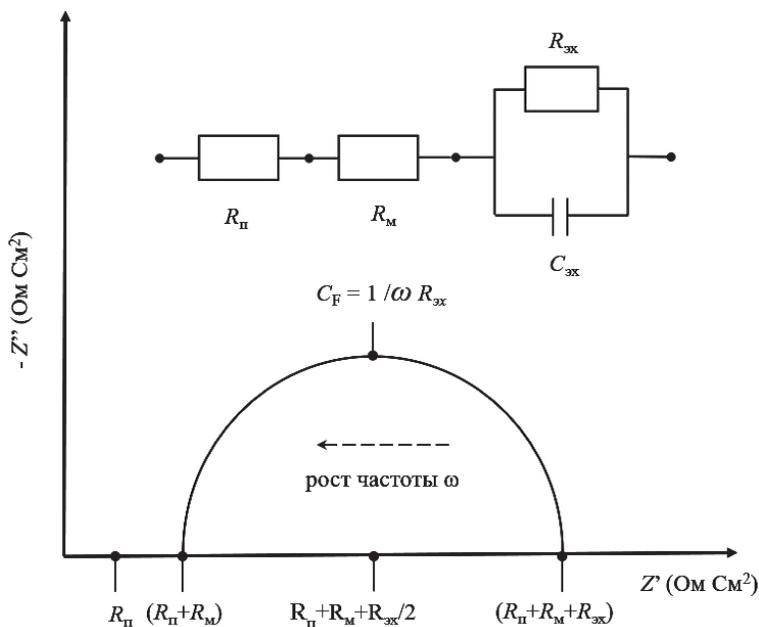


Рис. 2.38. Эквивалентная схема и годограф импеданса $R - (R-C)$ цепочки модели электрохимического элемента ионный проводник-электрод

Перенос тока через границу электрод/электролит может протекать двумя способами: за счет фарадеевского процесса восстановления (окисления) и за счет заряжения двойного электрического слоя на электроде.

Таким образом, на эквивалентной схеме замещения будет присутствовать параллельная RC -цепь, которая моделирует емкость двойного электрического слоя электрода $C_{эx}$ и сопротивление электрохимической реакции $R_{эx}$, которое моделирует процесс переноса заряда. Сопротивление $R_М$ моделирует сопротивление ионного проводника. Годограф импеданса в координатах его действительной Z' и мнимой $-Z''$ части (диаграмма Найквиста) будет выглядеть как полуокружность в мнимой области импеданса, которая характеризует электрохимический процесс на электроде ($R-C$ цепочка) и отрезок $R_М$, который отсекает полуокружность в высокочастотной области (рис. 2.38). Диаметр полуокружности равен сопротивлению фарадеевской реакции $R_{эx}$. Представление измерений

импеданса в виде диаграммы Найквиста имеет ряд преимуществ. Основное из них заключается в том, что формат диаграммы облегчает наблюдение за влиянием параметров работы электрохимического устройства на значения омического сопротивления и сопротивления электрохимических реакций.

На диаграмме Найквиста можно также разделить омические потери на проводах измерительной схемы $R_{\text{п}}$ от омических потерь на ионном проводнике (мембране или диафрагме) $R_{\text{м}}$. Эта точка раздела находится на оси Z' при частоте ~ 1 кГц. Измерения активной части импеданса мембраны находится на частоте ~ 200 кГц.

Диаграмма Найквиста для визуализации результатов измерений имеет также ряд недостатков. Например, частота явным образом не проявляется на диаграмме Найквиста и емкость электрода может быть рассчитана только после того, как станет известной информация о частоте, т.е. после окончания измерений и обработки результатов. Емкость двойного электрического слоя электрода C_F рассчитывается по точке максимального значения импеданса в мнимой части годографа (см. рис. 2.38).

$$C_F = 1 / (\omega \cdot R_{\text{эх}}). \quad (2.48)$$

Таким образом, определяя импеданс при различных частотах можно разделить омические потери ΔU на ионном проводнике (например, на мембране) и электрохимические потери напряжения (поляризацию) ΔE на электроде.

Если рассматривать уже в целом электрохимический преобразователь энергии, например топливный элемент, мы должны в цепочку эквивалентной схемы, как минимум, добавить еще один электрод в виде $(R-C)$ цепочки. Так как электрохимические реакции на электродах (на аноде и катоде) электрохимического преобразователя подчиняются разным механизмам и имеют собственные параметры, то в идеальном случае годограф должен состоять из двух полуокружностей различного диаметра.

Эквивалентная схема такой $(R-C)-R-(R-C)$ цепочки и годограф импеданса идеализированной электрохимической системы представлены на рис. 2.39.

Приведенный на рис. 2.39 идеализированный годограф импеданса больше подходит к водородно–воздушному топливному элементу, где анодная и катодная реакции сильно различаются (в литий ионном аккумуляторе эти полуокружности, как правило близки). На аноде топливного элемента значение сопротивления электрохимической реакции окисления водорода R_a значительно меньше, реакция идет быстрее, и идеализированный годограф импеданса определяется как полуокружность с области высоких частот, т.е. в левой (высокочастотной) части диаграммы Найквиста.

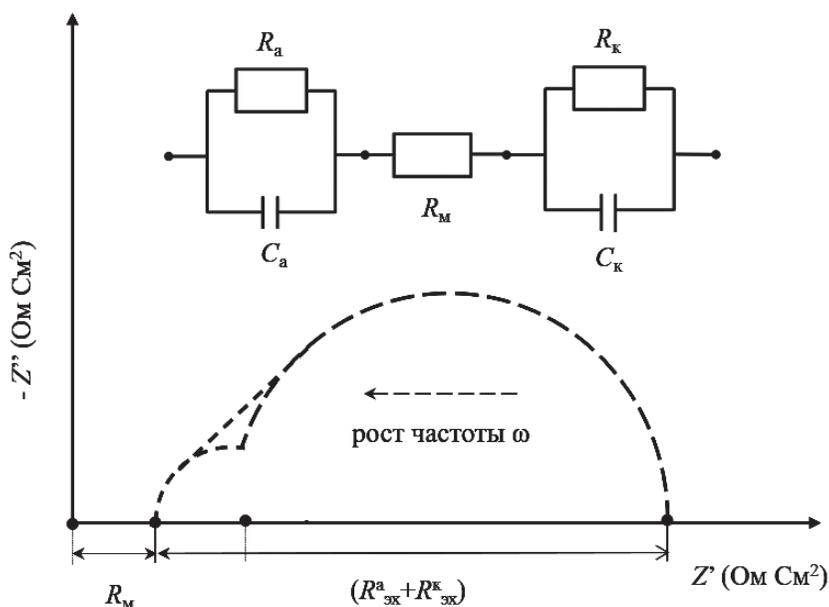


Рис. 2.39. Эквивалентная схема и идеализированный годограф импеданса $(R-C) - R - (R-C)$ цепочки модели электрохимического преобразователя энергии (диаграмма Найквиста)

Катодная электрохимическая реакция восстановления кислорода имеет более высокое сопротивление R_k и в идеализированном годографе импеданса определяется также коэффициентом λ , т.е. кратностью превышения реального расхода воздуха над его расходом, необходимым по стехиометрической реакции (1.2).

На рисунке 2.40 показаны эквивалентная схема и годографы импеданса водородно-воздушного ТЭ ПОМ при постоянной нагрузке ($i = \text{const}$), однако при различных значениях коэффициента λ . При низких λ , т.е. при диффузионных ограничениях (например, при подаче воздуха на катод ТЭ) на эквивалентной схеме необходимо добавить еще одно реактивное сопротивление, так называемый импеданс Варбурга R_W . На диаграмме Найквиста этому соответствует появление в его низкочастотной области годографа импеданса дуги, которая отражает заторможенность процессов подвода реагентов или отвода продуктов от зоны электрохимической реакции.

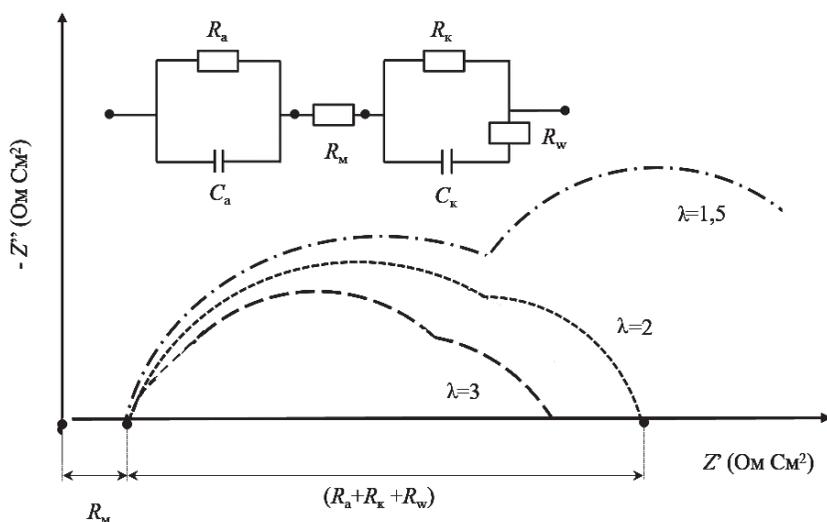


Рис. 2.40. Годографы импеданса водородно-воздушного ТЭ ПОМ при плотности тока $i = \text{const}$ и различных значениях коэффициента избытка воздуха на катоде λ

Анализ годографов на рис. 2.40 показывает, что только при $\lambda > 3$ диффузионные ограничения при подаче воздуха перестают оказывать влияние на существенное влияние на поляризационное сопротивление ТЭ. При недостатке воздуха на катоде поляризационные потери на катоде и падение напряжения ТЭ существенно возрастают.

Таким образом суммарные потери напряжения на такой $R + (R-C)$ цепочке могут быть рассчитаны по формуле:

$$\Delta E = i (R_M + R_a + R_k + R_w). \quad (2.49)$$

Для более детального исследования всех видов поляризации в ТЭ сегодня разработаны 6 электродные схемы подключения тестовой ячейки, а также современные потенциостаты, которые позволяют более детально исследовать ТЭ и разделять протекающие в нем процессы. На рисунке 2.41 показана 6 электродная схема подключения тестовой ячейки ТЭ к потенциостату.

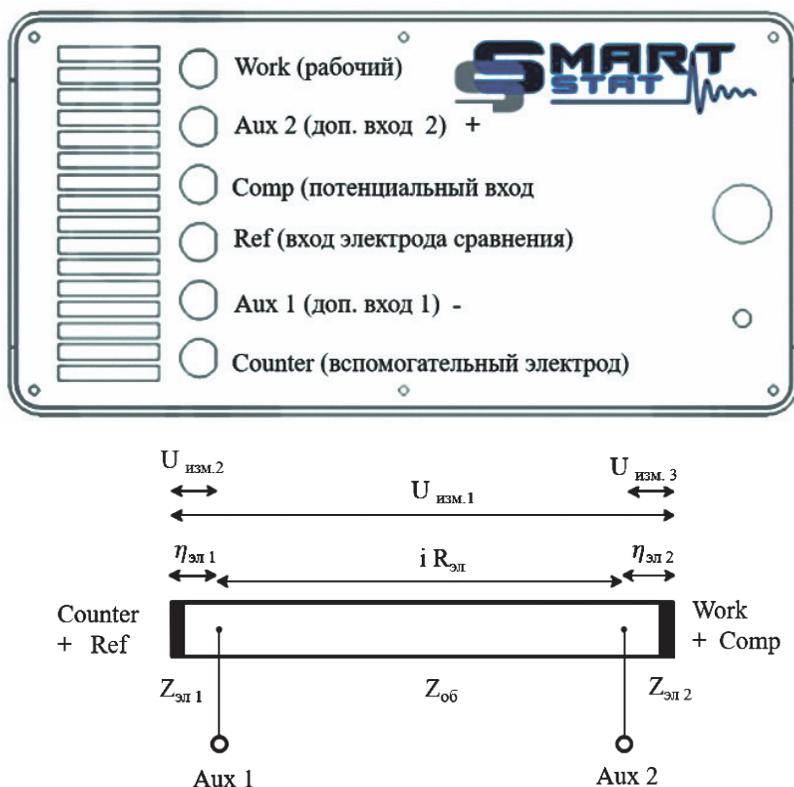


Рис. 2.41. Потенциостат с 6 электродной схемой подключения к электрохимической ячейке ТЭ

Для реализации 6 электродной схемы подключения потенциостата к тестовой ячейке ТЭ между анодом и мембраной и между катодом и мембраной вводятся дополнительные электроды, которые используются для измерения импеданса на различных участках МЭБ ТЭ.

В реальности годограф импеданса топливного элемента обычно сильно отличается от идеализированного (рис. 2.39). Полуокружности сливаются, искажаются и разделить поляризацию анода и катода ТЭ не представляется возможным. Использование 6 электродной схемы позволяет получить отдельно годограф импеданса и поляризацию каждого из электродов, также омические контактные сопротивления на границах мембраны и электродов ТЭ.

Важным требованием правильного измерения импеданса ТЭ является достижение стационарных условий. Для ПОМ ТЭ время установления стационарных условий составляет от 10 мин до 1 ч на каждую точку нагрузочного напряжения. Для снятия годографа импеданса ТЭ используется амплитуды переменных сигналов малой амплитуды 5–15 мВ, а диапазон частот выбирают в интервале 20 кГц – 100 мГц.

Использование импедансных измерений является удобным инструментом для диагностики и настройки рабочих параметров энергоустановки на водородно-воздушных топливных элементах. Рассмотрим такой пример.

Пример научного исследования:

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.06.024>

На рисунке 2.42 показаны вольтамперные характеристики и реальные годографы импеданса энергоустановки водородно-воздушного ТЭ ПОМ мощностью 2 кВт при разных параметрах работы энергоустановки. Данная энергоустановка состоит из 20 единичных топливных элементов с активной площадью 270 см² каждого ТЭ. Спектры импеданса записывались путем развертки частот в диапазоне от 20 кГц до 60 мГц с 8 точками на декаду. Амплитуда переменного тока всегда поддерживалась на уровне 10% постоянного тока ТЭ. Батарея топливных элементов работала стабильно не менее 1 ч перед началом каждого измерения импеданса.

Как видно годографы импеданса чувствительно реагируют на изменение параметров работы энергоустановки при номинальной нагрузке, т.е. на изменение температуры T , влажности воздуха RH и превышение реального расхода воздуха на стехиометрическим расходом λ . Таким образом, можно настроить эти параметры на оптимальные значения для устойчивой работы энергоустановки. Также такие измерения позволяют оптимизировать работу вспомогательных систем энергоустановки (нагнетателей воздуха, увлажнителей и др.) и снизить энергозатраты на собственные нужды. Следует отметить, что для каждого единичного топливного элемента в БТЭ также можно снять годограф импеданса под нагрузкой и продиагностировать его работу.

Такие исследования можно объединить со стресс-тестированием электрохимического преобразователя энергии и таким образом прогнозировать его ресурс работы. Рассмотренный метод электрохимической импедансной спектроскопии и приведенные выше примеры в большей степени относились к водородно-воздушному топливному элементу. Однако они в полной мере могут быть использованы и адаптированы для исследования других электрохимических преобразователей энергии (электролизеров, аккумуляторов, электрохимических суперконденсаторов, обратимых редокс батарей, ХИТ).

Приведем пример использования импедансных измерений для определения и контроля остаточной емкости химического источника (ХИТ).

Пример научного исследования:

https://new-dissert.ru/_avtoreferats/01004961171.pdf

<https://elibrary.ru/ohymbb>

Реальная емкость ХИТ в отличие от аккумуляторных батарей может быть определена только после полного его разряда. Поэтому возникает проблема определения остаточной емкости ХИТ, например, после его хранения, либо для контроля реальной емкости при изготовлении большой серии ХИТ.

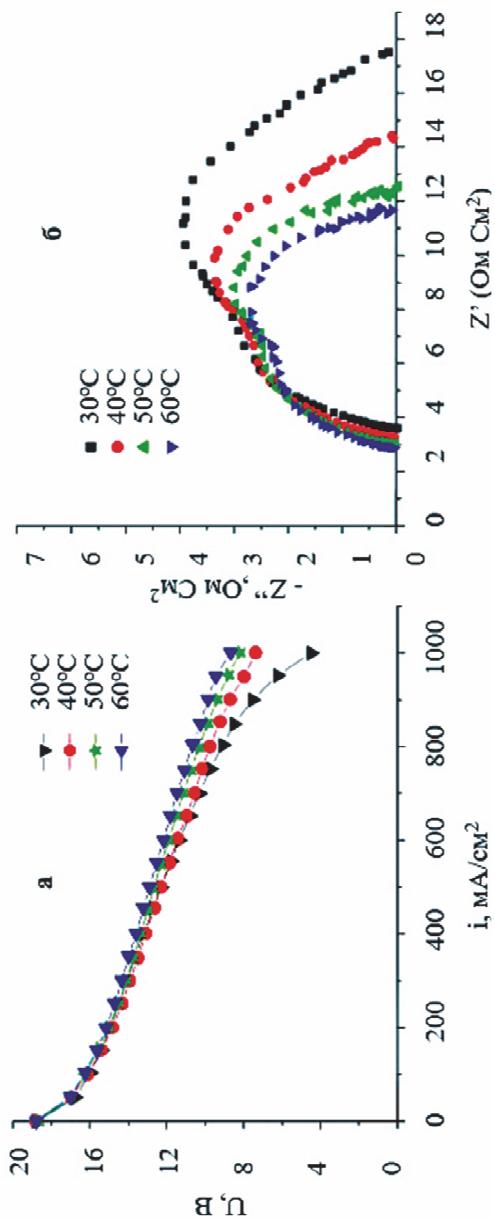
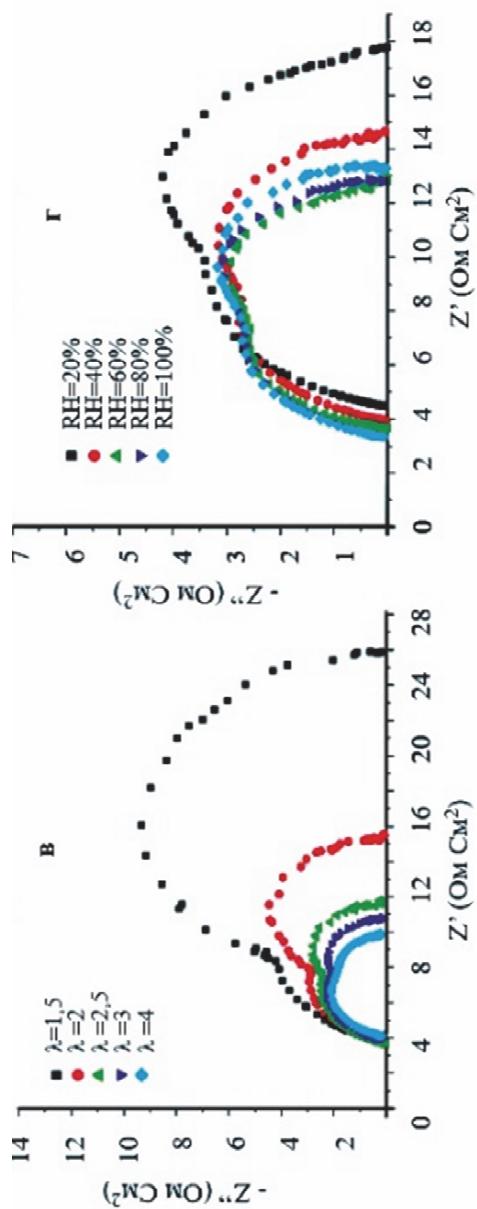


Рис. 2.42. Годографы импеданса энергоустановки на водородно-воздушных ТЭ НОМ мощностью $N=2$ кВт (20 ТЭ): а – ВАХ; б – годограф импеданса при различных температурах ТЭ;



Окончание рис. 2.42:

в –при различных λ ; г – при различных RH воздуха

На рисунке 2.43 показаны годографы импеданса ХИТ Li-SOCl_2 , измеренные после разряда на различную глубину разряда. Основная трудность в оценке внутреннего сопротивления литиевых ХИТ связана с наличием пассивной пленки на литиевом электроде, физико-химические характеристики которой существенно меняются в процессе работы и хранения.

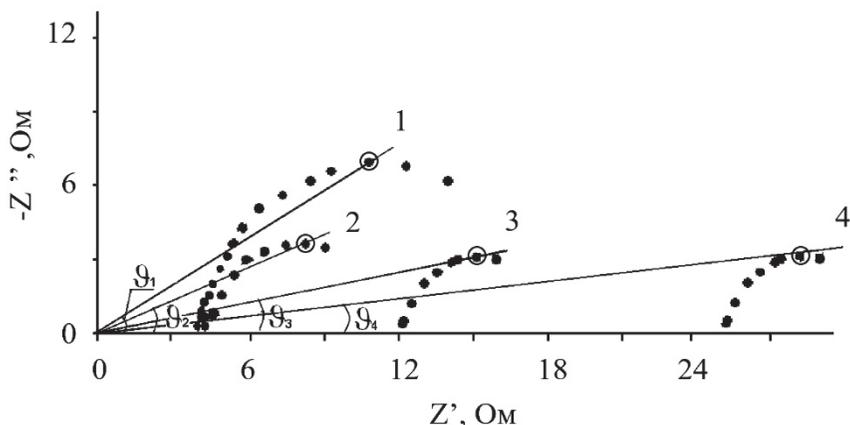


Рис. 2.43. Годографы импеданса ХИТ Li-SOCl_2 , полученные в процессе разряда (степень разряда ХИТ: 1 – 0%; 2 – 50%; 3 – 75%; 4 – 95%)

В рассматриваемой работе было предложено непосредственно перед операцией измерения импеданса пропускать через ХИТ предварительный прямоугольный импульс тока, амплитуда которого не превышает максимальный ток разряда элемента, а длительность гарантирует уменьшение емкости элемента в процессе измерения на величину не более, чем 0,5% от номинальной емкости элемента. После окончания импульса активации такой элемент выдерживается в состоянии разомкнутой цепи в течение 5 минут и далее измеряется его импеданс.

Как видно из рис. 2.43, годографы импеданса ХИТ изменяются в процессе его разряда. Наилучшие результаты, с точки зрения поиска корреляторов состояния ХИТ, дала зависимость фазы θ в экстремальной точке годографа импеданса от остаточной емкости источника тока (рис 2.44).

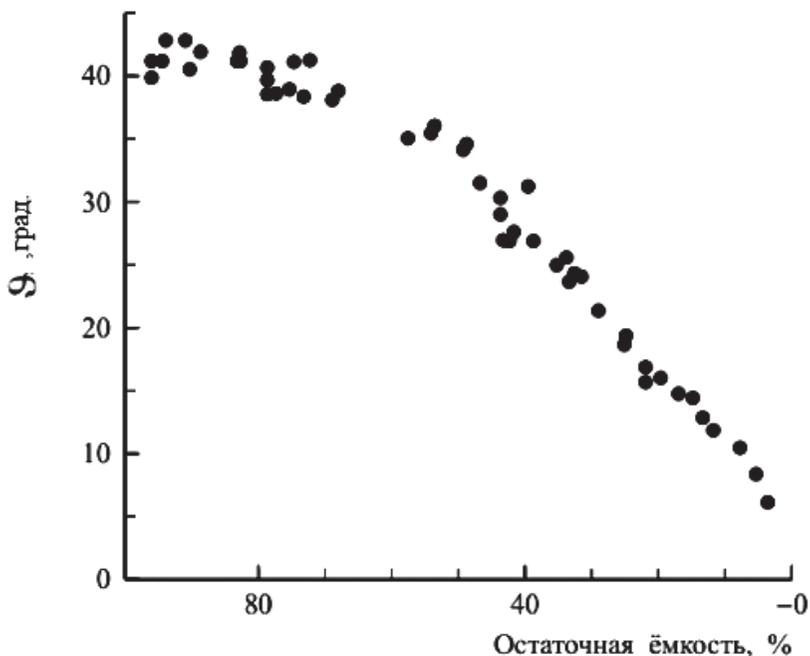


Рис. 2.44. Зависимость фазы φ в экстремальной точке годографа импеданса, измеренной после активации от степени разряженности ХИТ

Преимущество данного коррелятора заключается в том, что он является одним из тех параметров, на которые не влияет геометрия электрохимической системы однако имеется связь с емкостью ХИТ (экстремальные точки годографа обведены круглым маркером на рис. 2.43).

Таким образом, электрохимическая спектроскопия дает возможность контроля реальной остаточной емкости ХИТ без его разряда.

В современных методах исследования электрохимических систем кроме электрохимической спектроскопии сегодня развивается направление использования электрохимических шумов (ЭШ,

electrochemical noise, EN) для диагностики и неразрушающего контроля топливных элементов и химических источников тока. В частности показано, что в диапазоне степени разряженности ХИТ от 0 до 70% их оценку целесообразно проводить с использованием шумовой диагностики, а в диапазоне от 70 до 100% надежную оценку текущего состояния ХИТ дает рассмотренный выше в примере метод импедансной спектроскопии.

Сегодня метод электрохимических шумов исследования находится в начальной стадии разработки и требует еще больше экспериментальных примеров для обоснования перспектив его использования.

2.5. Исследование полимерных ионообменных мембран

Полимерные ионообменные мембраны выполняют важную функцию при работе топливных элементов и электролизеров. Например, в топливных элементах и электролизерах с протонообменной мембраной, кроме ионной проводимости по протонам, они обеспечивают разделение реакционных газов (водород и кислород) от прямого взаимодействия, кроме того, выполняют роль демпфирующего и уплотняющего материала в фильтпрессной конструкции батареи топливных или электролизных элементов.

Заметный прогресс технологии топливных элементов и электролизеров появился после появления полимерной протонопроводящей мембраны "Nafion" на основе сульфированного тетрафторэтилена, открытой в конце 1960-х г. доктором Вальтером Гротом из DuPont.

Замена жидкого агрессивного электролита на полимерную мембрану упростила герметизацию элемента, снизила коррозию и омические потери, обеспечила долгий срок службы ПОМ ТЭ. Практически используемые протонопроводящие полимерные электролиты – это тонкие (от 14 до 400 мкм) набухшие в воде химически и механически стойкие полимерные пленки, с привитыми в каркас фторуглеродного полимера анионообменными группами.

Перенос ионного тока осуществляется за счет движения в электрическом поле гидратированных катионов водорода. Например, ионообменная мембрана "Nafion" (российский аналог – мембрана МФ-4-СК ОАО «Пластполимер») имеет в структуре перфторированного полимера ($-\text{CF}_2\text{CF}_2-$) привитые сульфогруппы ($-\text{SO}_3^-$). Концентрация протонов в мембране "Nafion" соответствует концентрации около 1 М H_2SO_4 .

Упрощенная структура протонообменной мембраны типа "Nafion" показана на рис. 2.45. Сегодня несколько производителей (3М, Asahi, Aquivion) выпускают протонообменные полимерные мембраны, которые отличаются значениями x , m и n в структурной формуле полимера, а также значениями обменной емкости, удельной электропроводности и толщиной.

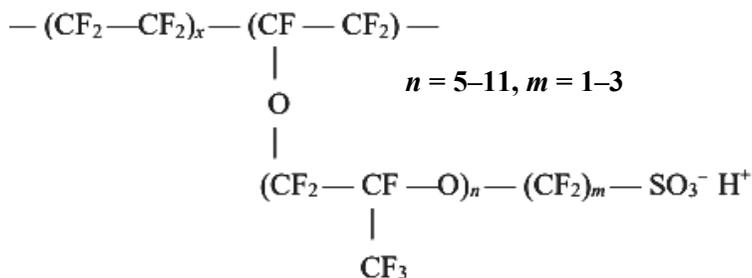


Рис. 2.45. Упрощенная структура протонообменной мембраны типа "Nafion"

Для примера приведем основные характеристики мембраны "Nafion" 115:

- толщина – 100 мкм;
- удельное сопротивление 0,12 Ом·м;
- обменная емкость 0,89–1,0 мг экв/г SO_3^- ;
- стандартное поглощение воды при 20°C – 30%;
- набухаемость в воде – 17%;
- механическая прочность 5,3–7 кг/см²;
- механическая прочность на разрыв при растяжении 140–210 кг/см²;

– максимальная температура термической стабильности 150°C;

– проницаемость по водороду (crossover test) составляет 0,005 мл/мин·см².

Постоянно идет разработка новых полимерных мембран еще более эффективных по проводимости, химической и механической устойчивости.

Перспективным направлением развития технологии топливных элементов являются высокотемпературные полимерные топливные элементы (ВПТЭ, НТРЕМ). Здесь используется полимерная мембрана, в которой заключена фосфорная кислота, обеспечивающая протонную проводимость. Наиболее распространенной мембраной для ВПТЭ является полибензимидазол (ПБИ, РВИ) и его аналоги.

На рисунке 2.46 показаны два варианта структурной формулы полибензимидазола.

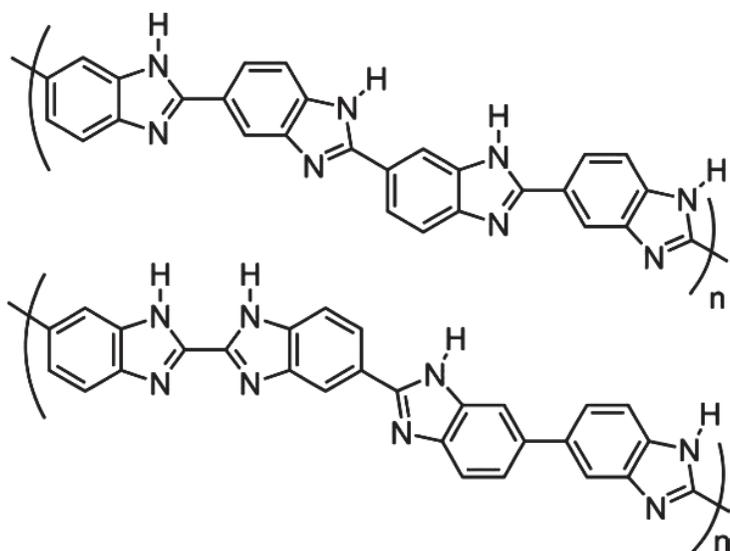


Рис. 2.46. Варианты структурной формулы полибензимидазола

Рабочая температура ТЭ с ПБИ мембраной ограничивается только термомеханической устойчивостью полимерной матрицы в допированном состоянии и составляет 160–180°C. Концентрированная фосфорная кислота имеет низкое давление насыщенных паров и хорошо удерживается в полимерной матрице при таких температурах. В отличие от ПОМ типа "Nafion" проводимость ПБИ мембраны не зависит от влагоемкости, что позволяет топливному элементу работать при высоких температурах. В таких условиях частицы Pt катализатора анода ВПТЭ обладают повышенной толерантностью к отравлению СО, а значит в качестве топлива в таких устройствах допускается использование водорода с примесями СО. Например, в ПОМ ТЭ с использованием ПОМ "Nafion" снижение активности каталитического материала имеет место даже при очень низких концентрациях СО (10 ppm). Для ВПТЭ допустимая концентрация СО может быть повышена на 3 порядка и составлять несколько процентов. Это позволяет использовать риформеры вместе с энергоустановкой на ВПТЭ для получения водородсодержащего топлива, в которых осуществляется только реакция водяного сдвига, без использования сложных процедур очистки, например диффузионной очистки или селективного окисления СО.

Топливные элементы с анионообменной полимерной мембраной АОМ ТЭ (АЕМ FC) активно разрабатываются в противовес традиционным щелочным топливным элементам (ЩТЭ) на основе пропитанной раствором щелочи пористой матрицы, а также в противовес ПОМ ТЭ. Использование в таких ТЭ в качестве носителей заряда ионов гидроксила (ОН⁻) дает возможность применять неблагородные электрокатализаторы, достигать более высокой объемной плотности энергии ТЭ за счет более быстрой кинетики катодного процесса в щелочной среде.

Ключевой компонент таких АОМ ТЭ (АЕМ FC) анионообменная полимерная мембрана (АОМ, АЕМ), как правило, состоит из основной цепи полимера, имеющей ковалентно связанные катионы либо на основной цепи, либо в виде боковых цепей, например катионов имидазолия и анионообменных мембран на основе имидазолия.

Анионообменная полимерная мембрана должна иметь повышенную проводимость ионов OH^- , хорошие механические свойства и долговременную стабильность при высоких температурах и в сильнощелочных средах. Поскольку проводимость иона OH^- ниже, чем проводимость иона H^+ , эти цели оказались более сложными для АЕМ. Достаточно высокая проводимость образцов мембраны АЕМ ($\sim 24 \text{ мСм}\cdot\text{см}^{-1}$ при 20°C) достигается за счет высокой ионообменной емкости привитых катионов (IEC).

Для практического применения АЕМ FC одной из серьезных проблем остается долговременная щелочестойкость АЕМ, которая должна сочетаться с механической прочностью и термической стабильностью полимерной мембраны. В этом направлении необходимы дальнейшие исследования АЕМ, содержащих, например, имидазолиевые катионные группы с более высокой стойкостью, для достижения приемлемых характеристик в коммерческих образцах АЕМ FC.

Рассмотрим методики определения основных физико-химических характеристик полимерных мембран. Наряду с ионной проводимостью – это влагоемкость, проницаемость по жидкости и газу и механическая прочность.

Определение удельного электрического сопротивления мембраны

Удельное электрическое сопротивление определяется свойствами ионообменной мембраны, в частности ее обменной емкостью, структурой мембраны, технологией получения, также зависит от температуры и влажности (сухая мембрана является изолятором). Величина удельного сопротивления (ρ , Ом·см) обычно рассчитывается на основании измерения активной части импеданса мембраны ртутно-контактным методом на частоте переменного тока $\sim 200 \text{ кГц}$.

Удельное электрическое сопротивление современных мембран, например протонообменных мембран "Nafion" имеет относительно малое значение. Кроме того, особенно в технологии ПОМ ТЭ применяются сверхтонкие мембраны (14 мкм). В этом случае

значения сопротивления, измеренные по толщине мембраны являются очень малыми, не могут быть измерены точно и использованы для точного определения удельного сопротивления. Тогда измерение сопротивления производится по длине мембраны и используется четырехзондовый метод измерения, схема которого показана на рис. 2.47. Методика измерения сопротивления заключается в следующем. По шаблону из исследуемой мембраны вырезается образец и закрепляется между поляризующими электродами (1). Измерительные электроды (2) располагаются между поляризующими и находятся между собой на расстоянии l_m .

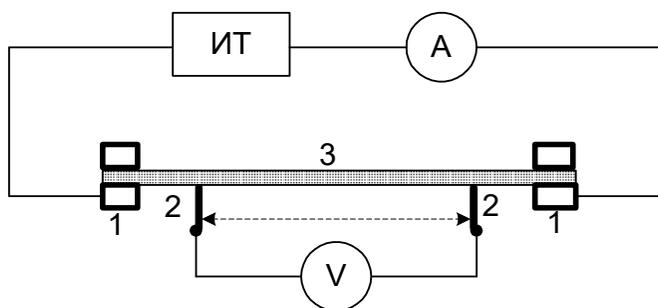


Рис. 2.47. Электрическая схема четырехзондового метода измерения сопротивления мембраны:

- 1 – поляризующие электроды; 2 – измерительные электроды; 3 – мембрана;
 ИТ – источник постоянного тока; А – миллиамперметр;
 V – высокоомный милливольтметр

Через поляризующие электроды пропускают постоянный ток силой $I = 1-1,5$ мА. Для измерения удельного сопротивления между измерительными электродами используют мостовую схему либо применяют высокоомный вольтметр и миллиамперметр.

Значение удельного сопротивления мембраны рассчитывают по формуле:

$$\rho = \frac{U \cdot a_M \cdot b_M}{I \cdot l_M} \quad (2.50)$$

где ρ – удельное сопротивление, Ом·см;

U – показание вольтметра V, В;

I – показания миллиамперметра (ток в нагрузочной цепи), А;

a_M – ширина образца мембраны, см;

b_M – толщина мембраны, см;

l_M – расстояние между измерительными электродами, см.

Определение влагоемкости мембраны

Протонообменная мембрана обладает способностью связывать и удерживать в себе определенное количество воды. Это количество воды, отнесенное к весу мембраны в «сухом» состоянии, называется влагоемкостью.

Для измерения влагоемкости взвешивают влажный образец и сухой образец. Расчет влагоемкости ω_M % мембраны ведется по формуле:

$$\omega_M = (m_{\text{вл}} - m_{\text{сух}}) \cdot 100 / m_{\text{вл}}, \quad (2.51)$$

где $m_{\text{вл}}$ – масса влажной мембраны, г;

$m_{\text{сух}}$ – масса сухой мембраны, г.

Определение обменной емкости протонообменной мембраны

Обменная емкость (Q , мг экв/г) мембраны определяется путем титрования выделившихся H^+ -ионов при реакции нейтрализации мембран щелочью.

Определение проницаемости мембран по водороду

Проницаемость полимерной мембраны по водороду оказывает существенное влияние на рабочие характеристики топливного элемента. Кроссовер реакционных газов (встречные молекулярные потоки) водорода и кислорода воздуха через мембрану при работе ТЭ ПОМ приводит к установлению смешанных потенциалов электродов, снижению ЭДС и напряжения разомкнутой цепи топливного элемента. Кроме того, газы смешиваются и водород расходуется не на фарадеевский процесс получения тока, а на прямую химическую реакцию с образованием воды и выделением теплоты. В ряде случаев кроссовер является желательным процессом в ТЭ ПОМ, так как приводит к увлажнению полимерной мембраны. Проницаемость ПОМ зависит от многих факторов (толщины мембраны, ее структуры, технологии изготовления, молекулярной массы исходного мономера и др.). Для измерений проницаемости мембраны по водороду может быть использована 2-камерная измерительная ячейка, например тестовая ячейка (термостатированная) для исследования ПОМ ТЭ. Для фиксирования переноса водорода через полимерную мембрану метод газовой хроматографии является наиболее точным. Принципиальная схема установки показана на рис. 2.48.

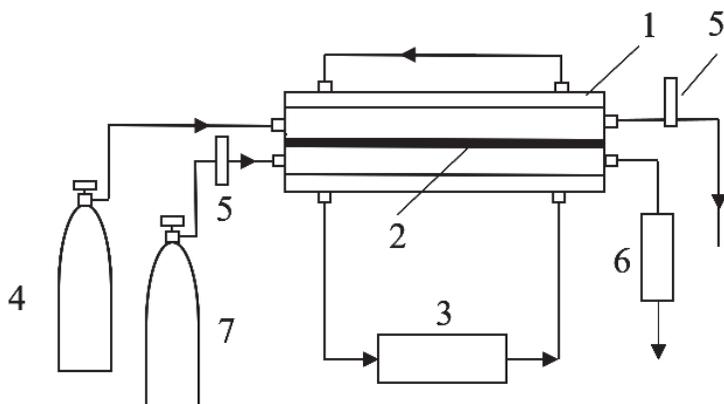


Рис. 2.48. Принципиальная схема установки для измерения проницаемости протонообменной полимерной мембраны по водороду:

- 1— измерительная двухкамерная ячейка; 2— мембрана; 3—термостат;
- 4—подача водорода; 5—расходомер; 6—хроматограф; 7— подача газа носителя

В двухкамерной ячейке (1) зажимается полимерная протонообменная мембрана (2). Ячейка имеет систему термостабилизации (3). В одну из камер ячейки подается увлажненный водород при фиксированном давлении (обычно 0,34 МПа) и расходе. В сборке кроме ПОМ для поджатия мембраны могут быть использованы газодиффузионные электроды. Во вторую камеру подается газ-носитель, например гелий при фиксированном давлении и расходе. Содержание водорода в газеносителе определяется по показаниям газового хроматографа.

По данным результатам измерений рассчитывается проницаемость мембраны по водороду, с учетом расхода газа-носителя, измеренного стационарного значения концентрации водорода в газеносителе и рабочей площади мембраны в ячейке.

Например, для мембраны "Nafion" 211(толщина 25 мкм) проницаемость по водороду (crossover test) составляет 0,02 мл/мин·см² при перепаде давления на мембране 0,34 МПа, а для мембраны "Nafion" 212(толщина 50 мкм) – 0,01 мл/мин·см² при том же перепаде давления.

Измерение прочности мембраны на разрыв

Прочность мембраны является важной характеристикой ионообменной мембраны, она позволяет сравнивать физические свойства экструзионных и поливных мембран.

Измерение прочности мембраны на разрыв производится с помощью «разрывной машины», изображенной на рис. 2.49.

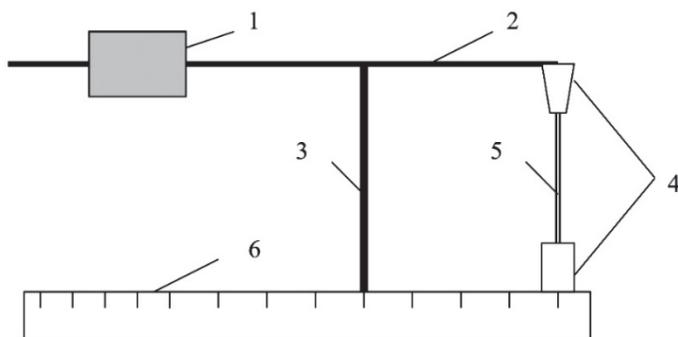


Рис. 2.49. Схема стенда для испытания прочности мембраны на разрыв:
 1 – передвигаемая гиря; 2 – металлический стержень; 3 – опора;
 4 – крепления; 5 – образец мембраны; 6 – подставка с линейкой

Для выполнения измерений образец мембраны (5) подвергают разрывной нагрузке, изменяемой последовательно при перемещении груза (1). Напряжение разрыва P_m рассчитывается по формуле:

$$P_m = m \cdot g \cdot L_1 / (L_2 \cdot b_m \cdot a_m), \quad (2.52)$$

где P_m – напряжение разрыва мембраны, МПа;

m – масса гири, кг;

g – ускорение свободного падения, m^2/c ;

L_1 – плечо нагрузки, м;

L_2 – плечо силы, м;

b_m – толщина мембраны, м;

a_m – ширина образца мембраны, м.

2.6. Исследование биполярных пластин топливных элементов

Биполярные пластины (БП) являются ключевым компонентом в многоэлементной сборке батареи водородно-воздушных топливных элементов. В батарее ПОМ ТЭ они соединяют между собой единичные топливные элементы (МЭБ), имеют каналы для подачи реагентов и отвода продуктов реакции, также каналы для отвода теплоты, выделяющейся при работе ТЭ. Кроме того, БП являются конструктивным элементом, который обеспечивает цельность и жесткость конструкции БТЭ. Потери напряжения при прохождении тока через БТЭ фильтпрессной конструкции должны быть минимальными, а сама биполярная пластина легкой, прочной и устойчивой к механическим и коррозионным нагрузкам. Учитывая то, что БП составляют существенную долю от массы батареи топливных элементов (до 80%) именно их характеристики являются важными, особенно при реализации энергоустановок на ПОМ ТЭ с высокой удельной мощностью, важной для ряда мобильных применений.

Конструкция биполярной пластины определяется мощностью энергоустановки водородно-воздушных топливных элементов, а также назначением энергоустановки. Так как мощные энергоустановки (более 5 кВт) выделяют большое количество теплоты, соизмеримое с генерируемой электрической мощностью, в конструкции БП должен быть предусмотрен обязательный канал для

жидкостного теплоносителя и отвода теплоты во внешнем контуре теплообмена. В ряде конструкций БТЭ небольшой мощности (до 5 кВт) сам реакционный воздух может быть хладагентом. В этом случае специальный канал для хладагента не нужен, конструкция БТЭ получается более простой. Такую энергоустановку на ТЭ называют «с открытым катодом» и за счет более простой и легкой БП она может иметь высокую удельную мощность батареи топливных элементов (более 1 кВт/кг).

Исходя из этого рассмотрим два основных варианта конструкции биполярной пластины.

Биполярная пластина БТЭ с жидкостным охлаждением

Как видно из рис. 2.50,а,б биполярные пластины (1) батареи топливных элементов высокой мощности имеют продольные каналы для подачи водорода (6) и кислорода воздуха (7) к каталитическим слоям МЭБ с тыльной стороны газодиффузионных электродов (4,5). Кроме того, в конструкции БП имеются специальные продольные каналы для прохождения *жидкого хладагента* (8).

В данном случае биполярная пластина имеет сложную форму и содержит 3 входящих и 3 выходящих коллектора, которые проходят вдоль БТЭ через каждый топливный элемент и соединяют входные и выходные штуцеры. Герметичность конструкции БТЭ обеспечивается специальными каналами для уплотнения БП и МЭБ (рис. 2.50,б) и эластичными прокладками. Стяжка многоэлементной фильпрессной сборки БТЭ обеспечивается концевыми плитами и шпильками.

Энергоустановка ПОМ ТЭ с жидкостным охлаждением, внешним увлажнением реакционных газов и отводом теплоты во внешнем контуре более сложная, содержит больше узлов и компонентов. Однако она позволяет реализовывать более высокую удельную мощность единичного топливного элемента за счет работы ТЭ при повышенных температурах и давлениях. В итоге удельная мощность на единицу массы энергосистемы с жидкостным охлаждением получается ниже, так как в этой схеме используется больше дополнительных элементов (увлажнители, теплообменники, насосы и т.п.).

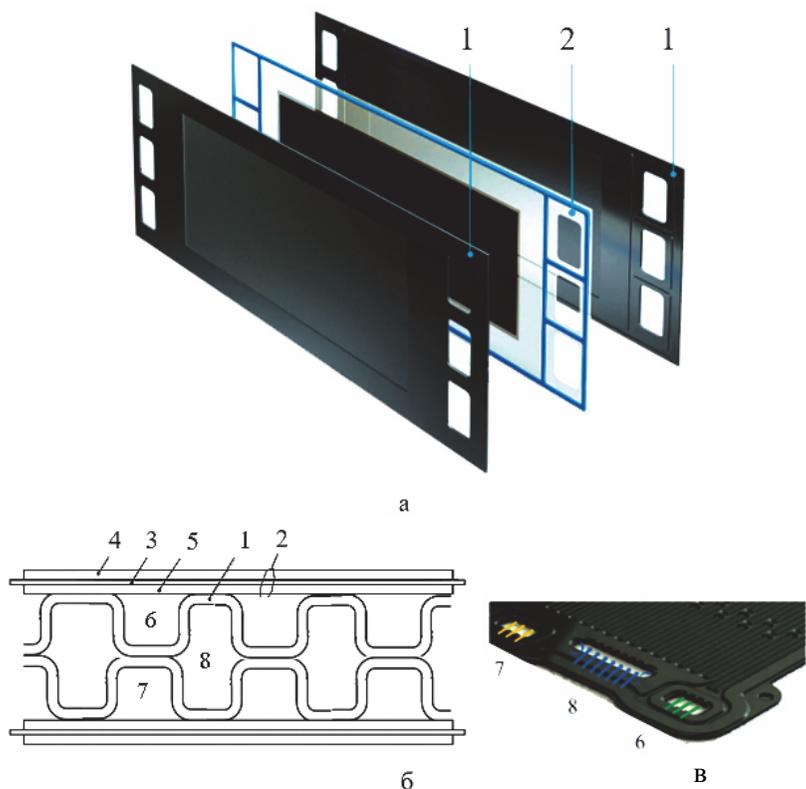


Рис. 2.50. Биполярная пластина в батарее топливных элементов с жидкостным охлаждением (а); разрез биполярной пластины в батарее топливных элементов с жидкостным охлаждением(б); входной участок биполярной пластины (в):

1 – биполярная пластина; 2 – мембрано–электродный блок;
 3 – протоно–обменная мембрана; 4 – газодиффузионный электрод с каталитическим слоем катода; 5 – газодиффузионный электрод с каталитическим слоем анода; 6 – канал водорода; 7 – канал воздуха; 8 – канал хладагента

Биполярная пластина БТЭ с воздушным охлаждением

Биполярная пластина (1) в батарее топливных элементов небольшой мощности с воздушным охлаждением (открытый катод) имеет только два канала для подачи водорода (5) и воздуха (9) к тыльной стороне ГДС (рис. 2.51).

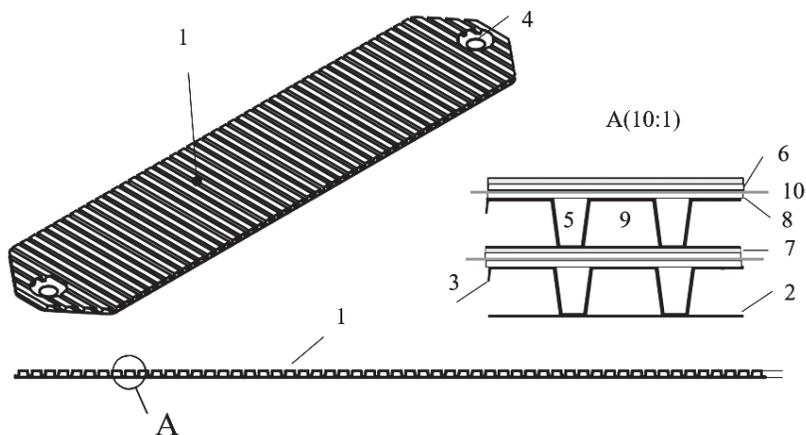


Рис. 2.51. Биполярная пластина в батарее топливных элементов с воздушным охлаждением (открытый катод):

- 1–биполярная пластина; 2– анодная пластина; 3 – гофра;
 4 – коллектор подачи водорода; 5–канал подачи водорода; 6 – анодный ГДС;
 7 – анодный вспомогательный ГДС; 8 – катодный ГДС;
 9 – канал подачи воздуха; 10–мембрана

Конструкция самой БП состоит из анодной пластины (2) и гофры (3). Воздушный канал является сквозным и через него подается воздух с большим избытком в 30–100 раз выше стехиометрически необходимого в зависимости от температуры входящего воздуха и текущей мощности нагрузки ТЭ. Часть воздуха подводится с тыльной стороны ГДС катода (8) к каталитическому слою катода. Этот канал также используется для отвода теплоты и реакционной воды. Коллектор водорода (4) через уплотнение обеспечивает порционную подачу водорода из системы его хранения к каталитическому слою анода через вспомогательный ГДС анода (7) и тыльную сторону ГДС анода 6.

Для изготовления биполярных пластин могут быть использованы различные материалы, обладающие высокой электропроводностью, химической стойкостью и механической прочностью. Ранее биполярные пластины изготавливались в основном из графита высокой плотности, который имеет приемлемые характеристики по химической устойчивости и электрической проводимости. Однако механические свойства графита не позволяют сделать из него

тонкие и прочные биполярные пластины, при этом неизбежно часть канала для подачи воздуха занимает толстое ребро. В последние годы два различных класса материалов используются для изготовления БП: металлы и композиты на основе полимеров углерода.

В случае использования в качестве материала для изготовления биполярных пластин тонких листов металла (сталь, титан, алюминий) можно достичь необходимых конструкционных характеристик БП, т.е. сделать их легкими, тонкими и прочными.

В топливных элементах с протонообменной мембраной (ТЭ ПОМ) с открытым катодом с одной стороны гофры воздух контактирует только с анодной пластиной БП (охлаждает анод), а с другой стороны контактирует с катодом (подаёт воздух в зону реакции и отводит воду). Поверхностное контактное сопротивление в зонах контакта ГДС и БП должно быть низкоомным для того, чтобы избежать потерь напряжения при прохождении высоких токов через многоэлементную сборку последовательно соединённых ТЭ.

Кроме того, в зоне контакта биполярной пластины и газодиффузионного электрода катода формируются условия для коррозионного воздействия на материал биполярной пластины, а именно:

- положительный потенциал (в условиях разомкнутой цепи может достигать $E_k = 1,23$ В (ОВЭ));
- присутствие коррозионно-активного агента кислорода воздуха;
- высокая влажность.

Сегодня сформулированы основные параметры биполярных пластин, которые являются наиболее важными для их эффективного и длительного использования в БТЭ, а также указаны технические цели их улучшения:

- коррозионные характеристики;
- поверхностное контактное сопротивление.

Исследование коррозионных характеристик биполярных пластин

Исходя из принятых требований по показателю коррозионной стойкости предусмотрены следующие тесты для БП ПОМ ТЭ:

- пик тока коррозии анода в 0,1 ppm HF (pH 3) при 80 °С не должен превышать $5 \cdot 10^{-8}$ А/см² в потенциодинамическом тесте при

изменении потенциала от потенциала $E = -0,4$ В до анодных значений потенциала со скоростью изменения потенциала $0,1$ мВ/с (раствор электролита предварительно должен быть продут аргонem);

– плотность тока коррозии анода в $0,1$ ppm HF (pH 3) при 80°C не должна превышать 1 мкА/см² в потенциостатическом тесте при $E = -0,1$ В (ХСЭ) при продувке раствора электролита водородом;

– плотность тока коррозии катода в $0,1$ ppm HF (pH 3) при 80°C не должна превышать 1 мкА/см² в потенциостатическом тесте при $E = +0,6$ В (ХСЭ) в течение 24 ч при продувке раствора электролита воздухом.

Для выполнения таких жестких требований металлические БП ТОМ ТЭ имеют дополнительные тонкие защитные покрытия, например на основе нитридов титана и хрома, карбида циркония, тонких золотых покрытий, покрытий на основе полимеров углерода. Для нанесения защитных покрытий используют различные методы, например метод магнетронного напыления и ионной имплантации в вакууме, гальваническое и химическое нанесение.

Пример научного исследования:

<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.09.027>

На рисунке 2.52 показаны результаты таких тестов для биполярных пластин из стали SS316L (1) и, кроме того, с магнетронными защитными покрытиями на основе нитрида хрома CrN (2) и нитрида титана TiN (3).

Как видно пик тока коррозии анода на образце стали SS316L в потенциодинамическом тесте составляет $10 \cdot 10^{-6}$ А/см², на образце стали с покрытием TiN снижается до $1 \cdot 10^{-6}$ А/см², а на образце стали с покрытием CrN снижается до $0,1 \cdot 10^{-6}$ А/см². При этом потенциал этого пика коррозии на образце с покрытиями смещается в область потенциалов $E \sim 0$ в (ХСЭ).

На этих кривых также можно оценить начальные токи коррозии анода при потенциале $E = -0,1$ В (ХСЭ) при продувке раствора электролита водородом. Как видно требованиям удовлетворяет только БП из стали с защитным покрытием CrN (2). Ток коррозии менее 1 мкА/см² (рис. 2.52,а).

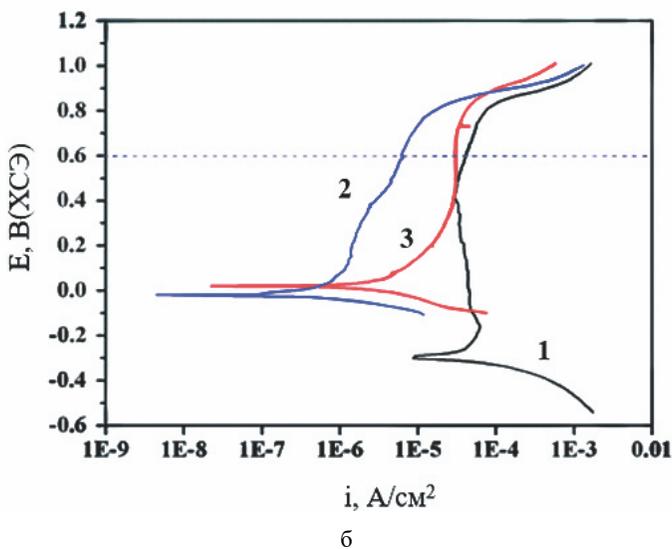
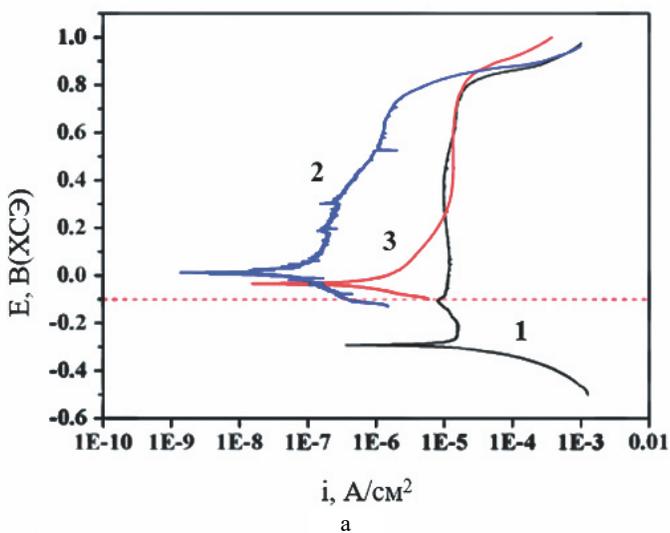


Рис. 2.52. Коррозионные поляризационные кривые биполярной пластины из стали SS316L (1), а также из стали SS316L с защитными покрытиями из CrN (2) и TiN (3) ($0,1n H_2SO_4 + 2 ppm HF$, $T=80^{\circ}C$):

а – продувка раствора электролита водородом; б – продувка воздухом

Ток коррозии катода при потенциале $E = +0,6\text{В}$ (ХСЭ) при продувке раствора электролита воздухом для лучшего образца БП из стали с защитным покрытием CrN (2) менее требуемого и составляет $\sim 10 \text{ мкА/см}^2$ (рис. 2.52,б).

Следует отметить, что выбранные для коррозионного теста потенциалы для анода $E = -0,1\text{В}$ (ХСЭ) и $E = +0,6\text{В}$ (ХСЭ) для катода соответствуют тем значениям потенциала, при которых они поляризуются при работе ПОМ ТЭ при номинальной нагрузке.

Исследование поверхностного контактного сопротивления биполярных пластин

Поверхностное контактное сопротивление (interfacial contact resistance, ICR) является вторым показателем, по которому тестируются биполярные пластины и защитные покрытия на их поверхности. В целевых технических показателях DOE установлены основные требования к контактному поверхностному сопротивлению биполярных пластин:

$$\text{ICR} \leq 0,02 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2 \text{ при давлении } 138 \text{ Н/см}^2.$$

Для измерения контактного поверхностного сопротивления биполярной пластины ICR используют четырех зондовую схему измерения при фиксированном сжатии (рис. 2.53,а) и специализированный стенд (рис. 2.53,б).

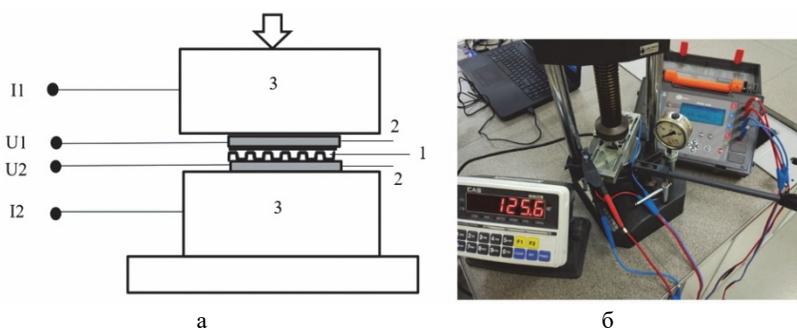


Рис. 2.53. Схема подключения ячейки к 4–электродной измерительной цепи для определения поверхностного контактного электро-сопротивления биполярных пластин (а); изображение стенда для тестирования биполярных пластин(б)

Контактное поверхностное сопротивление зависит от давления поджатия.

На рисунке 2.54 показана такая зависимость для приведенного выше примера биполярной пластины из стали SS316L (1) и, кроме того, с магнетронными защитными покрытиями на основе нитрида хрома CrN (2) и нитрида титана TiN (3).

Для биполярных пластин из стали SS316L (1) при давлении 138 Н/см^2 поверхностное контактное сопротивление составляет $\sim 130 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$. Это означает, что при плотности тока топливного элемента $i = 1 \text{ А/см}^2$ потери напряжения на каждом соединении ТЭ с биполярной пластиной будут составлять 130 мВ. Это является неприемлемым.

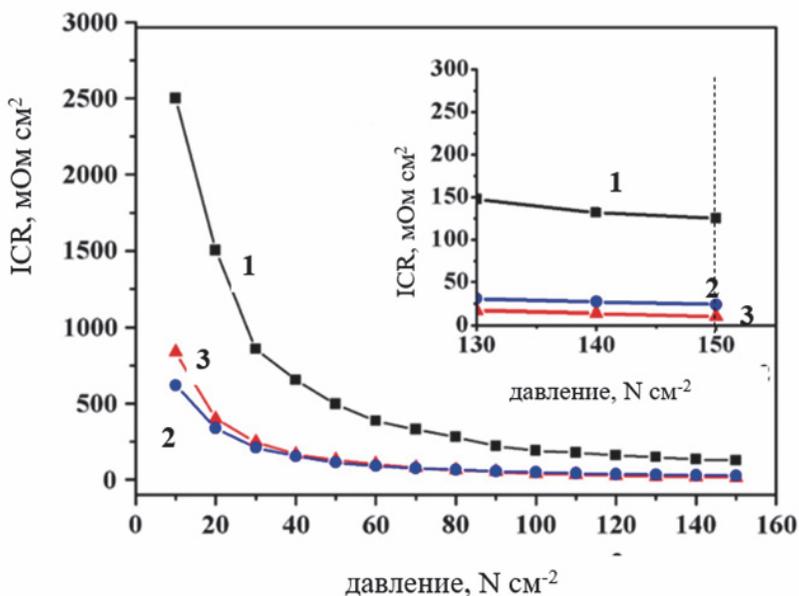


Рис. 2.54. Зависимость поверхностного контактного сопротивления ICR от давления образцов биполярной пластины из стали SS316L (1) и с защитными покрытиями нитрида хрома CrN (2) и нитрида титана TiN (3)

Защитные покрытия на основе нитрида хрома CrN (2) и нитрида титана TiN (3) не только значительно снижают токи коррозии, но и существенно уменьшают ICR до $\sim 10 \text{ мОм} \cdot \text{см}^2$. Таким образом при $i = 1 \text{ А/см}^2$ потери напряжения на каждом соединении ТЭ с биполярной пластиной будут составлять лишь $\sim 10 \text{ мВ}$.

2.7. Исследование батарей топливных элементов

Для увеличения мощности энергоустановки на топливных элементах единичные ТЭ соединяют последовательно с помощью биполярных пластин в батарею топливных элементов (БТЭ, Fuel Cell Stack). Подвод водорода и воздуха к каждому топливному элементу батареи, а также отвод продуктов реакции осуществляют через штуцера в концевых плитах с помощью специальных коллекторов и каналов.

На рисунке 2.55 показаны два варианта БТЭ с протонообменной мембраной: с жидкостным охлаждением (а) и энергосистема мощностью 1,5 кВт с воздушным охлаждением (б).

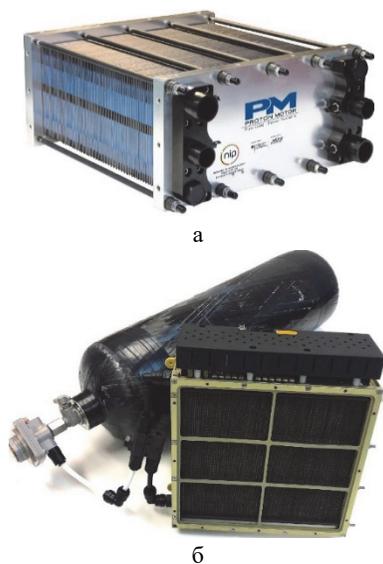


Рис. 2.55. Батарея топливных элементов с протонообменной мембраной и жидкостным охлаждением (а) и энергосистема ТЭ ПОМ мощностью 1,3 кВт с воздушным охлаждением (б)

В разделе 2.1 показаны основные подходы для проектирования и расчета параметров БТЭ необходимой мощности. Для это используют ВАХ единичного ТЭ (см. рис. 2.1). Рассмотрим это на примере.

Пример 2.2. При известной вольтамперной характеристике (ВАХ) единичного водород-воздушного топливного элемента (см. рис. 2.1) определить количество топливных элементов $n_{\text{БТЭ}}$ в батарее топливных элементов (БТЭ) и площадь электродов каждого из них $S_{\text{ТЭ}}$, если заданы мощность $P_{\text{БТЭ}}$ и рабочая температура $t_{\text{БТЭ}}$.

Исходные данные (базовый вариант):

- Номинальная мощность БТЭ энергоустановки: $P_{\text{БТЭ}} = 500$ Вт;
- Напряжение энергоустановки: $U_{\text{БТЭ}} = 36$ В;
- Рабочая температура: $t_{\text{БТЭ}} = 50^\circ\text{C}$.

Решение: из вольт-амперной характеристики единичного топливного элемента (рис. 1.3) находим, что при номинальном режиме работы ТЭ ($i_{\text{ТЭ}} = 0,6\text{А}/\text{см}^2$, $t_{\text{БТЭ}} = 50^\circ\text{C}$) реализуется напряжение $U_{\text{ТЭ}} = 0,7$ В, т.е. плотность генерируемой электрической мощности составляет $P_s = U_{\text{ТЭ}} \cdot i_{\text{ТЭ}} = 0,42$ Вт/см².

Для энергоустановки электрической мощностью $P_{\text{БТЭ}} = 500$ Вт и напряжением $U_{\text{БТЭ}} = 36$ В для номинального режима работы ТЭ ($i_{\text{ТЭ}} = 0,6\text{А}/\text{см}^2$, $U_{\text{ТЭ}} = 0,7$ В) рассчитаем необходимое количество топливных элементов в батарее (формула 2.15):

$$n_{\text{БТЭ}} = \frac{U_{\text{БТЭ}}}{U_{\text{ТЭ}}} = \frac{36}{0,7} = 51 \text{ шт.}$$

Ток батареи топливных элементов

$$I_{\text{БТЭ}} = \frac{P_{\text{БТЭ}}}{U_{\text{ТЭ}}} = \frac{500}{36} = 13,9 \text{ А.}$$

Площадь одного электрода (формула 5.23)

$$S_{\text{ТЭ}} = \frac{P_{\text{БТЭ}}}{(P_s \cdot n)} = \frac{500}{(0,42 \cdot 51)} = 24 \text{ см}^2.$$

Ответ: $n_{\text{БТЭ}} = 51$ шт. $S_{\text{ТЭ}} = 24 \text{ см}^2$.

Приведем дополнительные расчеты БТЭ по данному примеру.

1. Определим объем БТЭ. Примем геометрические размеры одного топливного элемента площадью $S_{ТЭ} = 24 \text{ см}^2 = 2,4 \text{ см} \times 10 \text{ см}$, причем воздух будем подавать нагнетателем по коротким каналам (2,4 см). Учитывая, что толщина одной топливной ячейки (мембрано-электродный блок и биполярный элемент) составляет $\delta_{\text{тя}} = 0,2 \text{ см}$ с учетом концевых плит определим габаритные размеры батареи топливных элементов (ширина \times высота \times длина) $12 \times 10 \times 2,4 \text{ см}$ и объем $V_{\text{БТЭ}} = 26 \text{ см}^3$. Используем нагнетатель воздуха размером $10 \times 10 \text{ см}$ (диаметр винта 9 см) и расположим его по сечению на выходе батареи (втягивание воздуха).

2. Рассчитаем КПД по напряжению топливного элемента (формула 2.13):

$$\eta_u = \frac{U_{\text{ТЭ}}}{E_{\text{ТЭ}}} = 0,7/1,207 = 0,58.$$

3. Рассчитаем эффективный КПД топливного элемента $\eta_{\text{эф}}$ (формула 2.12):

$$\eta_{\text{эф}} = \eta_T^{\text{ТЭ}} \cdot \eta_U^{\text{ТЭ}} \cdot \eta_F = \frac{n \cdot F \cdot \eta_F}{(-\Delta H)} = 0,817 \cdot 0,58 \cdot 0,95 = 0,45.$$

где η_F – фарадеевский КПД ТЭ рассчитывается по формуле (1.20). Примем $\eta_F = 0,95$.

Для расчета эффективного КПД используем значение термодинамического КПД из примера 1.1 (гл. 1) $\eta_T = \frac{\Delta G_{323}}{\Delta H_{323}} = 0,83$.

4. Рассчитаем необходимый стехиометрический объемный расход кислорода при работе БТЭ в режиме номинальной мощности ($P_{\text{БТЭ}} = 500 \text{ Вт}$):

$$V_{\text{O}_2} = \frac{22,4 \cdot P_{\text{БТЭ}}}{U_{\text{ТЭ}} \cdot 4 \cdot F \cdot \gamma_{\text{O}_2}} = \frac{22,4 \cdot 500}{0,7 \cdot 4 \cdot 96500 \cdot 0,25} = 165,8 \frac{\text{мл}}{\text{с}}$$

где 22,4 л/моль – объем одного моля газа.

Примем степень использования окислителя $\gamma_{\text{O}_2} = 0,25$.

5. Рассчитаем необходимый стехиометрический объемный воздух при работе БТЭ:

$$V_{\text{в}} = \frac{V_{\text{O}_2}}{0,21} = \frac{165,8}{0,21} = 789,5 \frac{\text{мл}}{\text{с}} = 2193 \frac{\text{л}}{\text{ч}},$$

где 0,21 – мольная доля кислорода в атмосферном воздухе.

6. Рассчитаем объемный расход водорода при работе батареи ТЭ $P_{\text{БТЭ}} = 500 \text{ Вт}$:

$$\begin{aligned} w_{\text{H}_2} &= \frac{22,4 \cdot P_{\text{БТЭ}}}{U_{\text{ТЭ}} \cdot 2 \cdot F \cdot \gamma_{\text{H}_2}} = \frac{22,4 \cdot 500}{0,7 \cdot 2 \cdot 96500 \cdot 0,95} = \\ &= 87,2 \frac{\text{мл}}{\text{с}} = 242,4 \frac{\text{л}}{\text{ч}}. \end{aligned}$$

В этом случае, если пренебречь побочными реакциями, прием степень использования водорода $\gamma_{\text{H}_2} = \eta_{\text{F}} = 0,95$.

Для увеличения мощности энергоустановки ТЭ единичные элементы соединяют последовательно с помощью биполярных пластин в фильтпрессные конструкции, которые стягивают концевыми плитами. Подвод воздуха к катоду единичного топливного элемента батареи осуществляют нагнетателем через каналы гофрированного биполярного элемента (рис. 2.51).

Исследование параметров батареи топливных элементов на стадии изготовления проводят на специализированных станциях топливных элементов соответствующей мощности. Например, для мощности исследования БТЭ до 1 кВт такая тестовая станция показана на рис. 2.28,в. Так как при сборке БТЭ используются компоненты, которые уже прошли соответствующую проверку, снимаются только основные характеристики БТЭ:

1) *вольтамперная характеристика (ВАХ)*. ВАХ БТЭ снимается по алгоритму, который описан для тестовой ячейки в разделе 2.3.4;

2) *зависимость скорости подачи воздуха от напряжения* на номинальном режиме мощности БТЭ. Выбирается минимальная скорость подачи воздуха, при которой не снижается напряжение. Можно использовать также измерение импеданса ТЭ при различных значениях λ воздуха (раздел 2.4);

3) *распределение напряжения БТЭ по единичным топливным элементам.* Для этого на БТЭ, работающей на режиме номинальной мощности с помощью высокоомного вольтметра измеряют напряжение каждого ТЭ. Пониженное напряжение ТЭ может быть вызвано различными причинами: затруднениями при подаче реакционного газа к каталитическому слою анода или катода, нарушением герметичности МЭБ;

4) если *обнаружен неисправный элемент*, то не разбирая сборку БТЭ можно обнаружить причину и предпринять определенные действия:

- если с помощью тепловизора обнаружена локальная линия нагрева вдоль неисправного ТЭ, то причина заключается в нарушении герметичности мембраны, локальном смещении водорода и воздуха. Такой ТЭ следует заменить разобрав сборку БТЭ и заменив неисправный ТЭ на новый;

- если пониженное напряжение неисправного ТЭ связано с затоплением ГДС катода водой, то можно продуть подводящий коллектор повышенным расходом сухого воздуха;

- если напряжение ТЭ не реагирует на повышенный расход реагентов, то можно определить причину подключив к неисправному ТЭ потенциостат и измерить годограф импеданса. Для анализа импеданса можно использовать материалы, изложенные в разделе 2.4;

- возможная неисправность может быть связана с недостаточным увлажнением мембраны, осушением или затоплением каталитического слоя. Можно кратковременно замкнуть электроды ТЭ (КЗ) и после этого проверить напряжение неисправного ТЭ.

Для исследования параметров БТЭ используются специализированные тестовые станции.

В ряде случаев для исследования работы БТЭ можно исследовать параметры выходящего воздуха. Как было показано выше для удаления избытка теплоты от энергоустановки ПОМ ТЭ мощностью до 5 кВт обычно используют конструкцию БТЭ с открытым катодом. В данной конструкции нагнетатель через каналы bipolarных пластин подает воздух с тыльной стороны катодов, который идет не только на электрохимическую реакцию, но также отводит от ТЭ избыточную теплоту и реакционную воду с увлажненным воздухом.

На рисунке 2.56 показано, как можно измерить параметры воздуха в стационарном режиме работы БТЭ ПОМ с открытым катодом.



а

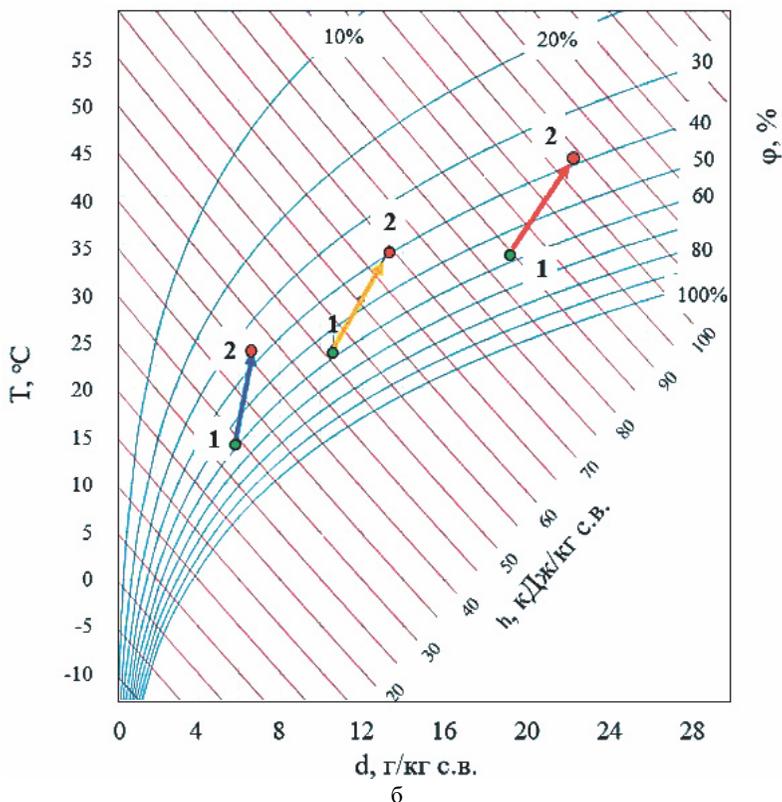


Рис. 2.56. Исследования параметров воздуха при работе БТЭ мощностью 1,2 кВт с воздушным охлаждением (а) и изменение параметров воздуха на $h-d$ диаграмме при различной температуре входящего воздуха (б)

Измерение температуры, расхода, влажности воздуха на входе и на выходе такой БТЭ позволяет оценить тепловыделения при работе БТЭ в стационарном режиме, а также количество воды, которое выделяется на катодах БТЭ. Как это показано на рис. 2.56–б на $h-d$ диаграмме температура входящего воздуха определяет количество влаги, которое он может поглотить при прохождении катодного контура БТЭ (Приложение 9). Нагретый воздух способен больше поглотить влаги. Таким образом, если на катод и анод БТЭ подаются не увлажненные газы, можно определить граничные условия, при которых возможен критический режим работы БТЭ. Этот режим потери воды протонообменной мембраной наступает, когда скорость удаления воды с потоком воздуха, выходящим из катодного пространства, превышает скорость генерации реакционной воды на катодах БТЭ. Однако проводя измерения параметров входящего и выходящего воздуха можно прогнозировать и предотвратить наступление таких критических режимов.

Моделирование тепломассобменных процессов в батарее топливных элементов

В рассмотренной выше энергосистеме на ПОМ ТЭ с открытым катодом без использования внешнего увлажнения реакционных газов показано, что ее эффективная работа возможна, если скорость образования воды на катодах ТЭ не ниже чем скорость удаления реакционной воды в виде жидкости и с увлажненным выходящим воздухом. Однако внутри многоэлементной батареи топливных элементов распределение тока, концентрации воды и температуры в отдельных элементах не является равномерным. Эта неравномерность определяется, прежде всего, температурной неравномерностью внутри БТЭ при воздушном охлаждении и появлению «горячих участков». Это приводит к локальной потере воды протонообменной мембраной и снижению ВАХ. Такая неравномерность должна быть сведена к минимуму. Этого можно добиться еще на стадии проектирования БТЭ, когда определяются номинальные мощностные режимы работы БТЭ, геометрия электродов, профили гофрированных биполярных пластин, скорости подачи

воздуха и др. Для этих целей эффективным проверочным инструментом является аппарат математического моделирования тепло-массообменных процессов применительно к фильтресной конструкции в БТЭ. Приведем пример научного исследования для демонстрации такого подхода.

Пример научного исследования: DOI: 10.1002/fuce.202000163

Для моделирования теплообменных процессов в БТЭ с открытым катодом введен единичный повторяющийся топливный элемент, который в основном содержит все компоненты и отражает все процессы переноса массы и теплоты, протекающие в БТЭ (рис. 2.57). Представлена асимметричная конструкция гофрированной биполярной пластины (БП), дно более широкого канала контактирует с катодной стороной одной ячейки, тогда как дно узкого канала контактирует с анодной пластиной другой ячейки. Атмосферный воздух из окружающей среды проходит как по широким, так и по узким каналам, но только узкий канал используется для подачи воздуха к катоду ГДС. Более широкий канал используется только для охлаждения.

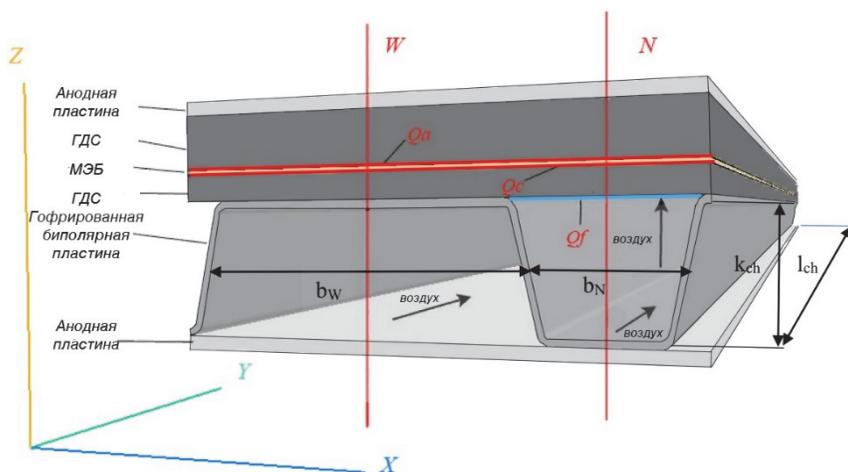


Рис. 2.57. Единичный повторяющийся элемент БТЭ:

Q_a и Q_c – теплота, выделяемая на каталитических слоях анода и катода;
 Q_f – теплота, отводимая испарением реакционной воды

Процессы в ПОМ ТЭ и влияние температуры на проводимость мембраны показаны на рис. 2.4,а, б. Вольтамперная характеристика ТЭ показана на рис. 2.1, но для условий моделирования в данном примере рассматривается номинальный режим мощности при работе БТЭ. Электрохимические процессы в данной модели не рассматриваются, а учитывается только их тепловыделение, которое распределено на каталитическом слоях анода ($Q_a = 0,03 \text{ Вт/см}^2$) и катода ($Q_c = 0,24 \text{ Вт/см}^2$) исходя из их поляризации относительно равновесных значений.

Учитываются также тепловыделения на мембране ($Q_{om} = 0,03 \text{ Вт/см}^2$) (рис. 2.57). Все эти значения определялись экспериментально на испытательном стенде ТЭ, изображенном на рис. 2.56.

Принятые свойства компонент единичного повторяющегося элемента БТЭ (ЕПЭ) при моделировании приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Свойства компонент ЕПЭ при моделировании

Материал	Плотность	Теплопроводность	Удельная теплоемкость
	г/см ³	Вт/(м·К)	Дж/(кг·К)
Титан	4,54	21,6	531 (27 °С)
Алюминий	2,69	237	204 (27 °С)
Мембрана	1,98	0,5	867
ГДС	2,2	0,5	1050
Водород	0,089	0,183	14310 (27 °С)
Воздух	1,127(40 °С)	0,0276	1015 (40 °С)
ГДС (30%) + H ₂ (70%)	2,2	0,1835	
ГДС (30%) + воздух (70%)	2,2	0,1693	
Вода	1	0,645 (40 °С)	4183 (27 °С)

Для определения начальных условий моделирования и дальнейшей верификации модели был проведен модельный эксперимент на БТЭ с открытым катодом мощностью 1200 Вт (рис. 2.55,б и 2.56,а).

Условия эксперимента: гофра – титан толщиной 0,05 мм, высота канала гофра составляет 1,05 мм. Ширина узкого канала 1,15 мм. Длина канала 40 мм. Ширина широкого канала 2,55 мм. Анодная пластина из титана (толщина 0,1 мм). $T_{\text{воз}} = 24,2^\circ\text{C}$ (вход); $V_{\text{воз}} = 4,1 \text{ м/с}$ (вход); мощность БТЭ – 1200 Вт.

Используя экспериментальные данные модельного эксперимента в качестве входных данных для мультифизической модели варьировался только один параметр (Q_f), чтобы найти соответствие между рассчитанной в модели и измеренной в эксперименте температурами воздуха на выходе из БТЭ.

Общее описание тепломассопереноса в системе ТЭ ПОМ описывается общей формулой:

$$\operatorname{div}(\rho_i \cdot V_i \cdot \Phi_i - \Gamma_{\phi_i} \operatorname{grad}(\Phi_i)) = S_i, \quad (2.53)$$

где $\operatorname{div}(\rho_i \cdot V_i \cdot \Phi_i)$ – конвективный член;

$\operatorname{div}(\Gamma_{\phi_i} \operatorname{grad}(\Phi_i))$ – диффузионный член;

S_i – источник свойства Φ ;

ρ_i – плотность фазы i ;

Φ_i – сохраняемое свойство фазы i , такое как энтальпия, удельный импульс массовая, масса доля химической составляющей;

V_i – вектор скорости фазы i ;

Γ_{ϕ_i} – коэффициент диффузии свойства Φ в фазе i .

Модель была разработана при следующих допущениях:

- все процессы происходят в стационарном состоянии, газы несжимаемы, потоки ламинарные, газовые смеси идеальны;
- все материалы топливных элементов являются изотропными и гомогенными;
- мембрана полностью увлажнена и непроницаема для газов;
- концентрация, поток H_2 на внешней границе анода ГДС не изменяются в пространстве во времени.

Все расчеты были выполнены с использованием программного обеспечения PHOENICS 2018 (CHAM. FINITE-VOLUME EQUATIONS).

Перед началом моделирования были рассчитаны числа Рейнольдса при движении воздуха в каналах: $Re_W = 68$ для широкого канала и $Re_N = 104$ для узкого канала. Таким образом, режим течения воздуха в каналах является ламинарным ($Re < 2300$). Рассчитано также, что длина переходного участка конвективного (L_C) и теплового (L_T) пограничных слоев составляет менее 3% и 6% соответственно от общей длины канала (L).

Профили скорости по ширине каналов также соответствовали ламинарному режиму течения воздуха с максимумом значения скорости в его середине. На рисунке 2.58 показаны эпюры распределения скорости (а) и температуры (б) воздуха по длине канала (Y) в середине узкого (сечение N) и широкого (сечение W) каналов биполярной пластины.

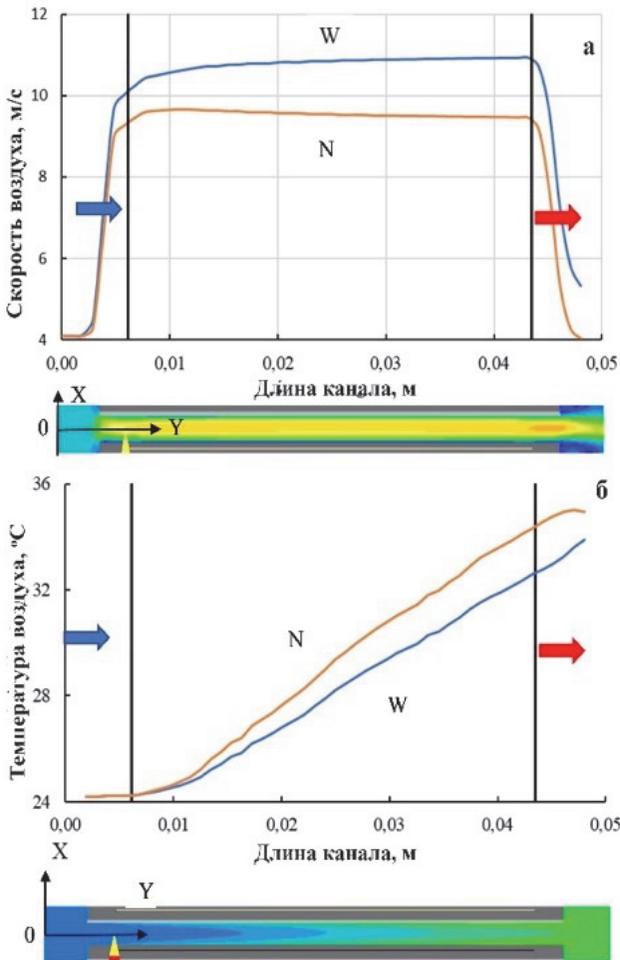


Рис. 2.58. Зависимость скорости (а) и температуры (б) воздуха по длине канала (Y) в середине узкого (сечение N) и широкого (сечение W) каналов биполярной пластины

На рисунках 2.58,а и 2.58,б показано, что воздух нагревается при движении по каналам БП, причем температура воздуха в узких каналах выше, чем в широких каналах. На выходе эти потоки смешиваются и определяют среднюю температуру воздуха на выходе ТЭ.

Расчеты в рамках модели показали, что согласие с экспериментом (одинаковая температура воздуха на выходе) соблюдается, если учесть теплоту испарения воды на катоде $Q_f = -0,04 \text{ Вт/см}^2$.

На рисунке 2.59 показаны найденные в результате моделирования эпюры температуры (а) и скорости (б) воздуха в нескольких поперечных сечениях по длине каналов гофрированной биполярной пластины. Как видно, на выходящих участках каналов наблюдается повышение скорости воздуха, более заметное для широких каналов. Также повышается температура в местах контакта полок гофры с поверхностью газодиффузионных электродов.

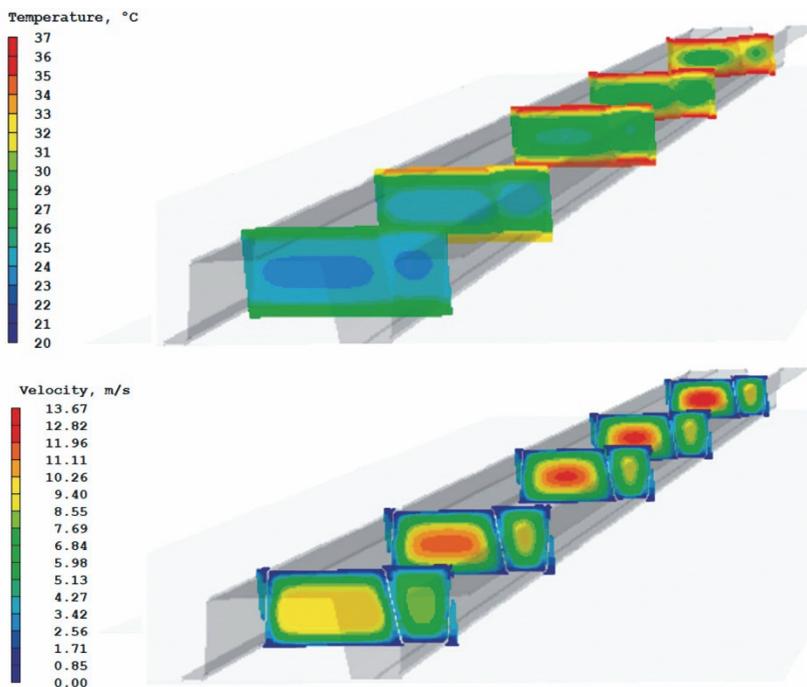


Рис. 2.59. Профили поперечного сечения температуры (а) и скорости (б) воздуха в каналах гофрированной биполярной пластины

Более точные профили изменения температуры в самых горячих точках по сечению МЭБ по длине каналов показаны на рис. 2.60. Как видно, самые высокие температуры, которые могут инициировать процессы осушения мембраны, наводятся на каталитическом слое катода на выходе из каналов. При этом учет стока теплоты Q_f при парообразовании воды в более горячем воздухе на выходе из каналов приводит к охлаждению этих участков (сравнение рис. 2.60,а и 2.60,б).

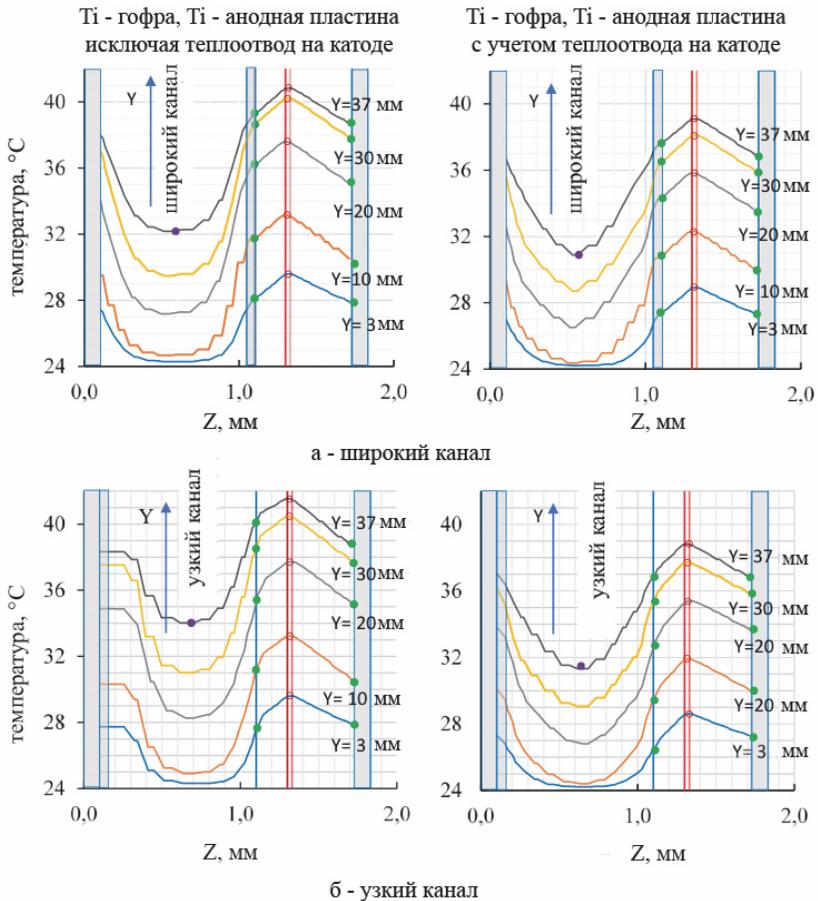


Рис. 2.60. Профили температуры по длине канала в сечении W широкого канала (а) и в сечении N узкого канала (б).

Слева – без учета Q_f ; справа – с учетом Q_f

После верификации модели было исследовано влияние изменения геометрии гофры биполярной пластины, его материала на процессы отвода теплоты и уноса воды с выходящим воздухом. Как было отмечено выше, значение температуры воздуха на выходе может использоваться в качестве параметра обратной связи для управления процессом увлажнения проходящего воздуха реакционной водой и предотвращения осушения мембраны, т.е. для контроля стабильности работы БТЭ.

Приведенный выше пример, моделирования тепломассобменных процессов в БТЭ с открытым катодом является упрощенным подходом и не рассматривает, например электрохимические процессы генерации тока и его распределение, кинетические параметры катализаторов, перенос воды в ТЭ и перенос ионов в мембране. Вместе с тем кроме программного пакета PHOENICS появились более сложные программы и специализированные пакеты, которые позволяют моделировать процессы в БТЭ, например программный продукт COMSOL.

Контрольные вопросы и задания

1. Как выглядит вольтамперная характеристика (ВАХ) топливного элемента? Покажите основные участки ВАХ и опишите процессы, которые им соответствуют.

2. Назовите основные виды поляризации при работе топливного элемента. Дайте характеристику каждого из них. Напишите уравнение Тафеля, какому процессу оно соответствует?

3. Как рассчитать КПД по напряжению топливного элемента и эффективный КПД?

6. Назовите основные компоненты топливного элемента и электролизера с протонообменной мембраной и какие функции они выполняют?

7. Назовите основные методы исследования характеристик электрохимических преобразователей энергии.

8. На чем основан принцип определения активной электрохимической поверхности платинового катализатора?

9. Назовите основные закономерности использования вращающегося дискового электрода (ВДЭ). Напишите уравнение Левича и покажите его практическое использование.

10. Уравнение Коутецкого–Левича. Разделение диффузионного и кинетического тока электрохимической реакции с помощью ВДЭ. Покажите, как графически это можно сделать.

11. Как определить активности анодов и коэффициенты уравнения Тафеля для реакции выделения кислорода в 3-х электродной ячейке?

12. Использование ячейки полупроводящего элемента для определения активности электродов топливного элемента. Опишите методику.

13. Назначение тестовой станции топливных элементов. Дайте характеристику технологической схемы и контролируемым параметрам.

14. Назовите «критические» режимы работы топливного элемента. Когда они могут возникать и как проявляются?

15. На чем основан метод электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС)? Как он используется для исследования электрохимических преобразователей энергии?

16. Импеданс Найквиста для топливного элемента. Приведите примеры и дайте комментарий влияния различных факторов на годограф импеданса.

17. Методы стресс тестирования топливных элементов. Назовите основные подходы и назначение.

18. Назовите основные характеристики полимерных протонообменных мембран и опишите методы их определения.

19. Опишите метод измерения электропроводности тонких протонообменных мембран.

20. Опишите принцип и приведите схему определения проницаемости по водороду полимерной мембраны.

21. Чем отличается конструкция биполярной пластины в батарее топливных элементов с жидкостным охлаждением и с воздушным охлаждением?

22. По каким основным характеристикам сравнивают биполярные пластины?

23. Опишите метод определения поверхностного контактного сопротивления биполярных пластин.

24. Опишите методику коррозионных испытаний биполярных пластин.

Задачи для самостоятельного решения

Задача 1 (по примеру 2.1). По известной циклической вольт-амперной (ЦВА) характеристике дисперсного платинового катализатора (рис. 2.8), определить удельную электрохимическую поверхность катализатора S_{Σ} .

Исходные данные для скорости развертки потенциала w и удельном содержании платины m_s взять из табл. 2.4.

Таблица 2.4

Исходные данные

Вариант	Параметры		Ответ	
	w , мВ/с	m_s , мг/см ²	S_{Σ} (м ² /г Pt)	f
Базовый (пример 2.1)	50	1,26	45,23	577
1	50	1,3		
2	50	1,2		
3	50	1,1		
4	50	1,4		
5	50	1,5		
6	40	1,3		
7	40	1,2		
8	40	1,1		
9	40	1,4		
10	40	1,5		
11	60	1,3		
12	60	1,2		
13	60	1,1		
14	60	1,4		
15	60	1,5		
16	70	1,3		
17	70	1,2		
18	70	1,1		
19	70	1,4		
20	70	1,5		

Задача 2 (по примеру 2.2). При известной вольтамперной характеристике (ВАХ) единичного водород-воздушного топливного элемента (рис. 2.1) определить количество топливных ячеек $n_{ТЭ}$ и их площадь $S_{БТЭ}$ в БТЭ с прямой подачей воздуха, если заданы мощность $P_{БТЭ}$ и рабочая температура $t_{БТЭ}$.

Исходные данные ($P_{БТЭ}$, $U_{БТЭ}$, $t_{БТЭ}$,) взять из табл. 2.5.

Для дополнительных расчетов использовать данные в примере 2.2.

Таблица 2.5

Исходные данные

Вариант	Параметры			Ответы	
	$P_{БТЭ}$	$U_{БТЭ}$	$t_{БТЭ}$	n	$S, \text{см}^2$
	Вт	В	°С		
Базовый (пример 2,2)	500	36	50	51	24
2	500	32	50		
3	500	28	50		
4	500	24	50		
5	500	20	50		
6	400	36	40		
7	400	32	40		
8	400	28	40		
9	400	24	40		
10	400	20	40		
11	300	36	30		
12	300	32	30		
13	300	28	30		
14	300	24	30		
15	300	20	30		
16	250	36	30		
17	250	32	30		
18	250	28	30		
19	250	24	30		
20	250	20	30		

Список литературы

1. Алексеенко, А.А. Оптимизация состава и микроструктуры Pt-S и Pt-Cu/C электрокатализаторов с низким содержанием платины: автореф... канд.хим.наук / А.А. Алексеенко. – Ростов-на-Дону, 2017.

2. Астафьев, Е.А. Практическое руководство по методу электрохимического импеданса/ Е.А. Астафьев. – ФИЦ ПХФ. Черноголовка, 2022. –132 с.

3. Водородная энергетика: учебник / Н.В. Кулешов, С.К. Попов, С.В., Захаров и др. – М.: Издательство МЭИ, 2021.

4. ГОСТ TS IEC-62282-7-1. – 2016. Технологии производства топливных батарей. Часть 7-1. Топливные элементы с полимерным электролитом. Методы испытания одиночных элементов для полимерных электролитных электрических топливных батарей.

5. Исследование деградации мембрано-электродных блоков водородно-кислородного (воздушного) топливного элемента в условиях ресурсных испытаний и циклирования напряжения / В.Б. Аваков, А.Д. Алиев, Л.А. Бекетаева и др. //Электрохимия. – 2014. – №8(50). – С.858–874. DOI: 10.7868/S0424857014080027

6. Каталитические композиции, полученные в магнетроне из композитных мишеней для электродов топливных элементов и электролизеров с протонообменной мембраной / С.И. Нефедкин, М.А. Климова, А.В. Рябухин и др. // Российские нанотехнологии.– 2021. – №4(16). – С.126–135. DOI: 10.56304/S1992722321040075

7. Левич, В.Г. Физико-химическая гидродинамика / В.Г. Левич. –М.: Физматгиз, 1959.

8. Нефедкин, С.И. Физико-химические методы исследований в технологиях водородной и электрохимической энергетики / С.И. Нефедкин. – М: Издательский дом МЭИ, 2008.

9. Отечественные технологии и наноструктурные материалы в энергосистемах высокой удельной мощности на базе водородно-воздушных топливных элементов с прямой подачей воздуха / С.И. Нефедкин, В.Е. Гутерман, А.А. Алексеенко, и др. // Российские нанотехнологии. –2020. – № 3(15). –С. 384–392.

10. Оценка состояния литиевых химических источников тока методом импедансной спектроскопии / Е.М. Петренко, А.В. Дрибинский, В.П. Луковцев и др. //Электрохимическая энергетика. – 2010. № 3(10).– С.128-132.

11. Плесков, Ю.В. Вращающийся дисковый электрод / Ю.В. Плесков, В.В. Филиновский. – М: Наука,1972.

12. Разработка водородно–воздушных топливных элементов с открытым катодом для энергосистемы с высокими удельными характеристиками / С.И. Нefeldkin, А.В. Иваненко, В.И. Павлов, и др. // Электрохимия. – 2022. – № 2(58). –С. 1–13.

DOI: 10.31857/S0424857022020098

13. Сайт Министерства энергетики США. – URL http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review11/fc001_Debe_2011_o.pdf

14.DOE Hydrogen and Fuel Cells Program Record 15015, "Fuel Cell System Cost–2015".

15.Lee, S.H. Corrosion and electrical properties of CrN- and TiN-coated 316L stainless steel used as bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells/S.H. Lee, N. Kakati, J. Maiti, S.H. Jee, D.J. Kalita, Y.S. Yoon.//Thin Solid Films, V. 529 (2013), P. 374-379 <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.09.027>

16.M. Debe, U.S. Department of Energy Hydrogen and Fuel Cells Program 2011 Annual Merit Review Proceedings, May 2011, http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review11/fc001_debe_2011_o.pdf

17.Nefeldkin, S. I. Magnetron Technology for Manufacturing of Electrodes for Electrolyzers with Proton-Exchange Membranes/ S. I. Nefeldkin, A. V. Ryabukhin, V. E. Eletsikh, R. G. Boldin, V.D. Mikhnevich, M. A. Klimova//Russian Journal of Electrochemistry, 2024, Vol. 60, No. 3, pp. 200–210DOI: 10.1134/S1023193524030091.

18.Nefeldkin, S.I. Effect of the corrugated bipolar plate design on the self-humidification of a high-power density PEMFC stack for UAVs./ S. I. Nefeldkin M. A. Klimova, V. S. Glasov, V. I. Pavlov, Y. V. Tolmachev // Fuel Cells. 2021;1–20. <https://doi.org/10.1002/fuce.202000163>

19.R. Velayutham, K. Palanisamy, R.Manikandan, T.Velumani, S. Kumar AP, J.Puigdollers, B.C.Kim. Synergetic effect induced/tuned bime-

tallic nanoparticles (Pt-Ni) anchored graphene as a catalyst for oxygen reduction reaction and scalable SS-314L serpentine flow field proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs). *Materials Science & Engineering B* 282 (2022);1-12c. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.115780>

20. U. Salma, N. Shalahin. A mini-review on alkaline stability of imidazolium cations and imidazolium-based anion exchange membranes. *Results in Materials*. Volume 17, March 2023, 100366 <https://doi.org/10.1016/j.rinma.2023.100366>

21. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-and-fuel-cell-technologies-office-multi-year-program-plan>. Hydrogen and Fuel Cell Technologies Office Multi-Year Program Plan 2024

22. https://www.hydrogen.energy.gov/docs/hydrogenprogramlibraries/pdfs/review23/fc000_papageorgopoulos_2023_o.pdf. Fuel Cell Technologies Overview

Интерактивные ссылки

Топливные элементы

<https://books.google.by/books?id=WHf4CwAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=ru#v=onepage&q&f=false>

<https://ya.ru/video/preview/1877376997724455255>

<https://ya.ru/video/preview/2675821759198970161>

Автомобили на топливных элементах

<https://ya.ru/video/preview/13400904121422144464>

Автомобиль на топливных элементах Mirai

<https://ya.ru/video/preview/14334939472878822476>

Сборка энергоустановки на топливных элементах для автомобиля Honda

<https://yandex.ru/video/preview/4560042895957028408>

3. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

3.1. Микроскопия

3.1.1. Классификация методов микроскопии и диапазоны применимости

Микроскопия – один из прямых методов изучения поверхности твердых образцов. Основными характеристиками любого микроскопа являются разрешающая способность и контраст.

Разрешающая способность – это минимальное расстояние, на котором находятся две точки, демонстрируемые микроскопом раздельно. Разрешение человеческого глаза в режиме наилучшего видения равно 0,1–0,2 мм, что примерно соответствует толщине волоска. Разрешающая способность микроскопии изменяется в широких пределах – от макроскопических до атомных размеров, в зависимости от применяемой аппаратуры.

Контраст изображения – это различие яркостей изображения и фона. Если это различие составляет менее 3–4%, то его невозможно уловить ни глазом, ни фотопластинкой. Тогда изображение останется невидимым, даже если микроскоп разрешает его детали.

В таблице 3.1 приведены некоторые сведения о видах микроскопии.

Основные объекты наблюдения и изучения компонент электрохимических преобразователей энергии – это электроды, каталитические слои, частицы катализаторов и носителей электродов топливных и электролизных элементов. Каталитические и газодиффузионные слои, мембраны и диафрагмы – это тонкие пористые структуры. Катализаторы – это нано структурные композиции размером 2–5 нм. Активные массы аккумуляторных батарей – это тоже нано микро-размерные структуры.

Таблица 3.1

Основные сведения о видах микроскопии

Тип микроскопии	Оптическая	Электронная	Сканирующая зондовая
Год изобретения	1644	1931	1981
Среда наблюдения	воздух, жидкость, вакуум	вакуум	воздух, жидкость, вакуум
Разрешение	0,5 мкм	2 нм	0,1–1 нм
Кратность увеличения	$1-2 \cdot 10^3$	$10-10^6$	10^2-10^8
Подготовка образца	простая	сухой образец	нет
Состояние образца	не должен быть полностью прозрачным	только в вакууме поверхность электропроводная	поверхность не должна быть грубой

Для исследования таких структур необходимы мощные инструменты визуального наблюдения, позволяющие реализовывать высокие разрешения и проникать в микро- и наноразмерные структуры. На рисунке 3.1 показаны пределы применимости различных видов микроскопии и характерные размеры различных веществ и элементов МЭБ.

Как видно разрешающая способность различных видов микроскопии различается, т.е. для визуального наблюдения и исследования различных объектов необходимо использовать различные ее виды.

Можно выделить основные виды микроскопии.

1. Оптическая.

2. Электронная (корпускулярная):

– растровая электронная микроскопия, РЭМ (SEM, scanning electron microscopy);

– просвечивающая электронная микроскопия, ПЭМ (TEM, transmission electron microscopy).

	СТ -		Растровый электронный микроскоп (РЭМ)		Оптический микроскоп		Невооруженный глаз	
	микро-микроскоп	молекулы	макро молекулы	микро частицы	макро-частицы	макро-частицы		
Увеличение (от разрешения глаза человека)	10 ⁶	10 ⁵	10 ⁴	1000	100	10	1	0,1
Размер, нм	1	1	10	100	1000	10 ⁴	10 ⁵	10 ⁶
Характерные размеры и веществ и элементов мембрано-электродного блока (МЭБ)	растворимые соли	жидкостные поры	частица	газовые поры	каталитический слой ТЭ	человеческий волос		
	атомный радиус	поры ПСК	сажи	диаметр нанотрубок	гранулированный активированный уголь			
	ионы металлов	ионы металлов	Рf- нанокатализатор	электронный зонд	волокна асбеста	газодиффузионной слой	МЭБ	

Рис. 3.1. Пределы применимости различных видов микроскопии и характерные размеры объектов наблюдения

3. Сканирующая зондовая:

- сканирующая туннельная микроскопия, СТМ (STM, scanning tunneling microscopy);
- атомно-силовая микроскопия, АСМ (AFM, atomic force microscopy).

По кратности увеличения можно так расположить основные виды микроскопии:

- оптическая – увеличение в 1000 раз;
- электронная – увеличение до 500 000 раз;
- сканирующая зондовая – увеличение до 1 млн раз.

Оптическая микроскопия (ОМ, optical microscopy, ОМ) – это удобный и гибкий метод визуализации, обычно используемый для изучения поверхности объектов размером 0,1–50 мкм. Оптический микроскоп или световой микроскоп – это тип микроскопа, который использует видимый свет и систему линз для увеличения изображений небольших объектов. Разрешающая способность оптического микроскопа ограничена длиной волны фотонов в диапазоне видимого света (0,38–0,78 мкм). Наиболее мощные оптические микроскопы могут обеспечить наблюдение деталей с размером 0,1–0,2 мкм за счет смещения оптического диапазона видимого света в УФ область.

Классификация оптических микроскопов

Моно-, бино- и тринокулярные микроскопы, в которых изображение, сформированное объективом, подается в окуляр или разделено на несколько идентичных изображений для наблюдения двумя глазами и может дополнительно оснащаться фотоаппаратурой.

Стереомикроскопы имеют невысокое увеличение (несколько единиц или десятков), но большую глубину резкости (глубину зренья), значительное пространство под объективом для работы и предназначены для тонких работ под микроскопом, например в часовом деле, микроэлектронике, сборке мелких деталей и т.п.

Металлографические микроскопы предназначены для наблюдения структуры поверхности непрозрачных тел и постро-

ены по схеме отраженного света, где имеется специальный осветитель, при этом свет отражается от непрозрачного объекта и направляется обратно в объектив.

Поляризационные микроскопы используют освещение объектов поляризованным светом с помощью поляризационных фильтров, которые позволяют выделять наблюдаемые участки и затемнять соседние участки.

Люминесцентные (флуоресцентные) микроскопы используют способность некоторых веществ излучать свет одной длины волны при облучении светом другой волны (например, в ультрафиолетовом диапазоне) со стороны наблюдателя, применяются в основном для изучения биологических объектов.

Измерительные микроскопы имеют в оптическом тракте образцовый рисунок (штриховка или другие знаки) с известным проектируемым размером и служат для точного измерения угловых и линейных размеров наблюдаемых объектов.

Для увеличения разрешающей способности микроскопии необходимо использовать электроны, т.е. частицы с меньшей длиной волны электромагнитного излучения, чем длина волны оптического диапазона.

3.1.2. Электронная микроскопия

Растровая электронная микроскопия

Принципиальным свойством электронной микроскопии является то, что каждая частица, провзаимодействовавшая с образцом, будь то атом или субатомные объекты, является зондом. Растровая электронная микроскопия (РЭМ) основана на зондировании поверхности изучаемого образца электронным зондом или тонко сфокусированным пучком электронов (диаметром до 5–10 нм). Пучок электронов совершает возвратно-поступательное движение по линии или развертывается в растр.

Растр – это совокупность близко расположенных параллельных линий, вдоль которых пучок электронов обегает выбранный для исследования участок поверхности.

На рисунке 3.2 представлена принципиальная схема растрового электронного микроскопа (РЭМ).

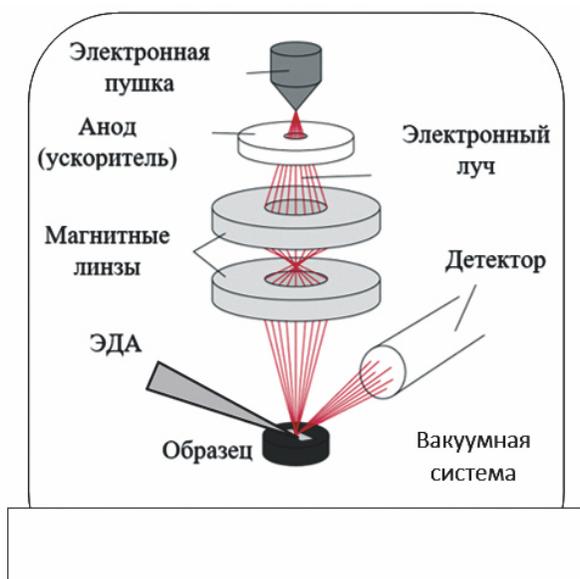


Рис. 3.2. Принципиальная схема растрового электронного микроскопа с опцией энергодисперсионного микроанализа

Основа сканирующего электронного микроскопа – электронная пушка и электронная колонна, функция которой состоит в формировании остросфокусированного электронного зонда средних энергий (200 эВ – 50 кэВ) на поверхности образца. Также в каждом РЭМ есть предметный столик, позволяющий перемещать образец минимум в трех направлениях.

Прибор обязательно должен быть оснащен вакуумной системой (10^{-4} Па и выше). Электронная пушка состоит из катода, цилиндра Венельта и анода. Обычно в качестве катода используется вольфрамовая *V*-образная проволока.

Для получения РЭМ-изображения формируется пучок электронов (электронный зонд), который проходит через три электромагнитные линзы и две диафрагмы, ограничивающие расходимость пучка электронов. Средний размер диаметра пучка (зонда)

на поверхности образца зависит от многих факторов (типа электронной пушки, силы и количества электромагнитных линз и т.д.) и составляет величину менее 10 нм. Однако в результате взаимодействия падающих электронов с образцом размер области взаимодействия увеличивается до 1–2 мкм, в которой и генерируются различные сигналы, формирующие изображение на экране монитора. Электронный пучок, сфокусированный на поверхности образца, вызывает появление отраженных, вторичных и поглощенных электронов, которые используются для получения изображения поверхности образца.

Схема генерации различных излучений при воздействии электронного пучка на образец представлена на рис. 3.3.

При проникновении первичных электронов в образец они рассеиваются во всех направлениях, поэтому внутри образца происходит расширение пучка электронов. Участок образца, в котором первичные электроны тормозятся до энергии $E = 0$, имеет грушевидную форму.

Боковое расширение электронного пучка в образце в этом случае имеет величину от 1 до 2 мкм, даже когда зонд имеет диаметр 10 нм. Расхождение электронов приводит к тому, что площадь выхода на поверхность образца электронов будет больше фокуса электронного пучка.

Для получения РЭМ-изображения поверхности образца, как правило, используются вторичные, отраженные и поглощенные электроны. Остальные излучения применяются в РЭМ как дополнительные источники информации.

Важнейшей характеристикой любого микроскопа является его разрешающая способность. Она определяется:

- площадью сечения или диаметром зонда;
- контрастом, создаваемым образцом и детекторной системой;
- областью генерации сигнала в образце.

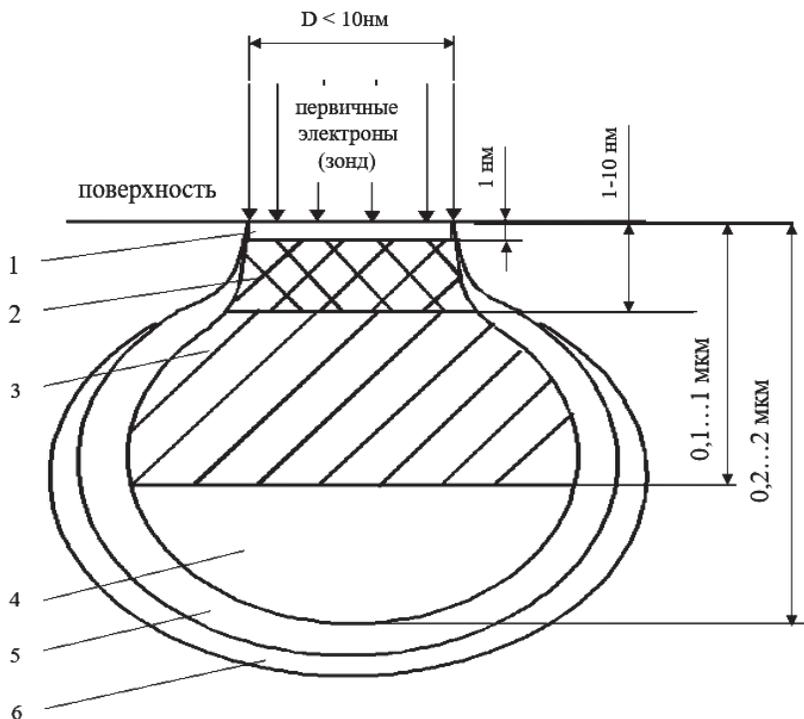


Рис. 3.3. Области сигналов и пространственное разрешение при облучении поверхности объекта потоком электронов (зонд). Области генерации:

- 1 – Оже-электронов, 2 – вторичных электронов;
 3 – отраженных электронов; 4 – характеристического рентгеновского излучения;
 5 – тормозного рентгеновского излучения; 6 – флуоресценции

Контраст зависит от топографии поверхности образца, а также от его химического состава. Основная область применения РЭМа – анализ рельефа поверхности, в особенности изломов (фрактография).

Достоинства РЭМ по сравнению с другими видами микроскопии:

– изображение обычно формируется с помощью вторичных электронов, зона выхода которых ограничена малой областью вокруг места падения зонда (рис. 3.3, область 2). За счет этого достигается высокая разрешающая способность, что позволяет исследовать мельчайшие детали рельефа поверхности;

– изображение в отраженных электронах позволяет определить количество фаз в материале, наблюдать микроструктуру материала без предварительного травления шлифа и др. Выявление структуры материала становится возможным, поскольку химический состав зерен в многокомпонентных системах отличается от химического состава их границ;

– РЭМ имеет большую глубину фокуса, что позволяет наблюдать объемное изображение структуры с возможностью ее количественной оценки. Создаются условия прямого изучения структуры поверхностей с сильно развитой поверхностью;

– подготовка образцов для исследования с помощью РЭМ не вызывает трудностей. Основное требование к образцу – соответствие его размеров размерам вакуумной камеры для образцов в приборе. Необходимо также, чтобы поверхность, предназначенная для исследования, была чистой. Очистку образцов от загрязнений осуществляют с помощью различных растворителей в ультразвуковой ванне в сочетании с осторожной механической очисткой.

К недостаткам можно отнести:

– обязательное использование вакуума;

– образцы должны быть электропроводящими. При исследовании непроводящих ток материалов (диэлектриков) на их поверхность дополнительно наносится тонкая пленка электропроводников – золото, графит и т.д. Обычно используются методы вакуумного напыления. При работе с органическими материалами нужно учитывать, что при длительном контакте зонда с образцом возможно его термическое разрушение.

На рисунке 3.4 представлены примеры изображения различных компонент некоторых электрохимических преобразователей энергии: каталитические черни платины для пористых электродов электролизера, сепаратор на основе волокон полисульфона, твердооксидный топливный элемент. Как видно, РЭМ изображения хорошо отображают объекты исследования, помогают визуализировать размерные характеристики этих компонент.

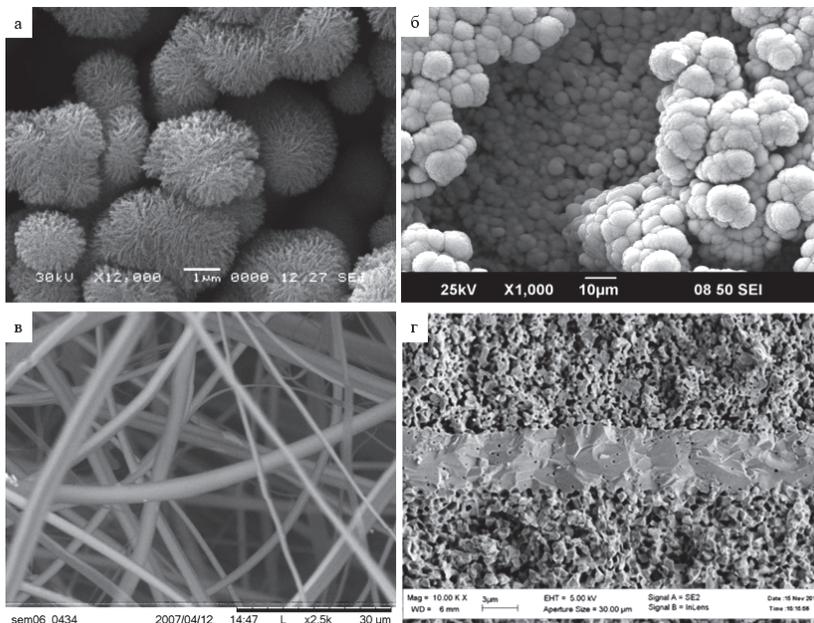


Рис. 3.4. РЭМ-изображения различных компонент электрохимических преобразователей энергии:

- а, б – каталитические черни платины, полученные в магнетроне для пористых электродов электролизера;
- в – сепаратор на основе волокон полисульфона;
- г – твердооксидный топливный элемент (разрез)

Просвечивающая электронная микроскопия

Просвечивающий (трансмиссионный) электронный микроскоп (ПЭМ, англ., ТЕМ – transmission electron microscope) – устройство для получения изображения с помощью проходящего через образец пучка электронов. Отличается от других типов электронных микроскопов тем, что электронный пучок просвечивает образец, неоднородное поглощение электронов разными участками образца дает двумерную картину распределения плотности прошедшего электронного потока. Прошедший через образец поток затем фокусируется на регистрирующей поверхности магнитными электронными линзами (электронной оптикой) в увеличенном размере. В качестве регистрирующей поверхности применяют флуоресцентные экраны, покрытые слоем люминофора, фотопленку или

фотопластинку, или приборы с зарядовой связью (на ПЗС-матрице). Например, на слое люминофора образуется светящееся видимое изображение.

Так как поток электронов сильно поглощается веществом, изучаемые образцы должны иметь очень маленькую толщину, так называемые ультратонкие образцы. Ультратонким считается образец толщиной менее 0,1 мкм.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) работает по схеме проходящих электронных лучей. Микроскоп состоит из электронной пушки – устройства для получения пучка быстрых электронов и системы электромагнитных линз (рис. 3.5).

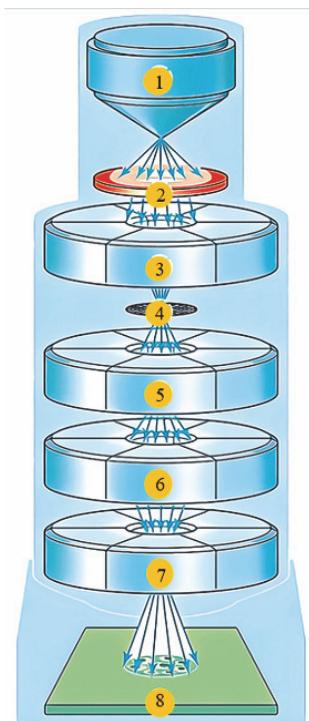


Рис. 3.5. Принципиальная схема просвечивающего электронного микроскопа:

- 1 – электронная пушка (катод);
- 2 – двухступенчатая электромагнитная линза (конденсор); 3 – объект;
- 4 – объективная линза; 5 – первичное промежуточное изображение;
- 6 – вторичное промежуточное изображение; 7 – проекционная линза;
- 8 – изображение

В колонне микроскопа поддерживается вакуум 10^{-2} – 10^{-4} Па. В электронной пушке (1) катод (раскаленная вольфрамовая нить) испускает электроны, которые ускоряются на пути к аноду мощным электрическим полем. Полученный узкий интенсивный пучок быстро летящих электронов вводится в систему электромагнитных линз электронного микроскопа. После фокусирования двухступенчатой электромагнитной линзой (конденсором) (2) электронные лучи проходя через объект (3), рассеиваются и далее фокусируются системой линз (6,7).

Общее увеличение просвечивающего электронного микроскопа может достигать 1 000 000 раз.

Основная сложность реализации ПЭМ микроскопии – это подготовка образцов. Обычные микрошлифы для исследования структуры материалов с помощью просвечивающего электронного микроскопа непригодны, необходимо готовить специальные, очень тонкие, прозрачные для электронов, объекты. Такими объектами являются реплики (слепки) с поверхности хорошо отполированных и протравленных микрошлифов (*косвенный метод* исследований) или металлические фольги, полученные путем утонения исследуемых массивных образцов (*прямой метод*).

Реплики могут быть одноступенчатыми (слепки непосредственно с исследуемой поверхности) или двухступенчатыми (сначала получают отпечаток поверхности, на который наносят реплику, копирующую рельеф поверхности первого отпечатка).

Одноступенчатые реплики готовят путем распыления вещества (углерода, кварца, титана и других веществ) на поверхность шлифа посредством осаждения в вакуумированной испарительной камере. В качестве реплики для ряда материалов (алюминия и его сплавов, меди и др.) можно использовать оксидную пленку, которая создается на подготовленной поверхности образца за счет анодирования в соответствующем растворе. Применяют также лаковые реплики, которые получают нанесением на поверхность шлифа тонкого слоя лака.

При изготовлении *двухступенчатой реплики* в качестве материала для первой ступени можно использовать, например, отмытую от фотоэмульсии фотографическую или рентгеновскую пленку. Ее размягчают в ацетоне и накладывают на исследуемую поверхность образца под некоторым давлением. После высыхания такой отпечаток осторожно механически снимают с поверхности

и на полученный оттиск напыляют в вакууме определенное вещество, например углерод. Затем подложку (фотопленку) растворяют в ацетоне, а реплику промывают и подвергают исследованию.

Наибольшую информацию о структуре металла дает прямой метод исследования, когда объектом исследования служит тонкая металлическая фольга. Фольгу чаще всего готовят следующим образом. Из образца, подлежащего изучению, вырезают круглую заготовку диаметром 3 мм и толщиной 0,2–0,3 мм, которую затем утоняют шлифованием до 0,1–0,15 мм. Окончательное утонение пластинки осуществляют химическим или электролитическим (наиболее частый случай) полированием в подходящем реактиве (по химическому составу, температуре).

Задачи, решаемые с помощью ПЭМ:

- определение морфологии и размеров частиц в интервале от 0,5 нм до 100 мкм;
- определение фазового состава объектов;
- определение реальной (дефектной) структуры образцов;
- особенности структурных и фазовых переходов в образцах при исследовании *in situ*.

Основной недостаток ПЭМ – сложное приготовление образцов для исследования, разрушение исследуемого материала в случае использования фольг.

Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (HRTEM)

Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения ПЭМ ВР (High-resolution transmission electron microscopy, HRTEM) – это режим визуализации специализированных просвечивающих электронных микроскопов, который позволяет напрямую отображать атомную структуру образцов. В настоящее время максимальное точечное разрешение, реализованное в просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, составляет около 0,050 нм. Таким образом отдельные атомы кристалла и дефекты можно визуально наблюдать с использованием HRTEM.

Пример научного исследования: DOI: 10.1002/fuse.202000163

Совместное использование РЭМ (SEM), ПЭМ(ТЕМ) и ПЭМ ВР (HRTEM) широко используется при исследовании смешанных катализаторов для топливных элементов. Приведем пример исследования катализатора Pt₃Ni, который разработан для реакции восстановления кислорода ПОМ ТЭ. В данном применении катализатор должен обладать высокоразвитой нано дисперсной поверхностью, т.е. состоять из наночастиц с их равномерным распределением на поверхности носителя. Это подтверждается визуальными увеличенными изображениями Pt₃Ni катализатора, полученными с использованием различных методов микроскопии SEM, ТЕМ и HRTEM (рис. 3.6).

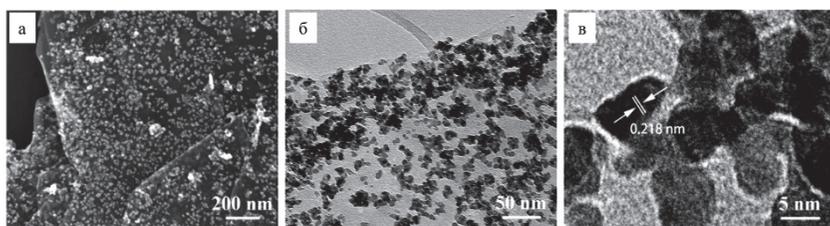


Рис. 3.6. Изображения РЭМ(а), ПЭМ (б) и ПЭМ ВР(в) Pt₃Ni катализатора

Как видно, последовательное увеличение позволяет определить распределение частиц Pt и Ni на поверхности подложки с помощью РЭМ, но и с помощью ПЭМ и HRTEM идентифицировать отдельные атомы.

Используя различную энергию поглощения металлов при сканировании зондом, РЭМ можно получить не только рельефное изображение поверхности образца, но и выполнить поэлементное сканирование поверхности, например с помощью энергодисперсионного спектрометра (ЭДС, EDX). Эти возможности будут рассматриваться в следующем разделе.

Микроскопия темного поля

Микроскопия темного поля, МТП (Dark field microscopy, DFM) это методы микроскопии как в световой, так и в электронной микроскопии, которые исключают нерассеянный луч из изображения. В результате поле вокруг образца обычно темное.

В оптических микроскопах необходимо использовать конденсорную линзу темного поля, которая направляет конус света от линзы объектива. Это создает классический вид темного, почти черного фона с яркими объектами на нем.

Исследования темного поля в просвечивающей электронной микроскопии играют важную роль в изучении кристаллов и кристаллических дефектов, а также в визуализации отдельных атомов. Формирование изображения включает в себя наклон падающего света до тех пор, пока дифрагированный, а не падающий луч, не пройдет через небольшую апертуру объектива в задней фокальной плоскости объектива. Темнопольные изображения в этих условиях позволяют отображать дифрагированную интенсивность, исходящую от одного набора дифрагирующих плоскостей, в зависимости от положения проекции на образец и в зависимости от наклона образца.

В монокристаллических образцах темнопольные изображения с однократным отражением образца, наклоненного почти до положения Брэгга, позволяют «подсветить» только те дефекты решетки, такие как дислокации или преципитаты, которые изгибают один набор плоскостей решетки в их окрестностях. В поликристаллических образцах изображения в темном поле служат для освещения только того подмножества кристаллов, которые отражают брэгговское отражение при данной ориентации.

Визуализация слабого луча включает оптику, аналогичную обычному темному полю, но использует *гармонику* дифрагированного луча, а не сам дифрагированный луч. Таким образом, можно получить гораздо более высокое разрешение напряженных областей вокруг дефектов.

При их исследовании большее применение получили методы РЭМ и ПЭМ микроскопии, в том числе ПЭМ высокого разрешения. Далее приведем еще один пример научного исследования в области разработки материалов для ЛИА.

Пример научного исследования: <https://doi.org/10.1016/j.jall-com.2023.169506>

Цель исследования: создать, характеризовать и обосновать полученные высокие электрохимические характеристики нового анодного материала Si@NiO/rGO для литий-ионного аккумулятора.

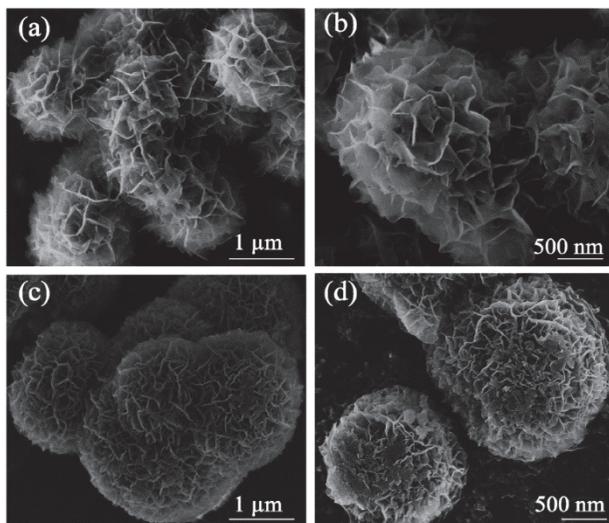
Научная проблема. Кремний имеет высокую теоретическую удельную емкость $4200 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, что значительно выше, чем у современного коммерческого графитового анода ($372 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$). Однако значительное изменение объема ($>300\%$) в ходе циклирования анода ЛИА и низкая электропроводность материалов на основе Si значительно ограничивает их коммерческое развитие.

Предложенное решение. В работе исследован трехкомпонентный композит Si@NiO/rGO, синтезированный с использованием простой одностадийной технологии за счет добавок оксида никеля (NiO) и матов оксида графена (rGO).

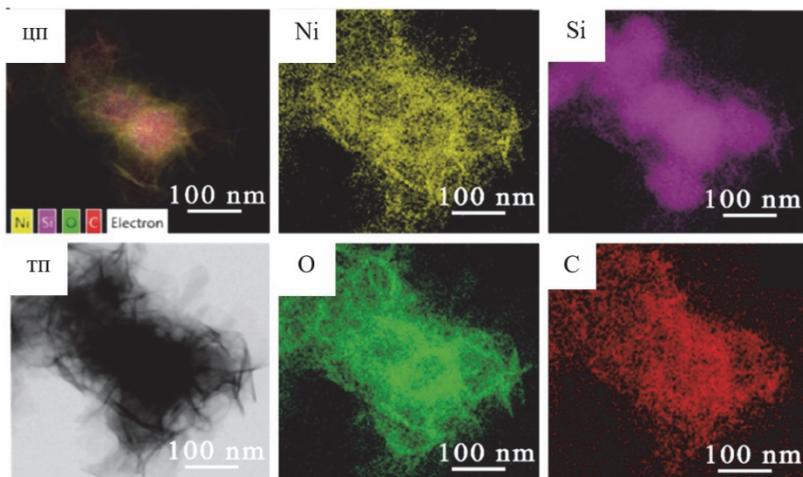
Получена лепестковая структура на основе наночастиц Si@NiO, а также дополненная наночастицами оксида графена rGO для увеличения электропроводности и снижения контактного сопротивления между частицами анода. Новый тройной композит Si@NiO/rGO в форме цветка, синтезированный простым и экономичным способом, дает возможность использовать электродные анодные материалы на основе Si ЛИА с высокой удельной емкостью.

На рисунке 3.7 методом растровой электронной микроскопии (а) и методом микроскопии темного поля показаны увеличенные изображения такой структуры, светлопольное цветное изображение (цп) и темнопольное изображение (тп), а также распределение элементов в одном из ее фрагментов (выделено цветом).

На рисунке 3.8 показаны результаты исследования методом просвечивающей электронной микроскопии той же структуры Si-NiO (1,2) и также с добавкой оксида графена Si-NiO/rGO (3,4) при использовании просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM).



a



б

Рис. 3.7. Растровая электронная микроскопия (РЕМ) материалов анода ЛИА на основе Si-NiO (1,2) и Si-NiO/rGo (3,4) (а). Микро-копия темного поля и распределение элементов в фрагменте Si-NiO/rGo (б)

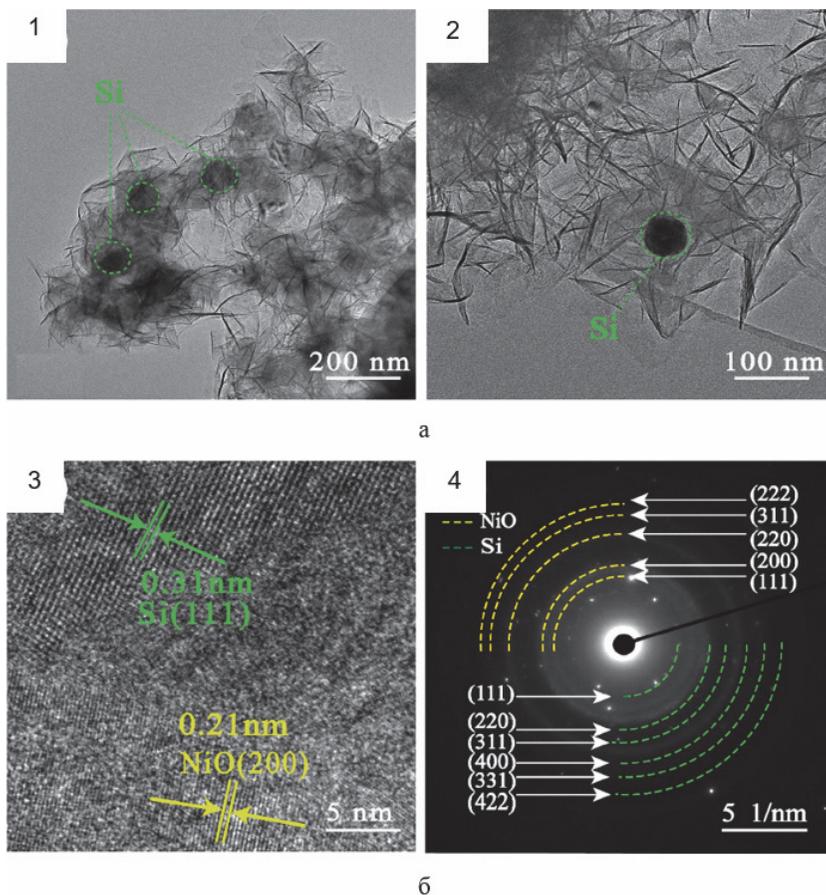


Рис. 3.8. Микроскопия материалов анода ЛИА на основе Si-NiO:
 а – подсвечивающая электронная микроскопия (TEM), 1,2 – Si-NiO (1,2);
 б – просвечивающая электронная высокого разрешения (HRTEM),
 3,4 – Si-NiO с добавкой оксида графена Si-NiO/rGo

Таким образом, для характеристики полученных анодов в приведенном научном исследовании использовалась целая группа методов:

- рентгеновская дифрактометрия (XRD);
- рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS);
- сканирующая электронная микроскопия (SEM);
- просвечивающая электронная микроскопия (TEM);

- просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (HRTEM);
- микроскопия темного поля (Dark-field microscopy, DFM);
- электрохимическая импедансная спектроскопия (EIS);
- циклическая вольтамперометрия (CVA);
- разрядные кривые при постоянном токе Discharge Curves (DC);
- количество тестовых циклов заряда–разряда (Number of test cycles, NTC).

В результате этих и дальнейших электрохимических исследований показано, что синтезированная структура анода Si@NiO/rGO позволила увеличить контактную поверхность электрода, улучшить проникновение электролита и ускорить транспорт ионов лития, при этом уменьшив объемные расширения материала при циклировании. Нанолиты оксида графена позволили повысить электропроводность и стабильность анодного материала при циклировании ЛИА. В результате после 700 циклов анод Si@NiO/rGO благодаря своей уникальной лепестковой структуре демонстрировал высокую емкость $1081,34 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ при плотности тока $1 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$.

3.1.3. Сканирующая туннельная и атомно-силовая микроскопия

Сканирующая зондовая микроскопия – это метод исследования поверхности, основанный на взаимодействии микрозонда (кантилевера в случае АСМ) с поверхностью образца. *Микрозонд* или *кантилевер* (англ. – балка) представляет собой кремниевую пластинку ($3 \times 1,5 \times 0,3 \text{ мм}$) с торчащей из торца балкой (как прямоугольной, так и треугольной формы), на конце балки находится шип, конец которого и зондирует поверхность исследуемого образца (рис. 3.9).

Получаемая картина поверхностной структуры на атомном уровне может быть отображена в двух режимах.

1. При измерении положении острия (т.е. расстояние до поверхности образца) при постоянном туннельном токе. Этот принцип используется в *сканирующей туннельной микроскопии* (СТМ).

2. При измерении туннельного тока, поддерживая расстояние от острия до поверхности образца или силу их взаимодействия постоянными. Этот принцип используется в *атомно-силовой микроскопии* (АСМ).

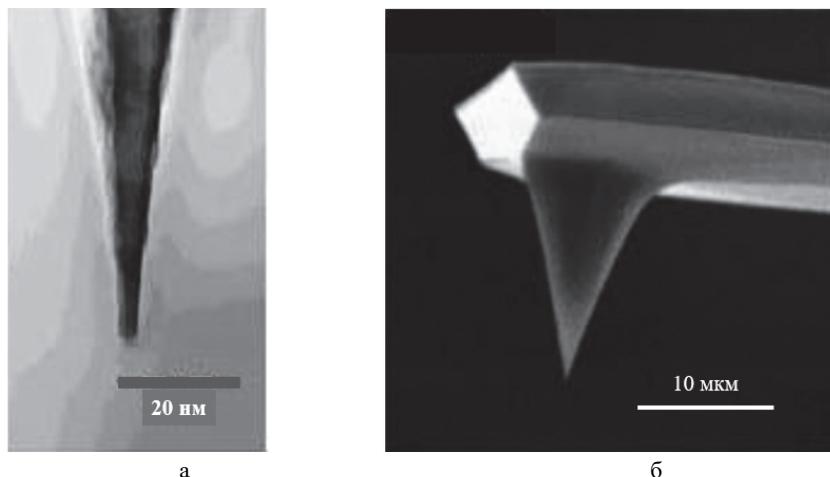


Рис. 3.9. Зонд атомно-силового микроскопа:
а – острие; б – зонд, расположенный на прямоугольной консоли

Сканирующая туннельная микроскопия

Сканирующий туннельный микроскоп, СТМ, (scanning tunneling microscope, STM) – вариант сканирующего зондового микроскопа, предназначенный для измерения рельефа проводящих поверхностей с высоким пространственным разрешением на атомном уровне. Его разработка 1981 г. принесла его изобретателям Г. Биннигу и Г. Рореру Нобелевскую премию по физике за 1986 г. СТМ распознает поверхность с помощью чрезвычайно острого проводящего зонда, который может различать элементы размером менее 0,1 нм с разрешением по глубине 0,01 нм.

Принцип действия СТМ основан на концепции квантового туннелирования. Когда наконечник зонда подводят очень близко к исследуемой поверхности, напряжение смещения, приложенное между ними, позволяет электронам туннелировать ток через разделяющий их вакуум. Результирующий туннельный ток зависит

от положения наконечника. При правильной подготовке зонда на его кончике с большой вероятностью находится либо одиночный выступающий атом, либо небольшой кластер атомов, который локализует его на размерах много меньших, чем характерный радиус кривизны острия. Действительно, туннельный ток протекает между поверхностными атомами образца и атомами зонда. Атом, выступающий над поверхностью зонда, находится ближе к поверхности на расстояние, равное величине периода кристаллической решетки. Поскольку зависимость туннельного тока от расстояния экспоненциальная, то ток в этом случае течет, в основном, между поверхностью образца и выступающим атомом на кончике зонда.

Если использовать обратную связь и перемещать зонд при условии сохранения величины туннельного тока постоянным, то такое перемещение отображается в виде изображения или скана топографии поверхности (рис. 3.10).

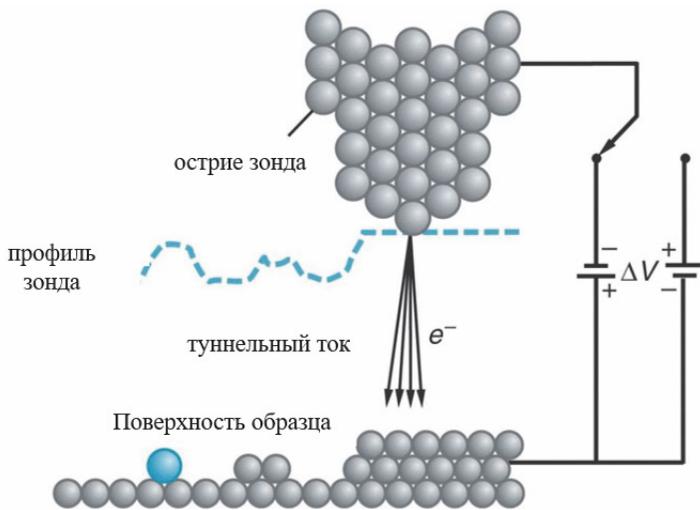


Рис. 3.10. Принципиальная схема сканирующей туннельной микроскопии (режим постоянного тока без обратной связи)

Для перемещения острия зонда к образцу и его сканирования вдоль поверхности используется пьезодвигатель. В данном случае используется свойство пьезоэлектриков изменять свои размеры под действием управляющего напряжения.

Усовершенствование метода, известного как сканирующая туннельная спектроскопия, заключается в поддержании наконечника в постоянном положении над поверхностью, изменении напряжения смещения и регистрации результирующего изменения тока.

Используя эту технику можно восстановить локальную плотность электронных состояний. Иногда это выполняется в сильных магнитных полях и в присутствии примесей, чтобы определить свойства и взаимодействия электронов в исследуемом материале.

Атомно-силовая микроскопия

Атомно-силовой микроскоп, АСМ (atomic-force microscope, AFM) – сканирующий зондовый микроскоп высокого разрешения, способный определять рельеф поверхности с разрешением от нанометра и выше. Атомно-силовой микроскоп был создан в 1982 г. Г. Биннигом, К. Куэйтом и К. Гербером в Цюрихе (Швейцария) как модификация изобретенного ранее сканирующего туннельного микроскопа. Использование атомно-силового микроскопа (АСМ) дает возможность на атомном уровне проводить анализ структур разнообразных твердых материалов, таких как стекло, керамика, пластики, металлы, полупроводники. В отличие от сканирующих туннельных микроскопов, при использовании атомно-силовых микроскопов можно исследовать как проводящие, так и непроводящие поверхности, получать изображения не только в вакууме, но и на воздухе, в атмосфере любого газа и даже в капле жидкости. Все это делает атомно-силовой микроскоп незаменимым для исследования биологических объектов, например: кристаллов аминокислот, белков, клеточных мембран, молекул ДНК и других макромолекул и многого другого.

К достоинствам зондовой микроскопии можно отнести также и то, что энергия электронов, формирующих изображение, не превышает нескольких электрон-вольт (т.е. меньше энергии типичной химической связи), что делает возможным неразрушающий контроль объекта.

Природу взаимодействия зонда с поверхностью образца можно объяснить, используя график так называемого потенциала Леоннарда–Джонса. Характерный вид потенциала (силы взаимодействия) показан на рис. 3.11,а.

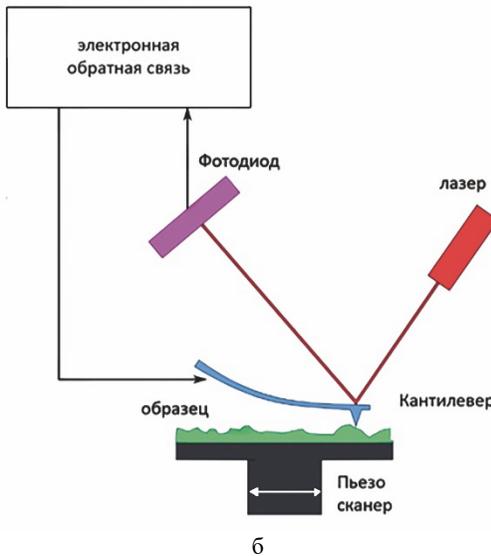
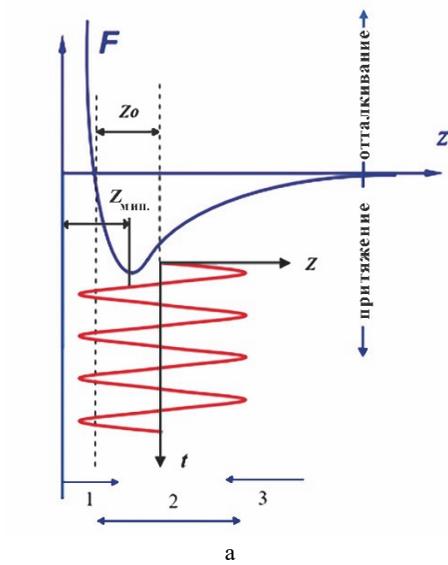


Рис. 3.11. Формирование АСМ изображения:

а – потенциал Леоннارد-Джонса, колебания кантилевера, режимы сканирования:

1 – контактный; 2 – полуконтактный; 3 – бесконтактный;

б – схема формирования

Его минимум определяется разнонаправленными силами взаимодействия. Расстояние $Z_{\text{мин}}$ соответствует расстоянию, на котором энергия взаимодействия веществ становится равной нулю. На расстояниях больших, чем точка минимума потенциала, взаимодействие определяется силами Ван-дер-Ваальса (диполь–дипольное индуцированное взаимодействие), молекулы веществ притягиваются. Эта сила притяжения пропорциональна $\sim Z^{-6}$. На малых расстояниях ($Z < Z_{\text{мин}}$) молекулы отталкиваются из-за обменного взаимодействия (при перекрытии электронных облаков молекулы начинают сильно отталкиваться). Эта сила отталкивания пропорциональна $\sim Z^{-12}$.

Получение АСМ изображений рельефа поверхности связано с регистрацией малых изгибов упругой консоли зондового датчика (рис. 3.11,б). В атомно-силовой микроскопии для этой цели широко используются оптические методы. Для сохранения режима сканирования в электронную схему микроскопа входит специальная система обратной связи, которая связана с системой отклонения кантилевера от первоначального положения. Оптическая система АСМ юстируется таким образом, чтобы излучение полупроводникового лазера фокусировалось на консоли зондового датчика, а отраженный пучок попадал в центр фоточувствительной области фотоприемника (фотодиода).

Зондирование поверхности в атомно-силовом микроскопе производится с помощью специальных зондовых датчиков, представляющих собой упругую консоль – кантилевер (cantilever) с острым зондом на конце (рис. 3.9). Датчики изготавливаются методами фотолитографии и травления из кремниевых пластин. Упругие консоли формируются, в основном, из тонких слоев легированного кремния, SiO_2 или Si_3N_4 . При сканировании образца в режиме $\Delta Z = \text{const}$ зонд перемещается вдоль поверхности, при этом напряжение на Z -электроде сканера записывается в память компьютера в качестве рельефа поверхности $Z = f(x, y)$. Пространственное разрешение АСМ определяется радиусом закругления зонда и чувствительностью системы, регистрирующей отклонения консоли. В настоящее время реализованы конструкции АСМ, позволяющие получать атомарное разрешение при исследовании поверхности образцов.

Регистрация изменения амплитуды и фазы колебаний кантилевера в бесконтактном режиме требует высокой чувствительности и устойчивости работы обратной связи. Потенциал Леонард–Джонса позволяет оценить силу взаимодействия зонда с образцом. Общую энергию системы можно получить, суммируя элементарные взаимодействия притяжения–отталкивания для каждого из атомов зонда и образца. На практике чаще используется так называемый «полуконтактный» режим колебаний кантилевера (позиция 2, рис. 3.11,а), хотя используются также контактный и бесконтактный режимы сканирования (позиция 3, рис. 3.11,а). В «полуконтактном» режиме сканирования возбуждаются вынужденные колебания кантилевера вблизи резонанса с амплитудой порядка 10–100 нм. Кантилевер подводится к поверхности так, чтобы в нижнем полупериоде колебаний происходило касание поверхности образца (это соответствует области отталкивания на графике зависимости силы от расстояния).

Примеры АСМ изображений приведены на рис. 3.12.

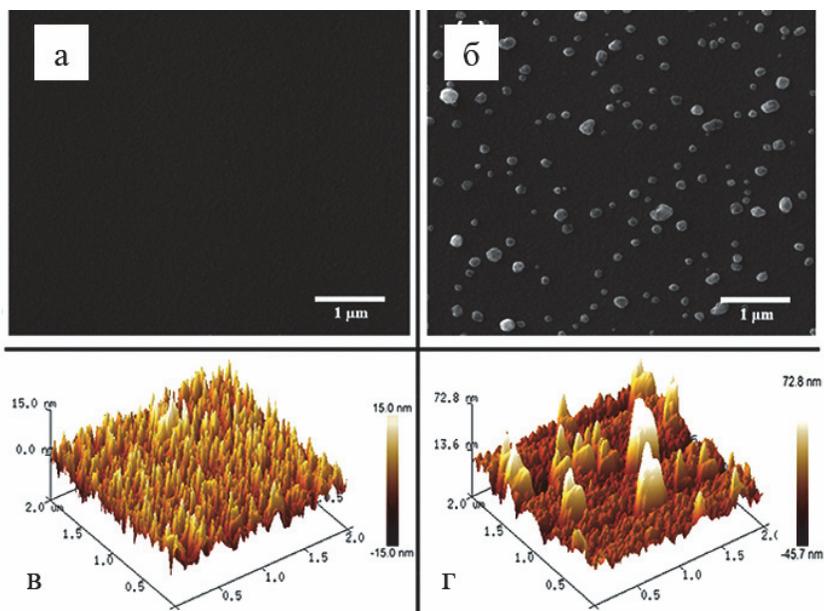


Рис. 3.12. Увеличение РЭМ (а,б) и АСМ (в,г) изображения отожженных образцов SnO_2 (а,б) и AgNP/SnO_2 (б,г)

Сравнение РЭМ (рис. 3.12, а,б) и АСМ (рис. 3.12, в,г) изображения отожженного SnO_2 и AgNP/SnO_2 показывает, что АСМ микроскоп позволяет расшифровать топологию поверхности на нанометровом уровне, которая недоступна РЭМ микроскопии (рис. 3.12, а). Такие измерения представляют интерес для интерпретации поверхности плоских образцов.

Однако компоненты электрохимических преобразователей энергии – это в основном высокодисперсные пористые каталитические слои, электроды и активные массы.

3.2. Физические методы анализа

3.2.1. Общие принципы и классификация

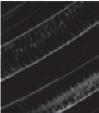
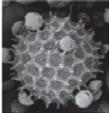
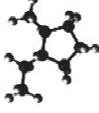
Физические методы анализа позволяют определить состав вещества, не используя химических реакций или электрохимических превращений. Физические методы анализа основаны на измерении эффекта, вызванного взаимодействием с веществом электромагнитного излучения – потока квантов или частиц. Оно играет примерно ту же роль, что играет реактив в химических методах анализа. При этом измеряемый аналитический сигнал является результатом взаимодействия электромагнитного излучения с веществом и определяет природу и концентрацию исследуемого вещества.

Нужно понимать, что различные виды электромагнитного излучения (волн) охватывают широкий диапазон энергий от 10^{+8} до 10^{-6} эВ и диапазон частот от 10^2 до 10^{20} Гц. В таблице 3.2 показаны основные виды электромагнитного излучения, характерные объекты, соизмеримые с длиной волны данного вида электромагнитного излучения, а также взаимодействия, которые вызывают данный вид излучения.

Для получения эффективного аналитического сигнала о составе вещества и его концентрации необходимо использовать электромагнитное излучение соизмеримое по длине волны с объектом исследования (молекула, атом, ядро). В таблице приведены некоторые методы спектрального анализа вещества, в которых для получения аналитического сигнала используют определенные диапазоны частот электромагнитного излучения.

Таблица 3.2

Шкала электромагнитного излучения

радиоволны	микроволны	инфракрасное	видимое	ультрафиолетовое	рентген	гамма-лучи
$10^9 - 10^6$	10^{-6}	0,01	2,5	100	10^{-4}	$>10^{+5}$
Энергия кванта электромагнитного излучения, эВ						
Частота электромагнитного излучения, Гц						
$3 \cdot 10^{+4} - 3 \cdot 10^{+12}$	$3 \cdot 10^{+8} - 3 \cdot 10^{+11}$	$3 \cdot 10^{+11} - 4,29 \cdot 10^{+14}$	$4,29 \cdot 10^{+14} - 7,5 \cdot 10^{+14}$	$7,5 \cdot 10^{+14} - 3 \cdot 10^{+16}$	$3 \cdot 10^{+16} - 6 \cdot 10^{+19}$	$> 6 \cdot 10^{+19}$
Длина волны электромагнитного излучения						
10^{+4} м – 10^{-4} м	1000 мм – 1 мм	1000 мкм – 0,78 мкм	780 нм – 380 нм	400 нм – 100 нм	10^{-2} нм – 10^{-2} нм	$< 0,2$ нм
Источник электромагнитного излучения						
ядра (спин)	вращения молекулы электрон (спин)	колебания атомов в молекуле	внешние электроны атома или молекулы		внутренние электроны атома	нуклоны ядра
Характерный соизмеримый объект длины волны электромагнитного излучения						
знания	люди	толщина волоса	клетки	молекулы	атомы	атомное ядро
						
Методы спектрального анализа						
ЯМР – спектроскопия	ЭПР – спектроскопия	ИК – спектроскопия	атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный методы, спектрофотометрия	рентгеновская спектроскопия, массспектральный анализ		активационный анализ

Спектральный анализ – совокупность методов качественного и количественного определения состава вещества, основанных на изучении спектров взаимодействия материи с излучением, включая спектры электромагнитного излучения, акустических волн, распределения по массам и энергиям элементарных частиц и др.

В зависимости от целей анализа и типов спектров методы *спектрального анализа* подразделяют на *атомные* и *молекулярные* в зависимости от того, какие частицы формируют аналитический сигнал.

Методы, основанные на излучении *низких энергий*, сопоставимых с энергиями химических связей, являются методами *молекулярного анализа*.

Методы, использующие излучение высоких энергий, относятся к *атомным* (элементным).

Атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС) основана на испускании излучения атомами, возбужденными кинетической энергией плазмы, дугового или искрового разряда.

Атомная спектроскопия, в которой используется излучение оптического диапазона, относится к *оптической спектроскопии*. Эти методы, как правило, требуют предварительной атомизации пробы и классифицируются по методу атомизации.

Рентгеновская спектроскопия основана на возбуждении внутренних электронов молекул, при этом не требуется предварительной атомизации пробы:

- 1) рентгено-эмиссионный спектральный (РЭС);
- 2) рентгено-флуоресцентный анализ (РФС);
- 3) рентгено-абсорбционный анализ (РАС);
- 4) электронная спектроскопия:
 - рентгено-фотоэлектронный анализ (РФЭС);
 - оже-электронный (ОЭС) анализ.

РФЭС и ОЭС основаны на испускании электронов с поверхности образца под воздействием пучка рентгеновского излучения или электронов и позволяют проводить неразрушающий качественный и количественный элементный, а также фазовый анализ поверхности твердого тела.

Молекулярно-спектроскопические методы

В зависимости от типа поглощающих частиц и способа преобразования избыточной энергии при исследовании энергетического состояния молекул веществ также разделяют методы:

– *молекулярная абсорбционная спектроскопия* (МАС) основана на поглощении световой энергии молекулами или сложными ионами;

– *нефелометрия и турбидиметрия* основаны на измерении, соответственно, рассеянного или поглощенного света взвешенными частицами анализируемого вещества;

– *люминесцентный анализ (флуориметрия)* основан на измерении излучения после возбуждения молекул светом;

– *магнитная резонансная спектроскопия* основана на получении сигналов от молекул вещества, помещенного в магнитное поле;

– *спектроскопия диффузного отражения* основана на измерении света, отраженного твердым окрашенным образцом.

Молекулярная абсорбционная спектроскопия (МАС) в свою очередь разделяется в соответствии с участком электромагнитного спектра, который используется для определения анализируемого вещества:

– *ультрафиолетовая спектроскопия* (УФ–спектроскопия) использует ультрафиолетовое излучение, $\lambda = 180\text{--}400$ нм;

– *спектроскопия видимой области* использует излучение видимой части спектра, $\lambda = 400\text{--}780$ нм;

– *инфракрасная спектроскопия* (ИК–спектроскопия) использует облучения анализируемого вещества в инфракрасной области спектра, $\lambda = 780\text{--}1000$ нм.

Метод молекулярной абсорбционной спектроскопии в УФ и видимой областях спектра называют *спектрофотометрией*. Различают *фотометрический* и *спектрофотометрический* методы в зависимости от типа абсорбционных спектральных приборов (фотометр или спектрофотометр).

В фотометрах для монохроматизации аналитического сигнала используют светофильтр в видимой области спектра (400–780 нм).

В спектрофотометрах для монохроматизации аналитического сигнала в УФ и видимой области спектра (100–780 нм) используют монохроматор или полихроматор.

Когда определение проводят в видимой части спектра, часто используют термин фотоколориметрия (лат. color – цвет), поскольку имеют дело с окрашенными растворами. Окрашивание исследуемого раствора, как правило производится за счет добавки реагента, который вводится в пробу с целью осуществления селективной цветовой химической реакции с определяемым компонентом. Интенсивность окрашивания связана с концентрацией определяемого вещества и с интенсивностью поглощения света в выбранной области спектра. Измерения проводят в специальном прозрачном кювете и сравнивают светопоглощение пробы до и после ее окрашивания. Для построения градуировочных графиков или для определения среднего молярного коэффициента поглощения готовят ряд эталонных растворов, т.е. растворов, содержащих известное количество определяемого соединения или элемента, в тех же условиях, в которых приготовлен исследуемый раствор. В современных спектрофотометрах используются стандартизированные реагенты на целый ряд определяемых веществ, а калибровочные зависимости зашиты в память прибора. Фотоколориметрические методы обеспечивают точность $\pm (1-3)\%$ отн. Наиболее совершенные спектрофотометрические методы анализа характеризуются более высокой точностью $\pm (0,1-0,5)\%$ отн.

Исходя из характера используемого излучения, физические методы анализа можно также разделить на три группы:

- 1) методы, использующие первичное излучение, поглощаемое образцом;
- 2) методы, применяющие первичное излучение, рассеиваемое образцом;
- 3) методы, использующие вторичное излучение, испускаемое образцом.

Достоинства физических методов анализа:

– простота пробоподготовки (в большинстве случаев) и качественного анализа проб;

– большая универсальность, т.е. возможность анализа многокомпонентных веществ в широком диапазоне концентраций;

– низкие пределы обнаружения как по концентрации (до 10^{-8} % без использования концентрирования), так и по массе (10^{-10} – 10^{-20} г), что позволяет использовать предельно малые количества пробы, а иногда проводить неразрушающий анализ;

– можно выполнять как валовый, так и локальный и послойный анализ с пространственным разрешением вплоть до монокристаллического уровня.

Недостатки физических методов анализа по сравнению с электрохимическими методами связаны с необходимостью использования более сложного, стационарного и дорогостоящего оборудования.

К основным видам физических методов анализа веществ относятся рентгеноструктурный, спектральный, люминесцентный, масс-спектрометрический методы анализа.

Объектами исследования могут быть вещества различного агрегатного состояния: твердые (кристаллические и аморфные), жидкие, газообразные.

Рассмотрим более подробно методы спектрального анализа, которые наиболее часто используются при разработке и исследовании компонент электрохимических преобразователей энергии. Приведем примеры их использования в научных исследованиях при разработке электрокатализаторов топливных элементов и электролизеров, также активных компонент аккумуляторных батарей.

3.2.2. Рентгеноструктурный анализ твердых тел

Рентгеноструктурный анализ широко применяется при исследовании компонент электрохимических преобразователей энергии, в частности исследовании катализаторов. Состав катализатора, свойства его поверхности, также преимущественная ориентация элементарных кристаллитов оказывают существенное влияние на его показатели, в частности электрохимическую активность

и коррозионную устойчивость. Как следует из табл. 3.2, принципиальная возможность рентгеноструктурного анализа вещества определяется соизмеримостью длин волн рентгеновского излучения и размеров атомов, ионов и межатомных расстояний, имеющих порядок 0,1–0,3 нм. Этот вид анализа в основном применяется для исследования твердых веществ, обладающих кристаллической структурой, т.е. веществ, характеризующихся упорядоченным и закономерным расположением в пространстве атомов, ионов.

На практике несколько видов рентгено-структурного анализа используются для исследования твердых веществ, обладающих кристаллической структурой:

- рентгенодифракционный анализ, РДА (X-ray diffractometry, XRD);
- малоугловое рентгеновское рассеяние, МРР (small angle X-ray scattering, SAXS);
- рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, РФЭС (X-ray Photoelectron, XPS).

Структура вещества

Каждое вещество обладает присущей только ему кристаллической структурой, только для него характерным расположением в пространстве атомов, ионов. Именно кристаллическая структура определяет индивидуальность каждого атома или их соединений, строение и всю совокупность физических и химических свойств. Например, минералы пирит и марказит имеют одинаковый химический состав FeS_2 . Однако различное относительное расположение в пространстве атомов серы и железа приводит к различию свойств каждого минерального вида. В пирите – это гране-центрическая структура, а в марказите – ромбическая. Другой пример – это углерод со структурой алмаза и структурой графита (рис. 3.13). Различное расположение атомов в кристаллической структуре делают эти кристаллы совершенно разными по свойствам. Например, алмаз – это самый прочный минерал, но не обладающей электропроводностью (диэлектрик). Напротив, графит – электропроводный материал, но имеющий низкую механическую прочность.

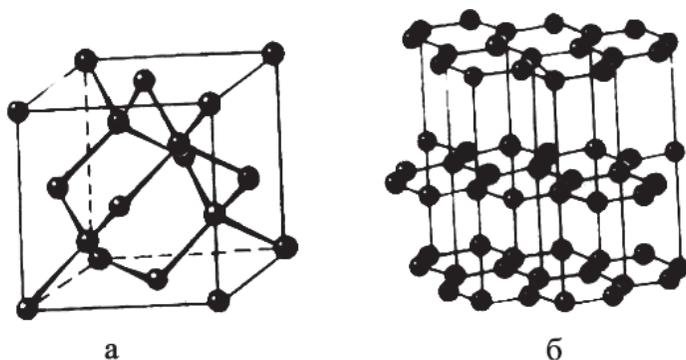


Рис. 3.13. Углерод со структурой алмаза (а) и структурой графита (б)

Различная структура может приводить к изменению свойств минерала в различных направлениях. Такое явление называется *анизотропией* кристаллического вещества. При изучении структуры алмаза найдена характерная для кристаллов алмаза анизотропная твердость (грани куба – грани ромбододекаэдра – грани октаэдра), которую необходимо учитывать при обработке. Прочность графита невелика, однако в зависимости от направления и способа приложения нагрузки (растяжение, сжатие, изгиб) изменяется его механическая прочность.

Наличие периодичности в распределении атомов по пространственным плоскостям с различной плотностью делает кристаллическое вещество дифракционной решеткой для рентгеновских лучей.

По степени упорядоченности различают тела *кристаллические* и *аморфные*.

Кристалл – твердое тело, имеющее трехмерное периодически правильное пространственное расположение микрочастиц, т.е. дальний порядок.

Аморфное тело – тело, не располагающее дальним порядком. Однако считать аморфные тела хаотическими, неструктурированными неправильно. В них наблюдается определенный *ближний порядок* в расположении микрочастиц.

Границей, условно разделяющей кристаллические и аморфные тела, принято считать метод исследования упорядоченности структуры. Рентгеноструктурный анализ позволяет найти кристаллиты (упорядоченные области) в структуре материала размером 100 нм. Применяв этот метод, но не найдя признаков упорядоченности, говорят, что данное тело рентгеноаморфно.

Монокристалл – единичный относительно крупный кристалл с совершенной структурой, заданными свойствами и полученный, как правило, искусственным путем.

Поликристалл – совокупность неориентированных относительно друг друга зерен кристаллитов. При этом кристаллиты не являются монокристаллами, так как они не единичны, малы, их структура, как правило, искажена.

Свойства монокристалла в основном определяются природой вещества, а свойства поликристалла, помимо этого, зависят от размера кристаллитов, состава и структуры границ зерен.

Граница зерен – нарушение периодичности расположения микрочастиц, сопровождающееся появлением оборванных, ненасыщенных связей, которые сильно влияют на механические, химические и физические свойства материалов, в том числе и на электропроводность.

Порядки величин удельного сопротивления.

Если принять удельное сопротивление монокристаллического проводника за единицу: ρ монокристалла – 1; ρ поликристалла – 10; ρ аморфного тела – 100.

Особенности взаимного расположения микрочастиц в кристаллической структуре изучает наука *кристаллография*.

Минимальный повторяющийся объем кристаллической структуры называется элементарной ячейкой. Размер элементарной ячейки (период повторения) называется параметром элементарной ячейки. Преимущественная ориентация к поверхности элементарных ячеек кристалла составляющих кристаллитов оказывает существенное влияние на их свойства. Поэтому для идентификации наклона гарней элементарных ячеек существует несколько предложенных способов. Один из наиболее используемых – это *кристаллографические индексы Миллера*.

Установлено 14 основных типов элементарных ячеек, которые различаются размерами ребер, углами между ребрами и т.д. Доказано, что другие геометрические тела не могут обеспечить полного заполнения. В кубической кристаллической решетке простыми (сингулярными) гранями являются представленные на рис. 3.14.

Плотность расположения атомов даже на простых сингулярных гранях различна. В порядке убывания плотности: $\rho(111) > \rho(100) > \rho(110)$.

На преимущественную ориентацию кристаллитов влияют различные факторы, в том числе технологические.

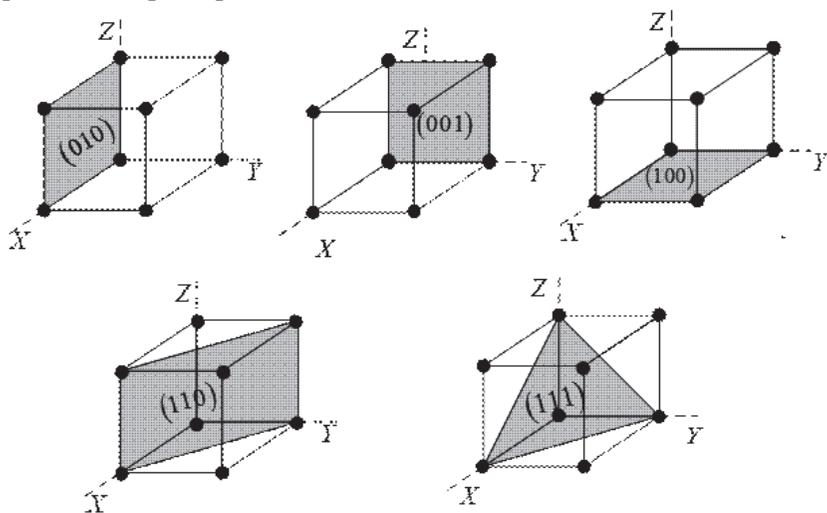


Рис. 3.14. Кристаллографические индексы Миллера

Например, структуру платины (111) получают путем отжига напыленной пленки. Такая структура платины (111) не только более стойка к коррозии за счет своей упорядоченности, но и имеет меньшую электропроводность.

Рентгенодифракционный анализ

Рентгеновская дифрактометрия (РДА, рентгенодифракционный анализ, XRD – X-ray diffractometry) основана на способности рентгеновских лучей отражаться от плоских сеток, образованных атомами в кристаллической решетке материала. Таким образом

возникают дифракционные отражения (дифракционные максимумы), каждое из которых характеризуется определенным межплоскостным расстоянием и интенсивностью.

На рисунке 3.15 показана схема образования интерферирующих лучей.

Возникновение дифракции подчиняется закону Брэгга–Вульфа.

$$n \lambda = 2d \sin \theta, \quad (3.1)$$

где n – целое число, описывающее порядок дифракционного отражения; λ – длина волны; d – межплоскостное расстояние между отражающими плоскостями; θ – угол, который составляет падающий или дифрагированный луч с отражающей плоскостью.

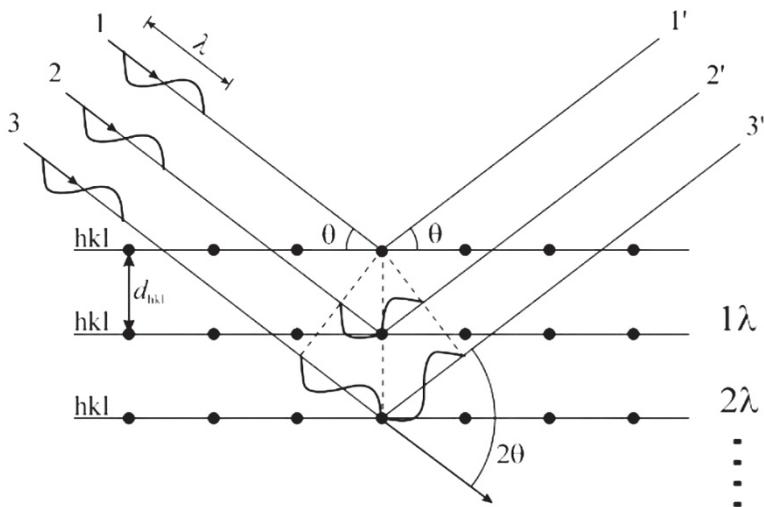


Рис. 3.15. Отражение рентгеновских лучей в кристалле

Согласно закону Брэгга–Вульфа, если подобрать длину волны монохроматического рентгеновского излучения и экспериментально измерить углы отражения при максимальной интенсивности отраженного сигнала, можно определить расстояние между параллельными плоскостями, имеющимися в данной кристаллической структуре.

В зависимости от величины угла θ отраженные лучи будут складываться или вычитаться, при этом максимальная амплитуда соответствует углам, при которых разность хода лучей соответствует целому числу волн n , т.е. условию из формулы Вульфа-Брегга (3.1). Если использовать монохроматическое излучение, то для получения дифракционной картины кристалла необходимо менять его ориентацию, при этом разные кристаллографические плоскости поочередно будут находиться в отражающем положении. Этот метод получения дифракционной картины (РДА) лежит в основе рентгеноструктурного анализа кристаллических веществ. Рассмотрим принцип измерений рентгеновского дифрактометра, схема которого приведена на рис. 3.16.

Высоковольтный генератор (1) подает напряжение (20–50 кВ) на источник рентгеновского излучения (2). Рентгеновское излучение определенной длины λ , задаваемое монохроматором (3) фокусируется через щели в пучок и попадает на монокристалл (4). Вращение кристалла осуществляется с помощью гониометра (5) (по углам ω , φ , χ).

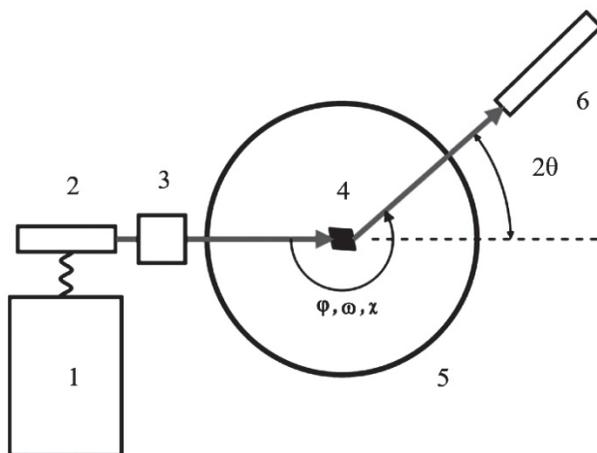


Рис. 3.16. Схема рентгеновского дифрактометра с фокусировкой по Бреггу-Брентано:

- 1 – высоковольтный генератор; 2 – рентгеновская трубка;
3 – монохроматор и щели; 4 – монокристалл (образец); 5 – гониометр;
6 – детектор рентгеновских лучей

Гониометр является основным узлом дифрактометра, на котором установлены детали (щели, монохроматор, держатель образцов), создающие оптимальную геометрию для получения и регистрации дифракционной картины. Гониометр приводит в движение держатель образцов, также служит для поворота приемной щели детектора для точного отсчета углов и расстояний. Гониометр обеспечивает одновременный поворот образца на угол θ и поворот детектора на угол 2θ , чтобы всегда выполнялось равенство углов падения и отражения необходимое по условию Брэгга-Вульфа. Таким образом измерение дифрактограммы осуществляется в режиме $(\theta - 2\theta)$ сканирования, при котором скорость поворота детектора в два раза больше скорости поворота образца.

Особенностью поликристаллического образца является то, что можно получить отражения от всех возможных для исследуемого материала кристаллографических плоскостей. Отраженный от образца дифракционный спектр улавливает детектор рентгеновских лучей (6) и передает информацию об углах и интенсивностях на этих углах. Дифрактограмма образца представляет собой зависимость интенсивности дифрагированного рентгеновского пучка от двойного Брэгговского угла 2θ . При этом каждому дифракционному максимуму на дифрактограмме соответствует свое межплоскостное расстояние согласно уравнению Брегга-Вульфа (3.1).

Рентгенограммы исследуемых образцов обычно записываются в интервале углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ методом пошагового сканирования с фиксированным шагом перемещения детектора $0,02^\circ$ и временем экспозиции в каждой точке 4 с.

Данный метод позволяет рассчитать средний диаметр наночастиц дисперсного материала на исследуемой поверхности. Для расчета в диапазоне характерного пика, соответствующего значению 2θ , используют уравнение Селякова-Шеррера:

$$D_{\text{ср}} = \frac{\lambda}{\Delta_{1/2} \cdot \cos \theta}, \quad (3.2)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения;

$\Delta_{1/2}$ – полуширина отражения, рад.;

θ – угол между падающим лучом и отражающей плоскостью (Брэгговский угол), рад.

Для подготовки образца его предварительно тщательно растирают в агатовой ступке. Оптимальный размер частиц порошков для рентгенофазового анализа, так же, как и оптимальный размер кристаллитов, не превышает 40 мкм. Полученный порошок прессуют в столбик диаметром 0,5–1,0 мм и высотой 7–10 мм укрепляют на столике рентгеновской камеры. В порошковом образце содержится множество мельчайших кристалликов с различной ориентацией. Среди них всегда есть такие, которые расположены под определенными углами к рентгеновскому лучу и, следовательно, дают отражение. Чтобы характеризовать как можно больше таких кристалликов и определить преимущественную ориентацию, определяемую, например индексами Миллера, столик камеры с образцом вращается.

Малоугловое рентгеновское рассеяние

Малоугловое рентгеновское рассеяние, MPP (small angle X-ray scattering, SAXS) – метод исследования, основанный на упругом рассеянии рентгеновского излучения на неоднородностях вещества, размеры которых существенно превышают длину волны излучения ($\lambda = 0,1\text{--}1$ нм). Направления рассеянных лучей при этом лишь незначительно (на малые углы) отклоняются от направления падающего луча.

Многие исследования требуют данных о пространственной структуре изучаемых объектов с низким разрешением от 1 нм. В этих случаях одним из наиболее информативных методов считается метод малоуглового рентгеновского рассеяния (MPP). Дифрактометр здесь позволяет получать кривые рентгеновского рассеяния в диапазоне $2^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$. Интенсивность малоуглового рассеяния определяется квадратом величины локального отличия в электронной плотности образца. Поэтому эффекты малоуглового рассеяния обнаруживаются при наличии в телах субмикроструктуры, когда размер пор лежит в интервале 10–100 нм, а также когда тела содержат мелкодисперсные включения коллоидальных размеров. Картина малоуглового рассеяния определяется размером, формой и расположением неоднородностей. В то же время интенсивность малоуглового рассеяния не зависит от внутреннего строения рассеивающих областей или частиц.

Таким образом, рентгеноструктурный анализ в целом позволяет решать следующие задачи:

- определение кристаллической структуры минерала или синтетической фазы (характеристики элементарной ячейки, определение сингонии, симметрии, межплоскостных расстояний);
- изучение наличия различных видов дефектности (напряжений, вакансий, встроек, сверхструктуры);
- оценка степени дисперсности и величины кристаллов порошковых образований;
- фазовый качественный анализ с диагностикой фаз и количественный с оценкой содержания фазовых компонентов;
- изучение рентгеноаморфных и аморфных фаз.

Пример научного исследования: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.115780>

В качестве примера использования метода РДА в научных исследованиях на рис. 3.17 приведены дифрактограммы образцов катализаторов топливного элемента с протонообменной мембраной Pt/C, Pt/G и Pt₃-Ni/G, сформированных соответственно на углероде (C) и графене (G).

Пики интенсивности, полученные при определенных углах 2θ, соответствуют различным компонентам катализатора. Так же показана текстура (ориентация) кристаллитов катализатора различного состава в виде индексов Миллера. Как видно, ориентация (111) Pt преобладает в структуре Pt₃-Ni катализатора, сформированного на графене и определяет его высокую активность и коррозионную устойчивость.

Так, для платинового катализатора (рис. 3.17,а), исходя из формулы (3.2), средний диаметр частиц Pt/G по гистограмме составил 1,44 нм.

Для изучения структуры и состава тонких поверхностных слоев (<100 нм) с помощью рентгеноструктурного анализа используют метод скользящего пучка. Это позволяет получить более высокую интенсивность сигнала, избежать влияния основы образца, также определять толщину тонкого слоя.

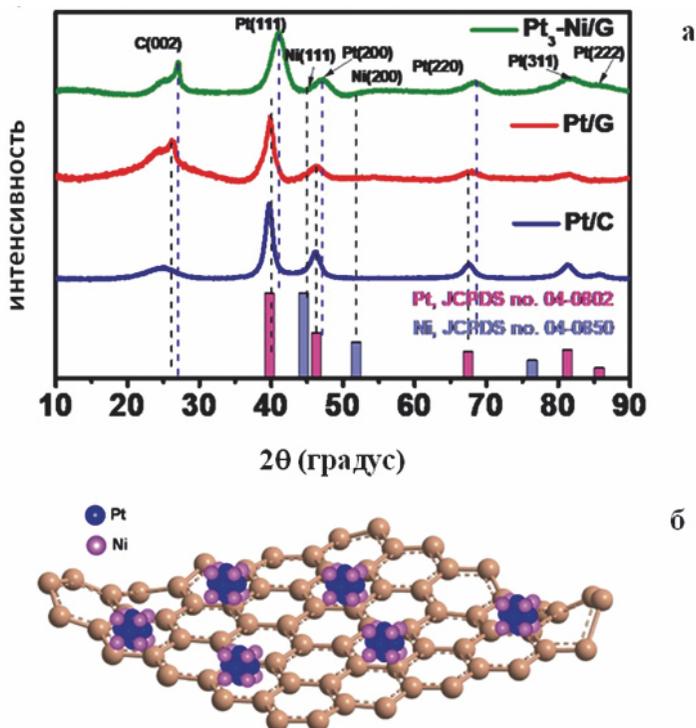


Рис. 3.17. Дифрактограммы электрокатализаторов:
 а – Pt/C, Pt/G и Pt₃-Ni/G, G–графен; б – модель Pt₃-Ni/G (G–графен)

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, РФЭС (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) также известна как электронная спектроскопия для химического анализа (ESCA).

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС, XPS) – это поверхностно-чувствительный количественный спектроскопический метод, основанный на фотоэлектрическом эффекте, который позволяет идентифицировать элементы, существующие внутри материала (элементный состав) или покрывающие его поверхность, а также их химическое состояние, общую электронную структуру и плотность электронных состояний в материале. РФЭС используется для определения количественного атомного и химического состава поверхности, при котором исследуется объем пробы от поверхности до глубины 5–10 нм.

Спектры РФЭС получают облучением материала пучком *рентгеновских лучей* с регистрацией зависимости *количества испускаемых электронов от их энергии связи*. Исследуемые электроны эмитируются по всей глубине проникновения используемого мягкого рентгеновского излучения в исследуемый образец (обычно порядка 1 мкм, что очень много по сравнению с размерами атомов и молекул). Однако выбитые рентгеновскими квантами электроны поглощаются исследуемым веществом настолько сильно, что эмитированные на глубине около 10 нм они уже не могут достичь поверхности, переходят в вакуум и, соответственно, детектируются. Именно поэтому методом РФЭС можно собрать информацию о самых верхних (около 10–30) атомных слоях образца без информации об его объеме. РФЭС незаменим как метод анализа и контроля в ряде отраслей, таких как полупроводниковая индустрия, гетерогенный катализ, и т.д.

Поскольку для возбуждения фото эмиссии используется рентгеновское излучение с известной длиной волны, то энергия связи испускаемых электронов может быть найдена по уравнению, следующему из закона сохранения энергии:

$$E_b = E_{\text{photon}} - (E_k + \phi), \quad (3.3)$$

где E_b – энергия связи (ЭС) электрона, измеренная по отношению к химическому потенциалу;

E_{photon} – энергия рентгеновских фотонов;

E_k – кинетическая энергия электрона (подобна работе выхода);

ϕ – поправочный коэффициент (константа).

На рисунке 3.18 показана схема рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Типичный XPS-спектр представляет собой график количества электронов, обнаруженных при определенной энергии связи. Каждый элемент создает набор характерных пиков XPS. Эти пики соответствуют электронной конфигурации электронов внутри атомов, например, 1s, 2s, 2p, 3s и т.д. Количество обнаруженных электронов в каждом пике напрямую связано с количеством элемента в выборке XPS-объем.

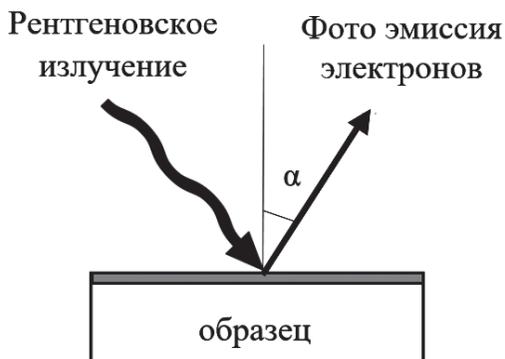


Рис. 3.18. Схема рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Для получения атомных процентных значений каждый необработанный сигнал XPS корректируется путем деления интенсивности на коэффициент *относительной чувствительности* (RSF) и нормализуется по всем обнаруженным элементам. Поскольку водород не обнаружен, эти атомные проценты исключают водород.

Пример научного исследования: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.115780>

На рисунке 3.19 представлены XPS-спектры высокого разрешения углерода (а), Pt (б) и Ni (в) в составе электрокатализатора Pt₃-Ni/G для катода топливного элемента с протонообменной мембраной.

Анализ химического состояния широко используется для углерода. Он показывает наличие или отсутствие химических состояний углерода в приблизительном порядке возрастания энергии связи.

Методом РФЭС определяются:

- химический состав поверхности твердых материалов (идентифицируются все элементы, начиная с Li: от $Z = 2$ (Li) до $Z = 92$ (U).
- электронное состояние элементов вещества;
- относительные концентрации элемента в образцах.

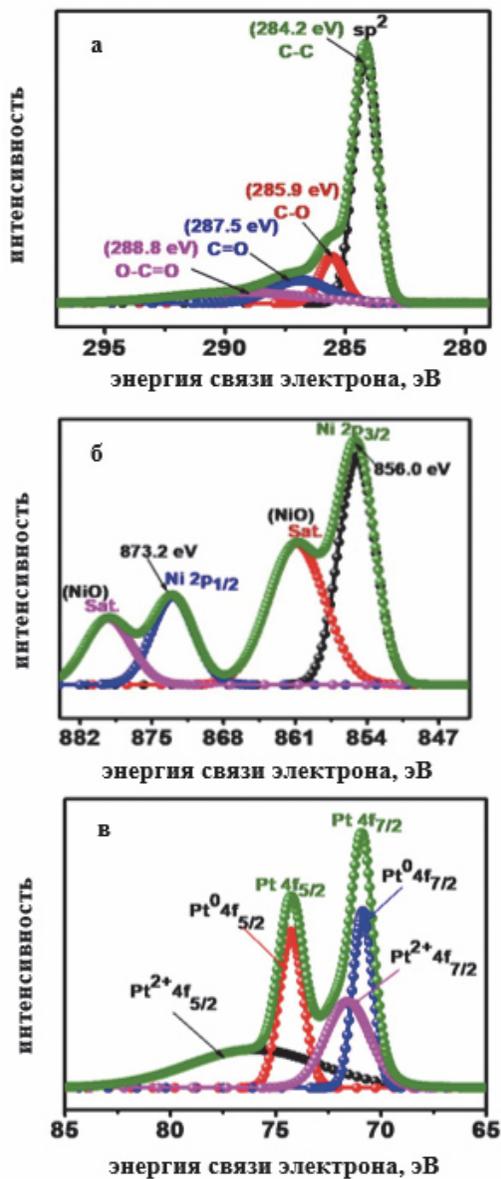


Рис. 3.19. XPS-спектр высокого разрешения компонентов катализатора Pt₃-Ni/G (G-графен):
а – C; б – Ni; в – Pt

Дифракционные методы исследования и, в первую очередь, рентгеновский дифракционный анализ, являются основным источником сведений о структуре вещества на атомном уровне. Для рентгеноструктурных исследований нет жестких требований к размерам образца. Однако следует учитывать, что для получения достоверной информации необходим опыт оператора при расшифровке и интерпретации полученных данных.

3.2.3. Спектральные и люминесцентный методы анализа твердых тел

Рентгеноспектральный анализ (РСА)

Рентгеноспектральный анализ, РСА (X-Ray Spectral Analysis, XRA) позволяет проводить элементный состав образца по возбуждаемому в них характеристическому рентгеновскому излучению.

На практике распространен рентгеноспектральный микроанализ. Базой для рентгеновского микроанализа часто служит вакуумная и электронно-оптическая система растрового электронного микроскопа, в который в качестве опции вводится рентгеновский спектрометр (рис. 3.2).

При взаимодействии электронного зонда с образцом одним из возможных возбуждаемых сигналов является рентгеновское излучение, которое можно разделить на *тормозное* и *характеристическое*. При проникновении первичных электронов в образец они тормозятся не только электрическим полем атомов, но и непосредственным столкновением с электронами атомов материала. В результате этого взаимодействия первичные электроны могут выбивать электроны с внутренних оболочек, оставляя атом образца в энергетически возбужденном состоянии. Электроны из внешних оболочек перескакивают на вакантные места, высвобождая избыточную энергию в виде кванта рентгеновского диапазона или передавая ее другому электрону из внешних оболочек (оже-электрон). По энергиям и количеству испущенных квантов судят о количественном и качественном составе анализируемого вещества (рис. 3.20,а).

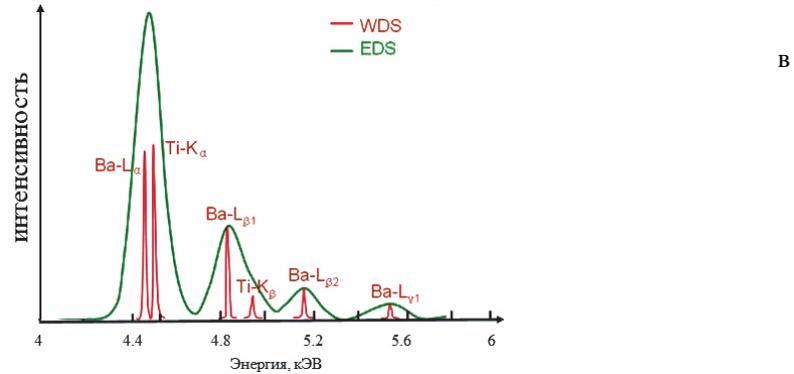
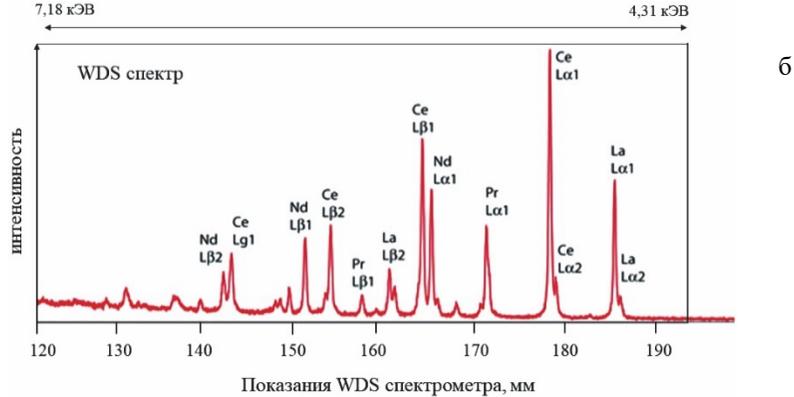
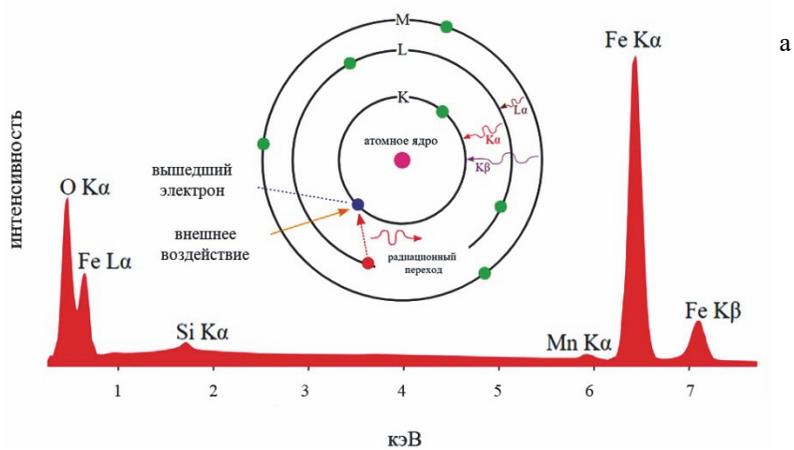


Рис. 3.20. EDX- и WDS-спектры:

а – EDX-спектр оксида железа (с примесью оксидов кремния и марганца);
 б – WDS-спектр кристалла (Ce, La, Nd, Th)PO₄; в – WDS и EDX-спектры

Поскольку энергия возникающего кванта зависит только от энергии участвующих в процессе электронных уровней, а они являются характерными для каждого элемента, т.е. возникает *характеристическое рентгеновское излучение*. Так как каждый атом имеет вполне определенное конечное число уровней, между которыми возможны переходы только определенного типа, характеристическое рентгеновское излучение дает дискретный линейчатый спектр. По закону Мозли для рентгеновских линий внутри одной серии существует прямая зависимость энергии излучения E и атомного номера химического элемента Z :

$$E = p (Z - q)^2, \quad (3.4)$$

где p, q – константы.

Различают два основных вида рентгеновской спектроскопии, основанные на измерении *энергии* и *длины волны* рентгеновского излучения.

1. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, ЭДА (Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX) базируется на анализе энергии эмиссии его рентгеновского спектра. С помощью пучка электронов (в электронных микроскопах) или рентгеновских лучей (в рентгеновских флуоресцентных анализаторах) атомы исследуемого образца возбуждаются, испуская характерное для каждого химического элемента рентгеновское излучение. Исследуя энергетический спектр такого излучения, можно сделать выводы о качественном и количественном составе образца.

Основой энергетического дисперсионного спектрометра (ЭДС) служит полупроводниковый детектор, который измеряет энергию входящих фотонов. Для поддержания целостности детектора и его разрешающей способности его следует охлаждать жидким азотом или охлаждением Пельтье. ЭДА (EDX) широко используется в электронных микроскопах (где основной задачей является получение изображения, а не спектроскопия). В камере микроскопа создают высокий вакуум ($\sim 10^{-5}$ Па) с целью минимизации взаимодействия электронов с молекулами воздуха. Сигнал с детектора подается в многоканальный анализатор, который позволяет регистрировать и просматривать на экране монитора спектр, включающий

пики от всех элементов, входящих в образец. Недостатком метода ЭДА является примерно на порядок меньшее энергетическое разрешение по сравнению с спектрометрами волновой дисперсии и возможность надежно идентифицировать элементы начиная только с порядкового номера $Z = 11$ (Na). На рисунке 3.20,а представлен EDX-спектр оксида железа (с примесью оксидов кремния и марганца).

2. Рентгеновская спектроскопия с дисперсией по длине волны, РСДДВ (Wavelength dispersive X-ray spectroscopy, WDS) – это метод неразрушающего анализа, используемый для получения элементной информации о ряде материалов путем измерения характеристических рентгеновских лучей в малом диапазоне длин волн. Он базируется на анализе максимумов по их расположению (длина волны эмиссии) и интенсивности ее рентгеновского спектра (рис. 3.20,б).

В спектрометрах волновой дисперсии (СВД) возбужденное в образце рентгеновское излучение попадает на кристалл-анализатор и «отражается» от него под разными углами в зависимости от длины волны. С помощью СВД можно определить элементы с порядковыми номерами от $Z = 4$ (Be) до $Z = 92$ (U). Нижняя граница определения наличия элемента при этом составляет 0,01 % вес., что в абсолютных числах составляет 10^{-14} до 10^{-15} грамма.

При анализе неэлектропроводящих объектов на поверхность шлифа напыляют электропроводящие материалы: углерод, алюминий, золото. Иногда для этих целей используют серебро. Чаще всего применяют углерод, так как он не образует оксидных пленок и дешев.

Спектр ЭДА (EDX-спектр) можно получить за очень короткий период времени, но он имеет очень плохое энергетическое разрешение. Например, рентгеновские линии редкоземельных элементов (Ce и La) полностью перекрываются друг с другом (рис. 3.20,в). Это делает невозможным определить наличие каких-либо других редкоземельных элементов.

Если целью является определение всех присутствующих элементов, то следует использовать только спектры WDS из-за высокого энергетического разрешения.

Рентгенофлуоресцентный анализ

Рентгенофлуоресцентный анализ, РФА (X-Ray Fluorescence, XRF) – неразрушающий метод, который используется для количественного определения элементного состава пленки и ее толщины. С помощью него могут быть найдены различные элементы от бериллия (Be) $Z = 4$ до урана (U) $Z = 92$ (U). Образец облучают рентгеновскими лучами, которые взаимодействуют с самыми внутренними электронами атома (K - и L -оболочки), вызывая испускание рентгеновских лучей с энергией, характерной для присутствующих элементов. В возбужденном состоянии атом пребывает крайне малое время, порядка одной микросекунды, после чего возвращается в основное состояние. При этом электроны с внешних оболочек заполняют образовавшиеся вакантные места, а излишек энергии либо испускается в виде фотона, либо энергия передается другому электрону из внешних оболочек (оже-электрон).

Каждый атом испускает фотон с энергией строго определенного значения, например железо при облучении рентгеновскими лучами испускает фотоны $K\alpha = 6,4$ кэВ. На рисунке 3.21 приведен XRF-спектр металлического сплава. О составе вещества судят по характерному для каждого элемента значению энергии испускания и количеству квантов.

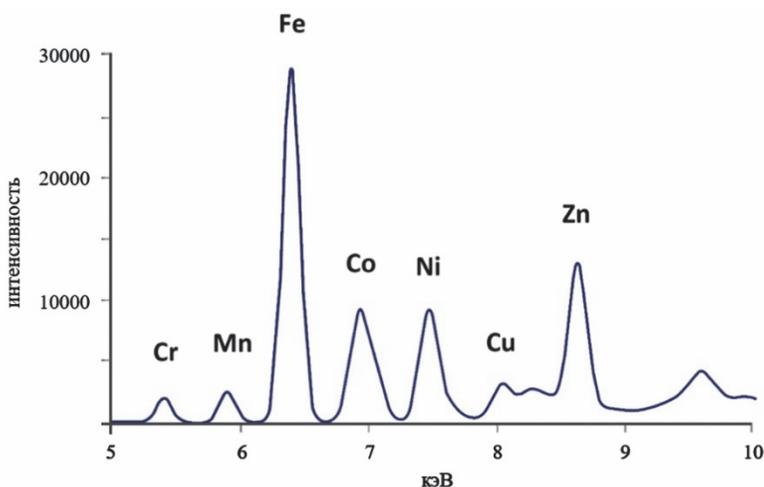


Рис. 3.21. XRF-спектры металлического сплава

Этот метод может анализировать образец на глубине от нескольких микрометров до нескольких миллиметров в зависимости от материала. Для получения точного количественного содержания необходимо обработать полученный спектр с помощью специальной программы калибровки (количественной градуировки прибора). Калибровочная программа должна быть предварительно создана с использованием стандартных образцов, чей элементный состав точно известен.

XANES и EXAFS спектроскопия

Тонкая структура спектров поглощения рентгеновских лучей XAFS (*X-ray absorption fine structure*, XAFS) является подмножеством рентгеновской абсорбционной спектроскопии (*X-ray absorption spectroscopy*, XAS). XAFS включает в себя изучение тонкой структуры расширенного поглощения рентгеновских лучей EXAFS (*Extended X-ray absorption fine structure*) и *ближнекраевой структуры* поглощения рентгеновских лучей XANES (*X-ray absorption near edge structure*). Методы XAFS является эффективным инструментом структурных исследований.

Как и другие абсорбционные методы спектроскопии, методы XAS подчиняются закону Бера–Бугера–Ламберта, согласно которому поглощение потока излучения прямо пропорционально числу частиц поглощающегося материала.

При проведении XAS-измерений на образец направляется рентгеновское излучение, причем постепенно увеличивается его энергия. Одновременно производится регистрация интенсивности падающего и проходящего рентгеновского излучения по мере увеличения энергии падающего рентгеновского излучения. Когда энергия падающего рентгеновского излучения совпадает с энергией связи электрона атома внутри образца, количество рентгеновских лучей, поглощаемых образцом, резко увеличивается, что приводит к падению интенсивности передаваемого рентгеновского излучения (рис. 3.22).

Это приводит к образованию края поглощения. Каждый элемент имеет набор уникальных краев поглощения, соответствующих разным энергиям связи его электронов, что обеспечивает селективность элемента XAS. Спектры XAS чаще всего собираются

на синхротронах, поскольку высокая интенсивность источников синхротронного рентгеновского излучения позволяет концентрации поглощающего элемента достигать нескольких частей на миллион. Поглощение будет невозможно обнаружить, если источник слишком слаб. Поскольку рентгеновские лучи обладают высокой проникающей способностью, образцы XAS могут представлять собой газы, твердые вещества или жидкости.

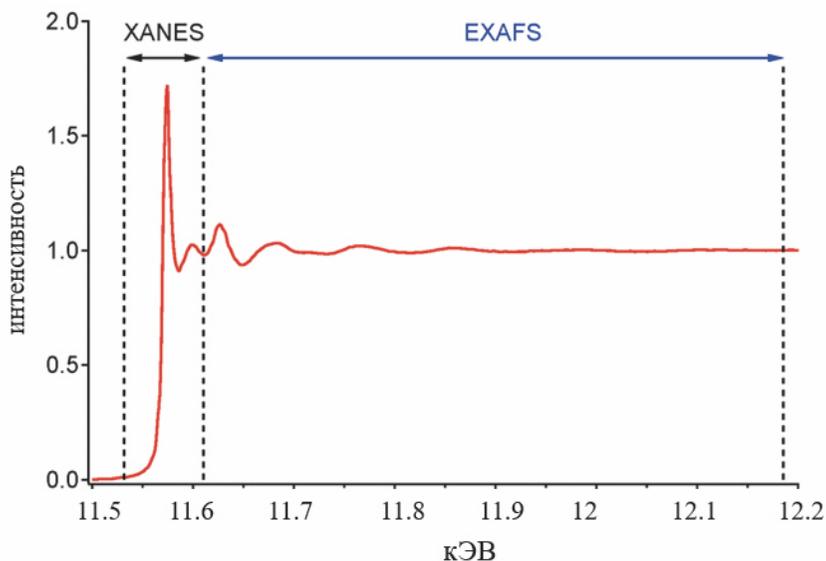


Рис. 3.22. Тонкая структура спектров поглощения рентгеновских лучей:
XANES – ближнекраевая структура поглощения;
EXAFS – структура расширенного поглощения

Нормализованные спектры поглощения часто называют XANES- спектрами. Они отображаются в виде графиков зависимости коэффициента поглощения данного материала от энергии, обычно в диапазоне 500–10 000 эВ, начиная с края поглощения элемента в образце. Эти спектры можно использовать для определения средней степени окисления элемента в образце.

EXAFS-спектроскопия позволяет получить информацию о природе, количестве и расположении соседних атомов по отношению к исследуемому атому как в первой, так и в более далеких координационных сферах.

Анализ EXAFS позволяет во многих случаях достаточно просто определять расстояние от поглощающего атома до ближайшей координационной сферы с точностью до 0,01 Å, а до 2–4 последующих – с точностью 0,1 Å.

В связи с этим EXAFS-спектроскопия применяется для структурного анализа наряду с дифракционным рентгеноструктурным анализом. При этом она обладает целым рядом дополнительных преимуществ, давая возможность проводить изучение веществ в любом агрегатном состоянии, nano кристаллических и аморфных материалов, а также жидкостей, исследование веществ сложного химического состава, включая случаи, когда концентрация исследуемых атомов мала (например, примеси в сплавах и катализаторы).

Пример научного исследования: DOI: 10.1038/srep07133

При циклировании литий-ионного аккумулятора с катодами на основе оксидов переходных металлов важную роль играет понимание состава и структуры получаемых оксидов при определенных потенциалах.

В данной работе с использованием XANES и EXAFS-спектров исследован катодный материал на основе наноструктурированного оксида никеля NiO-NP (nano particle) после достижения определенного потенциала (рис. 3.23). Преобразованная Фурье величина спектров EXAFS выявила пониженную координацию и значительную разницу в относительных интенсивностях рассеяния оболочек Ni-Ni и Ni-O.

Эти эффекты показывают, что, оксид, образующийся в результате циклирования аккумулятора, имеет высокую дефектность несмотря на то, что исходный материал состоял из очень маленьких доменов.

Методы XANES и EXAFS позволяют не только определить концентрацию элементов и их оксидов, но оценить характерные расстояния между частицами в оксиде (рис. 3.23,б).

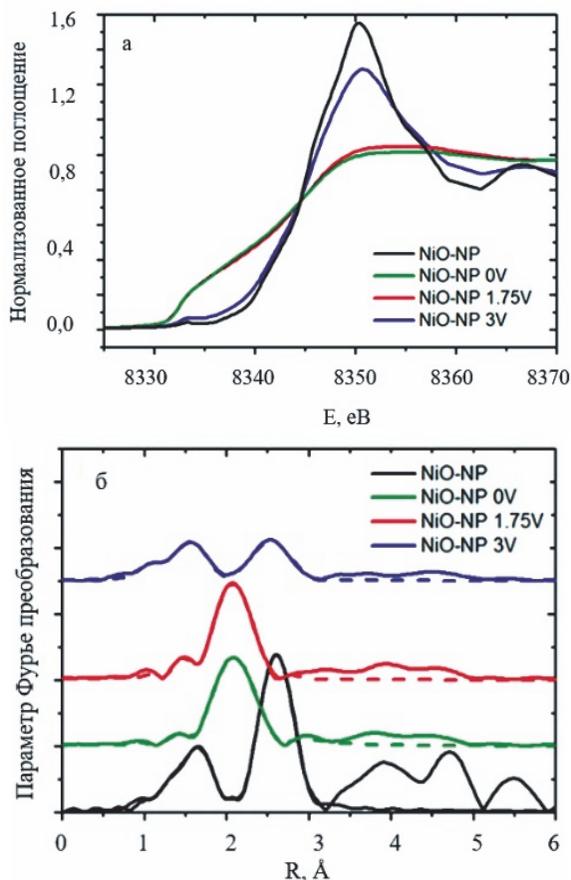


Рис. 3.23. Спектры XANES (а) и EXAFS (б) NiO-NP собранных ex-situ при различных потенциалах окисления катода NiO-NP ЛИА

Атомно-спектральные методы

Атомный спектральный анализ основан на регистрации *поглощаемого* или *испускаемого* атомами электромагнитного излучения в видимом и УФ диапазонах (200–800 нм). Таким образом, сначала от источника света формируют спектр в указанном диапазоне длин волн, а затем на его фоне получают атомарные спектры (поглощения или испускания) за счет перевода определяемого вещества в парообразное состояние. Атомизация пробы осуществляется путем нагревания пробы до 1000–10000°С.

Впервые исследования поглощающих спектров одноатомного газа, имеющего линейчатые спектры испускания, пропуская через него белый свет, были выполнены Густавом Кирхгофом еще в 1854 г. Он вводил в пламя газовой горелки источник паров натрия (металлический натрий в маленьком тигле) или асбест, смоченный раствором поваренной соли. Пламя горелки при этом приобретало характерную желтую окраску, соответствующую излучению паров натрия, а в спектре этого излучения были видны две близко расположенные светлые желтые линии. Затем перед горелкой помещали дуговую лампу таким образом, чтобы свет от дуги мог попасть в щель спектроскопа только пройдя сквозь пламя горелки. В спектре белого света от электрической дуги при этом получались две темные линии как раз в том месте, где находились желтые линии спектра испускания паров натрия. Таким образом Кирхгофом было доказано, что линейчатый спектр поглощения натрия идентичен линейчатому спектру испускания натрия (рис 3.24,а,б).

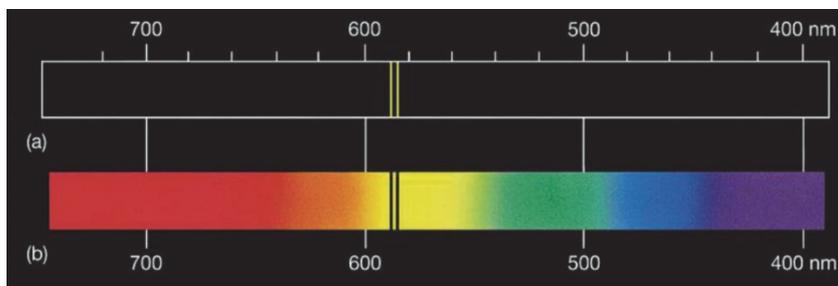


Рис. 3.24. Спектр поглощения (а) и спектр испускания(б) паров натрия

Методы атомной спектроскопии применяют для определения качественного элементного состава по индивидуальным атомным спектрам и количественного содержания элементов по интенсивности отдельных спектральных линий. Методы основаны на переходах валентных и внутренних переходах из одного энергетического состояния в другое. Поскольку переходы, которые могут совершать электроны в атоме, зависят от расположения занятых и свободных энергетических уровней, атомные спектры для разных

элементов строго индивидуальны. Атомы каждого химического элемента имеют строго определенные резонансные частоты, в результате чего именно на этих частотах они излучают или поглощают свет.

Спектры атомов натрия состоят всего лишь из нескольких спектральных линий, а в спектрах других элементов, например железа, насчитываются множество отчетливо воспроизводимых спектральных линий (рис. 3.25).

Темные линии появляются, когда электроны, находящиеся на нижних энергетических уровнях атома, под воздействием излучения от источника света одновременно поднимаются на более высокий уровень, поглощая при этом световые волны определенной длины, и сразу после этого падают обратно на прежний уровень, излучая волны этой же длины обратно. Так как это излучение рассеивается равномерно во всех направлениях, в отличие от направленного излучения от начального источника, на спектрограмме на спектрах видны темные линии в месте/местах, соответствующих данной длине/длинам волн. Эти длины волн различаются для каждого вещества и определяются разницей в энергии между электронными энергетическими уровнями в атомах этого вещества.

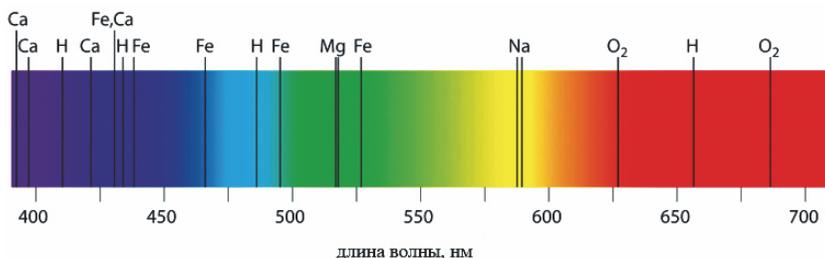


Рис. 3.25. Спектры поглощения атомов различных веществ

Атомизация вещества и возбуждение атомов происходит под действием высокой температуры. Роль атомизаторов и одновременно источников возбуждения, используемых в АЭС и различающихся по температуре, выполняют: электрическая дуга, искра, лазер, индуктивно-связанная плазма (ИСП). При высокой температуре в источнике возбуждения происходит плавление и испарение

вещества, а попавшие в газовую фазу молекулы диссоциируют на атомы, которые при столкновении с электронами переходят в возбужденное состояние. Затем (через 10^{-7} – 10^{-9} с) они самопроизвольно возвращаются в основное или возбужденное состояние с меньшей энергией, испуская квант энергии. При этом спектрометром регистрируется оптический линейчатый спектр испускания или спектр поглощения возбужденных атомов.

Атомно-спектральные методы разделяются на *атомно-абсорбционную* и *атомно-эмиссионную спектрометрию*. Рассмотрим их более подробно.

Атомно-абсорбционная спектрометрия (АА)

Атомно-абсорбционная спектрометрия, АА (Atomic absorption spectrometry – AA spectrometry) – один из самых распространенных методов элементного анализа. Метод основан на селективном поглощении (абсорбции) электромагнитного излучения определенной длины волны свободными от всех молекулярных связей нейтральными атомами определяемого элемента. В процессе абсорбции электрон переходит с основного энергетического уровня на более высокий в результате фотонного возбуждения, т.е. облучения светом с определенной частотой. При этом интенсивность возбуждающего света данной частоты уменьшается.

Для решения подавляющего большинства аналитических задач рутинного элементного анализа оказывается достаточно комбинации двух методов атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической и пламенной атомизацией.

Атомно-абсорбционные спектрометры имеют относительно низкую стоимость самих приборов и их эксплуатации, а также высокую производительность. Недостаток метода – относительно высокие пределы обнаружения и одноэлементность определения. Считается, что если число определяемых элементов не превышает 10–15, то предпочтительнее использование атомно-абсорбционных методов анализа.

Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП)

Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, АЭС–ИСП (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, ICP–AES) – это тип эмиссионной спектроскопии, в котором для получения возбужденных атомов и ионов используется индуктивно связанная плазма. При этом они испускают электромагнитное излучение на длинах волн, характерных для конкретного элемента. Плазма представляет собой высокотемпературный источник ионизированного исходного газа (часто аргона). Плазма поддерживается за счет индуктивной связи электрических катушек на мегагерцовых частотах. Температура источника находится в диапазоне от 6000 до 10 000 К.

Интенсивность излучения различных длин волн света пропорциональна концентрации элементов в образце. Метод имеет высокую экспрессность. За один цикл измерений продолжительностью не более минуты можно определить содержание в пробе более 70 элементов. По величине пределов обнаружения он превосходит АА анализ, однако стоимость спектрометра и его эксплуатации значительно выше. Использование этого метода предпочтительнее при анализе большого количества проб на содержание нескольких десятков элементов или при проведении предварительного обзорного анализа. Точность измерений хорошего ИСП-спектрометра составляет 0,5% для десяти параллельных измерений при концентрации, превышающей предел обнаружения в 100 раз.

Стехиографический метод дифференцирующего растворения (ДР)

Стехиографический метод дифференцирующего растворения, ДР (Stoichiographic differential dissolution method, DD) основан на закономерностях стехиографии и динамического режима растворения. В качестве детектора используется атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой.

Данный метод может использоваться для определения качественного и количественного фазового состава твердых неорганических веществ как кристаллических, так и аморфных. Анализируются кристаллы, порошки, керамика, тонкие пленки. Возможно одновременное определение фазовой принадлежности 38 химических элементов, нахождение распределения примесных элементов по различным фазам анализируемого вещества. Чувствительность определения элементов – до 10^{-3} мкг/мл. Погрешность определения стехиометрических коэффициентов в формулах фаз – до 10%. Масса пробы составляет от миллиграмм (микроанализ) до грамм.

Ультрафиолетовая оптическая (УФ-ВИД) спектроскопия. Ближняя инфракрасная спектроскопия

Ультрафиолетовая спектроскопия, УФ-спектроскопия (UV spectroscopy, UVS) – раздел спектроскопии, включающий получение, исследование и применение спектров испускания, поглощения и отражения в УФ-области спектра от 400 нм до 10 нм. Эта область условно делится на ближнюю (400–200 нм) и далекую или вакуумную (200–10 нм); последнее название обусловлено тем, что УФ этого участка сильно поглощается воздухом и его исследование производят с помощью вакуумных спектральных приборов.

Ультрафиолетовая спектроскопия применяется при исследовании атомов, ионов, молекул и твердых тел для изучения их уровней энергии, вероятностей переходов и др. характеристик. В УФ-области спектра лежат резонансные линии нейтральных, одно и двукратно ионизованных атомов, а также спектральные линии, испускаемые возбужденными конфигурациями высокоионизованных атомов. Электронно-колебательно-вращательные полосы молекул в основном также располагаются в ближней УФ-области спектра. Здесь же сосредоточены полосы поглощения в спектрах большинства полупроводников, возникающие при прямых переходах из валентной зоны в зону проводимости. Многие химические соединения дают сильные полосы поглощения в УФ-области, что создает преимущества использования УФ-спектроскопии в спектральном анализе.

Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасная спектроскопия, ИК–спектроскопия (Infrared spectroscopy, IR spectroscopy) – раздел спектроскопии, изучающий взаимодействие инфракрасного излучения с веществами.

С помощью ИК-спектроскопии определяют строение молекул и вещества в целом, так как в инфракрасной области расположено большинство колебательных и вращательных спектров молекул. Область инфракрасного излучения включает ближнюю ИК-область ($14\,000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$), среднюю ИК-область ($4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$) и дальнюю ИК-область ($400\text{--}10\text{ см}^{-1}$). Этому делению соответствуют ИК-спектрометры, использующие определенные оптические материалы, из которых готовят призмы, источники и приемники электромагнитного излучения.

При пропускании инфракрасного излучения через вещество происходит возбуждение колебательных движений молекул или их отдельных фрагментов. При этом наблюдается ослабление интенсивности излучения, прошедшего через образец. Однако поглощение происходит не во всем спектре падающего излучения, а лишь при тех длинах волн, энергия которых соответствует энергиям возбуждения колебаний в молекулах, присутствующих в пробе. Следовательно, длины волн (или частоты), при которых наблюдается максимальное поглощение ИК-излучения, могут свидетельствовать о наличии в молекулах образца тех или иных функциональных групп и других фрагментов, что используется в различных областях химии для установления структуры соединений.

Экспериментальным результатом в ИК-спектроскопии является инфракрасный спектр – функция интенсивности пропущенного инфракрасного излучения от его частоты. Обычно инфракрасный спектр содержит ряд полос поглощения, по положению и относительной интенсивности которых делается вывод о строении изучаемого образца. Такой подход стал возможен благодаря большому количеству накопленной экспериментальной информации: существуют специальные таблицы, связывающие частоты поглощения с наличием в образце определенных молекулярных фрагментов. Созданы также базы ИК-спектров некоторых классов

соединений, которые позволяют автоматически сравнивать спектр неизвестного анализируемого вещества с уже известными и таким образом идентифицировать это вещество.

Инфракрасная спектроскопия является ценным аналитическим методом и служит для исследования строения органических молекул, неорганических и координационных, а также высокомолекулярных соединений. Основным прибором, используемым для подобных анализов, является инфракрасный спектрометр с преобразованием Фурье.

Инфракрасная Фурье-спектроскопия

Инфракрасная Фурье-спектроскопия, ИКФС (Infrared Fourier spectroscopy, FTIR), т.е. спектроскопия с использованием Фурье-спектрометров значительно (в 10–100 раз) превосходит по чувствительности дифракционные приборы типа ИК-спектрометров, что позволяет регистрировать предельно низкие концентрации и малые количества исследуемых веществ. Фурье-спектрометры значительно выигрывают в фотометрической точности у дифракционных приборов. В дифракционных приборах на приемник проходит свет только в узком спектральном интервале, который попадает на выходную щель монохроматора. В Фурье-спектрометрах на фотоприемник всегда поступает весь свет источника и все спектральные линии регистрируются одновременно. Следовательно, возрастает соотношение сигнал/шум. Фурье ИК-спектроскопия выигрывает также в точности отсчета длины волны. В дифракционных приборах длину волны можно определить только косвенно, а в Фурье-спектрометрах разность хода (и длина волны) определяется непосредственно с помощью лазера. В Фурье-спектрометрах возможно записать до 50 спектров за секунду, в то время как дисперсионный прибор требует около 20 мин для записи одного спектра. Высокая скорость сканирования при стандартных требованиях к разрешению и фотометрической точности обеспечивают высокую производительность ИК Фурье-спектрометров и позволяет контролировать параметры технологических процессов в реальном времени.

Основным элементом инфракрасного спектрометра с преобразованием Фурье является интерферометр Майкельсона. В 1887 г. американский физик А. Майкельсон создал модель интерферометра и представил первые спектрометры на его основе, за что в 1907 г. получил Нобелевскую премию по физике.

Интерферометр работает следующим образом. Луч когерентного света падает на светоделитель, в результате чего получаются два луча примерно одинаковой интенсивности. Далее каждый из этих лучей отражается от своего зеркала и возвращается на светоделитель, где лучи объединяются, создают интерференцию и попадают на детектор. Одно из зеркал в интерферометре является подвижным: его положение постоянно изменяется, за счет чего возникает меняющаяся разность хода. В зависимости от величины разности хода лучи соединяются в фазе или противофазе, что приводит к положительной или отрицательной интерференции. В ИК-спектрометрах используется полихроматическое инфракрасное излучение, поэтому синусоиды разных частот накладываются, образуя сложную картину, называемую интерферограммой. Интерферограмму можно превратить в инфракрасный спектр при помощи преобразования Фурье.

Образец в этих приборах располагается между интерферометром и детектором. Фурье ИК-спектрометры обычно работают в однолучевом режиме: поочередно записываются два спектра (с образцом пробы и без него), а их разность и дает спектр поглощения образца.

ИК-интерферометры позволили получать спектры в дальней ИК-области, наблюдать решеточные колебания кристаллов, а также, благодаря высокому отношению сигнал/шум, преодолевать сложности при интерпретации спектров органических соединений.

ИК-спектр – это зависимость коэффициента светопропускания T (в %) определяет долю ИК-излучения, прошедшего через образец от волнового числа ν (см^{-1}). Чем выше коэффициент светопропускания T , тем меньше поглощение ИК-излучения, т.е. тем меньше взаимодействие ИК-излучения с веществом.

Значение T (100–75%) характеризует слабую интенсивность поглощения, T (75–30%) – среднюю, а диапазон T (<30%) характеризует высокую интенсивность поглощения.

На рисунке 3.26 представлен пример ИК-спектра этанола, полученный с помощью Фурье-спектрометра.

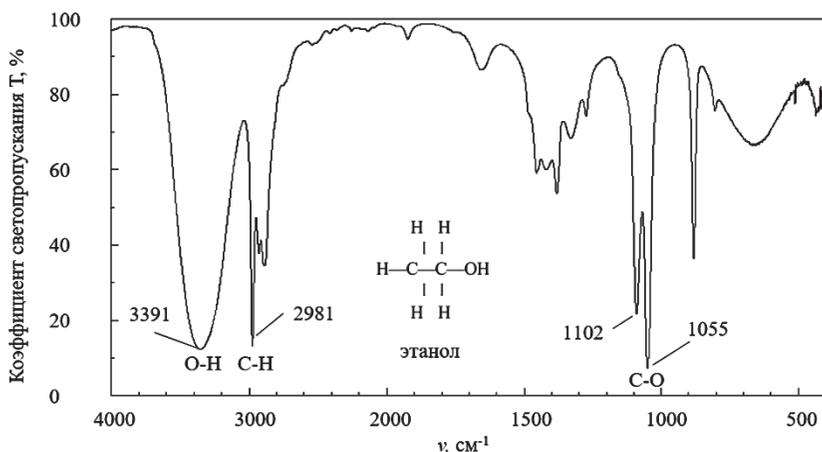


Рис. 3.26. ИК-спектр этанола

ИК-диапазон в зависимости от частоты, при которой наблюдаются максимум поглощения, характеризует определенные химические связи в веществе (табл. 3.3).

Таблица 3.3

Характерный диапазоны волнового числа при поглощении ИК-спектра

Волновое число, см ⁻¹			
3600–2800	2800–1800	1800–1500	1500–400
Связи с Н (Х-Н)	Тройные связи	Двойные связи	Одинарные связи
O–H N–H S–H C–H	C ≡ C C ≡ N	C=O C=N C=C	C–C C–N(>1600 см ⁻¹) C–O X–C Область отпечатков пальцев

При взаимодействии ИК-спектра с веществом различают *валентные колебания* и *деформационные колебания*.

Валентные колебания проявляются во всем спектре ИК-диапазона частот ($3600\text{--}400\text{ см}^{-1}$), причем более информативным является диапазон $3600\text{--}1500\text{ см}^{-1}$, в пределах которого единичные пики связаны с типом химической связи в молекуле вещества. Важно, что как видно из табл. 3.3 в данном диапазоне хорошо проявляется характеристичность колебаний, т.е. зависимость их частоты (волнового числа) от определенного вида водородных химических связей O–H, N–H, S–H, C–H, а также двойных (C=O, C=N, C=C) и тройных связей (C≡C, C≡N).

Деформационные колебания проявляются только в диапазоне ($1500\text{--}400\text{ см}^{-1}$ и менее), т.е. в так называемом диапазоне «отпечатков пальцев». В этом диапазоне проявляется большое число пиков, они часто накладываются друг на друга и как следствие это усложняет расшифровку ИК-спектра.

В 1980-е гг. появились комбинированные методы, объединившие газовую хроматографию и ИК-спектроскопию.

Метод инфракрасной Фурье-спектроскопии можно использовать в научных исследованиях, например, для непрерывного контроля состава газов и водных сред при работе топливных элементов и электролизных ячеек. Примеси в жидкостных и газообразных продуктах реакции в таких электрохимических устройствах позволяют судить о деструктивных процессах, протекающих при их работе. Для этого в инфракрасной Фурье-спектроскопии можно использовать специальные проточные измерительные кюветы. Конструкция такой кюветы показана на рис. 3.27.

Одно- и многопроходные кюветы применяются для качественного и количественного спектрального анализа газовых смесей. Использование многопроходных кювет позволяет уверенно детектировать предельно малые концентрации компонентов исследуемого газа (менее единиц ppm). Они имеют прозрачную рабочую камеру, выполненную из кварцевого стекла; зеркала с золотым (99,999) покрытием обеспечивают коэффициент отражения в ИК области не менее 98%.



Рис. 3.27. Проточная измерительная кювета для инфракрасной ИК-Фурье спектроскопии

Рамановская спектроскопия

Рамановская спектроскопия, РС (Raman spectroscopy, RS) или спектроскопия комбинационного рассеяния – это метод спектрального сканирования, основанный на способности фотонов к рамановскому (комбинационному, неупругому) рассеянию. Рамановская спектроскопия обычно используется в химии для получения структурных «отпечатков пальцев», по которым можно идентифицировать молекулы.

Метод назван в честь индийского физика Ч.В. Рамана, который наблюдал эффект комбинационного рассеяния в органических жидкостях (1928 г.). За это открытие Раман в 1930 г. получил Нобелевскую премию по физике. Однако независимо от него также в 1928 г. в Советском Союзе Л. Мандельштам также наблюдал этот эффект в неорганических кристаллах.

Так как эффект комбинационного рассеяния возникает в свете, отраженном от образца, а не в спектре, который образец поглотил, перед исследованием не требуется специальной подготовки образца, а сам метод нечувствителен к полосам поглощения,

что позволяет с большей точностью анализировать твердые, жидкие и газообразные среды, а также проводить измерения через прозрачные материалы, например пластик, стекло, кварц. В современной рамановской спектроскопии почти всегда используются лазеры в качестве источника света.

На рисунке 3.28 показан принцип Рамановской спектроскопии с воздействием на образец лазерным излучением и его комбинационным рассеянием.

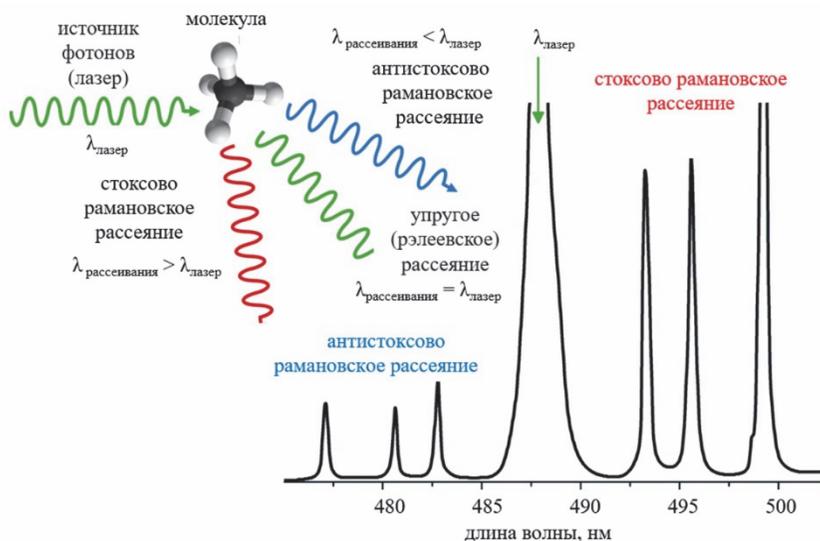


Рис. 3.28. Принцип Рамановской спектроскопии с воздействием на образец лазерным излучением

Лазерное излучение фиксированной длины волны $\lambda_{\text{лазер}}$ при взаимодействии с молекулой образца преобразуется в упругое *рэлеевское* рассеяние фотона, равное по энергии и по длине волны падающему на образец источнику фотонов ($\lambda_{\text{рассеивания}} = \lambda_{\text{лазер}}$). Кроме того, появляется два вида комбинационного неупругого рассеяния: *стоксово* и *антистоксово* рассеяния. Излучение рассеянного света с наименьшей энергией носит название *антистоксовое*, образующее антистоксовы линии. Поскольку антистоксово

излучение предполагает возбужденное состояние молекулы до рассеяния, пиковая интенсивность антистоксова сигнала ниже пиковой интенсивности стоксова сигнала. Кроме того, длина волны антистоксова рассеяния ниже, чем у исходного излучения лазера ($\lambda_{\text{рассеивания}} < \lambda_{\text{лазер}}$) (см. рис. 3.28).

Если энергия отраженного фотона больше – это излучение называется *стоксовым* (формирует антистоксовые линии). В результате в этом спектре появляются линии, отсутствующие в первичном источнике света. Длина волны такого антистоксова сигнала ниже, чем длина волны исходного ($\lambda_{\text{рассеивания}} > \lambda_{\text{лазер}}$). Важно, что такие сигналы избирательны и позволяют идентифицировать и дифференцировать молекулы сходных химических веществ.

Разница в количестве и расположении этих линий используется для определения молекулярного состава вещества. Поиск вещества по полученному спектру выполняется с помощью библиотеки спектров. Сегодня все процессы в Раман-спектроскопии обрабатываются с помощью специальных компьютерных программ, в результате которых производится расшифровка спектров и определение состава пробы. Поскольку неупругое рамановское рассеяние слабее упругого (рэлеевского) рассеяния (в сотни раз), основной проблемой применения этого метода долгое время было выделение более слабого комбинационного сигнала. Однако на сегодняшний день эта проблема устранена с помощью специальных фильтров.

Рамановские сдвиги длины волны комбинационного рассеяния обычно выражаются в волновых числах $\Delta\tilde{\nu}$, которые имеют размерность обратной длины волны (например, см^{-1}), поскольку это значение напрямую связано с энергией. Для преобразования между спектральной длиной волны λ и волновыми числами сдвига в спектре комбинационного рассеяния можно использовать следующую формулу:

$$\Delta\tilde{\nu} = \left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_1} \right) \cdot 10^7, \quad (3.5)$$

где $\Delta\tilde{\nu}$ – рамановский сдвиг, выраженный в волновом числе, см^{-1} ;

λ_0 – длина волны возбуждения, нм;

λ_1 – длина волны рамановского спектра, нм.

Чаще всего единицей измерения, выбранной для выражения волнового числа в спектрах комбинационного рассеяния, является обратный сантиметр (см^{-1}). Пример такого рамановского спектра для графена и оксида графена показан на рис. 3.29.

Разработано не менее 25 типов рамановской спектроскопии. Перспективным развитием рамановской спектроскопии является, например *рамановская микроскопия*, т.е. гиперспектральная визуализация или химическая визуализация, при которой тысячи рамановских спектров получаются со всего поля зрения, например, путем растрового сканирования образца сфокусированным лазерным лучом.

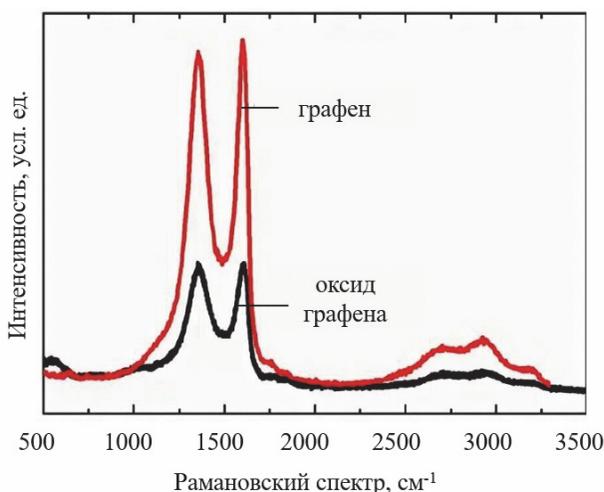


Рис. 3.29. Рамановский спектр графена и оксида графена

Данные можно использовать для создания изображений, показывающих расположение и количество различных компонентов. При работе в диапазоне от видимого до ближнего инфракрасного рамановский микроскоп может достигать поперечного разрешения около 1 $\mu\text{м}$ до 250 нм, в зависимости от длины волны, а разрешение по глубине может варьироваться от 1 до 6 $\mu\text{м}$.

Инфракрасные (ИК-Фурье) и Раман спектрометры предназначены и широко используются для качественного и количественного анализа материалов различного происхождения методами молекулярной спектроскопии.

3.2.4. Масс-спектрометрический метод анализа

Масс-спектрометрия, МС (Mass spectrometry, MS) – это аналитический метод исследования и идентификации вещества, позволяющий определять концентрацию различных компонентов в нем (изотопный, элементный или химический состав). Для этого в масс-спектрометре образец пробы ионизируется в газообразные ионы, которые затем разделяются и идентифицируются для каждого из компонентов по отношению их молекулярной массы (m) к заряду (Z) и относительному содержанию.

На рисунке 3.30,а показана принципиальная схема масс-спектрометра.

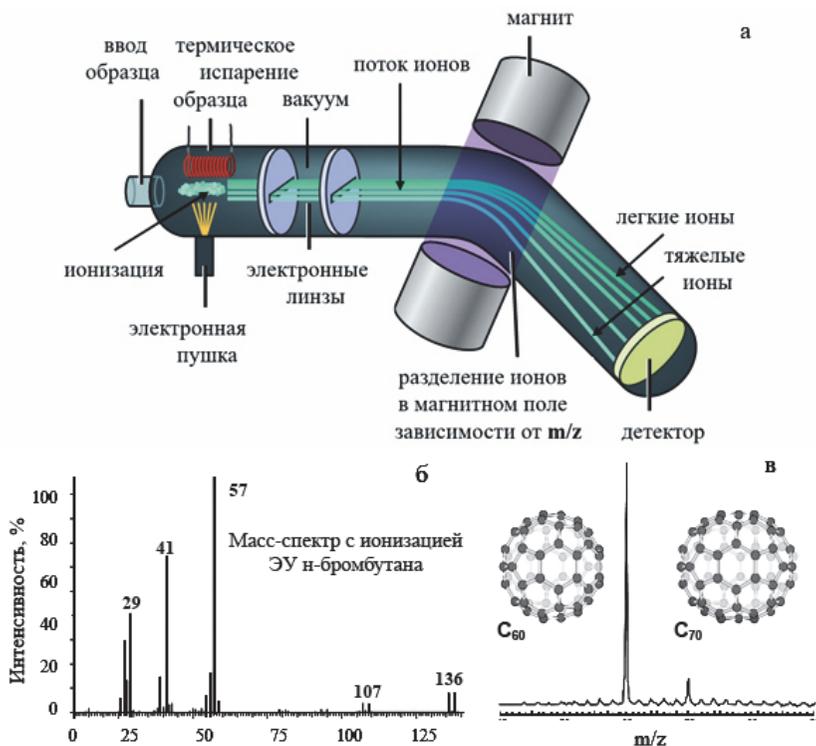


Рис. 3.30. Принципиальная схема масс-спектрометра (а), масс-спектр органического вещества (б) и кластер углерода (фуллеренов) (в)

В ионизационной камере масс-спектрометра каждая отдельная молекула ионизируется с образованием молекулярного иона, имеющего на один электрон меньше, чем исходная молекула. Ионизация вещества, а именно лишение молекул хотя бы одного иона никак не повлияет на результат исследования, так как его масса ниже массы молекулы во много раз. Молекулярные ионы, или «катион-радикалы», затем подвергаются фрагментации на ионы, которые ускоряются в электромагнитном поле.

На заряженную частицу, движущуюся в магнитном поле, действует сила Лоренца, искажающая ее траекторию. Определяя разницу траекторий ионизированных частиц, можно разделить компоненты по отношению их массы к заряду (m/z). Частицы с большим значением параметра m/z отклоняются в магнитном поле сильнее. Вакуум в приборе необходим для свободного перемещения заряженных частиц. Детектор прибора регистрирует ионы пропорционально их относительному содержанию и генерирует масс-спектр молекулы.

Пример масс-спектра органического вещества показан на рис. 3.30,б. Масс-спектры углеродных кластеров, полученных при лазерном испарении графита, позволяют идентифицировать новые формы углерода, в частности фуллерены. На рис. 3.30,в показан такой масс-спектр, на котором основной пик соответствует молекулам фуллерена C₆₀, а менее интенсивный пик – молекулам фуллерена C₇₀. Источник: Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. et al. C₆₀: Buckminsterfullerene // Nature. - Vol. 318, 1985 - P. 162-163.

Ионизация образцов может производиться несколькими путями и зависит от агрегатного состояния образца (газ, жидкость или твердое тело). Электронный удар (ЭУ) больше приспособлен для ионного и молекулярного анализа неорганических материалов.

Химическую ионизацию применяют для изучения органических материалов. Для ионизации твердых образцов используют, например прямую, лазерную десорбцию, ионизацию в индуктивно-связанной плазме (масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой), ионизацию в процессе лазерной абляции. Также применяют бомбардировку пучком ионов (вторичная ионная масс-спектрометрия).

Вторичная ионная масс-спектрометрия

Вторичная ионная масс-спектрометрия, ВИМС (Secondary-Ion Mass Spectrometry, SIMS) первоначально применялась для определения элементного состава низколетучих веществ, однако впоследствии стала использоваться как десорбционный метод мягкой ионизации органических веществ. Используется для анализа состава твердых поверхностей и тонких пленок. ВИМС – самая чувствительная из техник анализа поверхностей, способная обнаружить присутствие элемента в диапазоне 1 часть на миллиард. Образец облучается сфокусированным пучком *первичных ионов* (например, He^+ , Cs^+ , Ga^+) с энергией от 100 эВ до нескольких кэВ. Образующийся в результате пучок *вторичных ионов* анализируется с помощью масс-анализатора для определения элементного, изотопного или молекулярного состава поверхности. Выход вторичных ионов составляет 0,1–0,01%.

Объектами ВИМС анализа являются высокодисперсные твердые материалы: металлы и сплавы, полупроводники и диэлектрики, в частности катализаторы и минералы.

Метод позволяет:

- проводить количественный анализ всех элементов периодической системы от водорода до урана;
- анализ распределения элементов по глубине (до 1 мкм) с разрешением ~ 1 нм;
- анализ тонких пленок и адсорбированных слоев;
- изотопный анализ поверхностных слоев.

Чувствительность метода (% по массе):

- от 10^{-5} для щелочных металлов до 10^{-1} для платиновых металлов;
- для железа, никеля, кобальта и меди – примерно 10^{-3} – 10^{-2} .

Образцы могут быть в виде пластин и порошков. Размеры пластин 10–100 мм, толщина – до нескольких мм. Порошки перед исследованием наносятся на металлическую подложку (мягким втиранием).

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, МС–ИСП (Inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) по величинам пределов обнаружения и динамическому диапазону превосходит все другие рассмотренные спектральные методы. Ее использование дает возможность определять одновременно несколько десятков элементов с пределами обнаружения порядка десятитысячных долей. Метод позволяет проводить изотопный и элементный анализ. Приборы для МС-анализа с ИСП значительно дороже других спектрометров, требуют высокой квалификации обслуживающего персонала. Однако развитие аналитического приборостроения привело к созданию доступных для многих лабораторий ИСП масс-спектрометров. Конструкция этих приборов делает анализ простым и удобным, упрощает анализы даже следов элементов.

3.2.5. Ядерный магнитный резонанс

Ядерный магнитный резонанс, ЯМР (Nuclear magnetic resonance, NMR) – резонансное поглощение или излучение электромагнитной энергии веществом, содержащим ядра с ненулевым спином во внешнем магнитном поле, на частоте ν (называемой частотой ЯМР), обусловленное переориентацией магнитных моментов ядер. Явление ядерного магнитного резонанса было открыто в 1938 г. Исидором Раби в молекулярных пучках, за что он был удостоен Нобелевской премии 1944 г.

На рисунке 3.31 показана схема спектрометра (а), а также типичный спектр ЯМР полимерного материала – мембраны "Nafion" (б). Образец, помещенный в стеклянную ампулу, заключается между полюсами сильного электромагнита. Затем, для улучшения однородности магнитного поля, ампула начинает вращаться, а магнитное поле, действующее на нее, постепенно усиливают.

В качестве источника излучения используется радиочастотный генератор высокой добротности. Под действием усиливающегося магнитного поля начинают резонировать ядра, на которые

настроен спектрометр. При этом экранированные ядра резонируют на частоте чуть меньшей, чем ядра, лишенные электронных оболочек. Поглощение энергии фиксируется радиочастотным детектором, преобразовывается в спектр. Частоту увеличивают до тех пор пока она не достигнет предела выше которого резонанс невозможен.

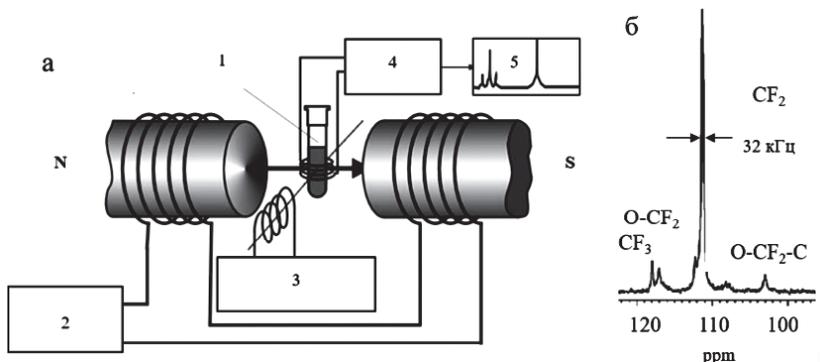


Рис. 3.31. Схема спектрометра (а) и типичный спектр (б) ЯМР мембраны "NaFion":

1 – проба; 2 – регулировка магнитного поля; 3 – радиочастотный излучатель; 4 – детектор с Фурье-преобразованием; 5 – ЯМР-спектр

В традиционном методе ЯМР-спектроскопии образец подвергается радиочастотному облучению неизменной частоты, в то время как сила магнитного поля изменяется, поэтому его еще называют методом непрерывного облучения (CW, continuous wave).

Традиционный метод ЯМР-спектроскопии имеет множество недостатков. Во-первых, он требует большого количества времени для построения каждого спектра. Во-вторых, он очень требователен к отсутствию внешних помех, и как правило, получаемые спектры имеют значительные шумы. В-третьих, он непригоден для создания спектрометров высоких частот (300, 400, 500 и более МГц). Поэтому в современных приборах ЯМР используется метод так называемой *импульсной спектроскопии* (PW), основанной на Фурье-преобразованиях полученного сигнала. В настоящее время все ЯМР-спектрометры строятся на основе мощных сверхпроводящих магнитов с постоянной величиной магнитного поля.

В отличие от СВ-метода, в импульсном варианте возбуждение ядер осуществляют не «постоянной волной», а с помощью короткого импульса, продолжительностью несколько микросекунд. Амплитуды частотных компонент импульса уменьшаются с увеличением расстояния от ν_0 . Но так как желательно, чтобы все ядра облучались одинаково, необходимо использовать «жесткие импульсы», т.е. короткие импульсы большой мощности. Продолжительность импульса выбирают так, чтобы ширина частотной полосы была больше ширины спектра на 1–2 порядка. Мощность достигает нескольких тысяч ватт.

В результате импульсной спектроскопии получают не обычный спектр с видимыми пиками резонанса, а изображение затухающих резонансных колебаний, в котором смешаны все сигналы от всех резонирующих ядер – так называемый «спад свободной индукции» (FID, free induction decay). Для преобразования данного спектра используют математические методы, так называемое Фурье-преобразование, по которому любая функция может быть представлена в виде суммы множества гармонических колебаний.

ЯМР-спектроскопия – неразрушающий метод анализа. Основная область применения – органическая химия, анализ химических процессов с участием парамагнитных ядер, прежде всего водорода.

Основные достоинства метода ЯМР:

- высокая разрешающая способность – на десять порядков больше, чем у оптической спектроскопии;

- возможность вести количественный учет (подсчет) резонирующих ядер;

- спектры ЯМР зависят от характера процессов, протекающих в исследуемом веществе (*in situ*). Поэтому эти процессы можно изучать, причем доступной оказывается временная шкала в очень широких пределах – от многих часов до малых долей секунды.

Масса исследуемого образца в ЯМР должна быть от нескольких миллиграммов до 100 миллиграммов.

Высокая специфичность и оперативность метода ЯМР, отсутствие химического воздействия на образец, возможность непрерывного измерения параметров определяют широкие возможности его применения.

Электронный парамагнитный резонанс

Электронный парамагнитный резонанс, ЭПР (Electron paramagnetic resonance, EPR) – физическое явление, открыто Е.К. Завойским в Казанском государственном университете и зарегистрировано в Государственном реестре научных открытий СССР 12 июля 1944 г.

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), представляет собой метод, регистрирующий переходы между спиновыми уровнями неспаренных электронов молекулы во внешнем магнитном поле. ЭПР (ЭСР)-спектроскопия имеет дело с поглощением микроволновой энергии электромагнитного поля образцом, помещенным в такое поле. Поглощение представляет собой функцию неспаренных электронов, содержащихся в молекуле.

Спектр ЭПР (ЭСР) – это зависимость поглощения микроволновой энергии от внешнего магнитного поля. Метод ЭПР дает уникальную информацию о парамагнитных центрах. Важно отметить, что качественный скачок здесь получается после того, как появляется возможность проводить измерения электронного спинового резонанса в сильных полях, в широком диапазоне температур.

Метод различает примесные ионы, изоморфно входящие в решетку от микровключений. При этом получается полная информация о данном ионе в кристалле: валентность, координация, локальная симметрия, гибридизация электронов, в сколько и какие структурные положения он входит, ориентирование осей кристаллического поля в месте расположения этого иона, полная характеристика кристаллического поля и детальные сведения о химической связи. И, что очень важно, метод позволяет определить концентрацию парамагнитных центров в областях кристалла с разной структурой.

3.2.6. Термический анализ

Термический анализ, ТА (Thermal Analysis, TA) – это серия аналитических методик, с помощью которых некоторые физико-химические свойства материала измеряются как динамическая

функция температуры. Температура образца или время нагревания откладывается по оси абсцисс, а зависящая от температуры величина – по оси ординат, получая график, называемый *термограммой*. Исходной точкой появления принципа термического анализа можно считать 1887 г., когда французский химик и физик Анри Луи Ле-Шателье применил его для испытания глинистых минералов.

Обычно выделяют несколько методов, отличающихся тем, какое свойство материала измеряется (табл. 3.4).

Таблица 3.4

Методы термического анализа

Название метода термического анализа	Сокр.	Свойство материала
Дифференциально-термический анализ	ДТА	температура
Дифференциально сканирующая калориметрия	ДСК	тепловые эффекты
Термогравиметрический анализ	ТГА	масса
Термомеханический анализ	ТМА	линейный размер
Дилатометрия	Дил	объем
Диэлектрический термический анализ	ДЭТА	диэлектрические свойства
Анализ выделяющихся газов	ГТА	состав газов
Термооптический анализ	ТОА	оптические свойства
Термомагнитный анализ	ТМА	магнитные свойства

Объединяющей сущностью всех перечисленных методов является то, что отклик образца записывается в зависимости от температуры (и времени). Обычно изменение температуры осуществляется по заранее заданной программе – либо это непрерывное увеличение или уменьшение температуры с постоянной скоростью (линейный нагрев/охлаждение), либо серия измерений при различной температуре (ступенчатые изотермические измерения). Рассмотрим наиболее распространенные методы термического анализа.

Дифференциальный термический анализ

Дифференциальный термический анализ, ДТА (Differential thermal analysis, DTA) – метод исследования, заключающийся в нагревании или охлаждении образца с определенной скоростью и записи временной зависимости разницы температур между исследуемым образцом и образцом сравнения (эталонном), не претерпевающим никаких изменений в рассматриваемом температурном интервале. Метод используется для регистрации фазовых превращений в образце и исследования их параметров.

На рисунке 3.32 показана принципиальная схема ДТА измерений

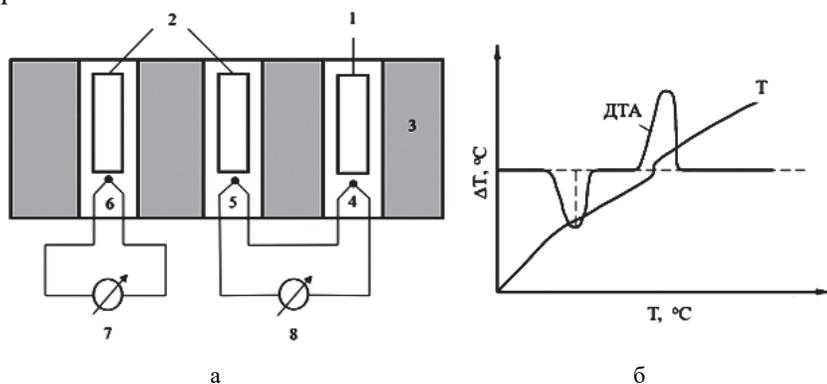


Рис. 3. 32. Принципиальная схема ДТА измерений (а) и термограмма (б):
1– проба; 2 – эталонные образцы; 3 – держатель образцов; 4 – термопара пробы;
5 – термопара эталонного образца; 6 – термопара образцов;
7 – милливольтметр термопары; 8 – прецизионный гальванометр

В качестве эталонного образца (2) в ДТА анализе используется инертное вещество с близкими к исследуемому веществу (1) значениями теплоемкости и теплопроводности, которое в исследуемом диапазоне температур не испытывает никаких структурных и фазовых изменений. С помощью термопары (6) и милливольтметра (7) контролируется температура процесса нагрева (или охлаждения) держателя образцов (3). Разность показаний температур термопары (4) пробы и термопары (5) инертного эквивалента пробы фиксируется с помощью прецизионного гальванометра (8). Таким

образом возникающая при одновременном нагреве или охлаждении исследуемого и эталонного образцов разность температур между ними обуславливается эндо- или экзотермическими превращениями или реакциями в исследуемом образце. Эти процессы с тепловыми эффектами при определенной температуре характерными для каждого вещества отражаются в термограмме, т. е. зависимости $\Delta T - T$ (рис. 3.32,а).

ДТА является наиболее распространенным методом термического анализа из-за широкого спектра получаемой информации.

Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ, ТГА (Thermal Gravimetric Analysis, TGA) позволяет получать данные об изменении (и скорости изменения) массы образца при равномерном нагревании или охлаждении исследуемого материала, а также во время изотермических отжигов при разных температурах. Метод эффективен при условии, что образец выделяет летучие вещества в результате физических или химических процессов в нем. В конструкцию приборов термогравиметрии входят термовесы, с помощью которых непрерывно измеряется масса образца, при этом образец нагревается.

Пример использования термогравиметрии (ТГА) по методу де Кейзера показан на схеме на рис. 3.33. Держатель для образца в случае синхронного термического анализа представляет собой совокупность двух тиглей, под которыми находятся две термопары. В один тигель помещается образец, другой остается пустым. Тепловые эффекты измеряются термопарой под тиглем с образцом по сравнению с температурой на термопаре под тиглем без образца.

Если результаты взвешивания, относящиеся к отдельным температурным значениям, представить в координатах температура – масса образца ($\Delta m - T$) то получим термогравиметрическую кривую (ТГ). На рисунке 3.33,б представлена такая ($\Delta m - T$) ТГ-кривая, полученная при медленном нагревании гидрата оксалата кальция $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. На основании ТГ кривой можно судить о том, каким образом при нагревании изменялась масса пробы при изменении его состава в ходе химических превращений:



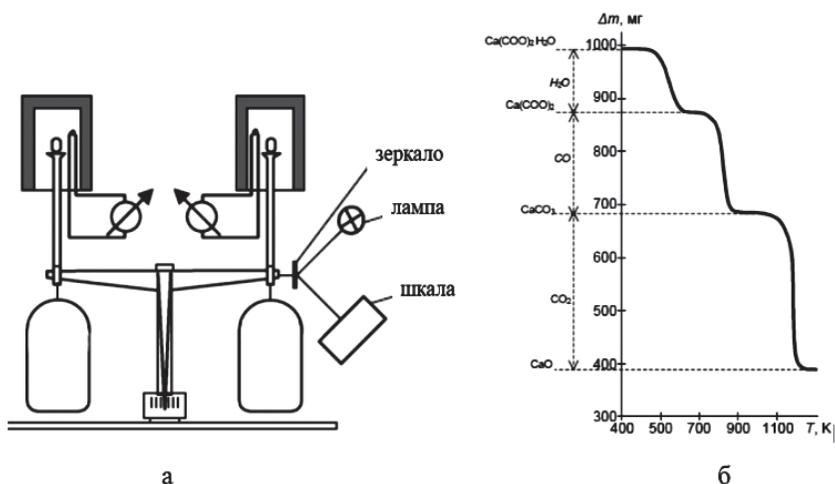


Рис. 3.33. Схема дифференциальная термогравиметрии по методу де Кейзера (а) и ТГ-кривая (б)

Как видно из термограммы, изменение массы образца пробы сопровождается тепловыми эффектами, протекающими при температурах, характерных для каждого из химических превращений. Значительное облегчение в интерпретации ТГ-кривой дает дифференциальная *термогравиметрическая кривая* (ДТГ), т.е. зависимость производной изменения веса по температуре как функция температуры исследуемого вещества ($\Delta m/\Delta T - T$).

Приборы для реализации термического анализа (дериватографы) позволяют исследовать небольшие количества образца (~10 мг, объем сухого порошка ~10 мм³, объем жидкости ~0,01 мкл) в широком диапазоне температур до 2400°C при скоростях нагревания от 1 до 80°C/мин и точности установления температуры $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

Современное оборудование, как правило, сочетает метод термогравиметрического анализа с рядом других, в зависимости от комплектации прибора. Для создания газовой атмосферы необходимого состава используются регуляторы расхода газов. Анализ состава отходящих газов может осуществляться благодаря приставкам для анализа химического состава отходящих газов с помощью ИК-спектроскопии, масс-спектроскопии, хроматографии.

Методы термического анализа позволяют решать разнообразные научно-исследовательские и технологические задачи. Они применяются при изучении физико-химических, термомеханических свойств активных масс и компонент аккумуляторных батарей, кинетики спекания керамических материалов в технологиях ТОТЭ, при изучении процессов окисления–восстановления и других задач.

Контрольные вопросы и задания

1. Назовите основные методы микроскопии и укажите диапазоны их применимости для получения увеличенных изображений.
2. Какие увеличения можно реализовать при использовании оптических микроскопов и чем они ограничены ?
3. На чем основана работа электронной микроскопии? Что такое электронный зонд?
4. Опишите принцип сканирующей зондовой микроскопии. Что такое микрозонд и каким образом формируется изображение?
5. В чем разница между атомно-силовой и сканирующей туннельной микроскопией?
6. На чем основаны спектральные методы анализа?
7. Назовите основные виды электромагнитного излучения и возможность их использования для анализа веществ.
8. Назовите основные принципы и назначение рентгенодифракционного анализа. Для каких целей используются рентгеновские методы?
9. Что такое кристаллографические индексы Миллера и каково их назначение?
10. Как устроен рентгеновский дифрактометр?
11. В чем смысл формулы Вульфа–Брегга?
12. На чем основан рентгеноспектральный анализ? В чем его отличие от рентгенодифракционного анализа?
13. Назовите принципы и назначение ИК-спектроскопии.
14. Назовите принципы и назначение рамановской спектроскопии.

15. Вторичная ионная масс-спектрометрия. Назовите принцип действия и назначение.
16. Назовите принципы и назначение метода ядерного магнитного резонанса.
17. Какими методами можно определить фазовый состав вещества?
18. Какими методами можно определить химический состав вещества?
19. На чем основаны термические методы анализа? Каково их назначение?
20. На чем основан метод термогравиметрии?
21. На чем основан метод дифференциального термического анализа?

Список литературы

1. Кузнецов, М.В. Современные методы исследования поверхности твердых тел: фотоэлектронная спектроскопия и дифракция. СТМ-микроскопия / М. В. Кузнецов. – Екатеринбург: Ин-т химии твердого тела УрО РАН, 2010. – URL: http://www.xps-issc.ru/materials/lecture_Kuznetsov.pdf (дата обращения: 17.09.2023).
2. Лебедев, А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии / А.Т. Лебедев. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003.
3. Миронов, В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В.Л. Миронов. – Нижний Новгород: Институт физики микроструктур. 2004. –113 с.
4. Основы аналитической химии: в 2 т. / под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Академия, 2012.
5. Физико-химические методы исследования и анализа: учеб. пособие / Е.И. Короткова, Т.М. Гиндуллина, Н. М. Дубова и др. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011.
6. Химические и инструментальные методы анализа: учеб. пособие / С.Ю. Сараева, А.В. Иванова, А.Н. Козицина и др. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2021.

7. Юинг, Г. Инструментальные методы химического анализа: пер. с англ. / Г. Юинг. – М.: Мир, 1989.

8. J. Ross. Microelectronics Failure Analysis Desc Reference. Sixth Edition. – USA: ASM International, 2011.

9. M. Gatalo, P. Jovanovic, U. Petek, M. Sala, V. S. Selih, F. Ruiz-Zepeda, M. Bele, N. Hodnik, M. Gaberscek. Comparison of Pt–Cu/C with Benchmark Pt–Co/C: ACS Appl. Energy Mater. 2019, 2, 3131–3141

Интерактивные ссылки

Спектральные методы анализа

<https://yandex.ru/video/preview/6492406325548371999>

Оксиды графена

<https://www.kommersant.ru/doc/2718283>

Магнито-резонансная томография

<https://www.youtube.com/watch?v=31jURwrEfGI>

Атомно-силовая микроскопия

https://www.youtube.com/watch?v=RHiGj5EYlsg&ab_channel=

Растровая электронная микроскопия

https://www.youtube.com/watch?v=TF0EW7YgvpE&ab_channel=ArturPrilepskii

Атомно силовой микроскоп

<https://www.youtube.com/watch?v=RHiGj5EYlsg>

Рентгеноспектральный микроанализ

<https://yandex.ru/video/preview/5188698365167269971>

Атомно-абсорбционная спектрометрия

<https://ya.ru/video/preview/13149424810994672051>

Рамановская спектроскопия

<https://www.czl.ru/tgroups/introduction-to-raman-spectroscopy/>

Инфракрасная Фурье спектроскопия

https://www.youtube.com/watch?v=8lj86KJ6ZJo&ab_channel=

Масс-спектрометрический метод анализа

https://www.youtube.com/watch?v=E1E5urXOfRA&ab_channel=%D

Ядерный магнитный резонанс

https://www.youtube.com/watch?v=KUCKf9VsZfg&ab_channel=

4. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИСПЕРСНЫХ И ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

4.1. Характеристики пористых материалов и методы их исследования

Пористые материалы широко применяются в электрохимических устройствах. Наибольшее распространение получили пористые электроды и пористые газодиффузионные и каталитические слои, которые представлены в плотноупакованных конструкциях современных топливных элементов и электролизных ячеек. Сюда же можно отнести и различные пористые диафрагмы и перегородки, разделяющие анодное и катодное пространство электрохимических устройств. В связи с разработкой новых более эффективных электрохимических устройств пористые структуры являются предметом исследования их характеристик и физико-химических свойств.

Можно выделить основные показатели пористых материалов:

- толщина;
- масса единицы площади;
- общая пористость;
- максимальный и средний диаметры пор;
- относительное электрическое сопротивление;
- относительное сопротивление диффузии;
- коэффициент извилистости пор;
- коэффициент протекания;
- распределение пор по диаметрам;
- скорость пропитки электролитом;
- прочность при растяжении (разрывная нагрузка) и относительное удлинение при разрыве;
- хрупкость;
- жесткость;
- термостойкость;

– химическая стойкость по отношению к кислотам, щелочам и окислителям.

Рассмотрим более подробно наиболее важные из этих показателей пористых материалов.

Общая пористость, число и структура пор

Общая пористость Π и число пор на единицу площади для пористых перегородок n_s связаны между собой следующим соотношением:

$$\Pi = (\pi r^2 \cdot \frac{l_{\text{эф}}}{l} \cdot \frac{n}{S}) / (l \cdot S) = \pi \cdot r^2 \cdot n_s \cdot \beta, \quad (4.1)$$

где r – средний эффективный радиус пор, см; S – площадь перегородки, см²; $l_{\text{эф}}$ – эффективная длина пор, см; l – толщина перегородки, см; β – коэффициент извилистости пор; $\beta = l_{\text{эф}}/l$; n – число пор в перегородке; $n_s = \frac{n}{S}$; n_s – «эффективное число» пор на 1 см² пористой перегородки; $S_{\text{эф}} = S \cdot \Pi/\beta$; $S_{\text{эф}}$ – эффективная площадь пористой перегородки, см².

Если для разных форм укладки шарообразных частиц существуют зависимости, позволяющие рассчитать степень заполнения пространства шарами, то для частиц случайной формы это практически невозможно. Поэтому общую пористость образца, как правило, определяют экспериментально.

Пористость (Porosity) – это отношение объема пор (пустот) в твердом теле к объему твердого тела. Пористость можно выразить формулой:

$$\Pi = \frac{V_{\text{пор}}}{V_{\text{пор}} + V_{\text{ТВ}}}, \quad (4.2)$$

где Π – общая пористость образца, см³/см³; $V_{\text{пор}}$ – объем пор образца, см³; $V_{\text{ТВ}}$ – объем твердой части образца, см³.

Для точного определения объема пор ($V_{\text{пор}}$), образец предварительно подсушивают до постоянной массы под вакуумом, взвешивают и определяют массу сухого образца m_c . Затем его пропитывают жидкостью, которая полностью смачивает образец.

Для этого обычно используют октан, либо декан. Затем с поверхности образца убирают капли жидкости и снова взвешивают. Объем пор рассчитывают по формуле:

$$V_{\text{пор}} = (m_{\text{ж}} - m_{\text{с}}) / \rho_{\text{ж}}, \quad (4.3)$$

где $m_{\text{ж}}$ – масса образца, пропитанного жидкостью, г;

$m_{\text{с}}$ – масса сухого образца, г; $\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкости, г/см³.

Объем твердой части образца ($V_{\text{ТВ}}$) определяют по объему вытесненной им жидкости методом гидростатического взвешивания. Для этого образец на тонкой проволочке подвешивают к коромыслу весов и погружают в сосуд с той же жидкостью и определяют массу погруженного образца $m_{\text{пог}}$. Образец должен быть полностью погружен в жидкость. Из этой массы $m_{\text{пог}}$ нужно вычесть массу подвески в той же жидкости $m_{\text{подв}}$. Объем твердой матрицы образца рассчитывают по формуле:

$$V_{\text{ТВ}} = \frac{m_{\text{с}} - (m_{\text{пог}} - m_{\text{подв}})}{\rho_{\text{ж}}}, \quad (4.4)$$

где $m_{\text{пог}}$ – масса образца, пропитанного жидкостью и погруженного в такую же жидкость, г;

$m_{\text{подв}}$ – масса подвески в той же жидкости, г;

$\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкости, г/см³.

Относительное электрическое сопротивление

Пористые перегородки и набухающие мембраны, как правило, в сухом виде являются изоляторами. Они приобретают способность проводить ток только после пропитки растворами электролитов. Электрическое сопротивление пористых перегородок зависит не только от состава электролита, но и от характера их пористой структуры. Если требуется охарактеризовать электрическое сопротивление материала пористой перегородки, удобно пользоваться величиной относительного электрического сопротивления – L .

Относительное электрическое сопротивление (relative electrical resistance) – это отношение электрического сопротивления пористой перегородки, пропитанной раствором электролита

(R_{Π} , Ом) к электрическому сопротивлению слоя раствора электролита тех же размеров, что и сама перегородка (R_3 , Ом)

$$L = R_{\Pi}/R_3, \quad (4.5)$$

где R_{Π} – электрическое сопротивление перегородки, Ом;

R_3 – электрическое сопротивление слоя раствора электролита слоя, Ом.

Можно показать, что относительное электрическое сопротивление пористых перегородок зависит только от коэффициента извилистости пор и общей пористости материала.

$$L = \frac{\beta^2}{\Pi}. \quad (4.6)$$

Электрическое сопротивление перегородки с учетом ее конфигурации оценивается по *эквивалентному слою*, т.е. по толщине слоя раствора электролита (в см или мм), имеющего электрическое сопротивление, равное электрическому сопротивлению пористой перегородки, пропитанной этим раствором электролита (при одинаковых площадях). Для гладкой пористой перегородки эквивалентный слой \mathcal{E} равен произведению относительного электрического сопротивления L на толщину перегородки l :

$$\mathcal{E} = L \cdot l = \frac{l \cdot \beta^2}{\Pi} = \frac{l \cdot \beta^2}{\pi \cdot r^2 \cdot n_s \cdot \beta} = \frac{l \cdot \beta}{\pi \cdot r^2 \cdot n_s}. \quad (4.7)$$

Для случая, когда пористая перегородка по всей толщине пропитана раствором электролита постоянного состава с удельным сопротивлением ρ , можно записать

$$R_{\Pi} = \rho \cdot \mathcal{E}/S, \quad (4.8)$$

где ρ – удельное электрическое сопротивление раствора электролита, Ом · см.

Тогда падение напряжения ΔU (В) на преодоление электрического сопротивления R_{Π} перегородки будет равно

$$\Delta U = R_{\Pi} \cdot I = \rho \cdot I \cdot \mathcal{E}/S, \quad (4.9)$$

где I – ток, проходящий сквозь пористую перегородку, А.

Для определения относительного электрического сопротивления пористых материалов или их эквивалентного слоя, как правило, используют схемы измерения с помощью переменного и постоянного тока.

Схема на *переменном токе* (см. также раздел 5.3, рис. 5.11) может быть использована, если измеряемое электрическое сопротивление материала, пропитанного раствором электролита, не менее 1 Ом. В противном случае сопротивления проводов и контактов схемы становятся соизмеримыми с сопротивлением образца, что вносит значительные ошибки в результат измерений. Чем ниже электрическое сопротивление измеряемого образца, тем сложнее выполнить точное измерение. В принципе, можно повысить электрическое сопротивление, взяв для пропитки раствор электролита с высоким удельным электрическим сопротивлением. Обычно для замеров используют либо 5% раствор Na_2SO_4 , либо 10% раствор NaCl или KCl .

При работе с твердыми пористыми материалами для определения электрического сопротивления пористой диафрагмы на переменном токе обычно используется ячейка, конструкция которой показана на рис. 4.1.

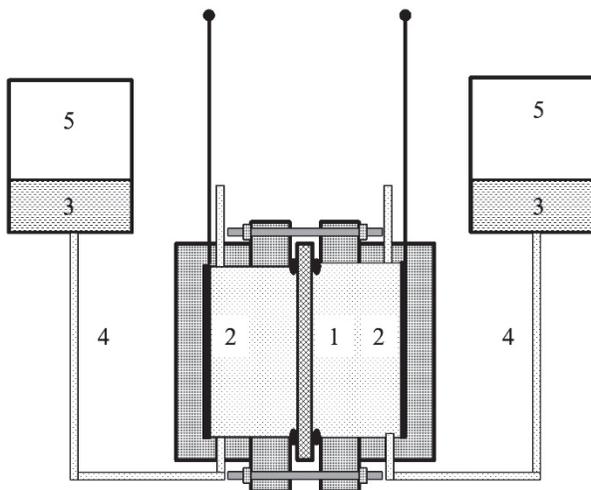


Рис. 4.1. Ячейка для измерения электрического сопротивления пористой диафрагмы на переменном токе:

- 1 – перегородка (диафрагма); 2 – платиновый электрод с токоотводом;
- 3 – раствор электролита; 4 – гибкие шланги; 5 – емкости

Перегородка (1) (диафрагма, мембрана) зажимается в ячейке. Платиновые электроды (2), покрытые платиновой чернью, заделаны в торцевую часть ячейки. Расстояние между электродами составляет обычно ~ 4 см. В свободные полости ячейки заливается раствор электролита (3) из емкости (5), соединенной с ячейкой гибкими шлангами (4).

Эквивалентный слой \mathcal{E} (см) в этом случае рассчитывают по формуле:

$$\mathcal{E} = (R_2 - R_1) \cdot K/R_1, \quad (4.10)$$

где R_1 – электрическое сопротивление между электродами без образца, Ом; R_2 – то же, с образцом, Ом; K – константа ячейки, см.

Константа ячейки физически равна расстоянию между платиновыми электродами (определяется по эталонному раствору).

Значение константы ячейки K (см) рассчитывают по формуле

$$K = RS_3/\rho. \quad (4.11)$$

где R – измеренное электрическое сопротивление раствора КСl между электродами, Ом;

S_3 – площадь платинового электрода, равная площади пористой перегородки S при протекании тока, см²;

ρ – удельное сопротивление раствора КСl при данной температуре, Ом·см.

После определения \mathcal{E} вычисляют относительное электрическое сопротивление L перегородки по формуле:

$$L = \frac{\mathcal{E}}{l}. \quad (4.12)$$

Для образцов, имеющих малое электрическое сопротивление, его измерение лучше проводить на *постоянном токе* с использованием измерительной ячейки и схемы, приведенных на рис. 4.2.

Для измерения от внешнего источника пропускают ток через ячейку (плотность тока 10–20мА/см²) и с помощью потенциометра определяют разность потенциалов между концами капилляров электродов сравнения, прижатых к обеим сторонам пористой перегородки.

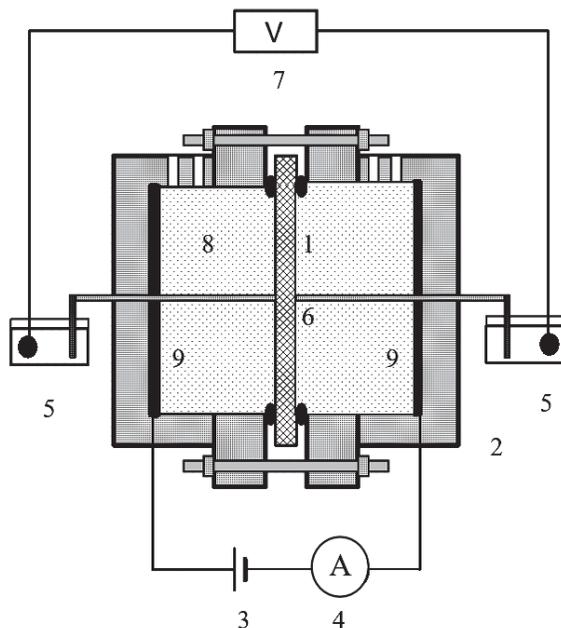


Рис. 4.2. Схема установки для измерения электропроводности диафрагм на постоянном токе:
 1 – диафрагма; 2 – ячейка для измерений; 3 – источник тока;
 4 – амперметр; 5 – электрод сравнения; 6 – капилляр; 7 – потенциометр;
 8 – раствор электролита; 9 – поляризующие электроды

Если используется раствор щелочи, берут никелевые поляризующие электроды и окиснортутные электроды сравнения. В случае электролиза растворов серной кислоты применяют платиновые или свинцовые электроды и электроды сравнения на основе сульфата ртути.

По результатам измерений рассчитывают эквивалентный слой (формулы 4.10, 4.12), а также сопротивление пористой перегородки R_{Π} и ее удельное электрическое сопротивление ρ (Ом · см):

$$R_{\Pi} = \frac{\Delta U}{I}. \quad (4.13)$$

$$\rho = \frac{\Delta U \cdot S}{I \cdot l}. \quad (4.14)$$

где ΔU – разность потенциалов между капиллярами электродов сравнения, В; I – сила тока, протекающего через ячейку (показания амперметра), А.

Коэффициент извилистости пор

Определив экспериментально значения Π и L по формулам (4.2 и 4.12) можно вычислить коэффициент извилистости пор пористой перегородки β

$$\beta = \sqrt{L \cdot \Pi}. \quad (4.15)$$

Тарди и Гюи в своих работах коэффициент β^2 назвали «виртуальная толщина диафрагмы».

Относительное сопротивление диффузии

Перенос вещества под действием градиента концентрации аналогичен переносу ионов под действием градиента электрического поля. Количество вещества Q_D (в граммах), переносимого в результате диффузии через пористую перегородку, равно

$$Q_D = D \cdot S_{\text{эф}} \cdot \tau \cdot \Delta C / l_{\text{эф}}, \quad (4.16)$$

где D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$; ΔC – разность концентраций диффундирующего вещества в электродных пространствах, разделенных пористой перегородкой, $\text{г}/\text{см}^3$.

Подставляя в формулу (4.16) значения эффективной площади $S_{\text{эф}}$ и эффективной толщины $l_{\text{эф}}$ пористой перегородки по аналогии с относительным электрическим сопротивлением L можно найти *относительное сопротивление диффузии* (Relative diffusion resistance) λ .

$$\lambda = \frac{Q}{Q_D} = \frac{D \cdot S \cdot \tau \cdot \Delta C \cdot (1/l)}{D \cdot S_{\text{эф}} \cdot \tau \cdot \Delta C \cdot \Pi \cdot (1/l) \cdot (1/\beta^2)} = \frac{\beta^2}{\Pi}. \quad (4.17)$$

Таким образом, экспериментально определив параметры пористой диафрагмы Π , L , β , (формулы 4.2, 4.15) можно рассчитать параметр λ .

Коэффициент протеканности

Протекание жидкостей или газов через пористую перегородку под влиянием разности гидростатического давления обладает рядом особенностей, не для всех случаев достаточно изученных. Протекание жидкостей через одиночный цилиндрический

прямолинейный капилляр, имеющий одинаковое сечение по всей длине, для случая ламинарного течения жидкости обычно характеризуют формулой Пуазейля:

$$V_{ж,к} = \frac{\pi \cdot r^4 \tau \cdot \Delta P}{8 \mu_{ж} l}, \quad (4.18)$$

где $V_{ж,к}$ – объем жидкости, протекшей через капилляр, м³;

ΔP – разность давлений на концах капилляра, которая вызывает протекание жидкости, Па; $\mu_{ж}$ – коэффициент вязкости протекающей жидкости, Па·с;

τ – время, за которое через капилляр протекает объем $V_{ж,к}$.

При допущении, что поры имеют цилиндрическую форму и с учетом предыдущих формул имеем:

$$V_{ж,к} = \frac{r^2 \tau \cdot \Delta P \cdot S}{8 \mu_{ж} \Theta}. \quad (4.19)$$

Поскольку Θ можно определить путем измерения электрического сопротивления перегородки, то при найденном экспериментально значении $V_{ж,к}$ формула (3.28) позволяет рассчитать средний эффективный радиус пор. Следует подчеркнуть, что если электрическое сопротивление пористой перегородки и ее сопротивление диффузии пропорциональна $\sim r^2$, то скорость протекания жидкости сквозь перегородку пропорциональна $\sim r^4$.

Протекание жидкости сквозь фильтры изучал Дарси. Им была найдена экспериментальная зависимость

$$V_{ж} = K \cdot S \cdot \tau \cdot \Delta P / l, \quad (4.20)$$

где K – коэффициент протеканности (проницаемости) фильтра

$$K = V_{ж} \cdot l / S \cdot \tau \cdot \Delta P. \quad (4.21)$$

Коэффициент протеканности (flow coefficient) характеризует скорость протекания жидкости через пористые перегородки.

Сравнивая формулы (4.18) и (4.21), видим, что коэффициент K соответствует в формуле Пуазейля величине

$$K = r^2 / 8 \cdot \mu \cdot L. \quad (4.22)$$

Максимальный и средний размеры пор

Определение *максимального диаметра* сквозных пор материала основано на измерении минимального давления, под которым сквозь пропитанный жидкостью образец можно продавить первый пузырек воздуха или первую каплю жидкости, не смешивающейся с жидкостью, пропитывающей образец. Этот метод, предложенный Барусом и Бехгольдом, основан на формуле Кантора

$$D = \frac{4\sigma}{P} \cos \theta \cdot 10^{-6}. \quad (4.23)$$

где D – диаметр пор, мкм; σ – поверхностное натяжение на границе раздела жидкость–воздух или жидкость–жидкость, Н/м; P – давление, под которым продавливается воздух или жидкость, Па; θ – краевой угол на границе стенка поры – жидкость – воздух (или вторая жидкость).

Для определения максимального диаметра сквозных пор материала собирают измерительную схему, изображенную на рис. 4.3. Зажимают образец пористого электрода в ячейке.

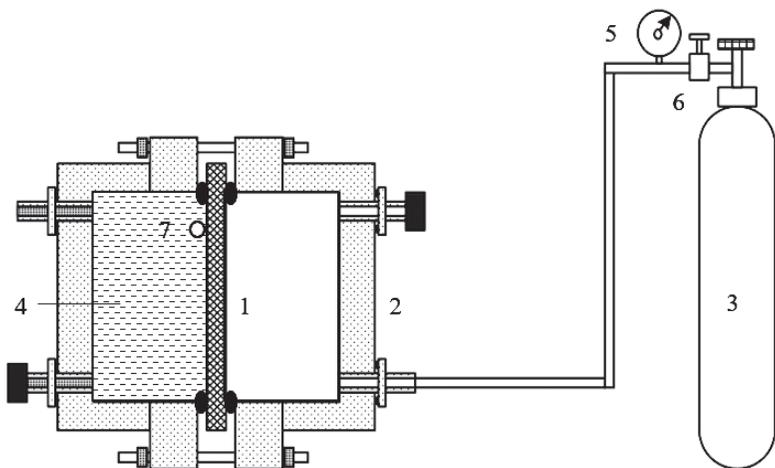


Рис. 4.3. Принципиальная схема установки для определения максимального размера пор пористых материалов:
1 – пористый материал; 2 – ячейка для испытания; 3 – баллон с газом;
4 – жидкость; 5 – образцовый манометр; 6 – редуктор; 7 – пузырек газа

Для проведения измерений левую камеру ячейки заполняют водой, а в правую камеру с помощью редуктора подают воздух (или водород) из баллона. Фиксируют давление, при котором визуально через прозрачную стенку измерительной ячейки появился первый пузырек воздуха на поверхности пористого электрода со стороны жидкости. Для уменьшения ошибки измерений следует использовать жидкость, хорошо смачивающую образец ($\cos\theta = 1$), а также повышать давление очень медленно.

Достаточно точные результаты получаются при скорости подъема давления около 30–35 см вод. ст. за 1 с.

Подставляя значение $\sigma = 72,75 \cdot 10^{-3}$ Н/м при 20°C на границе вода-воздух в формулу Кантора (4.23) и измеряя давление P (Па), при котором появляется первый пузырек газа, получим для образца, пропитанного водой, максимальный диаметр пор (в мкм):

$$D_{\text{макс}} = 291 \cdot 10^3 / P. \quad (4.24)$$

Пример 4.1. Рассчитайте максимальный диаметр пор D (мкм) пористой перегородки, через который может выходить пузырьки воздуха при продавливании воздуха давлением $P = 2,91$ МПа
Решение. Для расчета используем формулу Кантора (4.23)

$$D = \frac{4\sigma}{P} \cos \theta \cdot 10^{-6}.$$

Для выполнения измерений следует использовать жидкость, которая полностью смачивает поверхность образца ($\theta = 0$, $\cos\theta = 1$). Повышать давление следует очень медленно.

Рассчитаем давление P (Па), при котором появляется первый пузырек воздуха через пористый образец, пропитанный жидкостью. Подставляя значение $\sigma = 72,75 \cdot 10^{-3}$ Н/м при 20°C, $\cos\theta = 1$, $D = 4 \cdot 72,75 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot 10^{-6} / P = 291 \cdot 10^3 / P = 291 \cdot 10^3 / 2,91 \cdot 10^5 = 1$ мкм

Ответ. Максимальный диаметр пор пористой перегородки составляет $D = 1$ мкм.

Определение *среднего диаметра* сквозных пор микропористых материалов основано на измерении давления, которое необходимо для того, чтобы создать поток жидкости или газа сквозь образец с определенной скоростью. При этом следует учитывать, что результаты вычислений среднего диаметра пор, произведенные на основании замеров протекания воды или других полярных жидкостей и растворов, будут сильно отличаться от результатов, полученных при протекании неполярных жидкостей или воздуха. Это расхождение, вызванное наличием фильтрационного эффекта, будет тем больше, чем мельче поры. Удобнее производить измерения при нагнетании воздуха через образец пористой перегородки.

Вычисление среднего диаметра пор основано на уравнении Пуазейля (4.18) для газа. После преобразований с учетом формул (4.19, 4.20) для замеров по протеканию воздуха при 20°C средний эффективный диаметр пор (в мкм) будет равен

$$D_{\text{ср}} = 2,4 \cdot 10^{-2} \sqrt{\frac{V_{\text{в}} \cdot \varepsilon}{\Delta P \cdot t \cdot S}}, \quad (4.25)$$

где $V_{\text{в}}$ – объем прошедшего через диафрагму воздуха, м³;

ε – эквивалентный слой пористого образца, м;

ΔP – разность давлений с двух сторон образца, вызывающая протекание воздуха, Па;

t – время протекания, с;

S – площадь образца, через которую проходит воздух, м².

Схема установки для определения среднего размера пор представлена на рис. 4.4. Для закрепления пористого образца используют зажим Бехольда.

Для определения $D_{\text{ср}}$ по формуле (4.25) измеряют объем прошедшего через пористую перегородку воздуха (V) при фиксированном перепаде давления между камерами ячейки ΔP за время протекания (t).

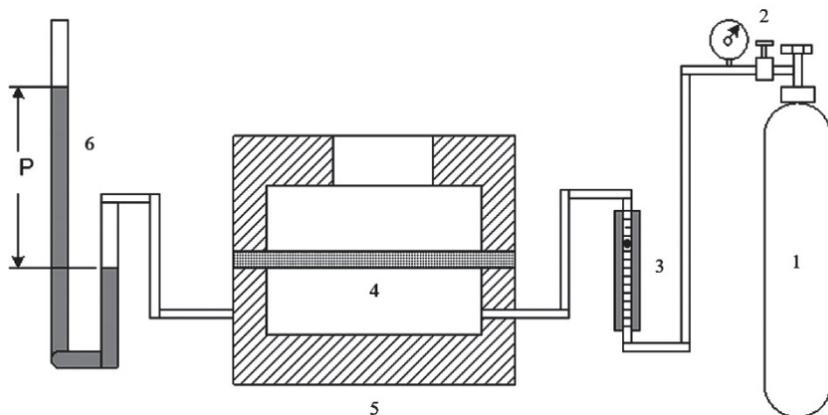


Рис. 4.4. Принципиальная схема установки для определения среднего диаметра пор:

- 1 – ресивер для подачи воздуха; 2 – регулятор давления; 3 – ротаметр;
 4 – пористый электрод (диафрагма); 5 – ячейка для зажима образца;
 6 – водяной или ртутный манометр

4.2. Методы порометрии

4.2.1. Классификация методов порометрии

Рассмотрим основные методы порометрии, позволяющие кроме общей пористости дисперсных образцов определять распределения объема пор по радиусам или порометрическую кривую.

На рисунке 4.5 представлена классификация пор по их размерам, а также диапазоны, которые охватываются при измерении различными методами порометрии. Как видно из диаграммы, распределения объемов пор по размерам в широком диапазоне можно получить лишь методами ртутной и эталонной контактной порометрии.

Рассмотрим более подробно основные методы порометрии.

Метод низкотемпературной адсорбции азота позволяет определять удельную поверхность и распределение по размерам лишь в диапазоне мезопор от 1 до 50 нм.

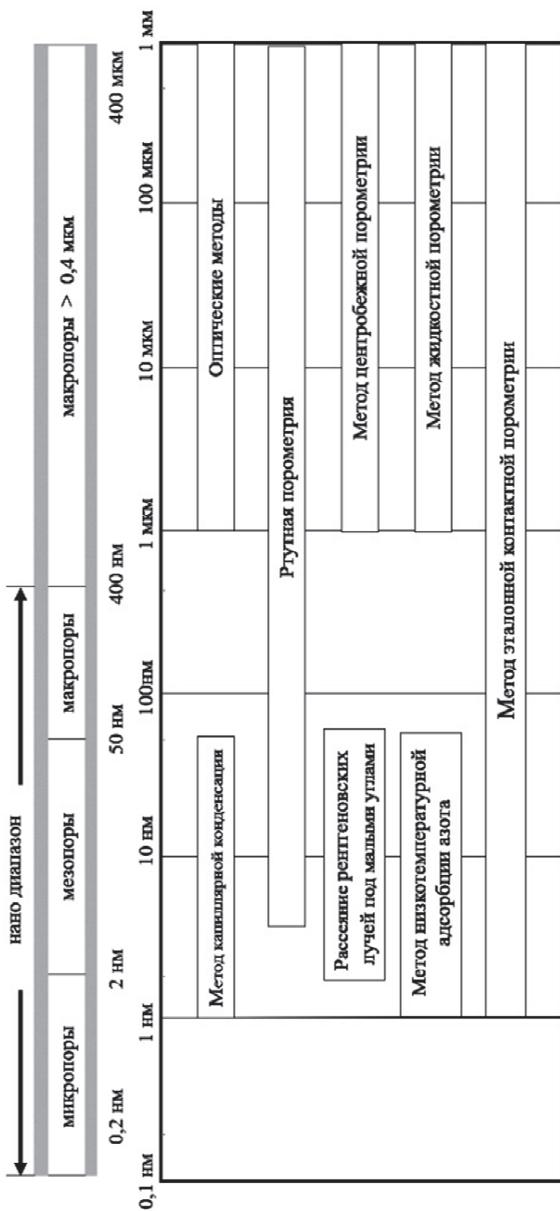


Рис. 4.5. Диапазон применимости различных методов порометрии

Метод рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами дает возможность определять радиусы r от ~ 2 до 50–60 нм, но может привести к неоднозначным результатам (одну и ту же дифракционную картину можно объяснить различными вариантами пространственного распределения частиц или пор).

Методы микроскопии (электронная, туннельная и атомно-силовая) связаны с трудностями подготовки образцов и с количественной интерпретацией результатов.

Метод жидкостной порометрии, основанный на выдавливании смачивающей жидкости из пор под действием давления газа, тоже применяется только для крупных пор с радиусами от 1 до 1000 мкм.

Метод капиллярной конденсации может быть использован только в узком диапазоне размеров пор примерно от 1 до 50 нм.

Метод центробежной порометрии, а также *оптические методы* практически не применимы для пор с размерами, меньше 1 мкм.

Петрографический метод позволяет фиксировать радиусы пор, начиная только от 1 мкм и выше. Кроме того, при шлифовании происходит изъятие большого числа зерен пористого материала, в результате чего микрофотография не отражает реальной структуры пористого материала.

Метод ртутной порометрии, МРП (mercury porosimetry method, МРМ) основана дискретном вдавливании ртути в несмачиваемые ею пористые тела и точном измерении давления сжатия и объема ртути. Для модели цилиндрических пор используется формула Лапласа:

$$r = -2\sigma \cos \theta / P_k, \quad (4.26)$$

где r – радиус пор;

σ – поверхностное натяжение ртути ($\sigma = 0,465$ Н/м);

θ – краевой угол смачивания ртутью твердого тела ($\theta \sim 141,3^\circ$);

P_k – капиллярное давление (МПа).

Таким образом, последовательное повышение давления вдавливания ртути в предварительно вакуумированное твердое пористое тело и измерение объема вошедшей в нее ртути позволяет

по точкам построить кривую распределения объема пор (пористости) по их размерам. Для модели цилиндрических пор расчет показывает, что размер пор, заполняемых при атмосферном давлении (0,1 МПа), составляет $\sim 7,25$ мкм. Для заполнения пор размером 1,8 нм необходимо уже создать очень высокое давление на пористый образец (около 400 МПа). При высоком давлении наблюдается эффект сжатия ртути, что должно быть учтено при измерении без образца (холостом измерении).

Ртутная порометрия относится к разрушающим методам анализа. Высокие давления могут приводить к деформации образцов и, в некоторых случаях, к их разрушению. Не все образцы поддаются исследованию данным методом. Деформация образцов может быть упругой или остаточной. При остаточной деформации первоначальная структура пор нарушается и, следовательно, кривая интрузии не отражает действительную текстуру образца. Остаточную деформацию образцов и их разрушение можно контролировать, делая повторные опыты с одним и тем же образцом после отгонки из него ртути.

В случае упругой деформации сжатие образца может уменьшать объем и размер его пор, т.е. искажать результаты измерений. Поэтому в эти результаты необходимо вносить соответствующие поправки.

Недостатками метода ртутной порометрии также являются: необходимость использования токсичной ртути, механические повреждения образца при вдавливании ртути и ряд других.

Тем не менее ртутные порозиметры для многих применений являются наиболее массовыми приборами для определения структуры твердых пористых тел.

За счет реализации высоких давлений вдавливания (около 400 МПа) с учетом поправок нижний предел определяемых пор достигает 3,6 нм. За счет использования станции низкого давления (0,001–0,25 МПа) предварительного вакуумирования образца в специализированных ртутных порозиметрах диапазон определяемых пор составляет 4–950 мкм.

Пример 4.2. Рассчитайте радиус пор, в которые может входить ртуть при использовании метода ртутной порометрии, если давление ртути составляет $P_k = 0,1$ МПа.

Решение. Определим радиус пор по формуле Лапласа (4.26):

$$r = -2\sigma \cos \theta / P_k = -2 \cdot 0,465 \cdot (-0,78) / 0,1 = 7,25 \text{ мкм.}$$

Ответ. Радиус пор составляет $r = 7,25$ мкм.

Метод эталонной контактной порометрии позволяет определять распределение пор в широком диапазоне от 1 нм до 10^6 нм. Кроме того, данный метод может решать ряд важных задач при разработке дисперсных электродов, активных компонентов и каталитических слоев электрохимических преобразователей энергии, в частности определять соотношение гидрофобных и гидрофильных пор. Рассмотрим данный метод более подробно.

4.2.2. Метод эталонной контактной порометрии

Порометрия при разработке электрохимических устройств

Структурные характеристики компонентов электрохимических устройств (топливных и электролизных элементов), таких как коллектора тока, каталитические и газодиффузионные слои, мембраны и диафрагмы оказывают существенное влияние на эффективность их работы.

Приведем несколько примеров. Пористая структура коллектора тока электролизера со щелочным электролитом или с протонообменной мембраной влияет на массоперенос реагентов к каталитическому слою и отвод газообразных продуктов реакции (кислорода и водорода) с тыльной границы электрода.

При недостаточной пористости коллекторов тока возникают существенные диффузионные ограничения по подводу реагентов и отводу продуктов реакции, что приводит к снижению рабочих характеристик электролизера. Обычно создают бипористую структуру пористого коллектора тока, по которой через систему крупных (газовых) пор в основном проходят газы, а через систему мелких (жидкостных) пор транспортируется жидкая фаза. Такие металлокерамические электроды в виде пластин толщиной около

1 мм производят из шихты порошков титана или карбонильного никеля с введенным порообразователем. После прокатки через вальцы их спекают в водородной печи, при этом порообразователь выгорает, образуя бипористую структуру. Увеличенные РЭМ изображения такого никелевого бипористого электрода, который используется в щелочном электролизере в качестве коллектора тока показаны на рис. 4.6.

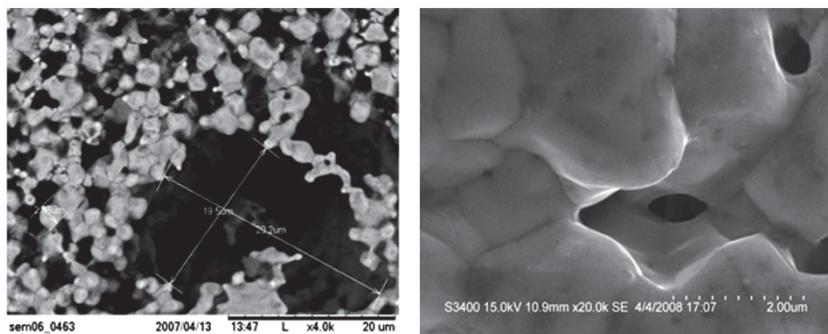


Рис. 4.6. РЭМ изображения бипористого никелевого электрода на основе карбонильного никеля (без катализатора)

Как видно, пористая структура электрода состоит из спеченных после прокатки частиц карбонильного никеля размером 3–6 мкм (мелкопористая структура) и порами, образованными частицами порообразователя 20–40 мкм (крупные поры). Такой электрод является основой для нанесения катализатора, например на основе никеля Реннея, поверхностного скелетного катализатора или каталитических черней (рис. 3.4, гл. 3).

Интегральная порометрическая кривая подобного электрода имеет вид, представленный на рис. 4.7,а. Из дифференциальной кривой распределения объема пор по радиусам (рис. 4.7,б) видно, что электрод имеет пористую структуру, в которой преобладают структура крупных пор с максимумом распределения пор радиусом 15 мкм и система более мелких пор с максимумом распределения пор радиусом 2,5 мкм.

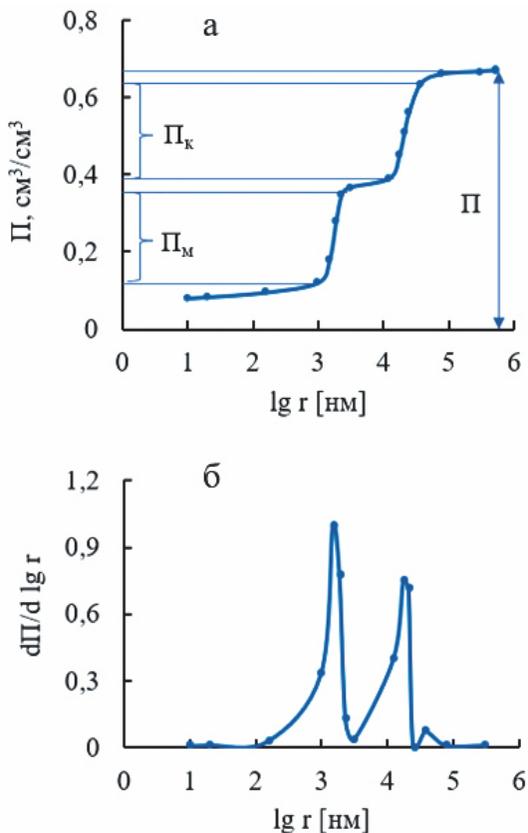


Рис. 4.7. Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривые распределения объема пор по радиусам бипористого электрода

Порограмма позволяет определить часть общей пористости Π , которую занимают крупные поры Π_k и мелкие поры Π_m . Кроме того, из порограммы можно определить общую пористость образца Π (см. формулу 4.2). Порограмма также содержит информацию о максимальном $D_{\text{макс}}$ и среднем $D_{\text{ср}}$ размере пор, которые определялись экспресс методами (см. формулы 4.24, 4.25).

Каталитические слои имеют еще более мелкопористую структуру. Электродные реакции в H_2 -воздушном топливном элементе протекают на границе раздела: протонообменная мембрана –

электрокатализатор – реагент (водород или кислород в газовой фазе). Поэтому недостаточная высокая поверхность каталитического слоя и его неоптимальная структура приводят к снижению активной поверхности платинового катализатора.

Таким образом, измерение порометрической кривой дает наиболее полную информацию о структуре образца (например, электрода) и на основании этого можно прогнозировать его работу в электрохимическом устройстве.

Например, для газодиффузионного электрода топливного элемента кроме общей пористости и распределения объема пор по радиусам существенное значение также имеет и степень гидрофобности пор газодиффузионного слоя. При недостаточной степени гидрофобности наблюдается явление «замокания» коллекторов тока, когда вода «закрывает» поры коллектора тока и препятствует подводу реагентов к каталитическим слоям. Явление «замокания» МЭБ имеет особое значение в водород-кислородных топливных элементах, работающих без протока реагентов.

На рисунке 4.8 показаны интегральные порометрические кривые газодиффузионного электрода Toray H₂-воздушного топливного элемента на основе углеродных волокон, обработанных тефлоном (18 мас.%).

Они получены методом эталонной контактной порометрии. Измерение порометрических кривых с использованием октана в качестве рабочей жидкости, позволяет определить всю пористую структуру, так как октан смачивает все поры, в том числе содержащие тефлон (кривая 1). Порометрические кривые, измеренные с использованием воды в качестве рабочей жидкости определяют только гидрофильные поры (2).

Как видно из рисунка, максимальное влагосодержание образца (объем жидкости на единицу массы образца), заполненного октаном определяет максимальное влагосодержание образца $V_{\text{макс}}$. При этом можно определить и объем только гидрофобных пор $V_{\text{гфоб}}$ (рис. 4.8). Эти поры находятся в области крупнопористой структуры, образованной углеродными волокнами (рис. 4.9).

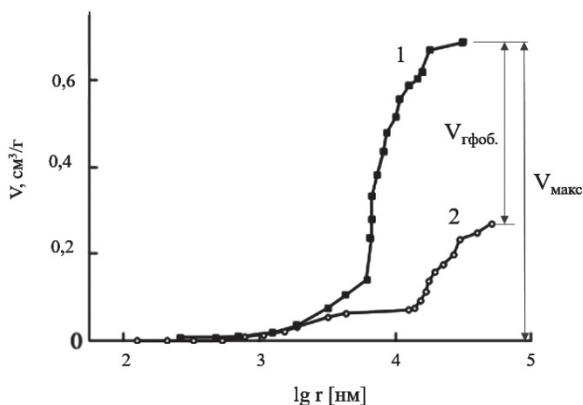


Рис. 4.8. Интегральные порометрические кривые ГДС, обработанного тефлоном (18 мас.%), измеренные с использованием октана (1) и воды (2)

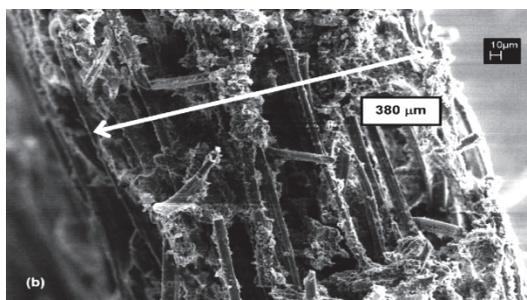


Рис. 4.9. Увеличенные изображения крупнопористого слоя газодиффузионного слоя на основе углеродных волокон, обработанных тефлоном (топливный элемент ПОМ ТЭ)

Таким образом, метод эталонной контактной порометрии дает обширную информацию не только о структуре пористой среды, но и о ее свойствах.

Основные положения метода эталонной контактной порометрии

Эталонная контактная порометрия, ЭКП (standard porosimetry method, SPM) – метод определения распределения пор по их размерам пористых материалов.

Метод эталонной контактной порометрии был предложен в начале 70-х гг. XX в. в Институте Электрохимии АН СССР Ю.М. Вольфовичем и его коллегами. Метод подходит для исследования любого типа пористых материалов, включая мягкие, хрупкие, а также материалы, склонные к образованию амальгам и порошки.

Принцип метода эталонной порометрии заключается в измерении равновесной кривой относительного влагосодержания пористого образца V_0 ($\text{см}^3/\text{г}$), находящегося в контакте с эталоном. При этом порометрическая кривая эталона известна и предварительно получена независимым методом. Эталон изготавливают подбором дисперсных компонентов из частиц различных размеров, которые в итоге дают близкую к линейной порометрическую кривую в широком диапазоне размеров пор от 1 до 10^6 нм (рис. 4.10).

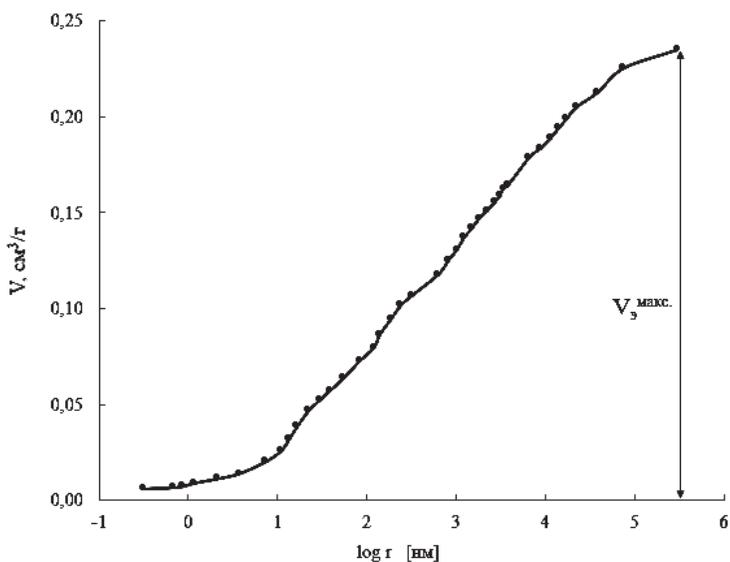


Рис. 4.10. Порометрическая кривая эталона для выполнения измерений методом эталонной контактной порометрии

Эталон должен быть изготовлен из износостойких частиц и его порометрическая кривая не должна изменяться при последующих измерениях. Для защиты рабочей поверхности от истирания

и от проникновения в поры эталонов отслоившихся от образцов частиц эталоны упакованы в сепаратор из тонкой гидрофилизированной пористой плёнки из тефлона. Рабочая пористая часть эталона, как правило, выполнена в форме диска диаметром 20 мм и толщиной около 1 мм.

Измерения начинаются с определения общей объемной пористости образца Π ($\text{см}^3/\text{см}^3$) или максимального относительного влагосодержания (массовой пористости) исследуемого пористого образца $V_o^{\text{макс.}}$ ($\text{см}^3/\text{г}$) и эталона $V_o^{\text{макс.}}$ ($\text{см}^3/\text{г}$) (рис. 4.10).

Эта процедура описана выше (формулы 4.2–4.4).

Таким образом получается первая точка порометрической кривой, не требует контакта образцов, так как все поры заполнены рабочей жидкостью (водой или октаном). Важно, чтобы на этой стадии правильно были зафиксированы массы сухих образцов m_c (формула 4.3). Для точного определения порометрической кривой в области мелких пор (мезо пор) они должны быть свободны от влаги. Это достигается методом термического вакуумирования в специальной вакуумной ловушке (рис. 4.11, позиция 6).

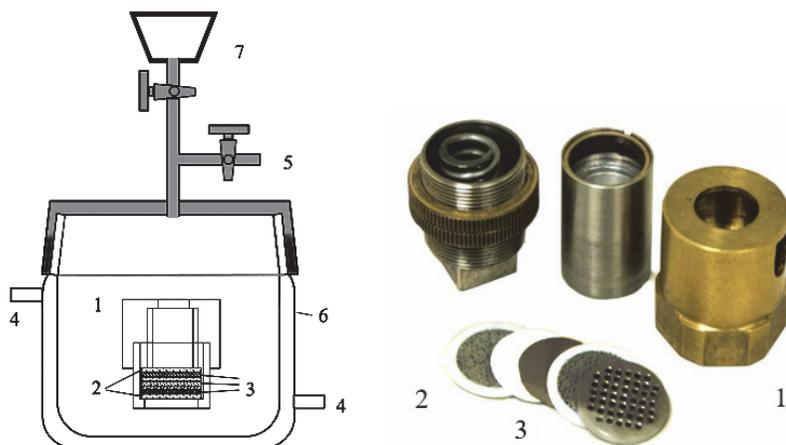


Рис. 4.11. Оснастка для выполнения измерений методом эталонной контактной порометрии:

- 1 – ячейка; 2 – эталоны; 3 – образцы; 4 – линия подключения к термостату;
- 5 – линия подключения к форвакуумному насосу;
- 6 – вакуумная термостатированная ловушка; 7 – воронка

После освобождения мелких пор пористые образцы заполняются рабочей жидкостью под вакуумом через воронку для залива рабочей жидкости (позиция 7). Обычно в качестве рабочей жидкости используется октан, так как он полностью смачивает большинство материалов, в том числе тефлон. Затем путем взвешивания определяется масса каждого из образцов, полностью затопленных жидкостью $m_{ж}$ и максимальная влагоемкость каждого из образцов $V_o^{\text{макс.}}$ (см³/г) и эталона $V_o^{\text{макс.}}$ по формуле:

$$V_o^{\text{макс.}} = \frac{(m_{ж} - m_c)}{m_c \rho_{ж}} \quad (4.27)$$

Далее исследуемый образец (или несколько, до 10 образцов) и 2 эталона (крайние образцы) помещают в специальную ячейку с тем, чтобы они контактировали друг с другом, но при этом оставался доступ для удаления из системы части жидкости (рис. 4.11, позиция 1). Образцы и эталоны, как правило, изготавливают в виде дисков диаметром 20 мм.

Далее выполняется первый измерительный шаг – удаление части жидкости из системы контактирующих между собой пористых тел (образцов и эталонов) за счет подключения вакуумной ловушки с ячейкой на определенное время к вакуумной системе.

Контактирующие образцы начинают терять жидкость, но неравномерно, а в соответствии со своей структурой.

Крупные поры первыми отдают жидкость, так как согласно формуле Лапласа (4.26) удерживаются меньшим капиллярным давлением. Изменение количества жидкости в пористых телах и достижение состояния равновесия может быть осуществлено как через паровую фазу (испарением или конденсацией), так и через жидкую фазу (капиллярным отсасыванием или пропиткой). Важно, что для определённого влагосодержания V_o состояние равновесия характеризуется величиной критического радиуса $r_{кр}$. границы жидкость – газовая фаза одинакового для каждого из контактирующих пористых тел.

Измерение влагоемкости образцов после удаления части жидкости производится после разбора ячейки индивидуально для каждого из образцов путем взвешивания на прецизионных аналитических весах.

Метод эталонной порометрии заключается в измерении равновесной кривой относительного влагосодержания исследуемого образца от влагосодержания эталонного образца при дискретном снижении общего влагосодержания контактирующих пористых образцов и эталона (рис. 4.12).

$$V_0 = f(V_3), \quad (4.28)$$

где V_0 – влагосодержание исследуемого образца;

V_3 – влагосодержание эталонного образца.

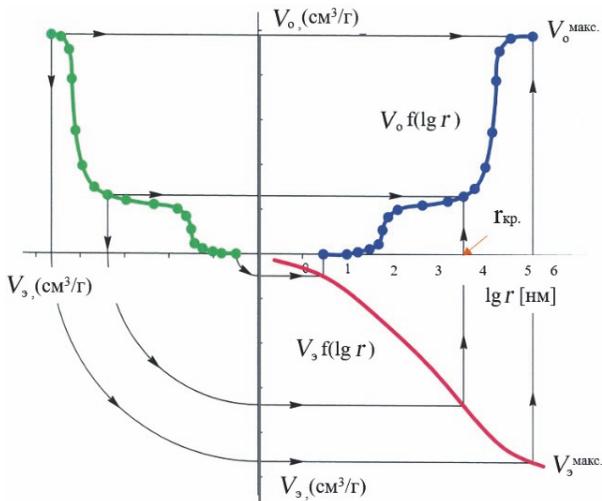


Рис. 4.12. Зависимость влагоемкости исследуемого пористого образца V_0 от влагоемкости эталона V_3 при выполнении измерений методом эталонной контактной порометрии

Так как V_0 и V_3 связаны между собой величиной критического радиуса поры ($r_{кр.}$) и капиллярным давлением P_k , то искомую функцию распределения объема пор по радиусу для исследуемого образца получаем из выражения:

$$V_0 = f_3(P_k) = f_3\left(-2\sigma \cos\frac{\theta}{r}\right) = F(r). \quad (4.29)$$

Как видно из рис. 4.12 по мере снижения влагоемкости пористых образцов величина $r_{кр.}$ снижается и, таким образом, для удаления рабочей жидкости из мелких пор необходимо преодолевать более высокое капиллярное давление. Для этого используется не только вакуумирование, но и нагрев ячейки (до 90°C). Также следует учитывать,

что при этом повышается длительность установления равновесия (для мезопор до нескольких часов). Контролировать процесс установления равновесия можно по влагоемкости верхнего и нижнего эталонов, значения которых не должны отличаться между собой, если по всему комплексу пористых тел имеет место капиллярное равновесие.

Каждый шаг удаления части жидкости и взвешивания каждого из образцов дает одну точку на порометрической кривой и значение критического радиуса пор, при котором достигается капиллярное равновесие для всех контактирующих пористых образцов, в том числе и эталона. Для значения критического радиуса эталона на искомой порометрической кривой откладываются влагосодержание для каждого из исследуемых образцов. Таким образом получают интегральную ($V - \lg r$) и дифференциальную ($dV/d\lg r - \lg r$) порометрические кривые, по которым можно получить другую обширную информацию о структуре образца.

В частности, можно разделить гидрофобные и гидрофильные поры, если использовать в качестве измерительной жидкости сначала воду, затем жидкость, полностью смачивающую поры образца, например октан. На рисунке 4.8 выше приведены порометрические кривые, полученные на октане и воде для разделения гидрофобных и гидрофильных пор.

После определения порометрической кривой пористого образца можно найти другие его важные характеристики.

Удельная поверхность

Исходные уравнения для расчета внутренней поверхности S (м^2):

$$dV(r) / dS = r/2. \quad (4.30)$$

Из порометрической кривой $dV(r)$ можно рассчитать величину внутренней поверхности в пористом образце (S , $\text{м}^2/\text{г}$) в любом диапазоне радиусов пор:

$$S = 2 \int_{r_{\text{мин}}}^{r_{\text{макс}}} \frac{dV(r)}{r}, \quad (4.31)$$

где $r_{\text{мин}}$, $r_{\text{макс}}$ – минимальный и максимальный радиус пор в диапазоне расчета;

V – объем пор в данном диапазоне радиусов.

Площадь внутренней поверхности макро- и мезопор с эффективным радиусом $r > 1$ нм ($S_{r>1\text{нм}}$) рассчитывается по формуле:

$$S_{r>1\text{нм}} = 2 \int_{r=1\text{нм}}^{r_{\text{макс.}}} \frac{dV(r)}{r}. \quad (4.32)$$

Нижней границей применимости метода эталонной порометрии являются поры с $r = 1$ нм. Однако микропоры с $r \leq 1$ нм вносят существенный вклад в общую площадь внутренней поверхности. Площадь внутренней поверхности этих пор ($S_{r<1\text{нм}}$) приблизительно оценивается по формуле:

$$S_{r<1\text{нм}} = \frac{2V_{r=1\text{нм}}}{r_{1\text{нм}}}, \quad (4.33)$$

где $r_{\text{мин}} = 1$ нм; $V_{r=1\text{нм}}$ – соответствующий объем пор при $r < 1$ нм.

Общая площадь внутренней поверхности складывается из этих двух слагаемых:

$$S = S_{r<1\text{нм}} + S_{r>1\text{нм}}.$$

Удельную внутреннюю поверхность пористого образца определяют как отношение S к массе образца m ($S_m, \text{м}^2/\text{г}$) или к объему образца ($S_V, \text{м}^2/\text{см}^3$).

Изотерма адсорбции

Изотерма адсорбции (десорбции) представляет собой зависимость V_0 от равновесной величины относительного давления паров жидкости (p/p_s). Изотерма рассчитывается из интегральной порометрической кривой распределения влагоемкости V_0 по радиусам r , измеренной для этой жидкости, путем расчета значений p/p_s по уравнению Кельвина–Томсона:

$$\frac{P(r)}{P_0} = \exp \frac{2 \sigma V_m}{r RT} \sim \left(1 + \frac{2 \sigma V_m}{r RT}\right). \quad (4.34)$$

где $R = 8,31 \cdot 10^7$ Дж/ моль град – универсальная газовая постоянная;

σ – поверхностное натяжение на границе жидкость–воздух (Н/м);

V_m – мольный объем измерительной жидкости (см^3 /моль);

T – температура по шкале Кельвина (К);

P – давление паров газа–адсорбата;

P_0 – давление насыщенного пара газа–адсорбата.

Пример 4.3. Определить зависимость равновесной величины относительного давления паров жидкости $\frac{p(r)}{p_0}$ от радиуса поры $[r, \text{нм}]$ при $T = 293\text{К}$ для воды (H_2O) и для октана (C_8H_{18}).

Решение. $T = 293 \text{ К}$.

$$\sigma_{\text{вода/воздух}} = 72,86 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}; \sigma_{\text{вода/октан}} = 21,78 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}.$$

$$V_{\text{м(вода)}} = 18 \text{ см}^3/\text{моль}. V_{\text{м(октан)}} = 114,2 \text{ г/моль} = 80,28 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Тогда из (4.34) получим:

1) для воды

$$\frac{P(r)}{P_s} = \exp \frac{2 \sigma V_m}{r RT} = \exp \frac{2 \cdot 72,86 \cdot 10^{-3} \cdot 18}{r \cdot 8,31 \cdot 10^7 \cdot 293} = \exp \frac{0,108}{r};$$

2) для октана

$$\frac{P(r)}{P_0} = \exp \frac{2 \sigma V_m}{r RT} = \exp \frac{2 \cdot 21,78 \cdot 10^{-3} \cdot 114,2}{r \cdot 8,31 \cdot 10^7 \cdot 293} = \exp \frac{0,144}{r}.$$

$$\text{Ответ: для воды } \frac{P(r)}{P_0} = \exp \frac{0,108}{r};$$

$$\text{для октана: } \frac{P(r)}{P_0} = \exp \frac{0,144}{r}.$$

4.3. Метод низкотемпературной адсорбции азота

Определение удельной поверхности новых высокодисперсных материалов, например графена, аэрогеля, карбидов металлов является актуальной задачей при разработке материалов суперконденсаторов. Удельная поверхность таких материалов, определенная методом низкотемпературной адсорбции азота по $S_{\text{БЭТ}}$, составляет 1000–2000 м²/г. Метод низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭД) является наиболее достоверным методом, позволяющим определять поверхность дисперсных материалов в широком диапазоне радиусов пор.

Для определения истинной площади поверхности твердых дисперсных материалов на практике широко используется метод низкотемпературной адсорбции азота – метод БЭТ.

Метод БЭТ (ВЕТ method) – метод математического описания физической адсорбции, основанный на теории полимолекулярной (много-

слоистой) адсорбции. Он получил название по именам трех ученых Брунауэра, Эммета и Теллера, которые вывели уравнение полимолекулярной адсорбции пара, сокращенно называемое изотермой БЭТ.

$$\frac{1}{m \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \frac{1}{m_s Y} + \frac{Y-1}{m_s Y} \cdot \left(\frac{P}{P_0} \right), \quad (4.35)$$

где m_s – вес адсорбированного вещества, покрывающего всю поверхность образца в виде монослоя;

m – масса газа, адсорбированного при относительном давлении P/P_0 .

Y – константа, зависящая от энергии взаимодействия молекул в адсорбционном слое;

P_0 – давление насыщения.

Сущность метода БЭТ заключается в точном измерении значения равновесного давления азота, которое связано изотермой (4.35) с поверхностной концентрацией адсорбированного азота. Стандартная процедура метода БЭТ требует не менее трех точек в соответствующем диапазоне давлений. Вес монослоя адсорбата m_s можно получить из крутизны s и величины отрезка h , отсекаемого графиком на оси ординат (рис. 4.13).

$$s = \frac{Y-1}{Y m_s}, \quad (4.36)$$

$$h = \frac{1}{Y m_s}. \quad (4.37)$$

Из этой системы получаем:

$$m_s = \frac{1}{s+h}. \quad (4.38)$$

Следующим шагом в применении метода БЭТ является расчет площади поверхности. Для этого необходимо знать площадь поперечного сечения молекулы адсорбата – A . Тогда общую площадь поверхности пробы S_0 , можно представить как:

$$S_0 = \frac{m_s \cdot N_a \cdot A}{M}. \quad (4.39)$$

где N_a – число Авогадро ($6,022 \cdot 10^{23}$ молекул/моль);

M – молекулярная масса адсорбата;

A – площадь поперечного сечения молекулы адсорбата.

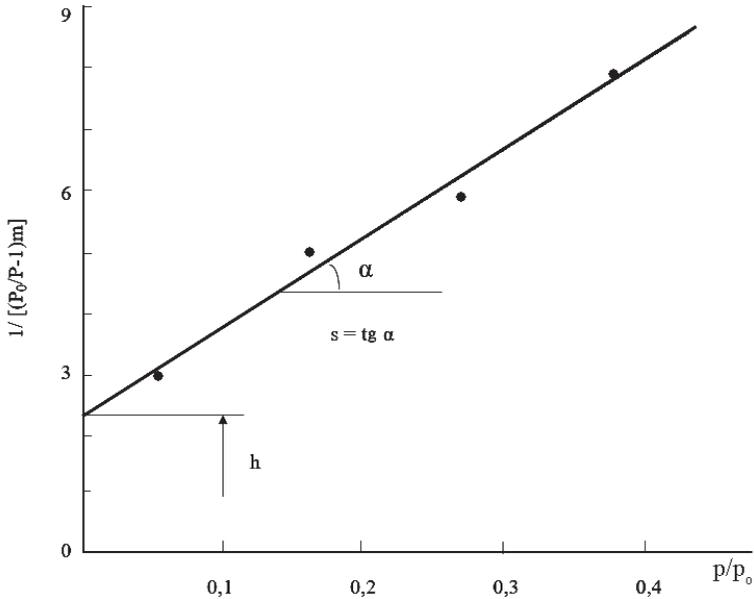


Рис. 4.13. Уравнение изотермы по БЭТ в координатах линейной формы

В качестве адсорбата при определении площади поверхности наиболее часто используется азот, поскольку он показывает промежуточные значения для константы Y (50–250) для большинства твердых поверхностей, предотвращая как локальную адсорбцию, так и поведение газа как двуразмерного. Поскольку было показано, что константа Y влияет на величину площади поперечного сечения адсорбата, доступный диапазон значений константы Y для азота позволяет произвести расчет площади поперечного сечения исходя из свойств жидкого азота. Для гексагонального плотного монослоя азота при $T = 77$ К площадь поперечного сечения молекулы составляет $A = 16,2 \text{ \AA}^2$.

Таким образом, удельную поверхность S_m ($\text{м}^2/\text{г}$) твердого образца можно рассчитать из общей площади поверхности S_0 и массы образца m по формуле:

$$S_m = \frac{S_0}{m} \quad (4.40)$$

Для рутинных измерений площади поверхности можно использовать упрощенную процедуру расчета по одной точке в линейном диапазоне кривой БЭТ – однотоочечный метод. Для азота значение Y обычно достаточно велико, чтобы гарантировать, что отсекаемый отрезок равен 0. В этом случае уравнение (4.35) значительно упрощается:

$$m_s = m \cdot \left(1 - \frac{P}{P_0}\right). \quad (4.41)$$

Измеряя количество азота, адсорбированного при одном относительном давлении (предпочтительно вблизи $P/P_0 = 0,3$), можно рассчитать m_s монослоя, используя уравнение (4.41) и уравнение для идеального газа:

$$m_s = \frac{P \cdot V \cdot M}{R \cdot T} \cdot \left(1 - \frac{P}{P_0}\right). \quad (4.42)$$

Тогда площадь поверхности S (м^2) можно получить из уравнения:

$$S = \frac{P \cdot V \cdot N_a \cdot A \cdot (1 - P/P_0)}{R \cdot T}. \quad (4.43)$$

Порядок выполнения измерений

На рисунке 4.14 показан анализатор поверхности методом низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ).

Анализатор состоит из двух основных частей: станций дегазации (1) и станции анализа (3). Станция дегазации осуществляет вакуумную термическую обработку образца (1), помещенного в цилиндрическую кювету. В ходе такой обработки даже самые мелкие поры образца освобождаются от влаги и посторонних газов.

После выполнения очистки образец взвешивается с кюветой и определяется его масса в сухом состоянии m_c . Затем колба с образцом перемещается в станцию анализа (3). Температура образца доводится до заданного значения $T = 77\text{К}$ с применением внешней ванны в виде сосуда Дьюара с жидким азотом (4).

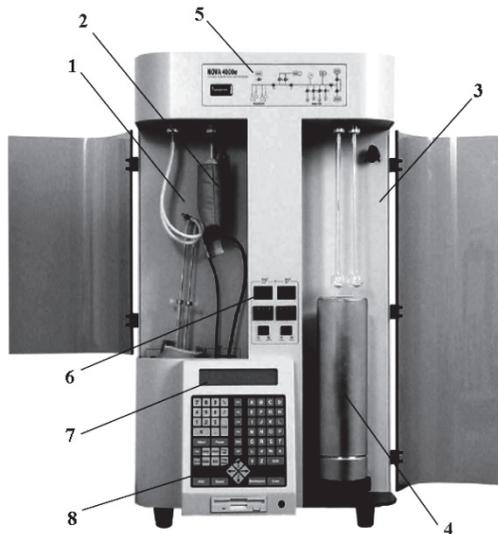


Рис. 4.14. Анализатор сорбции газов NOVA:

- 1 – станция дегазации; 2 – нагреватель; 3 – станция анализа; 4 – сосуд Дьюара;
 5 – панель контроля газовых потоков; 6 – панель управления нагревателями;
 7 – жидкокристаллический экран; 8 – клавиатура

В станции анализа осуществляется пошаговая низкотемпературная сорбция азота на поверхности образца. Экспериментальные точки изотермы получают в автоматическом режиме при дозировании в систему заданного объема (массы) газообразного азота путем увеличения его давления в кювете на фиксированную величину (обычно на 7 мм.рт.ст.) с использованием высокоточного манометра. При этом часть введенного азота адсорбируются в порах на внутренней поверхности образца, в соответствии с установившемся равновесном давлением. Зная объем кюветы и точно измеряя давление можно определить массу адсорбированного азота и рассчитать поверхность, которую он занимает. Затем операцию повторяют для получения следующей экспериментальной точки изотермы адсорбции.

При одноточечном методе измеряя количество азота, адсорбированного при одном относительном давлении (предпочтительно вблизи $P/P_0 = 0,3$), с использованием формулы (4.42) рассчитывается масса монослоя m_s . Затем по формулам (4.40, 4.43) определяются соответственно общая и удельная массовая поверхность образца S (м²) и S_m (м²/г).

Методом низкотемпературной адсорбции азота кроме определения площади поверхности можно определить еще ряд важных характеристик пористых твердых тел:

- общий объем пор и их средний радиус;
- распределение мезо- и макропор по размерам в диапазоне диаметров пор: 0,35–200 нм.

Общий объем пор и их средний радиус

Общий объем пор получается из количества пара, адсорбированного при относительном давлении близким к единице, в предположении, что поры затем будут заполнены жидким адсорбатом. Если твердое вещество не содержит макропор, изотерма остается почти горизонтальной в диапазоне P/P_0 , приближающемся к 1 и объем пор в этом случае определяется хорошо. Однако при наличии макропор изотерма круто поднимается вблизи $P/P_0 = 1$ и может даже получить почти вертикальное направление. В этом случае истинного объема пор определить не удастся. С помощью уравнения (4.42) объем адсорбированного азота ($V_{\text{адс}}$) можно преобразовать в объем содержащегося в порах жидкого азота ($V_{\text{ж}}$):

$$V_{\text{ж}} = \frac{P_a \cdot V_{\text{адс}} \cdot V_m}{R \cdot T}, \quad (4.44)$$

где P_a и T – давление и температура окружающей среды;

V_m – молярный объем жидкого адсорбата (для азота $V_m = 34,7 \text{ см}^3/\text{моль}$).

Поскольку количество пор, не заполненных азотом при относительном давлении равном 1 незначительно по сравнению с общим объемом пор и площадью поверхности образца, из объема пор можно рассчитать их средний размер. Например, принимая цилиндрическую форму пор (гистерезис типа А), средний радиус пор можно представить как

$$r_c = \frac{2V_{\text{ж}}}{S}, \quad (4.45)$$

где $V_{\text{ж}}$ – получено из (4.44); S – площадь поверхности по БЕТ.

При другой геометрии пор необходимо знать крутизну гистерезиса и изотерму адсорбции/десорбции.

Распределение пор по размерам (мезопоры)

Для определения распределения пор по объему изотерма десорбции адсорбента предпочтительнее изотермы адсорбции. Десорбционная ветвь изотермы для того же объема газа представляет меньшее относительное давление, т.е. используются меньшие энергии.

Расчет размеров мезопор производится с помощью уравнения Кельвина для пор цилиндрического вида:

$$r_K = \frac{-2\gamma \cdot V_m}{R \cdot T \cdot \ln(P/P_0)}, \quad (4.46)$$

где γ – поверхностное натяжение азота в точке кипения (8,85 эрг/см при $T = 77\text{K}$);

V_m – молярный объем жидкого азота (34,7 см³/моль);

R – молярная газовая постоянная;

T – температура кипения азота ($T = 77\text{K}$);

P/P_0 – относительное давление азота;

r_K – радиус пор по Кельвину, Å.

Вводя соответствующие постоянные для азота, преобразуем (4.46):

$$r_K = \frac{4,15}{\log(P_0/P)}. \quad (4.47)$$

Радиус пор по Кельвину (r_K) – это радиус, при котором в порах происходит конденсация при относительном давлении P/P_0 . Поскольку перед началом конденсации имеет место некоторая адсорбция на стенках пор, r_K не является истинным радиусом пор, тем более, что при десорбции адсорбированный слой остается на стенках при испарении. Истинный радиус пор $r_{\text{пор}}$ вычисляется по уравнению:

$$r_{\text{пор}} = r_K + t, \quad (4.48)$$

где t – толщина адсорбированного слоя.

Эту статистическую величину t можно считать равной $3,54 \cdot (V_{\text{адс}}/V_m)$, где 3,54 Å – толщина молекулярного слоя азота, а $V_{\text{адс}}/V_m$ – отношение объема адсорбированного азота при данном относительном давлении ($V_{\text{адс}}$) к объему, необходимому для создания сплошного монослоя на непористом образце такого же состава (V_m).

Более удобный метод определения t предложен Хэлси (Halsey) в виде уравнения:

$$t = 3,54 \cdot \left[\frac{5}{2,303 \cdot \log(P_0/P)} \right]^{1/3}. \quad (4.49)$$

Другие методы для расчета t основаны на уравнении Бэра (метод DRP):

$$t = \left[\frac{13,99}{0,034 + \log(P_0/P)} \right]^{1/2} \quad (4.50)$$

и уравнении черного угля:

$$t_{CB} = 0,88 \cdot (P/P_0)^2 + 6,45 \cdot (P/P_0) + 2,98. \quad (4.51)$$

Типичные интегральные и дифференциальные порометрические кривые пористого образца в области микро- и мезопор представлены на рис. 4.15.

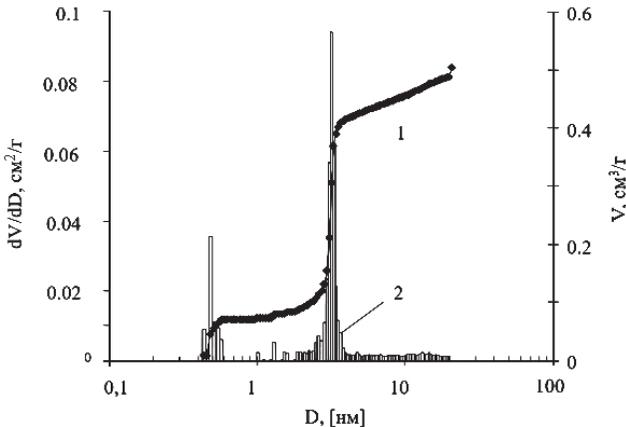


Рис. 4.15. Интегральные (1) и дифференциальные (2) порометрические кривые пористого образца, полученные методом низкотемпературной конденсации азота для области микро- и мезопор

Пример 4.4. Определите удельную площадь поверхности дисперсного материала (угля) S_0 ($\text{м}^2/\text{г}$) массой $M = 1,2$ г, если масса монослоя азота m_s , определенная из изотермы БЭТ составляет $m_s = 1 \cdot 10^{-6}$ г

Решение. Общую площадь поверхности навески угля S_0 можно найти из формулы (4.39).

Для гексагонального плотного монослоя азота при $T = 77$ К площадь поперечного сечения молекулы составляет $A = 16,2\text{\AA}^2$.

Удельную поверхность S_m ($\text{м}^2/\text{г}$) твердого дисперсного образца можно рассчитать из общей площади поверхности S_0 и массы образца m по формуле (4.40):

$$S_m = \frac{S_0}{m} = \frac{1 \cdot 10^{-6} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 16,2 \cdot 10^{-16}}{14 \cdot 10^{-1} \cdot 1,2} = 580 \text{ м}^2/\text{г}.$$

Ответ. Удельная поверхность твердого дисперсного образца составляет $S_m = 580 \text{ м}^2/\text{г}$.

Контрольные вопросы и задания

1. Перечислите основные характеристики пористых электродов и перегородок.

2. Приведите примеры использования пористых материалов в электрохимических устройствах.

3. Какие структурные характеристики должны иметь пористые коллекторы, каталитические слои, перегородки?

4. В чем физическая сущность формулы Пуазейля?

5. В чем сущность методов измерения ионной электропроводности пористых перегородок на переменном и постоянном токе?

6. На каких принципах основано определение максимального и среднего размера пор пористых электродов?

7. На чем основана физическая сущность метода БЭТ для определения удельной поверхности дисперсных сред?

8. Почему в методе БЭТ используют низкотемпературную адсорбцию азота?

9. Напишите изотерму БЭТ (упрощенный вариант). Объясните ее смысл и применение.

10. Для чего проводится предварительная дегазация и взвешивание образца в методе БЭТ?

11. Назовите методы порометрии. В чем их физическая сущность?

12. Каков диапазон применимости различных методов порометрии?
13. На чем основана физическая сущность метода ртутной порометрии?
14. На чем основана физическая сущность метода эталонной контактной порометрии?
15. Какие требования к эталону в методе эталонной контактной порометрии?
16. Каков диапазон применимости метода эталонной контактной порометрии по размерам пор?
17. Напишите уравнение Лапласа. В чем его физический смысл?
18. Каким образом определяется общая пористость образца?
19. Каким образом можно определить распределение объема пор по размерам?
20. Каким образом можно разделить гидрофобные и гидрофильные поры и определить их структуру?

Задачи для самостоятельного решения

Задача 1 (по примеру 4.1). Используя формулу Лапласа рассчитайте капиллярное давление P_k (МПа), которое нужно преодолеть для вдавливания ртути в поры радиусом r (мкм) при реализации метода ртутной порометрии. Значение давления взять из табл. 4.1. Справочные данные взять из примера 4.1.

Задача 2 (по примеру 4.2). Используя уравнение Кантора для пористой перегородки, пропитанной жидкостью рассчитайте максимальный диаметр поры D , при котором появляется первый пузырек воздуха, если давление воздуха составляет P (МПа). Значение давления взять из табл. 4.1. Справочные данные взять из примера 4.2.

Задача 3 (по примеру 4.3). Определить зависимость равновесной величины относительного давления паров жидкости $\frac{p(r)}{p_0}$ зависимости от радиуса поры r для октана (C_8H_{18}) при различных температурах. Значения T взять из таблицы 4.1.

Задача 4 (по примеру 4.4). Используя изотерму БЭГ, также заданные значения массы моно слоя азота m_s и массу навески угля m найти удельную поверхность угля S_m ($\text{м}^2/\text{г}$) Значение давления взять из таблицы 4.1. Справочные данные взять из примера 4.3.

Таблица 4.1

Исходные данные

№	По примеру	r (мкм)	P , МПа	$m_s \cdot 10^6$, г	m , г	T , К
1	4,1	0,5	–	–	–	
2	4,1	0,7	–	–	–	
3	4,1	1	–	–	–	
4	4,1	2	–	–	–	
5	4,1	4	–	–	–	
6	4,1	5	–	–	–	
7	4,1	7	–	–	–	
8	4,1	9	–	–	–	
9	4,2	–	1	–	–	
10	4,2	–	5	–	–	
11	4,2	–	0,4	–	–	
12	4,2	–	0,2	–	–	
13	4,2	–	0,1	–	–	
14	4,2	–	0,08	–	–	
15	4,2	–	0,06	–	–	
16	4,2	–	0,3	–	–	
17	4,2	–	0,5	–	–	
18	4,3	–	–	–	–	283
19	4,3	–	–	–	–	313
20	4,3	–	–	–	–	323
21	4,3	–	–	–	–	333
22	4,3	–	–	–	–	342
23	4,3	–	–	–	–	353
24	4,3	–	–	–	–	363
25	4,4	–	–	1	1	
26	4,4	–	–	1,5	1,8	
27	4,4	–	–	1,8	1,9	
28	4,4	–	–	2,0	2,1	
29	4,4	–	–	3,0	3,3	
30	4,4	–	–	5,0	5,9	
31	4,4	–	–	7,0	7,1	
32	4,4	–	–	7,5	8,8	

Список литературы

1. Будников, Г.К., Основы современного электрохимического анализа / Г.К. Будников, В.Н. Майстренко, М.Р. Вяселев. – М.: Мир, 2003.
2. Животинский, П.Б. Пористые материалы и перегородки в электрохимической аппаратуре/П.Б. Животинский. – Л.: Химия, 1978.
3. Исследование пористой структуры и гидрофильно-гидрофобных свойств газодиффузионных слоев электродов топливных элементов с протонопроводящей мембраной / Ю.М. Вольфкович, В.Е. Сосенкин, Н.Ф. Никольская и др. // Электрохимия. – 2008. – № 3(44). – С.300–308.
4. Кулешов, Н.В. Электрохимические технологии в водородной энергетике / Н.В. Кулешов, С.А. Григорьев, В.Н. Фатеев. – М.: Изд. дом МЭИ, 2007.
5. Левин, А.И. Лабораторный практикум по теоретической электрохимии / А.И. Левин, А.В. Помосов. – М.: Металлурги, 1979.
6. Методы эталонной порометрии и возможные области их применения в электрохимии / Ю.М. Вольфкович, В.С. Багоцкий, В.Е. Сосенкин и др. // Электрохимия. – 1980. – №8(16). – С. 1620–1653.
7. Описание анализатора сорбции газов NOVA 1000 (Surface Area & Pore Size Analyzer) фирмы "Quantachrome Instruments" (США). – URL: <http://www.teamanalytical.com/novaE.pdf> (дата обращения: 7.10.2023).
8. Практикум по физико-химическим методам анализа: учеб. пособие / Гурецкий И.Я., Кузнецов В.В., Кузнецова Л.Б. и др. – М.: Альянс, 2006.

Интерактивные ссылки

Метод БЭТ

https://www.youtube.com/watch?v=3QzhBpfxL-&ab_channel=PolimiOpenKnowledge

Ртутная порометрия

https://www.youtube.com/watch?v=eX3YDVNmY_0&ab_channel=%

5. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОДНЫХ И ГАЗОВЫХ СРЕД

5.1. Водные и газовые технологические среды в электрохимических преобразователях энергии

Водные среды, например исходная вода для электролиза воды, растворы электролитов и растворители являются важным компонентом в электрохимических преобразователях энергии. Исследование водных сред позволяет осуществлять контроль их состава на стадии подготовки компонентов (реагентов, электролитов, растворителей), а также контролировать продукты реакции. Такой анализ состава позволяет изучать процессы деструкции и разрушения элементов электрохимических преобразователей энергии в ходе их длительных испытаний, таким образом, прогнозировать их ресурс.

Загрязнители обычно присутствуют в воде на уровне следов в диапазоне от 1 мкг/кг (1ppv) до 1 нг/кг (1ppt) (см. Приложения 4, 5). Пределы обнаружения большинства методов измерения близки к значениям предельно допустимых концентраций, поэтому для определения примесей требуется самая высокая чувствительность аналитических приборов.

Методы анализа, используемые в современных лабораториях, можно разделить на три основных группы:

- 1) спектральные;
- 2) электрохимические;
- 3) хроматографические.

Ни один из перечисленных методов не является универсальным. Спектральные методы рассмотрены в гл. 3, где показано, что они обеспечивают высокую чувствительность и низкие пороги обнаружения веществ в различных средах. Однако спектральные методы основаны на использовании в основном стационарного и относительно более дорогостоящего оборудования. Далее рассмотрим хроматографические методы анализа, а также электрохимические методы анализа веществ, которые больше подходят для анализа газовых и жидких (в основном водных) сред. Кроме основных закономерностей этих методов анализа водных и газовых сред, будут показаны их преимущества и недостатки.

5.2. Электрохимические методы анализа состава водных сред

5.2.1. Равновесные методы электрохимического анализа. Потенциометрия

Равновесные методы электрохимического анализа основаны на измерении электродвижущей силы (Э.Д.С.) электрохимических цепей, для которых потенциал электрода близок к равновесному значению. При этом суммарный ток, протекающий между электрохимической системой и внешней измерительной цепью, равен нулю или такому значению, которое не приводит к заметному отклонению потенциала. Проведение потенциметрических измерений не оказывает заметного влияния на равновесия, существующие на границе раздела фаз и в глубине раствора. Схема такой потенциметрической измерительной цепи показана на рис. 5.1,а.

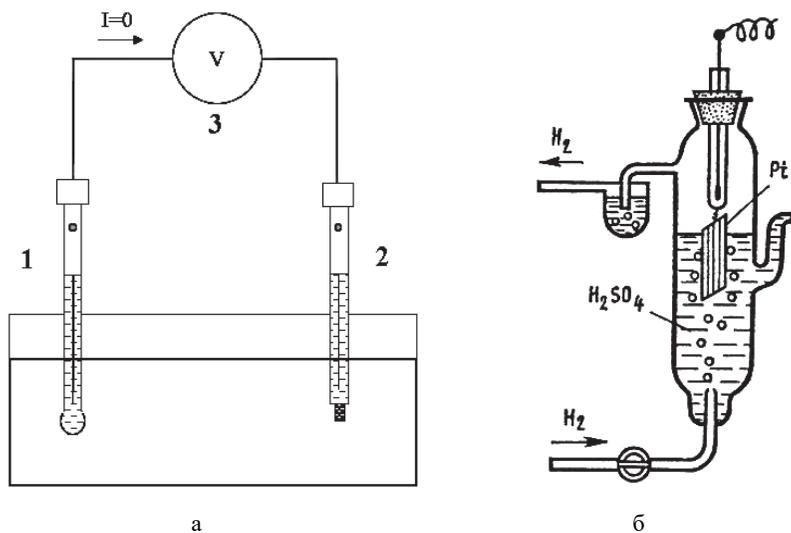


Рис. 5.1. Потенциметрические измерения:

а – схема; 1 – ионоселективный электрод; 2 – электрод сравнения;

3 – высокоомный вольтметр;

б – стандартный водородный электрод сравнения

Основы потенциометрии были разработаны в конце XIX в. после того, как немецкий физик и химик Вальтер Нернст вывел уравнение (5.1) для электрохимической системы, связывающее величину равновесного потенциала электрода с концентрацией (активностью) компонентов в растворе:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}, \quad (5.1)$$

где E – равновесный электродный потенциал, В;

E^0 – стандартный электродный потенциал ($P = 1,013 \cdot 10^5$ Па, $T = 298$ К);

a_{Ox} – активность окисленной формы;

a_{Red} – активность восстановленной формы.

Таким образом, для точного определения концентраций различных веществ в растворе, например ионов металлов, можно использовать уравнение Нернста, т.е. их полулогарифмическую зависимость концентрации потенциалопределяющих ионов от измеряемого потенциала. Для этого в схеме должен присутствовать измерительный электрод, селективный к определяемому иону, так называемый ионоселективный электрод. Для определения концентрации потенциалопределяющих ионов также требуется точное измерение потенциала электрода, учет температуры и применение электродов сравнения с устойчивым и воспроизводимым потенциалом.

Электроды сравнения

Электрод сравнения – это электрохимическая система, предназначенная для измерения электродного потенциала. Для точного определения потенциала ионоселективных электродов необходимо использовать электроды сравнения, которые должны иметь постоянный и хорошо воспроизводимый потенциал.

Водородный электрод принят за стандартный электрод сравнения, относительно которого в справочниках приводятся все значения стандартных электродных потенциалов окислительно-восстановительных реакций. Таким образом, потенциал водородного

электрода сравнения в стандартных условиях принят за ноль ($E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 \text{ В}$). Его называют *нормальным водородным или стандартным электродом* (СВЭ, SHE). Потенциалы, измеренные относительно стандартного водородного электрода сравнения, называются *стандартными электродными потенциалами* (E_i). Стандартными условиями для окислительно-восстановительных электродов являются:

$$a_i = 1; P_i = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}; T = 298 \text{ К},$$

где a_i – активности потенциалопределяющих ионов и молекул; P_i – парциальное давление потенциалопределяющих молекул водорода.

Стандартный водородный электрод сравнения состоит из платинированной платиновой проволоочки или пластинки, которая погружена в раствор серной кислоты с активностью ионов водорода равной единице и которая омывается водородом высокой чистоты с парциальным давлением $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ при температуре 298 К (рис. 5.1,б).

Неудобство практического использования водородного электрода сравнения обусловлено необходимостью тщательно удалять кислород из раствора, так как даже следы его заметно влияют на потенциал, поэтому очищенный водород необходимо непрерывно пропускать через раствор.

Кроме того, потенциал водородного электрода устанавливается относительно медленно, для получения его стабильного и воспроизводимого значения необходимы очень чистые реактивы и обязательное восстановление органических веществ.

Металлические электроды или электроды первого рода редко применяются для прямых потенциометрических измерений. *Электродами первого рода* называют металл или неметалл, погруженный в раствор, содержащий его ионы.

В качестве примера наиболее распространенного электрода первого рода является серебряный электрод Ag^+/Ag . Потенциометрические датчики с металлическими электродами характеризуются плохой воспроизводимостью и требуют градуировки при каждой очистке его поверхности или замене электрода перед его использованием.

Литиевый электрод сравнения используется в неводном апротонном растворе электролитов при исследовании, например процессов в литий-ионном аккумуляторе.

На практике в водных растворах электролитов чаще используют более простые в изготовлении и надежные в эксплуатации электроды сравнения на основе электродов второго рода. Электроды второго рода – это металл, покрытый слоем его нерастворимой соли, погруженный в раствор, содержащий анионы этой соли. Они обратимы по аниону и их потенциал связан с активностью аниона уравнением Нернста. Именно на основе таких электродов второго рода созданы надежные электроды сравнения, например хлорсеребряный, ртутно-сульфатный, каломельный электроды.

В таблице 5.1 показаны основные характеристики наиболее часто применяемых в практических измерениях электродов сравнения.

Таблица 5.1

Электроды сравнения ($T = 298 \text{ K}$)

Электрод сравнения	Электрохимическая система	Потенциал, В, (отн. водородного электрода)	Предпочтительная среда измерения
Водородный	$\text{H}^+/\text{H}_2, 1 \text{ M HCl}$	0	кислотная
Хлорсеребряный	$\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{KCl}(\text{нас.})$	0,2224	нейтральная
Ртутно-сульфатный	$\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4, 1\text{n H}_2\text{SO}_4$	0.6141	кислотная
Каломельный	$\text{Hg}/\text{HgCl}_2, \text{KCl}(\text{нас.})$	0,244	нейтральная
Оксидно-ртутный	$\text{Hg}/\text{HgO}, \text{OH}^-$	0,098	щелочная

Например, хлорсеребряный электрод сравнения (ХСЭ) устойчив как и в водных электролитах, так и во многих неводных растворителях и водных смесях.

Электродный процесс ХСЭ описывается уравнением:



Устройство хлорсеребряного электрода сравнения показано на рис. 5.2,а.

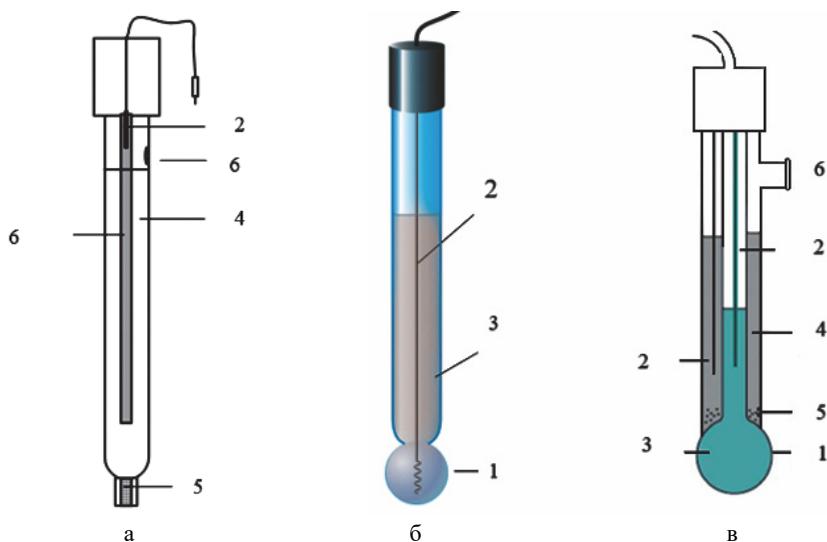


Рис. 5.2. Конструкция хлорид серебряного электрода сравнения (а); стеклянного электрода (б) и комбинированного *pH* электрода (в);

1 – стеклянная мембрана; 2 – проволока Ag/AgCl; 3 – раствор 0,1 М HCl; 4 – раствор KCl; 5 – электролитический ключ; 6 – заливочное отверстие

В стеклянном корпусе электрода серебряная проволока с покрытием AgCl находится в растворе с постоянной концентрацией KCl (или насыщенным раствором). Ионная связь внутреннего раствора электрода с измеряемой водной средой осуществляется через пористый материал – электролитический ключ.

При измерении величин электродных потенциалов необходимо указывать электрод сравнения, относительно которого они измерены. Также необходимо учитывать температуру, при которой проводятся измерения. Например, при отклонении температуры измерений ($^{\circ}\text{C}$) от значения $T = 25^{\circ}\text{C}$ потенциал хлорсеребряного электрода относительно нормального водородного электрода равен:

$$E_{\text{Ag/AgCl}} = 0,2224 - 6,4 \cdot 10^{-4}(t - 25) - 3,2 \cdot 10^{-6}(t - 25)^2 - [0,0591 + 2 \cdot 10^{-4}(t - 25)] \lg a_{\text{Cl}^-} \quad (5.3)$$

То есть при изменении температуры измерений от стандартного значения $T = 25^{\circ}\text{C}$ на 10°C потенциал $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ изменится примерно на 6 мВ.

Ионоселективные электроды. Потенциометрия

Потенциометрия (Potentiometry) представляет собой метод определения концентраций веществ, а также различных физико-химических величин, основанный на измерении потенциалов электродов.

В настоящее время наиболее важной областью применения потенциометрии является ионометрия, которая объединяет методы прямого определения концентрации или активности ионов в различных средах с использованием ионоселективных электродов.

К ионометрии относятся:

- рН-метрия;
- катионометрия, анионометрия;
- методы анализа, основанные на использовании ферментных электродов;

Ионоселективные электроды – это сенсоры (чувствительные элементы, датчики), потенциал которых линейно зависит от логарифма активности определяемого иона в растворе. Важнейшей частью большинства таких электродов является полупроницаемая мембрана, отделяющая внутреннюю часть электрода (внутренний раствор) от анализируемой водной среды и обладающая способностью пропускать преимущественно только ионы одного вида. Исторически первым ионоселективным электродом был *стеклянный электрод*, разработанный Габером и Клемансевичем в начале XX в.

Стеклянный электрод. рН водной среды

рН-метрия (pH meter) – это совокупность потенциометрических методов определения водородного показателя рН. Понятие рН введено датским химиком Серенсенем в 1909 г. Он впервые ввел понятие о показателе ионов водорода и разработал стандартные методы

определения их концентрации в растворах. Величину pH определяют как отрицательный логарифм активности ионов водорода в растворе:

$$pH = -\lg a_{H^+}. \quad (5.4)$$

Широкое распространение этот электрод получил лишь после 1922 г., когда Хьюзом были опубликованы результаты сравнительного исследования стеклянного и водородного электродов при определении pH .

Стеклянный электрод служит для определения pH водной среды. В 1947 г. советский ученый Г.П. Авсеевич разработал рецептуру литиевых стёкол, сохраняющих водородную функцию при высоких значениях pH (12,5–13,0). Сегодня разработаны сорта стекол, например легкоплавкое литиевое стекло (72% SiO_2 , 6% CaO и 22% Li_2O), на основе которых изготавливают электрод в виде тонкостенного стеклянного шарика. Внутри электрода находится раствор 0,1 М HCl . Токоотводом служит серебряная проволочка, покрытая $AgCl$ и контактирующая с внутренним раствором HCl (рис. 5.2,б).

По принципу действия стеклянный электрод относится к мембранным электродам типа:



При помещении стеклянного электрода в измеряемую водную среду возникает два скачка потенциалов на границах: внутренний раствор–стекло и стекло–исследуемый раствор. Важно, что зависимость этого скачка потенциалов от pH исследуемого раствора (pH внутреннего раствора постоянный) является линейной в широкой области pH от 0 до 14, т.е. при изменении концентрации H^+ на 14 порядков. Таким образом проявляются уникальные ионоселективные свойства такой тонкой стеклянной мембраны в отношении переноса H^+ иона.

Широкое практическое использование обусловлено и другими свойствами стеклянного электрода:

- не чувствителен к окислителям и восстановителям;

- не отравляется, может работать в водных средах, содержащих катионы различных металлов;
- быстро устанавливается равновесие между внешним раствором и электродом;
- высокая селективность, поскольку радиус гидратированного протона существенно отличается и меньше радиусов всех других ионов;
- на границе стеклянного электрода не происходят окислительно-восстановительные реакции с переносом электрона.

Уравнение Нернста для водородного электрода, реализуемого в стеклянном электроде для измерения pH :

$$E = E_{H^+/H_2} + \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_{H^+}}{1} = 0 + 0,059 \lg a_{H^+} = -0,059 pH. \quad (5.5)$$

Таким образом, измеряя потенциал стеклянного электрода в электрохимической измерительной цепи относительно электрода сравнения (рис. 5.1), можно определить значение pH измеряемой среды, т.е. концентрацию H^+ ионов. Современные стеклянные электроды для pH -метрии выпускаются, как правило, в одном корпусе с хлорсеребряным электродом сравнения и называются комбинированными (рис. 5.1,в).

В аналитической практике обычно измеряют не абсолютные значения pH , а относительные. pH исследуемого раствора сравнивают с pH одного или большего числа стандартных растворов. Стандартные растворы должны быть стабильны и сохранять pH в течение длительного времени. Международным союзом теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) принята условная шкала pH . Выпускаются различные типы первичных стандартов в порошкообразной форме, которые можно использовать для прецизионных измерений. В таблице 5.2 показана зависимость 4-х стандартных растворов от температуры.

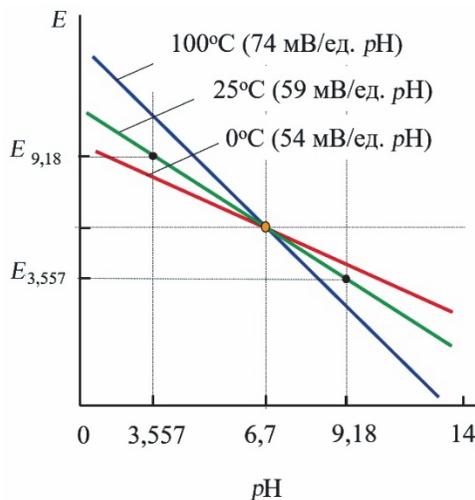
Современные pH -метры используют комбинированный pH электрод, имеют датчик температуры и интерфейс для калибровки стеклянного электрода. Для этого, как правило, используют 2 стандартных калибровочных раствора и зависимость электродного отклика pH -электрода от концентрации стандартного раствора. Такая калибровочная кривая для $T = 25^\circ C$ показана на рис. 5.3 (зеленая линия, $T = 25^\circ C$).

Таблица 5.2

Значения $pH_{ст}$ первичных стандартов при разных температурах

Температура, °C	Битартрат калия (насыщ.)	KH_2PO_4 (0,025) и Na_2HPO_4 (0,025)	KH_2PO_4 (0,008695) и Na_2HPO_4 (0,03043)	Бура (0,01)
0	–	6,984	7,534	9,464
5	–	6,951	7,500	9,395
10	–	6,923	7,472	9,332
15	–	6,900	7,448	9,276
20	–	6,881	7,429	9,225
25	3,557	6,865	7,413	9,180
30	3,552	6,853	7,400	9,139
35	2,549	6,844	7,389	9,102

Однако влияние температуры на точность измерений можно нивелировать уже при выборе pH -электрода. Действительно, как видно из рис. 5.3, температурные зависимости электродного отклика pH -электрода ΔE от значения pH пересекаются в одной точке, характерной для каждого pH -электрода. Эта точка называется *изопотенциальной точкой*.

Рис 5.3. Зависимость электродного отклика pH -электрода от концентрации стандартного раствора и температуры раствора

Значение pH изопотенциальной точки указывается производителем на самом pH -электроде. Например, для электрода ЭСК-10301/7 изопотенциальной точкой является значение $pH = 6,7 \pm 0,3$ (рис. 5.3, желтая точка).

Потенциал изопотенциальной точки для этого электрода указан $E = 310 \pm 12$ мВ. Таким образом, если исследуемый раствор имеет область нейтральных pH , то влияние температуры на точность измерений будет минимальным. Электрод ЭСК-10301/7 имеет диапазон измерений pH от 0 до 14 в диапазоне температур от 20 до 100°C, а также двух ключевое исполнение встроенного электрода сравнения с использованием пористых материалов. Это позволяет применять для его заполнения не только растворы KCl , но и другие электролиты в тех случаях, когда нежелательно попадание ионов K^+ и Cl^- в анализируемый раствор.

Другие ионоселективные электроды

При введении в состав стекла оксидов алюминия и бора можно изготовить электроды селективные для катионов натрия, лития, аммония, серебра и других ионов. Например, для изготовления *натрий* чувствительных электродов применяют стекло следующего состава: 11% Na_2O , 18% Al_2O_3 и 71% SiO_2 . Так, коэффициент селективности $K_{Na/K}$ электрода достигает 10^{-3} – 10^{-5} и уменьшается в ряду: $Ag^+ > H^+ > Na^+ \gg K^+, Li^+, Rb^+, Cs^+, Ca^{2+}$ и другие двухзарядные ионы.

Ионоселективный электрод на ион K^+ имеет наклон потенциометрической кривой 59 мВ на декаду при 25°C и 64 мВ при 50°C в диапазоне концентраций 10^{-5} –1 моль/дм³. Время отклика около 30 с.

Разработаны стеклянные мембраны, чувствительные к ионам Li^+ . Коэффициенты селективности. $K_{Li/Na}$ и $K_{Li/K}$ таких мембран приблизительно равны 0,3 и 0,001 соответственно.

Разработаны также электроды на основе халькогенидных стекол (28% Ge, 60% Se, 12% Sb), легированных Re (2%), которые имеют нернстовский отклик к ионам Fe^{3+} и Cu^{2+} (концентрации до 1 мкг/дм³). Предложены и другие электроды такого типа, селективные к Pb^{2+} , Ag^+ .

Фторидный электрод сохраняется в диапазоне от насыщенных растворов фторидов до концентрации 10^{-6} моль/ дм³.

В таблице 5.3 показано обозначение и *pH* стандартных растворов для определения активности ионов.

Таблица 5.3

Стандартные растворы для определения активности ионов

Раствор NaCl	Концентрация, моль/кг	<i>pNa</i>	<i>pCa</i>	<i>pCl</i>	<i>pF</i>
NaCl	0,001	3,015	-	3,015	-
	0,01	2,044	-	2,044	-
	0,1	1,108	-	1,110	-
	1,0	0,160	-	0,204	-
NaF	0,001	3,015	-	-	3,015
	0,01	2,044	-	-	2,048
	0,1	1,108	-	-	1,124
CaCl ₂	0,000333	-	3,537	3,191	-
	0,00333	-	2,653	2,220	-
	0,0333	-	1,887	1,286	-
	0,333	-	1,105	0,381	-

Другим электродом, получившим широкое распространение, является *сульфидсеребряный электрод* (электрод второго рода). При температуре ниже 176°С сульфид серебра существует в стабильной форме и обладает ионной проводимостью. В этом соединении способность к миграции имеет только ион серебра. Сульфидсеребряный электрод применяют для определения как ионов серебра, так и сульфид-ионов, поскольку эти ионы связаны между собой произведением растворимости Ag₂S. Рабочий диапазон сульфидсеребряного электрода составляет от 1 моль/л до 10^{-7} моль/ дм³.

Метод стандартных добавок

Метод стандартных добавок (Standard addition method) используется при выполнении потенциометрических измерений в многокомпонентных растворах, когда точному определению анализируемого иона мешает присутствие других ионов.

В этом методе концентрацию определяемого вещества находят путем добавления в раствор аликвотной части (точного объема) стандартного раствора, содержащего анализируемый компонент.

Для выполнения измерений сначала измеряют потенциал индикаторного электрода в анализируемом растворе (E_1), затем добавляют определенный объем анализируемого вещества и определенной концентрацией и в заключении регистрируют изменение потенциала как функции добавленного количества вещества (E_2). Концентрацию ионов рассчитывают по формуле

$$C_x = C_{ст} \frac{V_{ст}}{V_x + V_{ст}} \left(10^{-\frac{(E_2 - E_1)}{S}} - \frac{V_x}{V_x + V_{ст}} \right)^{-1}, \quad (5.6)$$

где $V_{ст}$ – объем стандартного раствора;

V_x – объем анализируемого раствора;

$C_{ст}$ – концентрация стандартного раствора;

C_x – концентрация анализируемого раствора;

S – нернстовский наклон.

Достоинство метода стандартных добавок связано с возможностью выполнения потенциометрического анализа в многокомпонентных растворах, содержащих значительные количества индифферентных электролитов. Число молей определяемого вещества в добавке должно быть близко к числу молей этого вещества в анализируемом растворе, чтобы повысить его концентрацию приблизительно вдвое. В этом случае относительная ошибка метода составляет 1–2%. Существуют различные приемы, минимизирующие погрешность определений. Один из них – это введение в анализируемый раствор нескольких добавок, расчет C_x для каждого значения $V_{ст}$ и усреднение C_x .

Газочувствительные электроды

Газочувствительный электрод (Gas sensitive electrode) – это датчик, объединяющий индикаторный электрод и электрод сравнения и имеющий газопроницаемую мембрану для отделения анализируемого раствора от тонкой пленки промежуточного раствора электролита. Этот раствор взаимодействует с определяемым газом, при этом изменяется какой-то параметр промежуточного

раствора, например pH , что и фиксирует ионоселективный электрод. Отклик ионоселективного электрода пропорционален парциальному давлению определяемого компонента в анализируемом газе. Схема газочувствительного электрода показана на рис. 5.4,а.

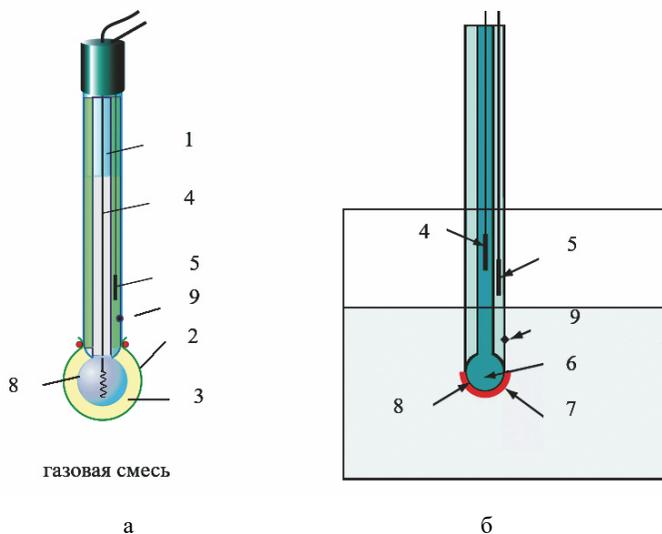


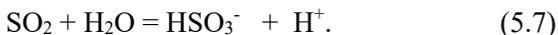
Рис. 5.4. Конструкция электродов:

а – газочувствительный; б – ферментный;

- 1 – стеклянный электрод; 2 – гидрофобная газопроницаемая мембрана;
- 3 – внутренний раствор газочувствительного электрода; 4 – $Ag/AgCl$ электрод стеклянного электрода; 5 – $Ag/AgCl$ электрод сравнения;
- 6 – внутренний раствор стеклянного электрода; 7 – ферментный электрод;
- 8 – мембрана стеклянного электрода; 9 – электролитический ключ

Примером такого электрода может служить чувствительный к сернистому газу электрод, состоящий из хлорид серебряного электрода сравнения, pH -чувствительного стеклянного электрода и тонкой гидрофобной пористой мембраны. Через мембрану анализируемый газ переходит во внутренний раствор, разделяющий мембрану стеклянного электрода и пористую мембрану. Если в анализируемой пробе содержится диоксид серы, то последний контактирует с мембраной, диффундирует через ее поры в тонкую пленку

внутреннего раствора и гидролизуеться. При достижении химического равновесия во внутреннем растворе (реакция 5.5) изменяется pH , которое воспринимается стеклянным электродом как изменение концентрации SO_2 .



$$E = \text{const} + 0,059 \lg [SO_2]. \quad (5.8)$$

Газочувствительные электроды разработаны также для определения аммиака, хлора, углекислого газа и других газов. В таблице 5.4 показаны равновесные реакции, с образованием как правило H^+ , концентрация которого связана константой химического равновесия с концентрацией определяемого газа.

Таблица 5.4

Типы газочувствительных электродов

Определяемое вещество	Химическое равновесие во внутреннем растворе электрода	Ион, к которому чувствителен электрод
NH_3	$NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^-$	H^+
SO_2	$SO_2 + H_2O = H^+ + HSO_3^-$	H^+
NO_2	$2NO_2 + H_2O = NO_3^- + NO_2^- + 2H^+$	H^+, NO_3^-
H_2S	$H_2S = S^{2-} + 2H^+$	H^+, S^{2-}
HCN	$2HCN + Ag^+ = Ag(CN)_2^- + 2H^+$	H^+
HF	$HF = H^+ + F^-$	H^+, F^-
CO_2	$CO_2 + H_2O = HCO_3^- + H^+$	H^+
Cl_2, Br_2, I_2	$X_2 + H_2O = 2H^+ + XO^- + X^-$	H^+, X^-

Большинство газочувствительных электродов можно применять при температуре от 0 до $50^\circ C$ и в диапазоне концентраций от 10^{-5} – 10^{-4} моль/ $дм^3$ до 10^{-2} – 1 моль/ $дм^3$. Определению мешают только те сопутствующие определяемому газы, которые способны проникать через мембрану и изменять pH внутреннего раствора.

Следует заметить, что отклик газочувствительных электродов может быть медленным, иногда занимая несколько минут, так как он зависит от скорости диффузии газа через мембрану. Однако

при более высоких концентрациях ($\sim 0,1$ моль/ дм³) эта проблема не является существенной и измеряемый потенциал достигает равновесного значения примерно за 1 мин.

Потенциометрические биосенсоры

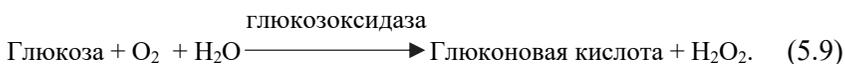
Биометрический сенсор (Biometric sensor) – это измерительный элемент, который состоит из ионоселективного электрода и соединенного с ним гидрофильного слоя, содержащего *биокатализатор* (*biocatalyst*). Принцип его действия основан на диффузии определяемого вещества в тонкий слой биокатализатора, в котором протекает индикаторная реакция. В результате этой селективной химической реакции определяемое вещество превращается в форму, пригодную для регистрации потенциометрического сигнала. В качестве биокатализаторов обычно используют ферменты. Таким образом, биосенсоры также используют потенциометрический метод измерения.

Применение ферментов – уникальных биологических катализаторов – для создания потенциометрических датчиков определяется их высокой селективностью. Определяемое вещество (мочевина, креатинин, глюкоза и др.) диффундирует в тонкий слой биокатализатора, в котором протекает индикаторная реакция. Каждый фермент катализирует только один тип реакций (групповая специфичность) или вообще только одну единственную реакцию (субстратная специфичность).

Каталитическая активность фермента максимальна для определенных условий среды: значение *pH*, температура, химический состав.

В медицине нашли применение глюкозные и другие электроды для контроля состава крови.

Первый ферментный *амперометрический датчик*, чувствительный к глюкозе, был разработан Кларком в 1962 г, который поместил между мембранами электрода биокатализатор – глюкозооксидазу:



Концентрация глюкозы, прореагировавшей на биокатализаторе глюкозооксидазе прямо пропорциональна концентрации образующейся перекиси водорода, которая определяется амперометрическим датчиком в 2-х электродной электрохимической ячейке.

Позднее Гилболт предложил уже *потенциометрический биосенсор* для определения мочевины. Индикаторная реакция разложения мочевины до иона аммония катализируется уреазой, иммобилизованной в объеме полимера на поверхности стеклянного электрода, чувствительного к однозарядным ионам аммония:



Ионы аммония регистрируются ионоселективным электродом, причем величина аналитического сигнала пропорциональна концентрации мочевины. Время отклика электрода составляет около 25 с, а электродная функция линейна в диапазоне 10^{-5} – 10^{-2} моль/л с наклоном ~ 50 мВ. Схема такого комбинированного электрода показана на рис. 5.4,б.

Подобные потенциометрические биосенсоры разработаны на другие вещества. Их основные характеристики показаны в табл. 5.5.

Таблица 5.5

Потенциометрические ферментные электроды и их характеристики

Определяемое вещество	Фермент	Специфичность датчика	Диапазон С моль/л
Мочевина	Уреаза	NH_4^+	10^{-2} – 10^{-5}
Глюкоза	Глюкозооксидаза	H^+	10^{-1} – 10^{-3}
Креатинин	Креатининаза	CO_2	10^{-2} – 10^{-4}
L-Аминокислоты	L-Аминокислотная оксидаза	NH_4^+	10^{-2} – 10^{-4}
Пенициллин	Пенициллиназа	H^+	10^{-2} – 10^{-4}
Нитрит	Нитритредуктаза	NH_3	10^{-2} – 10^{-4}

5.2.2. Неравновесные методы электрохимического анализа. Вольтамперометрия

В предыдущем разделе рассматривалась измерительная электрохимическая система, находящаяся в состоянии равновесия или близком к нему. Если через межфазную границу электрод/раствор электролита протекает ток, между величиной тока и его потенциалом существует взаимосвязь, которая определяется концентрацией электроактивного вещества, природой электролита, материалом электрода, конструкцией электрохимической ячейки и другими факторами.

На этом принципе основаны неравновесные методы электрохимического анализа водных сред, определяемые общим понятием вольтамперометрии. Основным здесь является закон Фарадея, который связывает ток (аналитический сигнал) с концентрацией определяемого вещества, претерпевающего электрохимические превращения на электроде.

Вольтамперометрия

Вольтамперометрия, ВА (Voltamperometry, VA) включает в себя группу методов, основанных на получении и расшифровке вольтамперных зависимостей (вольтамперограмм) межфазной границы (поляризующийся электрод–раствор электролита). Вольтамперограммы являются следствием электрохимических процессов с участием определяемых веществ, имеющих, как правило, электроактивные свойства.

Они позволяют одновременно получать качественную и количественную информацию о находящихся в растворе электроактивных веществах. Высокая чувствительность вольтамперометрии (от 10^{-3} до 10^{-11} моль/л), делает ее в ряде случаев конкурентноспособной, например с атомно-абсорбционной спектроскопией при определении целого ряда элементов и соединений.

В таблице 5.6 для примера приведены стандартные электродные потенциалы ряда электродных систем. Данные потенциалы относятся к состоянию равновесия ионов, находящихся в растворе электролитов.

**Стандартные потенциалы
металлических и газовых электродов при $T = 298 \text{ K}$**

Электрод	Электродная реакция	$E^0, \text{ В}$
$\text{Cr}^{2+} / \text{Cr}$	$\text{Cr}^{2+} + 2e = \text{Cr}$	- 0,913
$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	- 0,763
$\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}$	$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$	- 0,744
$\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}$	$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	- 0,403
$\text{Co}^{2+} / \text{Co}$	$\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}$	- 0,277
$\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$	$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	- 0,126 В
H^+ / H_2	$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$	0,000
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	+ 0,337
Cu^+ / Cu	$\text{Cu}^+ + e = \text{Cu}$	+ 0,521
$\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}$	$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}$	+ 0,854

Например, электродная реакция $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}$ имеет значения равновесного потенциала $E^0 = +0,337 \text{ В}$ при стандартных условиях. Однако, если в 3-х электродной электрохимической ячейке в растворе электролита содержится катионы Cu^{2+} , то при поляризации инертного индикаторного электрода от потенциала $E^0 = 0,337 \text{ В}$ в сторону катодных (отрицательных) потенциалов, катион меди Cu^{2+} будет принимать электроны и медь будет оседает на поверхности электрода (катода). Таким образом, на инертном электроде при определённых потенциалах в зависимости от природы содержащихся в растворе электролитов ионов будут проходить электрохимические реакции восстановления катионов, либо до свободных атомов, либо до ионов, но с понижением степени окисления. Если электрод поляризовать положительно (в сторону анодных потенциалов), то ионы будут окисляться, т. е. отдавать электроны во внешнюю цепь.

Рассмотрим процессы, происходящие на твердом *инертном электроде*, например платине (Pt). Пусть в растворе присутствуют ионы, способные восстанавливаться на Pt-электроде, например ионы Cu^{2+} (Pt-электрод в этом случае играет роль катода). Как видно из рис. 5.5, процесс восстановления ионов начинается при достижении определенной величины потенциала на электроде, так называемого *потенциала разряда* E_1^r .

Если поданный извне потенциал электрода меньше потенциала разряда ионов, находящихся в растворе, то электрохимического процесса восстановления не происходит, и такой электрод, находящийся под потенциалом, называется *идеально поляризованным* (участок I, рис. 5.5). При этом ток через границу раздела электрод-раствор электролита, так же, как и во внешней цепи или не протекает, или очень мал (остаточный ток).

Когда при катодной поляризации электрода достигается потенциал восстановления E'_1 ионы начнут разряжаться на катоде (принимать электроны) и перенос электронов через границу электрод-раствор электролита приводит к появлению волны тока (участок II на рис. 5.5). По мере разряда катионов на электроде их концентрация у поверхности электрода уменьшается, рост тока при увеличении потенциала замедляется и, наконец, прекращается при потенциале E''_1 .

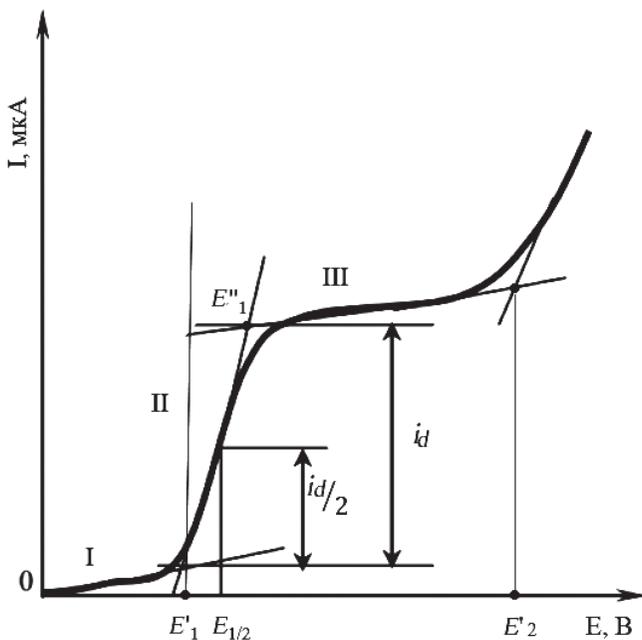


Рис. 5.5. Вольтамперная кривая (волна) зависимости $I = f(E)$

Ток при этом потенциале остается практически постоянным, т.е. процесс разряда ионов лимитируется скоростью диффузии катионов из объема раствора в приэлектродное пространство. Таким образом ток в области III определяется поляризацией электрода $\Delta E = (E'_1 - E''_1)$, а постоянство тока определяется постоянством скорости диффузии. Такой ток называется *предельным диффузионным током* (i_d), и его величина определяется концентрацией ионов-деполяризаторов в объеме раствора (C_0).

Точка E'_2 соответствует потенциалу разряда уже другого иона. Зависимость силы тока от приложенного напряжения E , приведенная на рис. 5.5, называется *вольтамперной кривой* и в простейшем случае имеет вид волны. В случае обратимого электродного процесса она описывается уравнением Гейровского-Ильковича:

$$E = E_{1/2} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \lg \frac{i_d - i}{i}, \quad (5.11)$$

где E – величина приложенного напряжения; $E_{1/2}$ – потенциал полуволны.

При $i = i_d/2$ по уравнению (5.11) получаем $E = E_{1/2}$.

Таким образом, потенциал полуволны $E_{1/2}$ не зависит от силы тока, а, следовательно, от концентрации восстанавливающегося иона и является качественной характеристикой определяемого иона в растворе данного фонового электролита. Определение $E_{1/2}$ составляет основу качественного *вольтамперометрического анализа*, а определение диффузионного тока i_d дает количественную оценку концентрации электроактивных веществ в водных средах. Аналогичным образом могут быть рассмотрены и описаны процессы анодного окисления иона-деполяризатора.

Однако для проведения достоверного вольт амперометрического анализа состава водных сред необходимо выполнение ряда важных требований к элементам измерительной ячейки. Рассмотрим их более подробно.

Индикаторный электрод

Индикаторный электрод должен быть устойчив и подавлять другие сопряженные электрохимические процессы, не связанные

с разрядом (или ионизацией) определяемого в пробе электроактивного вещества. Выбор индикаторного электрода является важным для выполнения корректных амперометрических анализа измерений. Как видно из табл. 5.6, большинство катионов имеют равновесные потенциалы восстановления более отрицательные, чем потенциал $E_{H^+/H_2} = 0$. Таким образом, если в качестве индикаторного электрода использовать, например платину, то ток выделения водорода при более катодных потенциалах будет значительно превышать токи восстановления определяемых электроактивных веществ и измерения будут невозможны. Поэтому платиновый электрод может быть использован только при определении электроактивных веществ, которые имеют окислительно-восстановительные потенциалы в анодной области, т.е. при потенциалах $E_{H^+/H_2} > 0$. Благородные металлы как материалы индикаторного электрода для вольтамперометрических измерений в анодной области потенциалов можно расположить в следующий ряд (по частоте применения): платина – золото – серебро – палладий – родий – иридий.

Подбор материала для выполнения измерений в области катодных (отрицательных) потенциалов оказался более сложной задачей, так как в этой области возможна сопряженная реакция катодного выделения водорода, которая маскирует аналитический сигнал определяемого иона. На рисунке 5.6 показаны зависимости потенциала выделения водорода от плотности тока для различных металлов (гладкие электроды), полученные разными исследователями и обобщенные немецким физико-химиком К. Феттером.

Как видно наиболее подходящим металлом индикаторного электрода для регистрации вольтамперограмм в катодной области потенциалов является ртуть. На гладкой поверхности ртути атомы водорода практически не адсорбируются и присоединение электрона происходит путем непосредственного переноса, минуя стадию образования адсорбированных атомов. Поэтому, как видно из рис. 5.6, ртуть имеет самое высокое перенапряжение в реакции выделения водорода. При этом в очень широком интервале плотностей тока (от 10^{-9} до 10^{-1} А/см²) и потенциалов (от $-0,15$ до $-1,6$ В)

выполняется уравнение Тафеля (уравнение 2.6). Применение неводных растворителей позволяет увеличить этот диапазон еще примерно на $-0,5$ В. Следовательно, на ртутных электродах можно реализовывать реакции восстановления определяемого иона в широком диапазоне потенциалов, не опасаясь влияния токов сопряженной реакции выделения водорода.

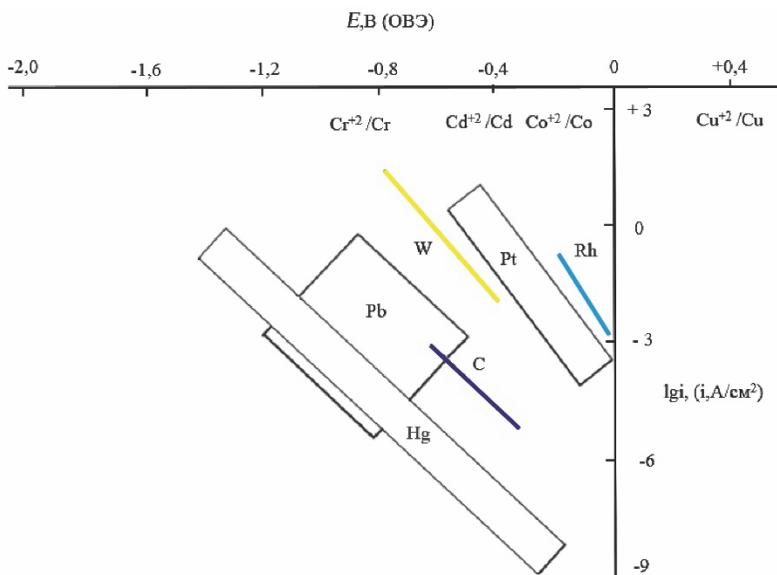


Рис. 5.6. Зависимость катодного потенциала выделения водорода от плотности тока для различных металлов (по К. Феттеру)

Учитывая также, что при комнатной температуре ртуть является жидким металлом, имеет идеально гладкую и легко обновляемую поверхность, ртутный капающий электрод (РКЭ) нашел широкое применение в методах ВА.

Рабочая область РКЭ ограничена диапазоном потенциалов от $+0,3$ до $-2,0$ В, поскольку при потенциале больше $+0,3$ В происходит анодное растворение ртути. Использование других металлов, имеющих также высокое перенапряжение реакции выделения водорода, например свинца, ограничивается плохой воспроизводимостью поверхности и сложностью ее обновления к последующим измерениям.

Метод вольтамперометрического анализа с использованием ртутного капающего электрода и названный *полярографией*, впервые был предложен в 1922 г. чешским ученым Ярославом Гейровским, получившим за его разработку Нобелевскую премию. В его память название полярография сохранено за вольт амперометрическими методами, использующими ртутный капающий электрод (РКЭ).

Конструкция РКЭ для полярографии показана на рис. 5.7,а. Висящая капля формируется на конце тонкого стеклянного капилляра с внутренним диаметром 0,05–0,1 мм, через который из резервуара выдавливают определенный объем ртути, необходимый для образования капли требуемого размера. На время измерений капля ртути фиксируется на конце капилляра, а после завершения измерений скапывается на дно ячейки, а затем обновляется из емкости с ртутью.

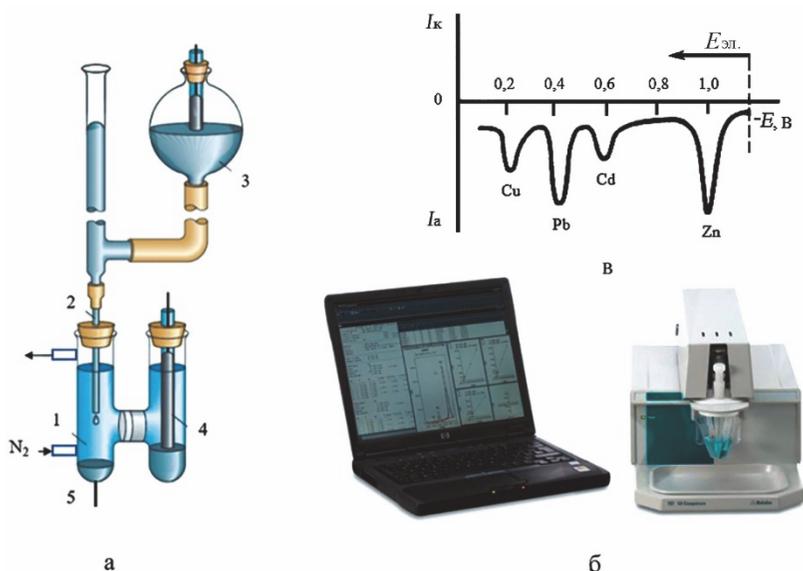


Рис. 5.7. Метод полярографии:

- а – конструкция ртутного капающего электрода; 1 – измерительная среда;
- 2 – ртутный капающий электрод; 3 – емкость с ртутью;
- 4 – каломельный электрод сравнения; 5 – Hg противо-электрод;
- б – вольтамперометрический измерительный комплекс; в – вольтамперограмма

Несмотря на очевидные недостатки ртути, связанные с ее высокой токсичностью и эксплуатационными неудобствами, ртутные электроды разных типов достаточно широко используются в вольтамперометрическом анализе, поскольку они обеспечивают недоступную для твердых электродов идеально гладкую и хорошо воспроизводимую измерительную поверхность. Основные научные результаты и закономерности в области классической электрохимии получены именно на ртутном капающем электроде.

Используемые в вольтамперометрии стационарные *ртутные электроды* (СРЭ) могут иметь вид висящей капли или тонкой пленки ртути, нанесенной на металлическую (золото, серебро) или графитовую подложку. На практике для рутинных измерений в ВА чаще используют *пленочные электроды*. Стационарные *ртутные пленочные электроды* (РПЭ) изготавливают электрохимическим или химическим способом в виде равномерной пленки амальгамы (1–100 мкм) на подложке (в основном из углеродных материалов).

Используют два способа получения *ртутно-графитовых электродов* (РГЭ).

По первому способу ртуть выделяют электрохимически на графитовой подложке из специального раствора. После окончания электролиза электрод промывают водой и в дальнейшем используют как обычно. По второму способу электроосаждение определяемых ионов и ртути проводят одновременно из одного раствора. Для этого в исследуемый раствор предварительно вводят соль ртути, а затем проводят электролиз. Такой тип РГЭ называется электродом *in site*.

Исследования показали, что РГЭ представляет собой много капельный электрод, поскольку ртуть не смачивает графит и не образует равномерной пленки на поверхности электродов из углеродных материалов, а находится в виде микро капель, сгруппированных вблизи поверхностных дефектов (сколы, трещины, царапины). Размер капель зависит от потенциала электрода и уменьшается при удалении от потенциала нулевого заряда.

Большинство современных приборов укомплектовано электродами из *стеклоуглерода*. Этот углеродный материал имеет вы-

сокую механическую прочность, химически устойчив, имеет минимальную пористость и относительно хорошо проводит электрический ток. Электроды из стеклоуглерода лучше всего подходят для определения веществ, имеющих более положительные потенциалы окисления, чем потенциал окисления ртути.

Для подготовки и регенерации электродной поверхности индикаторных электродов на основе металлов платиновой группы и углерода применяются электрохимические методы. Как правило, электрохимическая обработка поверхности электрода заключается в его многократной поляризации импульсами специальной формы.

Одна из основных тенденций в развитии электрохимического анализа – миниатюризация электрохимических ячеек и электродов. Во многом это связано с все более широким применением электрохимических детекторов в проточных методах анализа, в частности, в высокоэффективной жидкостной хроматографии и капиллярном зонном электрофорезе, а также с внедрением в практику измерительных устройств на основе ультрамикрочисленных электродов (УМЭ). Ультрамикрочисленными называют электроды с очень малыми размерами – от нескольких нанометров до 20–50 мкм. Идея создания таких электродов возникла в результате изучения выделения зародышей капелек ртути при электролизе ее солей на угольном электроде. Впоследствии для изготовления УМЭ стали применять тонкие Pt, Ir, Au или Ag-проволоки, впаянные в стекло, а также углеродные волокна диаметром от 0,3 до 20 мкм. Ртутные УМЭ получают путем электролитического выделения капелек ртути на поверхности иридиевого или углеродного дискового УМЭ.

Для обеспечения воспроизводимости аналитического сигнала и упрощения процедуры измерений также применяют *одноразовые электроды* или *планарные электроды* (screen-printed электроды), «напечатанные» на полимерных или керамических пленках с помощью струйных принтеров. При этом состав «чернил» определяет свойства электрода, т.е. характер его отклика. Таким образом на одной полоске пленки вместе с индикаторным электродом можно изготовить вспомогательный электрод и электрод сравнения, т.е. измерительную электрохимическую ячейку.

Индифферентный электролит

Среди не диффузионных механизмов доставки ионов к электроду основное значение имеет их миграция под действием электрического поля. Для того чтобы диффузионный ток определял только концентрацию анализируемого иона (или другого электроактивного вещества) в водный раствор пробы дополнительно вводят индифферентный электролит. Его обычно добавляют с 50–100 кратным избытком ионов по сравнению с концентрацией определяемых ионов.

Ионы индифферентного электролита должны иметь более отрицательный потенциалом разряда, чем у определяемых ионов. Таким образом миграционный механизм определяемых ионов к электроду снижается практически до нуля, а их концентрация будет определяться только предельным диффузионным током.

Электрохимическая ячейка

Для регистрации вольтамперограмм применяют двух- и трехэлектродные ячейки. *Двухэлектродная ячейка* состоит из индикаторного электрода и электрода сравнения. Особенностью ячейки является существенное различие площадей поверхности электродов. Поскольку площадь поверхности микроэлектрода значительно меньше площади поверхности электрода сравнения, плотность тока на микроэлектроде во много раз (десятки тысяч) больше, чем на электроде сравнения. Поэтому налагаемое извне напряжение заметно влияет на микроэлектрод, и он поляризуется. Плотность тока на электроде сравнения значительно ниже и обычно полагают, что он не поляризуется (потенциал его остается постоянным). Однако при регистрации вольтамперограмм может протекать довольно заметный ток, поэтому в исследовательских работах, особенно если целью является измерение потенциала полуволны, рекомендуется применять *трехэлектродную ячейку*. Кроме указанных электродов она содержит еще вспомогательный электрод (платиновая проволочка или пластинка, слой ртути на дне ячейки), служащий токоотводом от индикаторного электрода. В этом случае ток через электрод сравнения не протекает, и он сохраняет потенциал постоянным.

В качестве электродов сравнения в вольтамперометрии применяют чаще других насыщенный каломельный электрод, а также хлорид серебряный электрод.

Разновидностями вольтамперометрии являются:

- прямая вольтамперометрия;
- амперометрическое титрование;
- инверсионная вольтамперометрия (анодная, катодная, адсорбционная).

Прямая вольтамперометрия

Прямая вольтамперометрия, ПВА (Direct voltammetry, DVA) используется для определения веществ, восстанавливающихся или окисляющихся в интервале поляризации платинового и графитового электродов.

Стационарные твердые электроды не нашли широкого применения из-за медленного установления предельного тока, невысокой чувствительности и ряда других недостатков. Большее применение имеют вращающиеся и вибрирующие платиновые микроэлектроды, у которых предельный ток устанавливается быстро за счет непрерывного перемешивания раствора. Благодаря этому ионы к поверхности электрода доставляются не только за счет диффузии, но и за счет перемешивания раствора электролита.

Вращающиеся дисковые электроды, используемые в вольтамперометрии (ВА) обычно имеют диапазон по скорости вращения электрода от 500 до 2000 об./мин. Согласно уравнению Левича (2.37, см. раздел 2.3.1) предельный ток на электроде связан со скоростью его вращения соотношением $i_d \sim \omega^{1/2}$. Таким образом, за счет вращения индикаторного электрода можно в 10–30 раз увеличивать предельный измерительный ток по сравнению с диффузионным током (в отсутствие перемешивания). Это существенно повышает чувствительность ВА измерений с использованием ВДЭ.

Прямое использование уравнения Левича требует знания многих параметров, и, поскольку предельный ток линейно связан

с концентрацией, на практике для количественных определений используют метод сравнения, когда по данным для стандартного раствора определяют коэффициент пропорциональности:

$$C_x = \frac{C_{ст} i_d}{i_{дст}} \quad (5.12)$$

где C_x , $C_{ст}$ – концентрация определяемого электроактивным вещества в пробе и в стандартном растворе; i_d , $i_{дст}$ – предельный ток при измерениях на пробе и на стандартном растворе.

Амперометрическое титрование

Кроме прямого использования метода вольтамперметрии, существует косвенный вариант метода ВА – амперометрическое титрование. Амперометрическое титрование, АТ (Amperometric titration, AT) является вариантом титриметрического анализа с физико-химическим установлением конечной точки титрования. Оно основано на титровании анализируемого раствора в ячейке при подаче на ее электроды напряжения, отвечающего предельному диффузионному току электроактивного вещества, которое предварительно определяют для данного фонового раствора.

При каждом добавлении порции титранта повышается ток восстановления (окисления) определяемого вещества или титранта (в зависимости от того, какое из веществ является электроактивным). В результате химической реакции (окислительно-восстановительной, комплексообразования или осаждения) в титруемом растворе меняется концентрация электроактивного вещества, а значит и величина предельного диффузионного тока.

Построенная по результатам титрования кривая зависимости предельного диффузионного тока от объема титранта позволяет установить значение эквивалентного объема титранта, а по нему рассчитать содержание определяемого вещества в анализируемом растворе. Таким образом, амперометрическое титрование более универсально, чем прямая вольтамперметрия, так как определяемое вещество не обязательно должно быть электроактивным.

Инверсионная вольтамперометрия

Инверсионная вольтамперометрия, ИВА (Inversion voltammetry, IVA) дает существенное увеличение чувствительности определения за счет предварительного концентрирования определяемого вещества на поверхности индикаторного электрода. Ток, протекающий через ячейку, является суммой фарадеевского тока I_F (аналитический сигнал) и тока заряжения двойного электрического слоя I_C (помеха). При низких концентрациях деполаризатора соотношение I_F/I_C снижается и становится трудно выделять аналитический сигнал I_F на фоне помехи I_C . Предварительное накопление позволяет значительно увеличить соотношение I_F/I_C и снизить предел обнаружения на 2–4 порядка по сравнению с прямыми вольтамперометрическими методами. Метод инверсионной вольтамперометрии включает в себя следующие стадии (рис. 5.8).

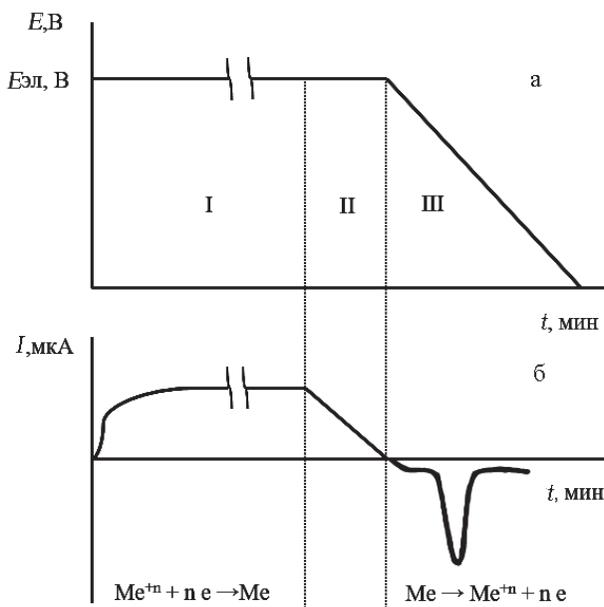


Рис. 5.8. Стадии при измерении электроактивных веществ методом анодной инверсионной вольтамперометрии

I – электролитическое накопление определяемого вещества на электроде, перемешивание раствора; II – остановка перемешивания, установление диффузионного тока; III – развертка потенциала и измерение волны тока

Стадия I. Предварительное электролитическое накопление определяемого вещества на поверхности электрода в виде металла, малорастворимого соединения либо комплекса, которое проводится при постоянном потенциале $E_{эл}$. Последний выбирается таким образом, чтобы требуемая электродная реакция протекала с достаточной скоростью. Во время электролиза раствор перемешивается для увеличения скорости накопления вещества. Время электролиза фиксируется.

Стадия II. Перемешивание прекращается. Поток вещества к электроду снижается и, соответственно, падает величина тока до величины стационарного диффузионного тока.

Стадия III. Производится растворение накопленного на электроде вещества, при этом регистрируется зависимость тока, протекающего через электрод от потенциала, который линейно меняется во времени. Результирующая поляризационная кривая имеет вид пика, положение которого (потенциал пика), характеризует данное вещество, а ток максимума пика или площадь под пиком пропорциональны концентрации вещества в растворе при поддержании постоянных условий электролиза на стадии I.

Зависимость предельного диффузионного тока от концентрации электроактивного вещества при использовании метода инверсионной вольтамперометрии выглядит следующим образом:

$$i_d = k \cdot D \cdot S \cdot t \cdot v^{1/2} C, \quad (5.13)$$

где C – концентрация иона деполяризатора;

D – коэффициент диффузии иона деполяризатора;

S – площадь индикаторного электрода;

t – время накопления;

v – скорость развертки потенциала;

k – коэффициент пропорциональности.

При соблюдении постоянства всех параметров в процессе измерения диффузионный ток i_d будет прямо пропорционален только концентрации вещества C . Таким образом, если в процессе электролиза определяемое вещество накапливали в виде продукта восстановления (например, $\text{Cu}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}$), то при развертке потенциала регистрируют анодный ток окисления полученного продукта ($\text{Cu} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$).

В методе *катодной инверсионной вольтамперометрии КИВА* (Cathodic Inversion voltammetry, CIVA) определяемый ион концентрируют на электроде в виде продукта окисления. Например, ванадий V^{3+} можно концентрировать в виде V^{2+} при потенциале предельного тока окисления ванадия (III) до ванадия (II). Включив развертку потенциала в направлении более отрицательных потенциалов, регистрируют катодную инверсионную вольтамперограмму восстановления полученного продукта.

Вольтамперометрия – высокочувствительный и экспрессный метод анализа неорганических, органических, геохимических, биохимических, медицинских, фармацевтических и других объектов. Современный полярограф (рис. 5.7,б) позволяет получить линейную зависимость тока от концентрации в диапазоне 10^{-11} – 10^{-2} М. К несомненным достоинствам вольтамперометрии следует отнести возможность одновременного определения нескольких компонентов (в оптимальных условиях измерений до пяти-шести). Пример анодной инверсионной вольтамперограммы показан на рис. 5.7,в.

5.3. Проводники. Ионные проводники. Кондуктометрия

Проводники – это материалы, которые обеспечивают легкое протекание электрического тока, следовательно, имеют высокую проводимость (или низкое сопротивление).

Электрическая проводимость σ однородного проводника длиной $l = 1$ м с постоянным поперечным сечением площадью $S = 1$ м² может быть выражена через удельную электропроводность вещества σ из которого сделан проводник. В системе СИ (см. Приложение 3) *удельная электропроводность* измеряется в сименсах на метр (См·м⁻¹).

Величина, обратная удельной проводимости это *удельное сопротивление* ρ ($\rho = 1/\sigma$) измеряется в Ом·м.

Различные материалы существенно отличаются по удельному сопротивлению.

Электронная проводимость осуществляется движением носителей заряда – электронов. Этот вид проводимости характерен

для металлов, которые являются *проводниками I рода*. Удельное сопротивление проводников первого рода находится в пределах 10^{-8} – 10^{-5} Ом · м и возрастает с ростом температуры.

Удельное сопротивление полупроводников находится в пределах от 10^{-6} – 10^8 Ом · м (при $T = 300$ К), т. е. во много раз меньше, чем у диэлектриков (10^{10} – 10^{16} Ом · м), но существенно больше, чем у металлов. В отличие от проводников удельное сопротивление полупроводников резко убывает при увеличении температуры

Ионная проводимость реализуется за счет движения ионов в растворах электролитов, относящихся к *проводникам II рода*. По сравнению со скоростью электронов скорость движения ионов крайне мала. Удельное сопротивление проводников II рода находится в пределах 10^{-2} – 10^3 Ом м и снижается с ростом температуры.

В электрохимических преобразователях энергии используются как проводники I рода (например, металлы электродов, катализаторов, биполярных пластин), так и проводники II рода (например, ионообменные мембраны, твердые электролиты, растворы электролитов, диафрагмы, пропитанные раствором электролита). Причем удельное сопротивление этих компонентов должно быть как возможно ниже.

Ионные проводники

Чистые растворители практически не проводят электрический ток, и их электрическая проводимость стремится к нулю. Например, удельное сопротивление чистой деионизированной воды составляет $\rho \sim 10^{+6}$ Ом · м (мегомное сопротивление). Электропроводность раствора электролита возникает при *диссоциации электролита* в растворителе на *анионы и катионы* и их миграцией под воздействием внешнего электрического поля.

По степени распада на ионы различают *сильные и слабые растворы электролитов*. Сильные растворы электролитов диссоциируют полностью с образованием ионов. Слабые растворы электролитов диссоциируют частично с образованием ионов и сохранением не ионной молекулы электролита. Способностью проводить ток обладают только ионы, а недиссоциированные молекулы

не участвуют в ионной проводимости. Константа равновесия между ними определяется так называемой константой диссоциации электролита в растворителе. K_d выражается законом разбавления Оствальда (В. Оствальд в 1888 г. подтвердил его опытным путем):

$$K_d = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha}, \quad (5.14)$$

где K_d – константа диссоциации электролита; α – степень диссоциации электролита; C – концентрация электролита.

Сильные электролиты диссоциированы в растворителе практически полностью, т.е. $\alpha \rightarrow 1$. В растворах слабых электролитов ионы и недиссоциированные молекулы находятся в равновесии при $\alpha < 1$.

Различают удельную σ и эквивалентную λ электропроводность раствора электролита.

Удельная электропроводность σ ($\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$) – это обратная величина сопротивления (R) 1 м^3 раствора электролита, находящиеся между электродами площадью $S = 1 \text{ м}^2$ каждый, на расстоянии $l = 1 \text{ м}$:

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot S}. \quad (5.15)$$

Если в одном и том же объеме раствора разных растворов электролитов содержится различное число носителей заряда (ионов), то для сравнения электролитов по способности проводить электрический ток вводят величину эквивалентной или молярной электропроводности λ .

Эквивалентная электропроводность λ ($\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$) – это электрическая проводимость раствора электролита толщиной 1 м , находящегося между одинаковыми электродами с такой площадью, чтобы объем жидкости, заключенный между ними, содержал 1 моль химического эквивалента растворенного вещества.

Удельная σ ($\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$) и эквивалентная λ ($\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$) электропроводности раствора электролита связаны между собой уравнением:

$$\lambda = \sigma / C, \quad (5.16)$$

где C – молярная концентрация эквивалентов (нормальная концентрация), моль-экв/л.

Эквивалентная электропроводность растворов всех электролитов увеличивается с уменьшением их концентрации, достигая определенного значения, называемого *эквивалентной электропроводностью при бесконечном разбавлении* раствора λ_{∞} . Эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении раствора λ_{∞} равна сумме подвижностей катиона λ_K и аниона λ_A :

$$\lambda_{\infty} = \lambda_A + \lambda_K. \quad (5.17)$$

Значения подвижностей некоторых ионов приведены в таблице 5.7.

По величине подвижности иона можно рассчитать *число переноса* t , т.е. доли тока, переносимого каким-либо ионом электролита в его растворе:

$$t_A = \frac{\lambda_A}{\lambda_A + \lambda_K}, \quad (5.18)$$

$$t_K = \frac{\lambda_K}{\lambda_A + \lambda_K}, \quad (5.19)$$

где t_K и t_A – соответственно числа переноса катиона и аниона.

Таблица 5.7

Подвижности ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$) катионов и анионов в водных растворах электролитов при 298 К

Катион	λ_K	Анион	λ_A
$\text{H}^+(\text{H}_3\text{O}^+)$	349,8	OH^-	197,6
Li^+	38,6	Cl^-	76,4
Na^+	50,1	Br^-	78,1
K^+	73,5	SO_4^-	80,0
Mg^{2+}	53,0	CH_3COO^-	40,9

Расчет числа переноса t по данным, приведенным в табл. 5.7, показывает, что числа переноса катионов и анионов нейтральных растворов солей довольно близки и немного отличаются от 0,5, т.е. их доли в общем ионном токе примерно равны. Напротив, в растворах кислот и щелочей числа переноса ионов водорода или гидроксидов составляют значительную часть общего ионного тока. Так, в растворе HCl число переноса иона гидроксония $t_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,82$, а в растворе KOH число переноса иона гидроксидов $t_{\text{OH}^-} = 0,73$.

Скорость движения ионов зависит от их кристаллографических размеров и их размеров в гидратной оболочке. В этом ряду кристаллографические радиусы ионов увеличиваются в ряду $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$, однако размеры тех же, но гидратированных ионов расположены в обратном порядке. Естественно, в том же порядке расположены и подвижности этих ионов (табл. 5.7).

Заряд ионов, составляющих электролит также влияет на проводимость раствора электролита. Чем выше заряд, тем большее количество электричества переносит ион и тем выше электропроводность раствора. Например, электропроводность растворов, содержащих одинаковое количество моль-эквивалентов электролита, увеличивается в ряду: $\text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$.

Протоны в растворе движутся под влиянием электрического поля не только за счет миграции иона гидроксония H_3O^+ (гидратированный протон), но также по механизму протонного обмена, включающего перенос протонов от молекул воды (или ионов) к соседним молекулам (или ионам) (рис. 5.9,а).

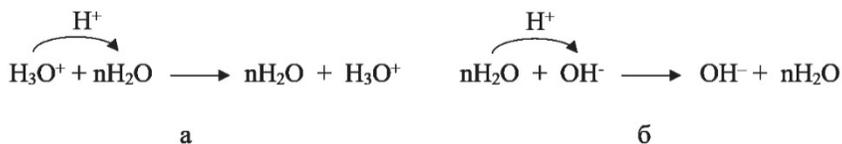


Рис. 5.9. Схема протонного обмена:

а – между ионом гидроксония и молекулой воды;

б – гидроксил ионом и молекулой воды

Однако электроотрицательный атом кислорода молекулы воды притягивает протон иона гидроксония, ослабляет и разрушает в нем связь $\text{O}-\text{H}$ и присоединяет протон. В результате ион гидроксония и молекула воды, как бы меняются местами. Перескок протона проходит гораздо быстрее по сравнению с диффузией или миграцией, результатом чего является аномально высокая скорость движения ионов водорода (табл. 5.7).

Если в данной схеме справа поместить ряд молекул воды, то перескок протона будет проходить по их цепочке. Такой механизм передвижения частиц называется *эстафетным механизмом*.

В растворах оснований проходит передача протона от молекул воды к гидроксид-ионам OH^- (рис. 5.9,б).

Из данных табл. 5.7 следует, что скорость движения иона гидроксония выше, чем гидроксид-иона почти в 2 раза. Это связано с тем, что скорость перескока протона от иона гидроксония к молекулам воды выше, чем от молекул воды к гидроксид-ионам. Следствием этого является более высокая электропроводность растворов кислот, чем щелочей.

Таким образом, водные растворы сильных кислот и щелочей, благодаря эстафетному механизму передаче ионного тока, обладают самыми высокими значениями удельной электропроводности (рис. 5.10).

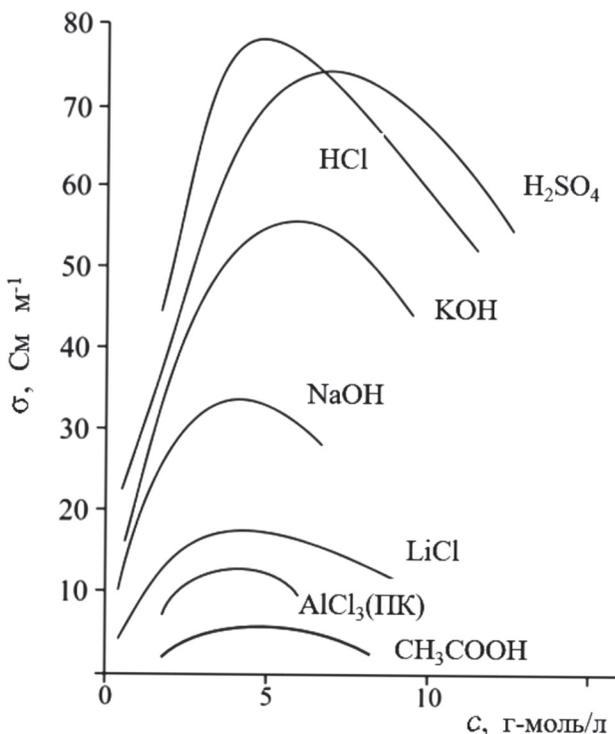


Рис. 5.10. Зависимость удельной электропроводности водных растворов электролитов от концентрации ($T = 298 \text{ K}$) (для сравнения AlCl_3 в пропиленкарбонате)

Как видно, зависимость удельной электропроводности от концентрации для растворов электролитов носит экстремальный характер. Это связано с тем, что с ростом концентрации электролита, диссоциированного в растворе, растет число переносчиков ионного тока. Однако при достижении определенной концентрации электролита электропроводность достигает предела и начинает снижаться за счет взаимодействия ионов и их торможения. Для растворов кислот и щелочей (например, гидроксида натрия и соляной кислоты) максимальная электропроводность достигается при концентрациях 5–6 моль/л. Кислоты имеют самую высокую электропроводность, которая превышает электропроводность щелочей и солей. Это определяется прежде всего более высокой подвижностью ионов гидроксония.

С ростом температуры подвижность ионных носителей, а следовательно, и электропроводность растворов электролитов растет (на 1,5–2,7% при увеличении температуры на один градус). При этом значение максимума удельной электропроводности несколько смещается в область более высоких концентраций (рис. 5.10).

Кондуктометрия

Кондуктометрия (conductivity) – это совокупность с электрохимических методов анализа, основанных на измерении электропроводности ионных проводников.

Электропроводность раствора характеризует суммарное содержание всех ионов, а также некоторых органических соединений.

Кондуктометрия применяется для определения концентрации однокомпонентных растворов солей, кислот, оснований, контроля состава некоторых промышленных растворов, а также различных типов вод.

Для измерения электропроводности растворов используют специальные приборы – *кондуктометры*.

Удельная электропроводность ($\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$) – это обратная величина сопротивления раствора электролита, находящего между электродами фиксированной площади и на фиксированном расстоянии (формула 5.15).

На практике для определения сопротивления используются компенсационные методы измерения на основе мостовой схемы постоянного тока Уитстона и мостовой схемы переменного тока Вина (рис. 5.11).

При выполнении измерений сопротивления R_x с использованием мостовой схемы Уитстона постоянный ток подается от источника E на точки A и C мостовой схемы (рис. 5.11,а). Если R_x – неизвестное сопротивление кондуктометрической ячейки, то, меняя сопротивление R_M добиваются такого положения, когда ток через гальванометр Γ не протекает, мостовая схема уравновешена. При этом потенциалы точек B и D равны между собой, что отвечает условиям равновесия мостовой схемы.

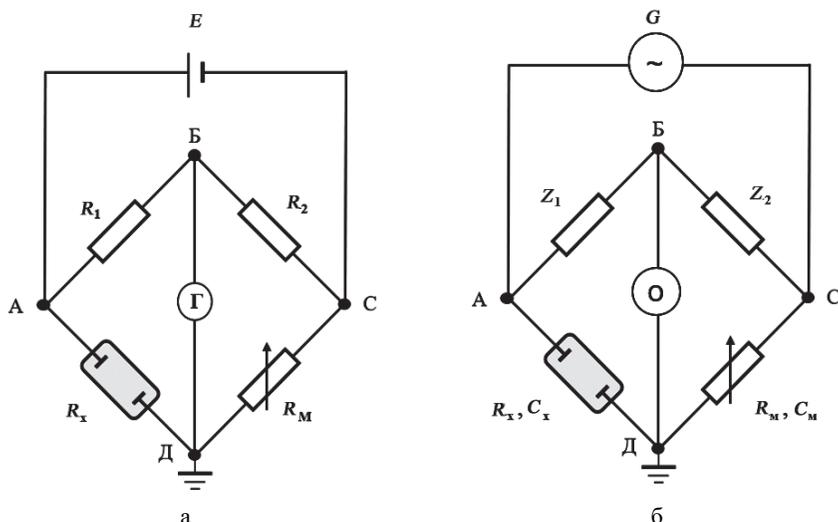


Рис. 5.11. Мостовые схемы на постоянном (а) и переменном (б) токе для выполнения кондуктометрических измерений

Тогда сопротивление R_x можно определить по формуле

$$R_x = R_M \cdot R_1 / R_2. \quad (5.20)$$

Обычно плечи моста R_1 и R_2 подбирают равными по величине и идентичной конструкции с пренебрежимо малой индуктивностью. Измерительное плечо моста выполняют в виде отдельного магазина сопротивления R_M .

Так как кондуктометрическая ячейка для измерения электропроводности как правило обладает импедансом, то для более точного определения сопротивления используется мостовая схема на переменном токе (рис. 5.11,б).

Если частота переменного тока ниже 10 кГц, то сопротивление электролита не должно зависеть от частоты, поскольку при таких частотах не проявляется эффект релаксации ионной атмосферы. Отсутствие частотной зависимости может служить критерием определения чисто омического сопротивления ячейки. Однако в общем случае импеданс измерительной ячейки Z_x зависит от частоты. Для его определения параллельно (или последовательно) магазину R_m подключают магазин емкостей C_m необходимый для получения четко выраженного момента компенсации мостовой схемы на переменном токе. Для этого используют генератор переменного сигнала малой амплитуды G . Осциллограф (или нуль индикатор) с высоким входным импедансом служит инструментом для балансировки моста. Для этого изменяют сопротивление R_m и емкость C_m таким образом, чтобы нуль индикатор показывал минимально возможное напряжение (эллипс сигнала должен быть сведен до горизонтальной линии).

При балансе мостовой схемы переменного тока выполняется соотношение:

$$R_1 / R_2 = Z_x / Z_m, \quad (5.21)$$

где Z_x – импеданс кондуктометрической ячейки; Z_m – импеданс магазина резисторов R_m и емкостей C_m

Для расчета удельной электропроводности раствора электролита по формуле (5.15) используют только значение активного сопротивления R_m , определенное после уравнивания моста.

Чувствительный элемент кондуктометра – кондуктометрический датчик – представляет с собой два электрода, который помещается в раствор для измерения удельной электропроводности и на которые подается напряжение. Для уменьшения поляризации используют химически стойкие электроды с высокоразвитой поверхностью. Как правило это платинированная платина или графит (рис. 5.12,а).



Рис. 5.12. Конструкция лабораторной ячейки для измерения электропроводности растворов электролитов (а) и кондуктометр (б):

1 – кондуктометрический датчик; 2 – измерительный блок кондуктометра

Константа кондуктометрического датчика $K_{\text{я}}$ (см^{-1}) – это коэффициент пропорциональности между значением его сопротивления и удельной электропроводностью измеряемого раствора (см. также 4.11). Она определяется площадью электродов S (см^2) и расстоянием между ними l (см):

$$K_{\text{я}} = l / S. \quad (5.22)$$

Для измерения растворов электролитов с малой электропроводностью используют ячейки малым значением постоянной ячейки $K_{\text{я}}$. Чем выше электропроводность измеряемого раствора, тем ниже должна быть площадь электродов и больше расстояние между ними ($K_{\text{я}}$ имеет более высокое значение). Для определения константы кондуктометрической ячейки $K_{\text{я}}$ используют стандартные растворы (обычно используют раствор KCl).

Как показано выше, электропроводность растворов зависит от температуры. Поэтому при калибровке кондуктометра и измерении электропроводности растворов необходимо вносить поправку, учитывающую влияние температуры измерений.

Кондуктометр состоит из кондуктометрического датчика (1) (рис. 5.12,б) с зафиксированными на определенном расстоянии электродами, а также измерительного блока (2), который в автоматическом режиме определяет сопротивление раствора, его температуру и выводит на экран результат скорректированных измерений. Кондуктометр как правило имеет опцию автоматической калибровки по стандартным растворам.

Определение сопротивления ионных проводников электрохимических преобразователей энергии

Ионные проводники являются важной частью электрохимических преобразователей энергии. Они разделяют анод и катод, являются переносчиками ионов, которые участвуют в электродных реакциях.

Ионными проводниками могут быть водные и неводные растворы электролитов, растворы электролитов, находящиеся внутри пористой диафрагмы, ионообменные мембраны, твердые электролиты. Омические потери на таких ионных проводниках стремятся сделать минимальными для снижения общих поляризационных потерь на клеммах электрохимического преобразователя энергии. Например, в свинцовых аккумуляторах или щелочных электролизерах, используются щелочные и кислые растворы электролитов, причем концентрации кислот и щелочей соответствуют максимальным значениям электропроводности (рис. 5.10).

Однако в большинстве электрохимических преобразователей выбор ионного проводника ограничен особенностями его работы и в них не могут быть использованы самые электропроводные водные растворы электролитов. Например, в ЛИА в виду высокого отрицательного потенциала лития ($E_0 = -3,045$ В) применяются только апротонные органические растворители, а растворенные в них электролиты не могут содержать в своем составе самые подвижные ионы гидроксония H_3O^+ и гидроксид-ионы OH^- . Только таким образом удастся избежать выделения водорода при взаимодействии раствора электролита с литием.

В ряде электрохимических устройств (щелочные топливные элементы и электролизеры, фосфорнокислые топливные элементы) используются высоко проводящие водные растворы электролитов, но для предотвращения смешения газовых реагентов, они находятся в пористой матрице диафрагмы, что значительно снижает их электропроводность. В ряде других приложений (ТЭ ПОМ и ЭВ ПОМ) ионный проводник может быть выполнен в виде полимерной протонообменной мембраны, имеющую высокую ионную проводимость при температурах до 100°C. В высокотемпературных топливных элементах такая ионная проводимость достигается только при температурах более 600°C с использованием керамических твердых электролитов с переносом тока ионами O²⁻ (например, (ZrO₂)_{0,9}(Y₂O₃)_{0,1}).

Таким образом, мы видим большое разнообразие ионных проводников для топливных элементов различных типов (см. табл. 1.6). Однако в любом применении они должны не только эффективно разделять реагенты (окислителей и восстановителей), но и обеспечивать минимальные омические потери напряжения при работе электрохимических преобразователей энергии даже при высоких плотностях тока. На рисунке 5.13 показана зависимость удельной проводимости электронных и ионных проводников различных электрохимических устройств от температуры.

Как видно, в целом ряде применений не удастся добиться использования ионных проводников с максимальной электропроводностью. Например, в литий-ионных аккумуляторах (ЛИА) из-за названных выше причин удельная электропроводность используемых растворов электролитов находится на уровне $\sigma \sim 10 \text{ См м}^{-1}$. Для достижения этих уровней σ для твердых электролитов в технологии ТОТЭ необходимо повышать рабочие температуры до 800–900°C.

Другой путь снижения омических поляризационных потерь – это снижение толщины ионного проводника. И в ряде приложений это реальная возможность снизить омические потери ионного проводника без нарушения его газоплотности. Например, в технологии твердо-оксидных топливных элементов (ТОТЭ) используется конструкция с несущим анодом, где твердый электролит имеет толщину всего 2 мкм; в автомобильных применениях технологии ТЭ ПОМ используются протонообменные мембраны толщиной 14 мкм.

Таким образом, измерение удельной электропроводности ионных проводников электрохимических преобразователей энергии является задачей для выбора водных и неводных растворов электролитов и кондуктометрические измерения здесь являются предпочтительными.

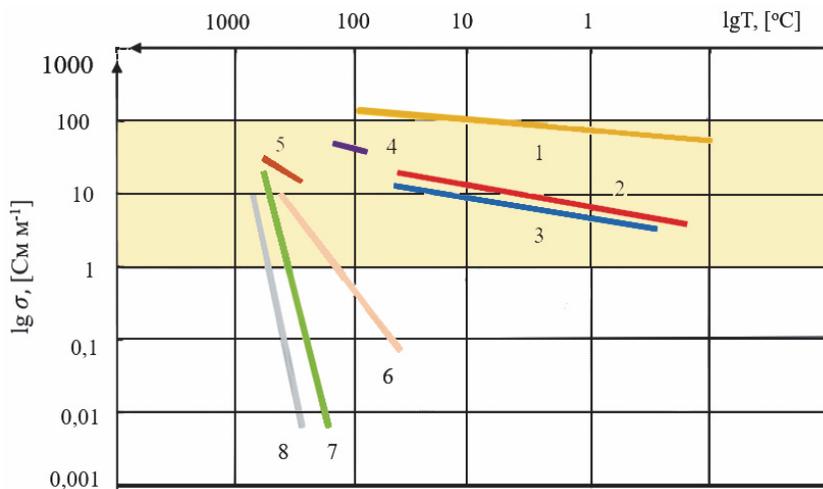


Рис. 5.13. Зависимость удельной проводимости ионных проводников электрохимических преобразователей энергии от температуры:
 1–30% H_2SO_4 , 30% KOH (кислотные свинцовые и щелочные АБ, ТЭ и ЭВ);
 2–Nafion (ТЭ ПОМ, ЭВ ПОМ); 3 – $LiAlCl_4$ + этиленкарбонат (ЛИА);
 4 – 0,85% H_3PO_4 (ФКТЭ, ВПТЭ); 5 – 62:38mol.% Li_2CO_3 – K_2CO_3 (PKTЭ);
 6 – $La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{2,85}$ (BT-TOTЭ); 7 – $Bi_2V_{0,9}Cu_{0,1}O_{5,35}$ (BT-TOTЭ);
 8 – $(ZrO_2)_{0,9}+(Y_2O_3)_{0,1}$ (HT-TOTЭ)

На стадии использования ионных проводников в конкретных электрохимических устройствах для определения омической составляющей поляризации на ионных проводниках наиболее целесообразно использовать измерение *электрохимического импеданса*. Теоретические аспекты метода электрохимической спектроскопии (импеданса) и методические рекомендации рассмотрены в разделе 2.4 применительно к водородно-воздушному топливному

элементу с протонообменной мембраной. Однако они в полной мере могут быть использованы и адаптированы для исследования ионных проводников других электрохимических преобразователей энергии (электролизеров, аккумуляторов, суперконденсаторов, обратимых редокс батарей, обратимых топливных элементов).

5.4. Хроматографические методы

Хроматография (Chromatography) – метод разделения и анализа смесей веществ, а также определения их физико-химических свойств. Данный метод анализа широко используется для анализа многокомпонентных газообразных, жидких и твердых проб (с молекулярной массой $1-10^6$).

Основы хроматографического анализа были заложены в экспериментальных исследованиях русского ученого ботаника М.С. Цвета в период 1904–1906 гг.

Хроматографические методы анализа основаны на динамических процессах сорбции и десорбции. Сущность всех хроматографических методов состоит в том, что определяемые вещества (после испарения) вместе с *подвижной фазой* (ПФ) перемещаются через *неподвижную фазу* (НФ) с разной скоростью, обусловленной их различной сорбционной способностью. Таким образом происходит их *разделение* на компоненты.

Подвижная фаза, как и неподвижная фазы могут быть как газообразные, так и жидкостными в зависимости от вида хроматографии. Многократные переходы разделяемых веществ из подвижной фазы в неподвижную и обратно характеризуются закономерностями, индивидуальными для каждого из компонентов смеси и совершаются по всей длине хроматографической колонки до тех пор, пока пары разделяемых веществ не покинут колонку вместе с подвижной фазой, например газом-носителем.

Низкомолекулярные компоненты первыми выходят из хроматографической сорбционной колонки за счет их большей подвижности и сорбционной способности. Если на выходе из хроматографической сорбционной колонки с помощью детектора регистрировать какое-либо изменение свойства подвижной фазы

во времени, то регистратор может зафиксировать это изменение в виде хроматографической кривой – *хроматограммы*. В практике газовой хроматографии, т.е. когда используется подвижная фаза в виде газа, часто используется детектор, основанный на измерении теплопроводности газа носителя (подвижной фазы).

На рисунке 5.14 схематически показан общий вид хроматограммы в случае разделения трехкомпонентной смеси, состоящей из компонента (1) и компонента (2), сорбируемых в колонке, и компонента (0), не сорбируемого в колонке.

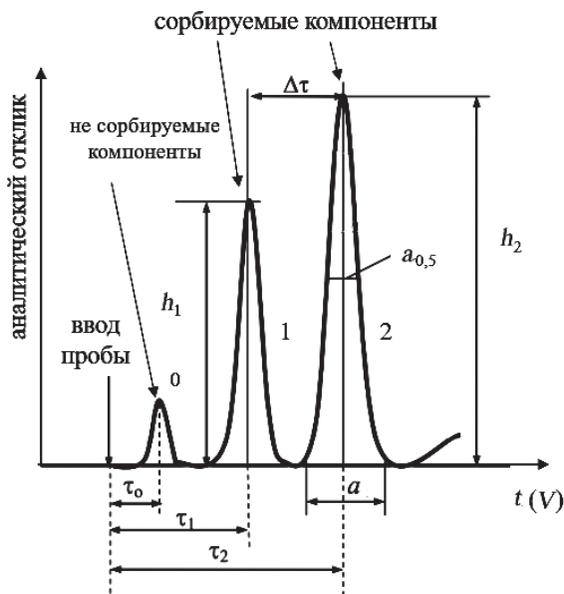


Рис. 5.14. Дифференциальная хроматограмма:

0 – пик несорбирующихся компонентов; 1, 2 – пики сорбирующиеся определяемых компонентов; τ_{R1} – время удерживания компонента 1; τ_2 – время удерживания компонента 2; τ_0 – время выхода несорбируемого компонента; h – высота пика; $\Delta\tau$ – разделение пиков; a – ширина пика

В данном случае по оси абсцисс отложено время. Каждому из трех компонентов на хроматограмме отвечает свой пик h в виде сигнала от детектора. Сорбционная способность неподвижной фазы по отношению к разделяемым веществам характеризуется *временем удерживания* τ .

Время удерживания – индивидуальная характеристика каждого компонента и измеряется от момента ввода пробы в хроматографическую колонку до момента выхода из нее и фиксирования максимума (вершины) пика. В данном случае оба компонента (1) и (2) разделяются полностью, поэтому их пики на хроматограмме не накладываются друг на друга.

Высота пиков (h) используется для определения содержания каждого из разделяемых компонентов пробы, введенной в хроматографическую колонку.

Нулевая линия – это часть хроматограммы, полученная при регистрации.

Хроматографический пик характеризуется высотой h и шириной a (рис. 5.14).

Время удерживания зависит от многих факторов, в частности от природы определяемого вещества и газа-носителя, также скорости прохождения через хроматографическую колонку, природы и массы сорбента, температуры и длины колонки. Время выхода τ_0 несорбируемого компонента (например, растворителя) учитывает эти характеристики. Поэтому на практике для разделения компонент используется *исправленное время удержания* τ_R .

Например, исправленное время удержания для 1 компонента:

$$\tau_{R1} = \tau_1 - \tau_0. \quad (5.23)$$

Исправленное время удерживания τ_R пропорционально концентрации и коэффициенту распределения данного компонента разделяемой смеси.

Также на практике используют относительное исправленное время удерживания τ'_R , которое меньше зависит от внешних условий, чем время удерживания τ_R :

$$\tau'_R = \frac{\tau_R}{\tau_S}, \quad (5.24)$$

где τ_R – время удерживания данного вещества; τ_S – время удерживания стандартного вещества (стандарта).

На рисунке 5.14 также указаны дополнительные параметры – ширина пиков a у их основания и полуширина пиков $a_{0,5}$, т.е. ширина пиков на середине их высоты. Эти параметры также используются для характеристики компонент при хроматографическом анализе.

Объем подвижной фазы, прошедший при этом через слой сорбента хроматографической колонки, называют объемом удерживания V_R :

$$V_R = \tau_R v,$$

где v – объемная скорость подвижной фазы, $\text{см}^3 \text{с}^{-1}$; V_R – объем удерживания, см^3 .

При постоянных условиях хроматографирования (скорость потока, давление, температура, состав фаз) значения времени удерживания τ_R и удерживаемого объема V_R строго воспроизводимы и могут быть использованы для идентификации и определения концентрации компонент пробы.

В таблице 5.8 приведены основные виды хроматографического анализа. Как видно, методы хроматографии различаются по сочетанию и фазовому состоянию подвижной фазы (газовая или жидкостная), а также фазовому состоянию неподвижной фазы (твердая или жидкая).

Таблица 5.8

Классификация хроматографических методов

Вид хроматографии	Неподвижная фаза	Подвижная фаза	Доминирующий механизм
Газовая хроматография:			
– газоадсорбционная хроматография	твердое тело	газ	адсорбция
– газожидкостная хроматография	жидкость на носителе	газ	растворение

Вид хроматографии	Неподвижная фаза	Подвижная фаза	Доминирующий механизм
Жидкостная хроматография:			
– твердо–жидкостная	твердое тело	жидкая	адсорбция
– жидко–жидкостная (распределительная)	жидкость на носителе	жидкая	распределение
– ионообменная	твердое тело	жидкая	обмен ионов
– гель–проникающая	жидкость в порах геля	жидкая	диффузия молекул
– осадочная	твердое тело	жидкая	образование малорастворимых соединений
Комплексообразовательная	жидкость на носителе	жидкая	образование комплексных соединений
Окислительно-восстановительная	Твердая	жидкая	реакция окисления-восстановления

Газовая хроматография

Газовая хроматография, ГХ (Gas chromatography, GC) получила наибольшее применение для разделения, анализа и исследования веществ и их смесей, переходящих без разложения в парообразное состояние.

Она реализуется в двух основных вариантах: *газоадсорбционном* и *газожидкостном*.

В газовой хроматографии в качестве подвижной фазы (газа-носителя) используется инертный газ: гелий, азот, аргон, значительно реже водород и углекислый газ.

Газохроматографический процесс обычно осуществляют в специальных приборах, называемых газовыми хроматографами. Общая схема газового хроматографа приведена на рис. 5.15.

Газ-носитель (азот, гелий, аргон, водород) из баллона (1) через редуктор поступает под некоторым давлением в блок подготовки газов (2), с помощью которого измеряются и поддерживаются постоянными давление и скорость потока газа-носителя (подвижной фазы). Затем газ поступает в испаритель (4).

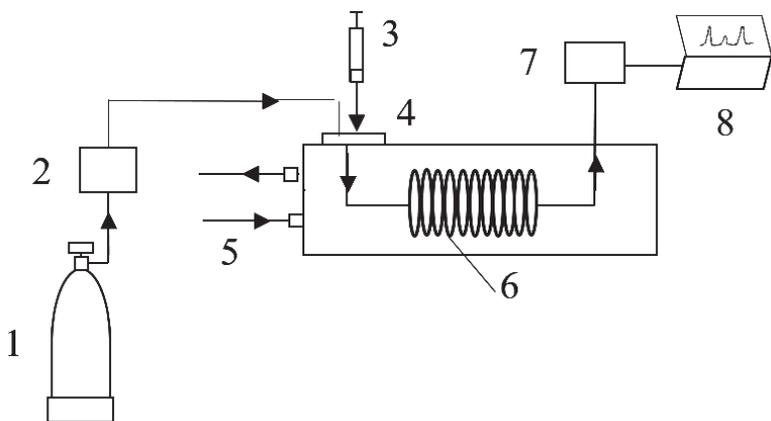


Рис. 5.15. Принципиальная схема газового хроматографа:

- 1 – баллон с газом носителем; 2 – система подготовки газа; 3 – ввод пробы;
 4 – испаритель; 5 – термостат; 6 – хроматографическая колонка;
 7 – детектор; 8 – регистрирующее устройство

С помощью микро шприца (3) анализируемая проба вводится в испаритель (4), куда также поступает газ-носитель. В испарителе поддерживается температура, необходимая для быстрого испарения пробы. Смесь газа-носителя и пробы в парообразной фазе поступает в термостатированную (5) хроматографическую колонку (6), температура в которой обычно несколько ниже, чем температура испарителя. После разделения смеси на компоненты подвижная фаза поступает в детектор (7), в котором генерируется электрический сигнал пропорциональный массе хроматографируемого компонента пробы. Время поступления сигнала определяется временем удержания данного компонента в хроматографической колонке. Регистрирующее устройство (8) фиксирует хроматограмму.

В практике газовой хроматографии широко применяют детектор, основанный на измерении теплопроводности газа (ДТП) и пламенно-ионизационный детектор (ДИП).

При детектировании по электропроводности используют включенные в мостовую схему сопротивления, представляющие

нагретые металлические нити, изготовленные из материалов, электрическое сопротивление которых зависит от температуры. Через сравнительную ячейку мостовой схемы пропускают чистый газ-носитель, а через рабочую – газ-носитель с разделенными компонентами пробы. Разбаланс мостовой схемы, вызванный изменением состава подвижной фазы компенсируется сигналом, который после усиления идет на регистратор.

Чувствительность детектора по теплопроводности (катарометра) зависит от природы газа-носителя: для азота, аргона, диоксида углерода она составляет около 10^{-5} г определяемого вещества, для водорода и гелия – около 10^{-6} – 10^{-7} г.

Пламенно-ионизационные детекторы более чувствительны, чем детекторы по теплопроводности. При пламенно-ионизационном детектировании проба с анализируемым веществом вводится в пламя водородной лампы, находящееся между электродами, что приводит к повышению скорости образования ионов, и соответственно электрической проводимости, которая фиксируется детектором и подается на регистратор. Чувствительность пламенно-ионизационных детекторов составляет 10^{-9} – 10^{-10} г. Такие детекторы, однако нечувствительны к присутствию веществ, которые не подвергаются ионизации в водородном пламени.

Полученная хроматограмма обычно представляет собой ряд пиков. Площадь пика пропорциональна количеству каждого компонента, а время выхода пика при постоянном режиме работы прибора (постоянная температура колонки и скорость газа-носителя) характеризует природу компонента. Тарировка осуществляется введением дозированных концентраций индивидуальных веществ. Таким образом, на одном приборе можно проводить не только разделение, но и качественный и количественный анализ сложных смесей.

Объем вводимой пробы зависит от специфики используемой методики и для жидких проб составляет 0,1–1 мкл, для газообразных – 0,5–5 мл. При большем объеме пробы обычно понижается эффективность хроматографической колонки.

Газохроматографические колонки представляют собой металлические или стеклянные трубки (прямые, изогнутые, спиральные) с внутренним диаметром 0,1–5 мм и длиной до нескольких метров. Они бывают двух типов – наполненные (насадочные) и капиллярные.

Наполненные колонки – металлические (часто из нержавеющей стали) или стеклянные трубки длиной 1–5 м, с внутренним диаметром 1,5–5 мм, обычно изогнутые в виде спирали. Эти трубки заполняются насадкой – частицами твердой основы с нанесенным на их поверхность тонким слоем жидкой НФ.

Капиллярные колонки обычно представляют собой стеклянные (из кварцевого стекла) трубки, внутренняя поверхность которых покрыта тонким слоем жидкой неподвижной фазы. Роль твердого носителя здесь играет внутренняя поверхность сорбента самой колонки. Длина капиллярных колонок может составлять от нескольких десятков до нескольких сотен метров, внутренний диаметр – от 0,1 до 0,6 мм. Капиллярные колонки обеспечивают более высокую эффективность разделения многокомпонентных смесей.

Хроматографическая колонка находится в термостате, который позволяет поддерживать ее температуру постоянной (изотермический режим) или изменять ее во времени по заданной программе.

При *газоадсорбционном* варианте хроматографическую колонку заполняют частицами сорбента размером 0,1–0,3 мм с высокопористой поверхностью 10–600 м²/г и с достаточной механической прочностью. В качестве адсорбентов используют оксид алюминия, активированные угли, графитизированные сажи, молекулярные сита (цеолиты) или пористые полимерные сорбенты и др. Метод газовой хроматографии служит для разделения летучих веществ, к которым обычно относятся вещества с молекулярной массой приблизительно до 300, и термически стойких соединений.

В *газожидкостном варианте* в качестве сорбента используют более сложную композицию, состоящую из твердого носителя, покрытого нелетучей в условиях проведения опыта жидкостью толщиной несколько микрон (неподвижная жидкая фаза). Механизм разделения смеси в данном случае основан на различной

растворимости ее компонентов в поглощающей среде. Твердыми носителями служат природные диатомитовые земли, предварительно прокаленные, промытые кислотами или щелочами и силицированные, инертный политетрафторэтилен (тефлон), непористые стеклянные шарики и другие. В качестве неподвижных жидких фаз используются практически все основные классы органических соединений. Методы газовой хроматографии очень чувствительны. Для проведения газовой хроматографии часто вполне достаточно нескольких кубических миллиметров газа, долей микролитра жидкости или долей микрограмма твердого вещества.

Высокоэффективная жидкостная хроматография

Высокоэффективная жидкостная хроматография, ВЭЖХ (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) – это жидкостная хроматография, использующая высокие давления и скорости. Она позволяет увеличить скорость разделения и повысить эффективность колоночного метода жидкостной хроматографии. Для этого применяют колонки с малым внутренним диаметром (2–6 мм), и уменьшенным диаметром сорбентов (5–50 мкм). Это привело к необходимости увеличения давления на выходе из колонки до 0,5–50 МПа. Высокочувствительные детекторы жидкостных хроматографов позволяют определять до 10^{-9} – 10^{-10} г вещества. В качестве детекторов в современных приборах для ВЭЖХ используются: УФ-детектор на диодной матрице, флуоресцентный и электрохимический.

В ВЭЖХ могут быть реализованы почти все механизмы разделения, применяемые в хроматографии (адсорбция, растворение, ионный обмен и др.). В жидкостной хроматографии подвижной фазой является жидкость. Подвижная (жидкая) фаза сама часто способна сорбироваться в неподвижной фазе, играя в ряде случаев роль вытеснителя, или способна в той или иной степени вступать во взаимодействия с молекулами сорбатов. В силу этого сорбционная среда и сорбционные равновесия в жидкостной хроматографии существенно сложнее, чем в случае газовой хроматографии.

Жидкостно-адсорбционная хроматография представлена в двух вариантах: нормально-фазовая (НФХ) и обращено-фазовая (ОФХ) – в зависимости от полярности подвижной и неподвижной фаз.

В нормально-фазовой хроматографии (НФХ) для разделения полярных веществ используют полярный адсорбент (например, силикагель), неполярный жидкий носитель (элюент), например, гексан.

В обращено-фазовой хроматографии (ОФХ) для разделения любых веществ (полярных и неполярных) применяют, как правило, адсорбент неполярный, элюент полярный (спирты, вода).

Распределительная хроматография

Распределительная хроматография, РХ (Partition chromatography, PC) – это тип хроматографии, при котором аналиты смеси образцов более вероятно распределяются в двух жидкостях из-за различий в коэффициентах распределения. Одна из жидких фаз при этом подвижна (как правило, смесь органических растворителей), а вторая – неподвижна (вода).

Разновидностью распределительной хроматографии является тонкослойная хроматография (ТСХ). В методе ТСХ неподвижная твердая фаза тонким слоем наносится на пластинку из стекла, алюминиевой фольги или полиэфирной пленки. В качестве сорбента в ТСХ применяют силикагели, оксид алюминия, крахмал, целлюлозу и другие вещества с высокой адсорбционной способностью. Выбор растворителя зависит от природы сорбента и свойств анализируемых соединений. Часто применяют смеси растворителей из двух или трех компонентов.

При нанесении сорбента в виде водного раствора при комнатной температуре частицы сорбента остаются покрытыми тонкой пленкой воды. Разделяемые вещества затем распределяются между подвижным растворителем и фиксированной неподвижной водной фазой согласно их растворимости. При этом ТСХ является разновидностью распределительной хроматографии.

После сушки сорбента нагреванием тонкая пленка воды исчезает и разделяемые вещества распределяются между подвижным растворителем и твердым неподвижным сорбентом согласно их адсорбционной способности. При этом ТСХ является разновидностью молекулярно-адсорбционной хроматографии. Пробу анализируемой жидкости в виде пятна или полосы наносят на стартовую линию в 2–3 см от края пластинки. Нанесение пробы осуществляют микро пипетками, микро шприцами или специальными приспособлениями. Край пластинки погружают в растворитель (или систему растворителей), который действует как подвижная фаза. Под действием капиллярных сил растворитель движется вдоль слоя сорбента и с разной скоростью переносит компоненты смеси, что приводит к их разделению. Стандартное вещество («свидетель») в том же растворителе, что и анализируемая проба, наносится на стартовую линию и таким образом, хроматографируется в тех же условиях. Влияние различных факторов на все вещества будет одинаковым. Для полученных пятен (зон) веществ на хроматограмме рассчитывают индекс удерживания.

Ионообменная хроматография

Ионообменная хроматография, ИОХ (Ion exchange chromatography, ИЕС) – сорбционный динамический метод разделения смесей ионов на сорбентах-ионообменниках. При пропускании анализируемого раствора электролита через ионообменник происходит обратимый стехиометрический обмен ионов раствора на ионы того же знака, входящие в состав ионообменника. Разделение ионов происходит за счет различия скоростей перемещения компонентов по колонке. В качестве детектора используют потенциометрический метод, в частности стеклянный электрод.

Гель-хроматография

Гель-проникающая хроматография (Gel permeation chromatography (GPC)) является одним из вариантов жидкостной хроматографии, в котором растворенное вещество распределяется между свободным растворителем, окружающим гранулы геля и растворителем, находящимся внутри гранул геля. Так как гель

представляет собой набухшую структурированную систему, имеющую различные по размерам поры, то разделение в данном виде хроматографии зависит от соотношения размеров молекул разделяемых веществ и размеров пор геля. При прохождении через колонку с гелем компоненты смеси разделяются на фракции в соответствии с их молекулярными массами: первыми вымываются (элюируются) наиболее крупные молекулы, у которых размеры молекул превышают размеры пор геля. Более мелкие молекулы будут проникать в гранулы геля полностью или частично, и весь процесс разделения будет зависеть от коэффициентов диффузии, который обратно пропорционален радиусу частиц.

5.5. Показатели водных технологических сред

Водная технологическая среда – технологическая вода, которая используется в различных технологических процессах, в частности в энергетических производствах. Состав и количество примесей в воде (показатели качества воды), используемой для технологических процессов, должно соответствовать требованиям конкретной технологии. Под качеством воды понимается совокупность физических, химических, биологических и бактериологических показателей, обуславливающих ее пригодность для использования в промышленном производстве. При промышленном производстве водорода методом электролиза воды предъявляются жесткие требования к содержанию примесей в воде, подаваемой для электролиза, так как их содержание влияет на работу электролизера и его ресурс. Рассмотрим более подробно аспекты, связанные с источниками воды, ее составом, методами анализа и очистки.

Природные источники воды

Основные запасы воды (97,54%) содержатся в Мировом океане (1338 млн км³). Это соленая вода, непригодная для сельского хозяйства и питья. Запасы пресной воды оцениваются в 35 млн км³ (только ~ 2,5% от общего количества), причем доступной является лишь около 30% пресной воды (поверхностные слои земной коры,

в озерах всего ~ 0,25%, в речных руслах лишь ~ 0,006%). Искусственные водоемы – водохранилища и речные моря с полезным суммарным объемом около 2300 км³ являются основными источниками водоснабжения в мире.

В земной коре, до глубины 200 м объем пресных *подземных вод* составляет 10,5–12 млн км³, что более чем в 100 раз превышает объем пресных поверхностных вод. Подземные воды отличаются различной степенью минерализации. В центральных областях России источниками пресной воды являются два водоносных горизонта: песчаный залегает на глубине 15–40 м и отделен от верхнего слоя почвы глинистыми пластами, которые и защищают его от загрязнений, а на глубине 30–230 м находятся известняковые водоносные слои, так называемые *артезианские*. Гигиеническая классификация подземных вод по степени выраженности техногенного фактора определена СП 2.1.5.1059–1 (табл. 5.9).

Таблица 5.9

Классификация подземных вод

Наименование показателя	Показатели качества воды источника по классам		
	1	2	3
Мутность, мг/дм ³ , не более	1,5	1,5	10
Цветность, градусы, не более	20	20	10
Водородный показатель (рН)	6–9	6–9	6–9
Железо, мг/дм ³ , не более	0,3	10	20
Марганец, мг/дм ³ , не более	0,1	1	2
Сероводород, мг/дм ³ , не более	Отсутв.	3	10
Фтор, мг/дм ³ , не более	1,5–0,7	1,5–0,7	5
Окисляемость перманганатная, мгО ₂ /дм ³ , не более	2	5	15
Число бактерий (БГКП), мг/дм ³ , не более	3	100	1000
Сухой остаток, мг/дм ³ , не более	1000	1000	1000
Сульфаты, мг/дм ³ , не более	500	500	500
Хлориды, мг/дм ³ , не более	350	350	350
Общая жесткость, мг-экв/дм ³ , не более	7	7	7

Вода морей и океанов не может быть использована в качестве источника водоснабжения без предварительной специальной обработки, поскольку имеет высокую минерализацию до 35 г/дм³. По насыщению солями вода различна в разных морях и океанах. Почти 85% морских и океанских солей – это хлорид натрия. В морской и океанской воде присутствуют, но в меньших количествах также сульфат и карбонат кальция, хлорид, сульфат и бромид магния.

Основные показатели качества питьевой воды

Основным источником воды для ее практического применения является вода из централизованных источников водоснабжения. Останемся на основных показателях качества питьевой воды, которые определены нормативами СанПиН 2.1.1074–01 (табл. 5.10).

Таблица 5.10

Обобщенные показатели по содержанию вредных химических веществ в питьевой воде

Параметры	Российские нормы СанПиН 2.1.4.1074-01		Класс опасности
	размерность	ПДК, не более	
Водородный показатель	ед. рН	6 – 9	
Общая минерализация (сухой осадок)	мг/л	1000	
Жесткость общая	ммоль/л	7	
Окисляемость (KMnO ₄)	мг/л	5	
Нефтепродукты, суммарно	мг/л	0,1	
Поверхностно-активные вещества (ПАВ), анионоактивные	мг/л	0,5	
Фенольный индекс	мг/л	0,25	
Неорганические вещества			
Алюминий (Al ³⁺)	мг/л	0,5	2
Барий (Ba ⁺²)	мг/л	0,1	2

Окончание таб. 5.10

Параметры	Российские нормы СанПиН 2.1.4.1074-01		Класс опасности
	размерность	ПДК, не более	
Бериллий (Be^{+2})	мг/л	0,0002	1
Бор (В, суммарно)	мг/л	0,5	2
Бром (Br_2)	мг/л	0,04	2
Железо (Fe, суммарно)	мг/л	0,3	-
Кадмий (Cd, суммарно)	мг/л	0,001	2
Марганец (Mn, суммарно)	мг/л	0,1	3
Медь (Cu, суммарно)	мг/л	1,0	3
Молибден (Mo, суммарно)	мг/л	0,25	2
Мышьяк (As, суммарно)	мг/л	0,05	2
Никель (Ni, суммарно)	мг/л	0,1	3
Нитраты (NO_3^-)	мг/л	45	3
Ртуть (Hg, суммарно)	мг/л	0,0005	1
Свинец (Pb суммарно)	мг/л	0,03	2
Селен (Se, суммарно)	мг/л	0,01	2
Стронций (Sr^{2+})	мг/л	7	2
Сульфаты (SO_4^{2-})	мг/л	500	4
Хром (Cr^{6+})	мг/л	0,05	3
Цинк (Zn^{2+})	мг/л	5	3
Цианиды (CN)	мг/л	5	2
Хлориды (Cl^-)	мг/л	350	4
Хлор, остаточный свободный	мг/л	0,3–0,5	3
Хлор, остаточный связанный	мг/л	0,8–1,2	3

Основными показателями качества воды являются органо-лептические, химические, микробиологические показатели.

Органолептические свойства воды (запах, привкус, цветность и мутность) определяются присутствием в ней естественных или искусственных загрязнений.

Химические показатели качество воды характеризуют химический состав воды. К данным показателям относят водородный показатель воды рН, жесткость и щелочность, минерализацию (сухой остаток), анионный и катионный состав (неорганические вещества), содержание органических веществ.

1. *Водородный показатель рН.* Вода как универсальный растворитель для молекулярных веществ и среда для диссоциации ионов сама является малодиссоциированным соединением. Константа диссоциации воды при $T = 298\text{K}$ равна:

$$K_{\text{д}} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = 1,86 \cdot 10^{-16},$$

а ионное произведение воды ($T = 298\text{K}$):

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = 10^{-14}. \quad (5.25)$$

Таким образом концентрация протонов H^+ и ионов гидроксила OH^- в чистой воде составляет:

$$a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{O}}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/дм}^3.$$

Водородный показатель или *рН*, один из важных показателей качества воды представляет собой логарифм концентрации ионов водорода, взятый с обратным знаком, т.е. $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$ (см. раздел 5.1 формула 5.4). Величина *рН* определяется количественным соотношением в воде ионов H^+ и OH^- , образующихся при диссоциации воды.

Однако основное влияние на значение *рН* водных сред оказывает наличие ионов H^+ при *диссоциации кислот* (значение $\text{pH} < 7$, кислотная среда) или ионов OH^- при *диссоциации щелочей* (значение $\text{pH} > 7$, щелочная среда).

В зависимости от величины *рН* может изменяться скорость протекания химических реакций, степень коррозионной агрессивности воды, токсичность загрязняющих веществ и многие другие ее характеристики. Обычно уровень *рН* для воды, используемой в различных технологиях, в том числе в водоподготовке питьевой воды, нормируется в пределах интервала $\text{pH} = 6-9$.

2. *Общая минерализация* (General mineralization) – обобщенный количественный показатель содержания в воде растворенных веществ в форме солей. Рекомендованный СанПиН допустимый предел минерализации для водопотребления составляет 1000 мг/л.

3. *Сухой остаток* – величина, характеризующая интегральное загрязнение воды: количество растворенных неорганических и органических веществ. В первую очередь это сказывается на органолептических свойствах воды. Установлено, что вода с интегральным загрязнением примесями до 1000 мг/л может быть использована для водопотребления. Величина сухого остатка влияет на вкусовые качества питьевой воды.

4. *Жесткость* характеризует свойство воды, связанное с содержанием в ней растворённых солей щёлочноземельных металлов, главным образом, кальция и магния (так называемых «*солей жёсткости*»). Вода с большим содержанием таких солей называется жёсткой, с малым содержанием – мягкой. Численное выражение жёсткости воды – это концентрация в ней катионов кальция и магния. По ГОСТ Р 52029-2003 жесткость выражается в градусах жесткости (°Ж), что соответствует концентрации щелочноземельного элемента, численно равной 1/2 его моля, выраженной в мг/дм³ (г/м³) (1 °Ж = 1 мг–экв/л).

Различают *карбонатную жесткость*, обусловленную гидрокарбонатами кальция и магния (катионов Ca²⁺ и Mg²⁺ и анионов гидрокарбоната HCO₃⁻). При кипячении воды гидрокарбонатные анионы вступают в реакцию с этими катионами и образуют с ними карбонатные соли, которые осаждаются на нагревательных элементах в виде осадка белого цвета:



Карбонатную жесткость можно устранить кипячением.

Некарбонатная жесткость воды вызвана присутствием солей, не выпадающих в осадок при кипячении. В основном это сульфаты и хлориды кальция и магния (CaSO₄, CaCl₂, MgSO₄, MgCl₂). Присутствие соли CaSO₄, растворимость которой с повышением температуры воды понижается, приводит к образованию плотной нерастворимой в воде пленки на поверхностях нагревательных элементов, что негативно влияет на их работу.

5. *Щелочность воды*. Общей щелочностью воды (мг-экв/дм³) называется суммарная концентрация всех анионов слабых кислот и ионов гидроксидов (ОН⁻) за вычетом концентрации ионов водорода.

Общая щелочность воды разделяется:

- 1) на гидратную (равную концентрации ионов гидроксидов (ОН⁻) и определяемую с индикатором фенолфталеином);
- 2) гидрокарбонатную (НСО₃⁻);
- 3) карбонатную (СО₃²⁻).

Обычно в природных водах гидрокарбонатная (бикарбонатная) щелочность существенно преобладает над другими видами щелочности, поэтому ее значение без большой погрешности выражает общую щелочность воды.

6. *Окисляемость (oxidizability)* характеризует интегральную загрязненность воды, т.е. содержание в воде окисляющихся органических и неорганических примесей, которые в определенных условиях окисляются сильным химическим окислителем. К упомянутым выше загрязнителям относятся в основном органические вещества для воды из поверхностных источников, и неорганические ионы (Fe²⁺, Mn²⁺ и т.п.) для воды из артезианских скважин. Показатель окисляемости (мгО/л) – это количество миллиграмм кислорода, эквивалентное количеству реагента (окислителя), пошедшего на окисление веществ, содержащихся в 1 л воды. На практике для характеристики питьевой воды обычно используется показатель *перманганатная окисляемость* (permanganate oxidizability) или перманганатный индекс. Чем больше данное значение, тем выше концентрация загрязнителей.

7. *Азот аммонийный* (NH₃ и NH₄⁺) характеризует наличие в воде органических веществ животного или промышленного происхождения. Источниками азота аммонийного являются: животноводческие фермы, хозяйственно бытовые сточные воды, сточные воды с сельскохозяйственных угодий, предприятий пищевой и химической промышленности. Указанные соединения являются главным образом продуктами распада мочевины и белков. Лимитирующая величина показателя «аммонийный азот» – токсикологическая. По нормам СанПиН содержание в воде аммония не должно превышать 2,0 мг/л.

8. *Марганец* входит в состав многих ферментов, гормонов и витаминов, которые влияют на процессы роста, кровообразование, формирование иммунитета. Однако повышенное его содержание в воде может оказывать токсический и мутагенный эффект на организм человека. Вода с повышенным содержанием марганца обладает металлическим привкусом.

Его присутствие приводит к значительно более быстрому износу бытовой техники и систем отопления, поскольку он способен накапливаться в виде черного налета на внутренних поверхностях труб с последующим отслаиванием и образованием взвешенного в воде осадка черного цвета. Кроме того, повышенное содержание марганца приводит к образованию черных пятен на посуде, белом белье при стирке, окрашивает ногти и зубы в серовато-черный цвет. Также существуют «марганцевые» бактерии, которые, как и «железистые» бактерии, могут развиваться в такой воде и станут причиной зарастания и закупорки трубопроводов.

9. *Железо* в воде может встречаться в свободной форме в виде двух- и трехвалентных ионов. Растворенное железо в виде Fe^{2+} встречается как правило в артезианских скважинах при отсутствии растворенного кислорода. Токсичное влияние железа на организм человека незначительно, но употребление питьевой воды с повышенным содержанием железа может привести к отложению его соединений в органах и тканях человека.

Вода с повышенным содержанием растворенного железа (Fe^{2+}) может быть первоначально прозрачна, но при отстаивании, взаимодействии с растворенным кислородом или нагреве приобретает желтовато-бурую окраску. Это происходит в результате окисления растворенного железа Fe^{2+} до Fe^{3+} с образованием нерастворимых солей трехвалентного железа. Железо в виде Fe^{3+} содержится в поверхностных источниках водоснабжения в так называемом окисленном состоянии, и, как правило, в нерастворимом виде. Существует еще одна форма присутствия железа в природной воде – это *органическое железо*. Оно встречается в воде в разных формах и в составе различных комплексных соединений трехвалентных ионов железа с растворенными неорганическими и органическими соединениями, и, главным образом, с солями гуминовых

кислот-гуматами. Повышенное содержание такого железа наблюдается в болотных водах, и вода имеет бурое или коричневатое окрашивание.

Органические соединения железа, как правило, растворимы или имеют коллоидную структуру (коллоидное железо) и очень трудно поддаются удалению. Коллоидные частицы из-за своего малого размера и высокого поверхностного заряда, который не позволяет частицам сближаться и препятствует их укрупнению, предотвращая образование конгломератов, создают в воде суспензии и не осаждаются, находясь во взвешенном состоянии и, тем самым, обуславливают мутность исходной воды. Такая вода имеет характерный неприятный металлический привкус.

К *микробиологическим показателям* безопасности питьевой воды относят общее микробное число, содержание бактерий группы кишечной палочки (общие колиформные бактерии и колифаги), споры сульфит-редуцирующих клостридий и цисты лямблий.) Для обеззараживания воды используют соединения активного хлора в связанной форме, например хлорамин (NH_2Cl) или гипохлорит натрия (NaOCl) с содержанием 0,8–1,2 мг/дм³.

5.6. Методы определения состава водных сред и пробоподготовка

Методы определения состава воды и водных технологических сред включают электрохимические, спектральные и хроматографические методы, рассмотренные выше. Выбор метода определяется не столько составом водной среды и концентрацией примесей, а также решаемой задачей, требованиями точности и достоверности (Приложение 11). Для целого ряда задач достаточен контроль интегральных показателей, которые определяют качество воды и ее свойства. Например, *pH* и электропроводность водной среды, показатель окисляемости могут дать необходимую информацию. Электрохимические методы позволяют быстро определять ионный состав водной среды с использованием мобильных и недорогих измерительных приборов (раздел 5.1).

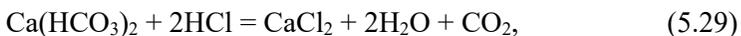
Определение *водородного показателя водной среды* pH основано на использовании комбинированного стеклянного электрода и учета точки при проведении измерений фактора температуры и изопотенциальной. Данная процедура описана в разделе 5.1.

Наиболее точный и распространенный метод определения градусов *общей жесткости* (degrees of general hardness, GH) комплексометрический, основанный на образовании ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} прочных внутрикомплексных соединений с трилоном Б, при этом окраска, образованная свободными ионами кальция и магния с индикатором, претерпевает резкое изменение от вино-красной к сине фиолетовой. В качестве индикатора используется эриохром черный. Метод позволяет определять жесткость исходной воды и производственных вод (умягченной, питательной, котловой и т.д.).

Сущность метода определения *общей щелочности* (total alkalinity) состоит в нейтрализации щелочных компонентов соляной кислотой в присутствии индикаторов фенолфталеина и метилоранжа. При титровании пробы воды соляной кислотой в присутствии фенолфталеина произойдут связывания гидратов и разрушение карбонатов с образованием эквивалентного количества бикарбонатов по следующим реакциям:



Завершение указанных реакций взаимодействия устанавливается по исчезновению розовой окраски титруемой пробы, так как к бикарбонатам фенолфталеин не чувствителен. Титрование содержащихся в воде бикарбонатов, а также бикарбонатов, получившихся в результате разложения карбонатов, производится соляной кислотой в присутствии метилоранжа. При этом образуются нейтральные соли и углекислота:



Завершение реакций взаимодействия кислоты со щелочными компонентами воды устанавливается по изменению цвета раствора из желтого в оранжевый.

Метод определения содержания *нитритов* основан на азотировании сульфаниловой кислоты присутствующими в воде нитритами и реакции полученной соли с α -нафтиламином с образованием красно-фиолетового цвета. Интенсивность окраски пропорциональна концентрации нитритов. Этим методом можно определить (0,003–0,3) мг/дм³ нитритов. Для определения нитритов используют фотоколориметр при длине волны 520 нм и кюветы толщиной слоя (30–50) мм. При содержании нитритов, превышающих верхний предел, пробу воды следует разбавлять.

Для определения *общего содержания железа* в различных водах предлагается колориметрический метод определения с сульфосалициловой кислотой. Определение основано на реакции сульфосалициловой кислоты с солями железа в щелочной среде с образованием желтого комплекса железа. Этим способом можно определить (0,1–10) мг/дм³ железа в исходных и производственных водах. Для определения содержания железа используется фотоколориметр с фиолетовым светофильтром.

Для более тонких исследований с целью получения сведений о широком количестве примесей и их концентрации в пробе можно использовать спектральные или хроматографические методы (разделы 3.2 и 5.2).

Методы пробоподготовки

Подготовка пробы обычно является обязательной стадией в анализе воды и водных растворов. Слишком разбавленные или сложные по составу образцы приходится подвергать ряду специфических процедур, чтобы сделать возможным их исследование на имеющейся аналитической аппаратуре и достичь эффективного разделения и детектирования. Подготовка пробы может ограничиваться только концентрированием исходного образца, а может включать также и фракционирование содержащихся в пробе компонентов. Для концентрирования пробы и разделения ее на фракции могут применяться такие методы, как *выпаривание, отгонка, дистилляция, вымораживание, осаждение и соосаждение, экстракция, сорбция, хроматография* и другие методы.

Выпаривание воды является самым простым и доступным способом концентрирования. Концентрации растворенных веществ можно увеличить при этом в 10–1000 раз. Однако метод не лишен довольно существенных недостатков:

- при выпаривании концентрируются не только определяемые в воде микрокомпоненты, но и макрокомпоненты, которые при высоких концентрациях обычно мешают определению;
- при значительном концентрировании выпариванием нередко выпадают осадки, отделение которых фильтрованием может привести к потере определяемых компонентов проб;
- если определяемые вещества летучи, то при выпаривании может произойти частичное или даже полное удаление их из пробы;
- при выпаривании возможно загрязнение пробы веществами, извлекаемыми из материала посуды.

Значительно эффективнее можно использовать выпаривание после экстракции (выпаривание экстрагента). Увеличение концентрации определяемого вещества в этом случае будет равно произведению результатов обоих процессов – экстракции и выпаривания. Кроме того, при этом отделяются все неэкстрагируемые примеси.

Методом *отгонки* микрокомпонентов (при атмосферном давлении или в вакууме) концентрируют летучие вещества (аммиак, летучие фенолы, летучие кислоты и др.), а также неопределяемые компоненты, которые можно превратить в летучие вещества (например, фтор в виде SiF_4 , цианиды в виде HCN). При отгонке следует всегда учитывать возможность разложения отделяемого соединения и неполноту его отгонки.

Концентрирование примесей *вымораживанием* основано на том, что при замерзании части водного раствора растворенные компоненты остаются в жидкой фазе. Этот метод применяют для концентрирования веществ, обладающих достаточной растворимостью в воде при низких температурах, и в особенности гидрофильных веществ, трудно извлекаемых из воды другими методами. К преимуществам метода относятся незначительные потери летучих соединений, отсутствие загрязнения применяемыми реактивами, также значительно меньшая опасность изменения компонентного состава исследуемой воды вследствие протекания каких-либо превращений определяемых веществ.

Основными факторами, определяющими эффективность процесса вымораживания, являются *скорость нарастания льда*, *возможность отвода веществ* из зоны раствора, прилегающей к намерзающему льду, и *структура* получаемого льда.

Возможны различные варианты проведения процесса, из которых чаще всего используют следующие:

– в простейшем случае анализируемую воду помещают в конусообразный сосуд, расширяющийся кверху. Вымораживают основную массу воды в морозильной камере при температуре – 12⁰С или в бане с охлаждающей смесью. Способ очень прост, однако здесь практически нет возможности влиять на параметры, определяющие эффективность процесса;

– *по Бейкеру*, исследуемую воду помещают в круглодонную колбу, емкость которой должна в 4–5 раз превышать объем пробы. Колбу с пробой погружают под углом 60⁰ в охлаждающую смесь с температурой –12⁰ С и вращают с частотой 80 об./мин. При необходимости можно варьировать температуру вымораживания и частоту вращения, влияя таким образом на скорость намерзания льда и быстроту отделения от поверхности льда слоя воды, более концентрированного чем остальной раствор. Вымораживание по Бейкеру проводят до замерзания приблизительно 9/10 раствора. Хладоагентами могут быть солевой раствор, фенолы, жидкий аммиак и др.

– оригинальным вариантом вымораживания является так называемый *метод направленной кристаллизации*. Он осуществляется на специальной установке, обеспечивающей постепенное погружение пробирок с исследуемой водой в охлаждающую смесь при постоянном и достаточно интенсивном перемешивании жидкой фазы около границы лед–вода. Нарастание кристалла льда здесь происходит снизу вверх.

Существенным ограничением метода вымораживания является резкое падение эффективности при анализе систем с высоким солевым фоном. При этом получают только 10–12-кратное обогащение.

Соосаждение является одним из самых эффективных методов концентрирования при определении неорганических веществ. Таким способом часто выделяют очень малые (следовые) количества определяемого металла из большого объема сточной воды.

Для этого вводят в достаточном количестве соль другого металла (макрокомпонент, носитель, коллектор) и осаждают этот металл подходящим реагентом. Образующийся осадок увлекает с собой и микрокомпоненты – определяемый металл. Выпавший осадок растворяют в возможно меньшем объеме необходимого растворителя и анализируют полученный концентрат. Методом соосаждения можно достигнуть повышения концентрации в десятки тысяч раз.

Одним из важнейших методов, применяемых для концентрирования неорганических и органических веществ, является *экстракция*. Наиболее часто используемая при анализе воды *жидкостно-жидкостная экстракция* может проводиться встряхиванием анализируемого образца с органическим раствором в делительной воронке или автоматически, при использовании экстрактора непрерывного действия.

В зависимости от условий проведения процесса экстракты могут содержать малолетучие загрязнители средней и малой полярности (универсальная экстракция малолетучих веществ), кислоты или основания (селективная экстракция при соответствующих значениях рН).

Недостатком метода жидкостно-жидкостной экстракции является относительная длительность процесса, необходимость использования токсичных реагентов, а также в ряде случаев сложность разделения органической и водной фаз.

Применяемый экстрагент должен обладать хорошей способностью извлекать одно определяемое вещество, отличаться малой растворимостью в воде, иметь достаточно высокую температуру кипения (не ниже 50°C). Кроме того, он не должен взаимодействовать с компонентами анализируемого раствора, а его плотность должна как можно больше отличаться от плотности анализируемого раствора.

Также в последнее время используется *твердофазная экстракция*, основанная на разделении и концентрировании в результате сорбционных или ионообменных процессов. Этот способ пригоден для извлечения из воды соединений как малой и средней, так и высокой полярности (в зависимости от характеристик используемого сорбента).

Пробы большого объема могут быть обработаны с использованием достаточно малых количеств твердой фазы, что в свою очередь требует малого объема растворителя для последующей десорбции сконцентрированных соединений. Это снимает необходимость дополнительного выпаривания и существенно уменьшает риск загрязнения образца. Метод является значительно более экспрессным по сравнению с классическими методами выделения и концентрирования.

Еще одним методом выделения и одновременного концентрирования является *продувка с последующим улавливанием*. Этот метод используют главным образом для анализа неполярных летучих органических соединений перед их хроматографическим определением. Продуваемый через пробу воды инертный газ захватывает летучие органические соединения, которые затем улавливаются на таких адсорбентах, как тенакс или активированного угля и (или) конденсируют в криогенной ловушке. Ловушка с адсорбентом обычно встроена в десорбционную камеру, снабженную мощным нагревательным устройством, которое обеспечивает десорбцию сконцентрированных веществ. Эта методика имеет существенные достоинства, поскольку позволяет выделить «чистую» пробу из грязной воды. Устройство для стриппинга может быть легко смонтировано на газовом хроматографе с подключенными последовательно детекторами электронно-захватным, пламенно-ионизационным, фото ионизационным с десорбцией через замкнутую петлю или с масс-спектрометрическим детектированием.

С помощью такой методики могут быть проанализированы загрязнители в водной среде при очень низких концентрациях – на уровне мкг/л или даже нг/л.

При определении летучих веществ можно использовать для целей концентрирования также *парофазный анализ*. Его применяют в двух вариантах: *статическом* и *динамическом*. В статическом варианте пробу воды помещают в специальный сосуд, плотно закрывают и термостатируют для того, чтобы перевести летучие компоненты в газовую фазу. Анализ полученной газовой фазы проводят с помощью метода хроматографии с использованием насадочных или капиллярных колонок. Проба отбирается после установления равновесия между газовой и жидкой фазой.

Для увеличения чувствительности применяют динамический вариант парофазного анализа. В этом случае фазовое равновесие постоянно нарушается вследствие продувки сосуда с образцом инертным газом. Выдуваемые компоненты собирают на адсорбенте (например, на тенаксе) или улавливают в криогенной ловушке и после десорбции вводят в газовый хроматограф. Статический вариант парофазного анализа позволяет использовать такую пробоподготовку и определять летучие примеси на уровне мкг/мл, динамический – на уровне мкг/л.

5.7. Методы очистки воды

Основным методом очистки воды от нерастворимых частиц является фильтрация. На рисунке 5.16 на шкале показаны различные частицы, их примерные размеры, также способы удаления из воды.

Как правило, возможности фильтрации ограничены и не работают в области очень мелких частиц. В этом случае для их удаления в воду вводят специальные вещества-коагулянты. Они способствуют конгломерации (укрупнению) частиц, которые затем выводятся из воды фильтрацией.

Классификация методов фильтрации.

1. Макрофильтрация (механическая очистка воды фильтрами с размером пор 1–100 мкм) позволяет удалять механические взвеси, окисленные загрязнения.

2. Микрофильтрация (механическое фильтрование тонкодисперсных и коллоидных примесей размером 0,1–1 мкм) удаляет бактерии, коллоиды, взвеси.

3. Ультрафильтрация (мембраны с размерами пор 0,002–0,1 мкм) позволяют задерживать тонкодисперсные и коллоидные примеси, макро молекулы (молекула с высокой молекулярной массой), водоросли, одноклеточные микроорганизмы, бактерии, вирусы и др.

4. Нанофильтрация (размер пор фильтра 0,001–0,002 мкм) применяется для получения особо чистой воды, очищенной от бактерий, вирусов, микроорганизмов, коллоидных частиц органических соединений (в том числе пестицидов), молекул солей тяжелых металлов, нитратов, нитритов и других вредных примесей.

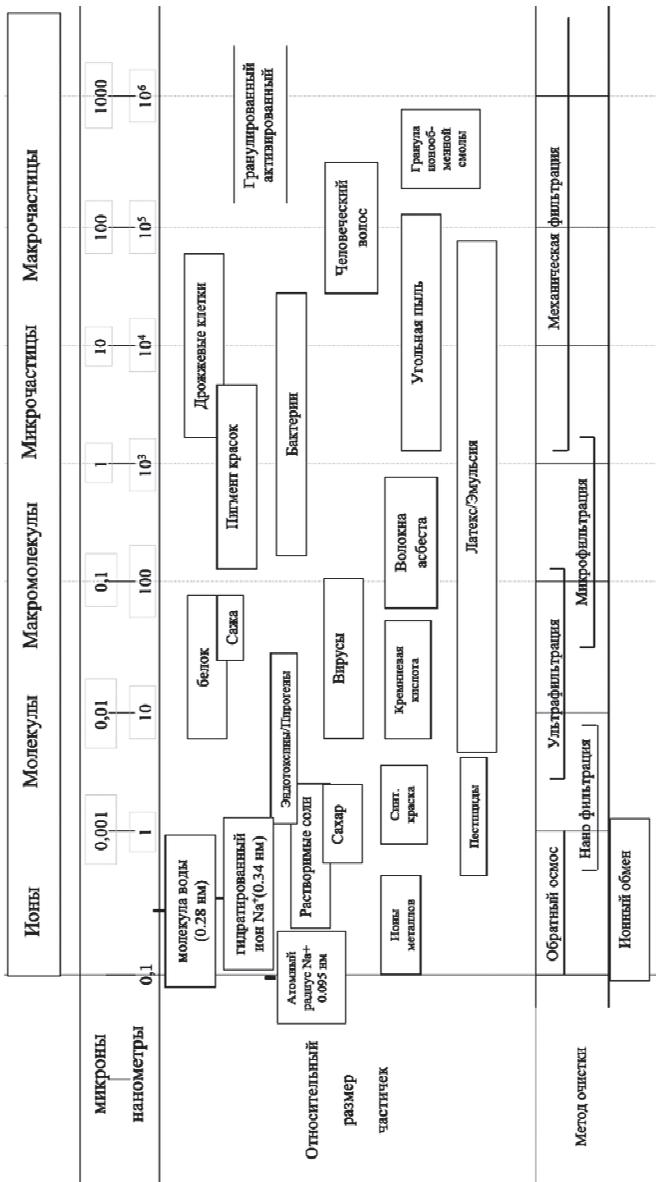


Рис. 5.16. Размерные характеристики основных загрязнений в воде и диапазоны применимости различных способов очистки воды

Существующие методы удаления *растворенных минеральных солей* из воды (обессоливания) подразделяют на две основные группы: с изменением и без изменения агрегатного состояния воды.

К первой группе методов относят дистилляцию, нагрев воды до сверх- критической температуры (350°C), замораживание, газогидратный метод.

Ко второй – ионный обмен, электродиализ, электродеионизация, обратный осмос, ультрафильтрацию, экстракцию и др.

Наиболее распространены на практике такие методы очистки воды как обратный осмос, дистилляция, электродиализ, ионный обмен.

Обратный осмос

Обратный осмос (Reverse osmosis, RO) – это метод очистки воды, основанный на разделении водных минерализованных растворов фильтрованием через полупроницаемые мембраны за счет перепада давления и подобранных размеров пор мембраны. Минеральные примеси в воде диссоциируют на анионы и катион и подвергаются гидратации. Таким образом, в слабоминерализованной воде присутствуют как молекулы воды, так и гидратированные ионы, размер которых (до 0,4 нм) больше по сравнению с размером самой молекулой воды (до 0,28 нм). При этом, поры мембраны имеют размеры, которые пропускают молекулы воды, но являются барьером для гидратированных ионов диссоциированных солей или молекул недиссоциированных соединений. В частности, через мембрану не проходит большая часть химических примесей и включений биологического происхождения, микроорганизмов и вирусов (размеры 20–500 нм). Как показано на схеме очистки воды методом обратного осмоса (рис. 5.17) для такого разделения со стороны перегородки с загрязненной водой необходимо приложить давление, значительно превышающее осмотическое давление.

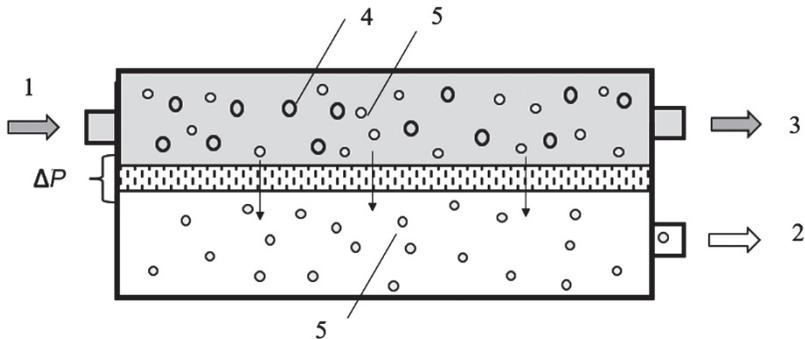


Рис. 5.17. Схема очистки воды методом обратного осмоса:

- 1 – вход воды; 2 – выход очищенной воды (пермеат); 3 – выход загрязненной воды (концентрат); 4 – гидратированные ионы или крупные частицы; 5 – молекула воды; ΔP – перепад давления

Метод обратного осмоса характеризуется тем, что разделение на мембране происходит без фазовых превращений веществ и требует затрат энергии только на прокачку раствора вдоль мембраны и продавливание через мембрану растворителя (воды). При этом полупроницаемая мембрана работает не как фильтр, на котором скапливаются задержанные вещества. Она лишь разделяет исходный поток на два. Первый поток – это прошедшая сквозь мембрану очищенная вода. Второй поток – это исходная вода, которая по мере продвижения вдоль мембраны становится все более концентрированной, унося с собой задержанные мембраной соли.

Рабочее давление в обратноосмотическом фильтре зависит от соленосодержания исходной воды и осмотического давления раствора. Для обессоливания водопроводной воды, как правило, достаточно 0,3–1,2 МПа и это давление для простейших систем очистки может обеспечиваться, например давлением самой водопроводной системы.

В зависимости от осмотического давления раствора применяются разные типы мембран и рабочие давления воды: при малом соленосодержании – это 0,2–1,5 МПа, а для морской воды 3,0–5,0 МПа. Во всех установках обратного осмоса используется фильтрование из тангенциального потока, при котором 60–80% чистой воды

(в зависимости от солесодержания исходной воды) проходит через мембрану в виде *пермеата*, а 20–40% выводится в виде *концентрата*, который далее должен обрабатываться или утилизироваться.

Работа обратноосмотического фильтра связана с потерей части очищаемой воды, что на первый взгляд не является экономичным. Но таким образом из системы отводятся загрязнения и очищается поверхность мембраны обратноосмотического фильтра. Производительность обратноосмотической системы очистки возрастает с увеличением перепада давления и площади мембраны.

В настоящее время наиболее широко используются мембраны на основе ацетат целлюлозы с размером пор от десятой доли до единиц нанометров. Эти мембраны позволяют обеспечить степень обессоливания в одной ступени, равную 85–95% при давлении 5,0–6,0 МПа.

Дистилляция

Дистилляция (Distillation) как метод очистки воды основана на способности воды при нагревании испаряться и распадаться на пресный пар и соленый рассол. При нагревании минерализованной воды до температуры более высокой, чем температура кипения (при данном солесодержании и давлении), вода начинает кипеть. Образовавшийся пар при давлении менее 5 МПа практически не способен растворять содержащиеся в опресняемой воде соли, поэтому при его последующей конденсации получается пресная вода.

Содержание минеральных солей после дистилляции составляет ~ 1 мг/дм³, а ее удельное электрическое сопротивление может повыситься до $\rho \sim 1$ МОм·см (20°C).

Для испарения воды ее необходимо нагреть до температуры кипения и затем сообщить дополнительное тепло фазового перехода жидкой воды в водяной пар, так называемую скрытую теплоту парообразования. Чтобы полученный пар превратить обратно в воду (конденсат) нужно отобрать у пара теплоту фазового перехода (теплоту конденсации).

Расчет показывает, что для получения 1 кг водяного пара ($P = 0,1$ МПа) из 1 кг воды ($T = 20^\circ\text{C}$) и его последующей конденсации необходимо затратить около 2,7 МДж (или 0,75 кВт·ч) энергии.

При этом около 87% этой теплоты приходится на теплоту фазового перехода жидкость-пар, которую правда можно частично рекуперировать при конденсации пара. Таким образом метод дистилляции является простым, но энергозатратным методом очистки воды. Поэтому он не нашел широкого применения как промышленный метод очистки воды.

Пример 5.1. Провести расчет количества теплоты Q_d (МДж), необходимой для получения методом дистилляции водяного пара массой $m_{H_2O} = 1$ кг из массы исходной воды $m_{H_2O} = 1$ кг при $T_{исх.} = 20^\circ\text{C}$ (теплоту конденсации не учитывать)

Исходные данные (базовый вариант):

1) $m_{H_2O} = 1$ кг, $T_{исх.} = 20^\circ\text{C}$;

2) $C_{H_2O} = 4,184$ кДж/(кг·К) – удельная теплоемкость воды в жидком состоянии (при $T = 20^\circ\text{C}$);

3) $L_{H_2O} = 2,3$ МДж/кг – удельная теплота парообразования/конденсации воды при нормальном атмосферном давлении ($P = 0,101$ МПа) и температуре кипения воды $T = 100^\circ\text{C}$.

Решение. Для решения задачи запишем формулу для расчета Q_d (МДж)

$$Q_d = Q_{(100 - T_{исх.})} + Q_{\text{п}}^{H_2O} - (Q_{\text{к}}^{H_2O}), \quad (5.31)$$

где $Q_{(100 - T_{исх.})}$ – количество теплоты, необходимое для нагрева $m_{H_2O} = 1$ кг воды от $T_{исх.} = 20^\circ\text{C}$ до $T = 100^\circ\text{C}$;

$Q_{\text{п}}^{H_2O}$ – количество теплоты, необходимое для парообразования/конденсации $m_{H_2O} = 1$ кг воды при нормальном атмосферном давлении ($P = 0,101$ МПа) и температуре кипения воды $T = 100^\circ\text{C}$;

$Q_{\text{к}}^{H_2O}$ – количество теплоты, получаемое от конденсации пара.

Проведем расчет Q_d без учета рекуперации теплоты при конденсации пара ($Q_{\text{к}}^{H_2O} = 0$):

$$Q_{(100 - T_{исх.})} = m_{H_2O} \cdot C_{H_2O} \cdot (100 - T_{исх.}). \quad (5.32)$$

$$Q_{(100 - T_{исх.})} = 1 \cdot 4,184 \cdot (100 - 20) \cdot 10^{-3} = 0,335 \text{ МДж.}$$

$$Q_{\text{п}}^{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot L_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \quad (5.33)$$

$$Q_{\text{п}}^{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 2,3 = 2,3 \text{ МДж.}$$

$$Q_{\text{д}} = Q_{(100 - \text{Тисх.})} + Q_{\text{п}}^{\text{H}_2\text{O}} = 0,335 + 2,3 = 2,635 \text{ МДж (0,732 кВт} \cdot \text{ч).}$$

Ответ. $Q_{\text{д}} = 2,635 \text{ МДж.}$

Электродиализ

Электродиализ (Electrodialysis) – процесс удаления из раствора ионов растворенных веществ путем избирательного их переноса через мембраны, селективные к этим ионам, в поле постоянного электрического тока. На рисунке 5.18 представлена схема электродиализа.

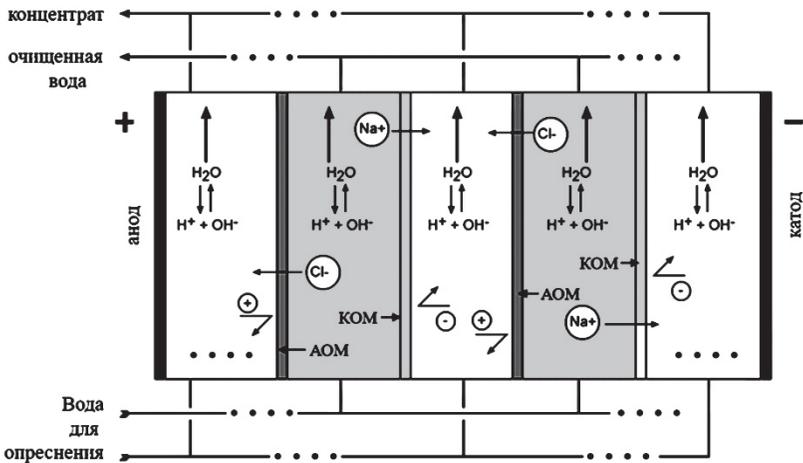


Рис. 5.18. Схема очистки воды методом электродиализа:

АОМ – анионообменная мембрана; КОМ – катионообменная мембрана

При наложении постоянного электрического поля на раствор электролитов возникает направленное движение ионов растворенных солей, а также ионов H^+ и OH^- . Катионы движутся к катоду, анионы – к аноду. Если раствор разделить на секции с помощью ионообменных мембран, проницаемых только для катионов или

только для анионов, то катионы, двигаясь к катоду, будут свободно проходить через катионообменную мембрану. Для анионов же она практически непроницаема. Анионы, пройдя через анионообменную мембрану, будут двигаться к аноду. Таким образом, раствор разделится на обессоленную воду, находящуюся между мембранами, и концентрированные растворы – щелочной католит и кислый анолит. Ионообменные мембраны для процесса электродиализа должны обладать высокой селективностью, малой проницаемостью для молекул воды, высокой электрической проводимостью, механической прочностью и химической стойкостью. Область применения электродиализа ограничивается содержанием 0,5–10 г/л, так как при меньших концентрациях падает проводимость раствора и уменьшается эффективность использования электроэнергии, а при больших процессах становится экономически невыгоден вследствие существенного роста энергозатрат.

Электродиализная система очистки требует обязательного предварительного фильтрования исходной воды для удаления из нее взвешенных частиц, органических веществ, а также минеральных веществ, вредных для рабочих мембран (таких, например, как железо, марганец, кремний и т.д.). Обычный электродиализный аппарат способен обессолить воду до нескольких десятков мг/л и получить концентрат с содержанием солей до 35 г/л.

Электродеионизация

Электродеионизация ((Electrodeionization) – это процесс непрерывной деминерализации воды с использованием ионообменных смол, ионоселективных мембран и постоянного электрического поля. Основной движущей силой процесса электродеионизации является разность потенциалов электрического поля по обе стороны межмембранного канала, заполненного ионообменной смолой, которая обеспечивает перенос растворенных ионов из потока воды через ионоселективные мембраны и одновременно непрерывную регенерацию ионита.

Электродеионизация применяется для глубокой доочистки предварительно обессоленной воды на установках обратного осмоса с содержанием менее 15–20 мг/л, следовыми количествами взвесей, солей жесткости, железа, марганца и свободного хлора. При конверсии 90–95% очищенная вода имеет удельное сопротивление на уровне 15–8 МОм·см. Такая вода используется в микроэлектронной промышленности, медицине, в энергетике.

На вход установки электродеионизации обычно подается вода, прошедшая две ступени очистки обратным осмосом. Электродеионизационный модуль может быть выполнен в виде пакета плоских прямоугольных элементов (ионообменных мембран фильтр-прессного типа) собранных через уплотнения с помощью стяжек между концевыми плитами. Для обеспечения заданной производительности мембранные пакеты собирают в большие модули с электродами на торцевых элементах.

Ионный обмен

Ионный обмен (Ion exchange) – метод очистки для приготовления особо чистой воды. Ионный обмен обычно используется на финишной стадии очистки. Чистая вода должна иметь значение удельной электропроводности на уровне $(0,2–0,4) \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ или удельного сопротивления $\rho = 2,5–5 \cdot 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ (мегомная вода). Такая величина достигается при пропускании предварительно очищенной воды (методом дистилляции, обратного осмоса или электродиализа) через фильтр смешанного действия. Он представляет колонку со смесью ионообменных смол (катионита и анионита). При этом примеси катионов в воде (в основном это Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) обмениваются на катионы водорода H^+ , а примеси анионов (Cl^- , SO_4^-) обмениваются на гидроксил-ионы OH^- . Как правило, в аналитических лабораториях используют чистую воду, приготовленную с использованием ионного обмена. Приготовленную таким образом воду сразу применяют по назначению либо хранят в пластиковой герметичной емкости.

Схемы очистки воды

Системы очистки воды объединяются в схемы очистки учитывая назначение воды для данной технологии, ее объема и уровня загрязнений исходной воды.

Рассмотрим в качестве примера схему очистки жесткой воды с высоким содержанием ионов железа (рис. 5.19), на которой также показано устройство основных элементов.

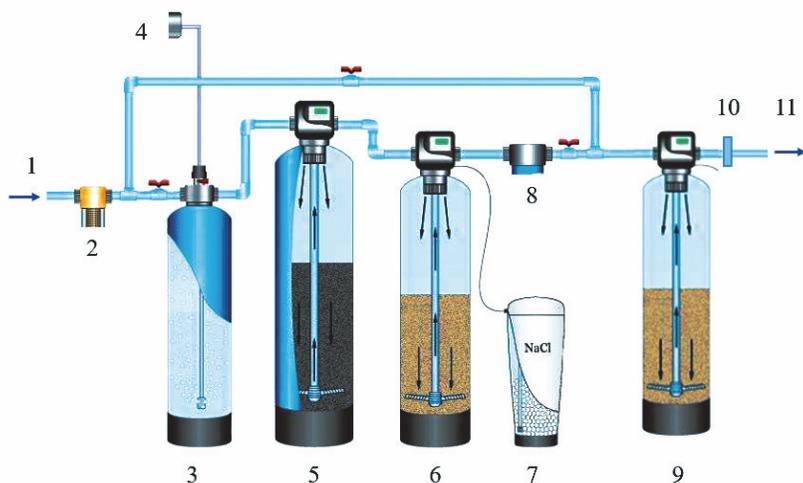


Рис. 5.19. Схема очистки воды с высоким содержанием солей жесткости и ионов железа:

- 1 – вход воды; 2 – механический фильтр; 3 – аэрационная колонка;
- 4 – воздушный компрессор; 5 – засыпка обезжелезивателя;
- 6 – засыпка катионита; 7 – бак с солевым раствором; 8 – фильтр тонкой очистки;
- 9 – фильтр смешанного действия; 10 – кондуктометр;
- 11 – выход очищенной воды

Исходная загрязненная вода (1) после механического фильтра (2) поступает в аэрационную колонку (3) для насыщения кислородом. Затем на катализаторе обезжелезивателя (5) происходит преобразование растворенной формы железа (Fe^{2+}) в нерастворенную форму (Fe^{3+}). Далее вода поступает в колонку с катионообменником (6) для удаления солей жесткости. После фильтра тонкой

очистки (8) вода поступает в фильтр смешанного действия (9). Кондуктометром (10) осуществляется контроль воды с высокой степенью очистки на выходе (11). Для работы такой схемы необходимо периодически промывать фильтр обезжелезиватель (для удаления гидроксида железа), а также добавлять раствор поваренной соли (7), которая используется для регенерации фильтра-умягчителя.

Дегазация

Дегазация (Degassing) – это метод удаления растворенных газов из воды и водных растворов. Например, при проведении физико-химических исследований в воде и водных растворах электролитов часто необходимо удалить растворенный в них газ, в частности кислород.

Для удаления газов, поступающих в воду из атмосферы (кислород, углекислый газ) можно использовать термическую дегазацию. Растворимость газов в воде в значительной степени зависит от температуры и давления. С ростом температуры она снижается и при 100°C вода практически свободна от кислорода и углекислоты.

В практике электрохимических исследований для удаления из исследуемого раствора электролита, например кислорода, используют продувку раствора электролита водородом, либо инертным газом (обычно азотом, либо аргоном).

5.8. Водоподготовка для технологии электролиза воды

Электролизеры разложения воды – генераторы водорода, которые непрерывно потребляют воду для своей работы. Для получения 1 кг водорода требуется 9 кг очищенной воды. Для приготовления растворов электролитов в технологии электролиза необходима вода, максимально освобожденная как от нерастворенных примесей, так и от растворенных минеральных и органических веществ. Эти примеси будут оказывать негативное влияние на активность применяемых катализаторов, выделяться в виде нерастворимых соединений на элементах электрохимических устройств.

Например, наличие в воде и водных растворах электролитов солей жесткости и фосфатов приводит к появлению на катоде электролизной ячейки нерастворимых отложений и соответственно снижению его активности и энергозатрат на электролиз в целом.

Присутствие в воде растворенного углекислого газа в щелочном растворе электролита при щелочном электролизе воды приводит к образованию нерастворимых карбонатов. Каталитические яды могут отравлять катализаторы и также повышать поляризационные потери на электродах. Некоторые катионы металлов могут внедряться в протонообменную мембрану ПОМ ЭВ и снижать ее обменную емкость. Так как водоподготовка входит в состав энергетических и материальных затрат на весь технологический процесс электролиза следует рассмотреть наиболее приемлемые методы предварительной очистки воды.

Для низкотемпературного электролиза очистка воды не связана с большим энергопотреблением и можно использовать более экономичные методы и не использовать дистилляцию воды. В первую очередь это метод обратного осмоса как наиболее экономичный метод водоподготовки. Для повышения ресурса электролизера целесообразно использовать последующую доочистку воды методами ионного обмена или электродеионизации до уровня «мегомной» воды ($> 1 \text{ МОм}\cdot\text{см}$). На рисунке 5.19 показан вариант схемы очистки жесткой воды с высоким содержанием ионов железа.

Для отвода теплоты, выделяющейся при электролизе, можно использовать подогрев поступающей на электролиз воды, а также рециркуляцию воды (или раствора электролита) для удаления излишка теплоты во внешнем теплообменнике. Вместе с тем, высокотемпературный электролиз воды, т.е. электролиз водяного пара, требует дополнительных энергозатрат для подачи пара в электролизер (необходимо 9 кг пара для получения 1 кг водорода). В данном случае дистилляция воды может быть энергетически выгодна, так как она позволяет не только очистить воду до низкого содержания минеральных солей (до 4 ppm.), но и использовать тепловыделение самого электролизера для покрытия энергозатрат на получение пара.

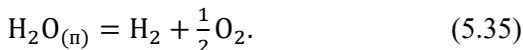
Проведем такой расчет для различных значений напряжения электролиза. Энергозатраты на электролиз (кВт ч/кгH₂) рассчитываются по уравнению

$$A_m = \frac{U \cdot F \cdot M}{n}, \quad (5.34)$$

где F – число Фарадея ($F = 26,8 \text{ А} \cdot \text{ч} \cdot \text{моль экв.}^{-1}$);

M – мольная масса водорода ($M = 2 \text{ г/моль}$);

n – число электронов в уравнении реакции электролиза водяного пара ($n = 2$)



Воспользуемся данными табл. 1.3 и рассчитаем также тепловыделения при электролизе (кВт ч/кгH₂):

$$Q_3 = \frac{(U_3 - E_{\text{ТН}}) \cdot F \cdot M}{n}, \quad (5.36)$$

где $E_{\text{ТН}}$ – термонейтральная против ЭДС для реакции (5.35);

E_3 – против ЭДС для реакции (5.35).

Для температуры $T = 700^\circ\text{C}$, $E_{\text{ТН}} = 1,28\text{В}$, $E_3 = 1,00\text{В}$.

При высокотемпературном электролизе воды при условии, что напряжение электролизера выше термонейтрального напряжения ($U_3 > E_{\text{ТН}} = 1,28\text{В}$ для $T = 700^\circ\text{C}$) генерируется избыток теплоты, которую можно использовать для нагрева исходной воды на электролиз с использованием дистилляции.

Если учесть, что для получения 1 кг водорода нужно 9 кг пара, то на первой стадии воду необходимо нагреть до 100°C (например, от $T = 20^\circ\text{C}$): $Q_{(100 - T_{\text{исх.}})} = Q_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}}$ – количество теплоты, необходимое для нагрева $m_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ кг}$ воды от $T_{\text{исх.}} = 20^\circ\text{C}$ до $T = 100^\circ\text{C}$. Такой расчет был приведен в примере 5.1. Далее для перевода воды при $T = 100^\circ\text{C}$ в паровую фазу нужно подвести еще теплоту парообразования $Q_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{п}} = 2,635 \cdot 9 = 20,7 \text{ МДж/кг H}_2$ или $6,588 \text{ кВт} \cdot \text{ч/кг H}_2$ (см. пример 5.1).

$Q_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{п}}$ – количество теплоты, необходимое для парообразования/конденсации $m_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ кг}$ воды при нормальном атмосферном давлении ($P = 0,101 \text{ МПа}$) и температуре кипения воды $T = 100^\circ\text{C}$.

Проведем расчеты энергопотребления и тепловыделений для 2 типов электролиза:

1) низкотемпературного электролиза: $T = 80^{\circ}\text{C}$; $E_{\text{ТН}} = 1,474 \text{ В}$;
 $E_3 = 1,182 \text{ В}$;

2) высокотемпературного электролиза: $T = 700^{\circ}\text{C}$; $E_{\text{ТН}} = 1,28 \text{ В}$;
 $E_3 = 1,0 \text{ В}$.

На рисунке 5.20 графически представлены результаты расчета параметров A_m , Q_3^{80} , Q_3^{973} , $Q_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{п}}$, $Q_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}}$ для различных напряжений электролиза и двух типов электролиза.

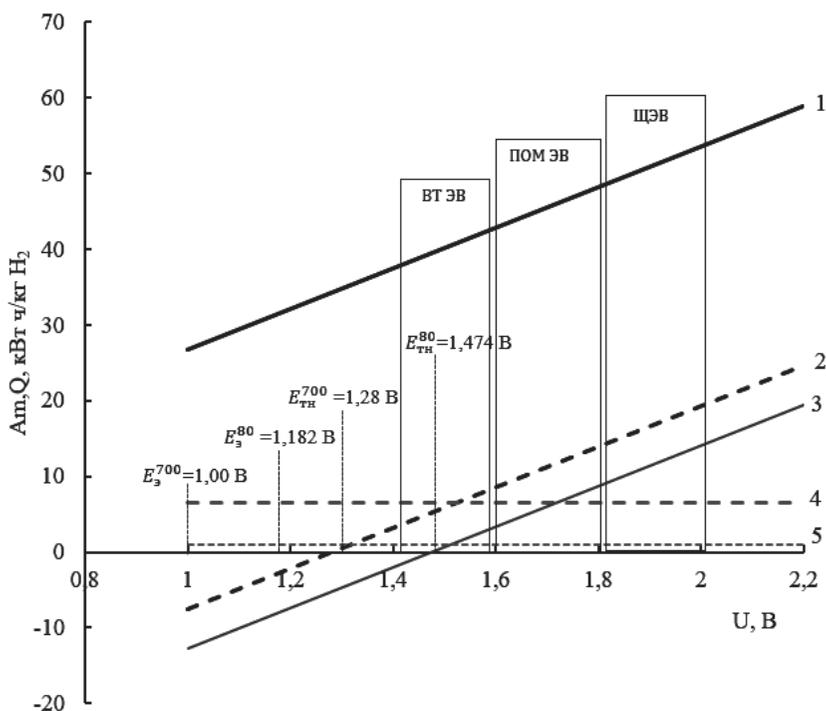


Рис. 5.20. Энергопотребление и использование теплоты электролиза для очистки воды низкотемпературного электролизера и производства водяного пара для высокотемпературного электролиза:

1 — A_m ; 2 — Q_3^{973} ($T = 700^{\circ}\text{C}$); 3 — Q_3^{80} ($T = 80^{\circ}\text{C}$); 4 — $Q_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{п}}$; 5 — $Q_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}}$

Как видно, для низкотемпературного электролиза воды ($T = 80^{\circ}\text{C}$) компенсация энергии для ее подогрева начинается от напряжения $U_3 = 1,53 \text{ В}$.

Для высокотемпературного электролиза воды ($T = 700^{\circ}\text{C}$) компенсация энергии для генерации водяного пара начинается также от напряжения $U_0 = 1,53$ В. Следовательно, в данном случае такой энергозатратный метод подготовки воды как дистилляция можно использовать для получения водяного пара, а источником теплоты может стать сам процесс электролиза.

5.9. Физико-химические свойства водорода

Водород – один из самых распространенных элементов природы, однако на Земле основная масса водорода находится в связанном состоянии. Например, в воде 11,1 % (мас.) водорода, а в метане – 25% (мас.).

В обычных условиях молекула водорода состоит из 2-х ковалентно связанных друг с другом атомов. Диаметр молекулы водорода составляет 0,212 нм. Водород – самый легкий газ. При нормальных условиях он в 14,45 раз легче воздуха и в 7,2 раза лучше проводит тепло. Он не имеет цвета, запаха, вкуса и не ядовит. При охлаждении водорода ниже -240°C под давлением около 1,3 МПа он конденсируется в легкую, прозрачную жидкость, а при температуре -259°C образуется твердый раствор водорода, в 12 раз менее плотный, чем вода.

Водород слабо растворим в воде, причем его растворимость снижается с повышением температуры. При нормальных условиях растворимость водорода в воде составляет всего $0,0215 \text{ м}^3$ газа/ м^3 воды, что примерно в 2,2 раза ниже, чем у кислорода и в 52 раза ниже, чем углекислого газа. В растворах электролитов растворимость водорода (как и других газов) снижается пропорционально логарифму увеличения концентрации электролита.

Водород интересен и как горючее топливо. По отношению к пропану и изооктану водород имеет значительно меньшую плотность, в 3 раза большую теплотворную способность на единицу массы, в 13–14 раз меньшую энергию воспламенения. Концентрационные пределы распространения пламени для водородно-воздушной смеси 4,12–75% об., для водородно-кислородной смеси

4,1–96% об. Температура самовоспламенения водородно-воздушной смеси – 510°С. Показатели пожаровзрывоопасности водорода определены по ГОСТ 12.1.044.

Хотя температура сгорания стехиометрической смеси является высокой и составляет 2230°С, широкие пределы воспламенения водород-воздушной смеси позволяют сжигать водород в бедных смесях (до 2%), т.е. при более низких температурах (около 300°С). Это позволяет контролировать температуру рабочего процесса и значительно снизить содержание окислов азота – единственного токсичного продукта сгорания водорода в воздухе.

Основные физико-химические свойства водорода и его характеристики как топлива приведены в табл. 5.11.

Таблица 5.11

Физико-химические свойства водорода
($T = 273.15^{\circ}\text{C}$, $P = 101\ 325\ \text{Па}$)

Температура кипения, °С	– 253
Плотность в парообразном состоянии, кг/м ³	0,089
Плотность в жидком состоянии, кг/м ³	71
Вязкость η , Н/(м·с)	$8,24 \cdot 10^{-5}$
Теплопроводность λ , Вт/(м·К)	1,2
Теплоемкость C_p , Дж/(моль К)	24,2
Характеристики водорода как топлива	
Электрохимический эквивалент, г/А ч	0,0373
Низшая теплотворная способность, кДж/кг	119 994
Температура сгорания стехиометрической смеси, °С	2230
Температура самовоспламенения, °С	550–600
Минимальная энергия воспламенения в стехиометрической смеси, мДж	0,018
Пределы воспламенения, объемные доли %	4,12–75
Коэффициент избытка воздуха при воспламенении	0,14–9,85
Скорость распространения ламинарного пламени при стехиометрическом составе смеси, см /с	45
Низшая теплота сгорания стехиометрической водород-воздушный смеси, кДж/м ³	3180
Стехиометрическое соотношение воздух-водород по массе, кг/кг	34,5
Стехиометрическое соотношение воздух-водород по массе, м ³ /м ³	2,38

Однако наибольший интерес водород представляет как восстановитель для перспективного использования в топливных элементах. Водород характеризуется самым высоким значением удельной энергии ($W = 32,96 \text{ Вт}\cdot\text{ч/г}$). При окислении на аноде топливного элемента он имеет высокую электрохимическую активность при отсутствии побочных реакций.

В виде газа он достаточно просто может быть подведен в зону его электрохимического окисления, при этом единственный продукт реакции вода безвредна и может быть выведена из энергоустановки в виде жидкой фазы или в виде пара.

Таким образом, высокие энергетические характеристики и безвредность продуктов окисления, позволяют сегодня рассматривать водород в качестве перспективного энергоносителя. Накапливание водорода с помощью электролиза воды в периоды избытка электрической энергии от возобновляемых источников энергии (ветер, солнце, вода) или атомных электростанций позволяет его использовать для получения «зеленой» электрической энергии в топливных элементах в нужном месте и в нужное время. Это открывает большие перспективы использования водорода в энергетике будущего.

5.10. Методы подготовки водорода для использования в энергоустановках на топливных элементах

Технологии топливных элементов имеют более 150-летнюю историю развития. В самом начале предпринимались попытки использовать в качестве восстановителя для окисления на аноде топливного элемента более доступные и дешевые восстановители: уголь, метан, спирты (например, метанол). Однако это не привело к созданию эффективных энергетических устройств. Продукты их окисления, прежде всего монооксид углерода действовал как каталитический яд на катализатор анода (даже платинового катализатора), что приводило к значительному снижению скорости анодной реакции и тока топливного элемента в целом.

Поздней было экспериментально доказано, что только применение чистого водорода на аноде низкотемпературных топливных элементов, также использование высокодисперсных катализаторов на основе платины позволило реализовать на практике высокие энергетические и экологические характеристики низкотемпературных энергоустановок на основе водородно-воздушных топливных элементов. В таком виде они сегодня представляют значительный интерес для энергоснабжения различных стационарных и мобильных потребителей, включая электромобили.

Таким образом, необходимо рассмотреть все вопросы подготовки водорода с целью его использования в энергоустановках на топливных элементах.

Способы получения водорода

Существуют два основных способа получения водорода в промышленности: электролиз воды и паровой риформинг метана.

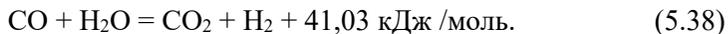
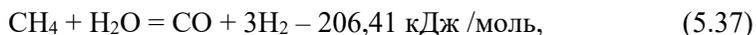
1. *Электролиз воды, ЭВ (Water electrolysis, WE)* – метод электрохимического разложения воды на водород и кислород за счет подвода к клеммам электролизера электрической энергии постоянного тока (см. раздел 1.4). Электролизеры производительностью 0,5–1000 м³Н₂/ч позволяют получать водород с чистотой 99,9% и выше. После электролиза, как правило, проводятся дополнительные технологические операции: каталитическая очистка электролизного водорода от кислорода, его сжатие в компрессоре, адсорбционная осушка, заполнение в баллоны или контейнеры.

Методом электролиза воды в настоящее время получают около 2% всего водорода от общего объема в мире (~ 140 млн т/г.). Его применяют локально когда нужен более чистый водород, не включающий углеродсодержащих примесей (см. табл. 1.7). Например, электролиз с использованием протонообменной мембраны (PEM WE, ЭВ ПОМ) дает водород очень высокой чистоты 99,995% Н₂ и его сразу без дополнительной очистки можно использовать в топливных элементах с протонопроводящей мембраной (PEM FC, ТЭ ПОМ). Такие энергоустановки на ТЭ ПОМ являются самыми

востребованными для использования в электромобилях и погрузчиках на водороде, также в стационарных энергоустановках мощностью до 200 кВт. Однако электролизный водород более дорогой, так как в настоящее время его в основном производят за счет электрической энергии, полученной от традиционных генерирующих мощностей (атомных и тепловых электростанций). В будущем можно ожидать, что стоимость электролизного водорода будет снижаться, а его доля в балансе производства повышаться за счет развития возобновляемых источников энергии (в первую очередь солнечной и ветровой генерации).

2. *Паровой риформинг метана (Seam methane reforming, SMR)* – метод крупномасштабного получения водорода и водородсодержащих смесей. Основные области применения такого водорода – для производства аммиака и в нефтехимии для реакций гидрирования.

Процесс парового риформинга (конверсии) метана проходит в две стадии по следующим основным реакциям:



Первая стадия паровой конверсии метана (5.37) является эндотермической и требует подвода большого количества энергии в виде теплоты. Процесс проводят, как правило, на никелевых катализаторах в реакторах при температурах 700–950°C и давлении 20–40 бар. В результате получают синтез-газа (смесь водорода и монооксида водорода). Вторая стадия паровой конверсии оксида углерода протекает на катализаторе на основе оксидов железа (III) и хрома (III) при температурах 400–450°C по реакции (5.38), которая является уже экзотермической.

Получаемый таким образом водород содержит большое количество примесей и не может напрямую быть использован в низкотемпературных топливных элементах из-за отравляющего действия на катализаторы соединений углерода. На следующих стадиях процесса очистки водорода удаляют конденсат, при этом уменьшается температура и давление. Затем водород очищается, например в адсорбционной установке.

Некоторые типы высокотемпературных топливных элементов, например твердооксидные (ТОТЭ) или расплавкарбонатные (РКТЭ) топливные элементы допускают использование неочищенного водорода и его смесей с другими газами (см. табл. 1.6).

Как видно из табл. 5.12, показатели чистоты технического водорода (по ГОСТ Р 51673–2000) разделяются по сортам и нормируются только по содержанию таких примесей, как кислород, азот, аргон и пары воды.

Таблица 5.12

**Нормы по физико-химическим показателям
технического водорода (по ГОСТ Р 51673–2000)**

Наименование показателя	Сорт		
	Высший	Первый	Второй
Объемная доля водорода в пересчете на сухой газ,%, не менее	99,9999	99,999	99,994
Суммарная объемная доля кислорода и аргона,%, не более	0,00002	0,0002	0,002
Объемная доля метана,%, не более	0,00005	0,0003	0,002
Объемная доля паров воды,%, не более	0,00002	0,002	0,004

Газообразным чистым водородом соответствующего сорта наполняют специально подготовленные баллоны вместимостью 40 и 50 дм³ по ГОСТ 949 под давлением (14,7±0,5) МПа при 20°С или стальные бесшовные баллоны большого объема по ГОСТ 12247 под давлением (39,2±1,0) МПа при 20°С, или контейнеры.

Определение суммарной объемной доли кислорода, аргона, азота и метана (по ГОСТ Р 51673–2000) проводят хроматографическим методом. Предварительно методом низкотемпературной адсорбции из анализируемого газа извлекают и концентрируют определяемые примеси, а затем используют газохроматографическое разделение компонент, их детектирование по теплопроводности и определение. В качестве газа-носителя используют анализируемый газ.

В международных и гармонизированных с ними национальных стандартах РФ и Таможенного союза для водородного топлива установлены требования по концентрации углеводородных соединений и других примесей. В частности в водороде для применения

в стационарных энергоустановках на топливных элементах с протоно-обменной мембраной (ГОСТ ISO 14687-3-2016) в очищенном водороде (Тип I, сорт E, категория 3), полученном методом парового риформинга метана и очищенным методом короткоциклового адсорбции (КЦА) нормируются большое число примесей: общее содержание углеводов (C1 – 2 мкмоль/моль), кислород (O₂ – 50 мкмоль/моль); азот, аргон, гелий (суммарно не более 0,1%), углекислый газ (CO₂ – 2 мкмоль/моль), монооксид углерода (CO – 0,2 мкмоль/моль), общее содержание соединений серы (0,004 мкмоль/моль), формальдегид (HCHO – 0,01 мкмоль/моль), муравьиная кислота (HCOOH – 0,2 мкмоль/моль), аммиак (NH₃ – 0,1 мкмоль/моль), общее содержание галогенированных соединений (0,05 мкмоль/моль), максимальная концентрация частиц (1 мкг/кг), максимальный размер частиц (75 мкм).

Ароматические углеводороды, формальдегид, муравьиная кислота соединения серы, монооксид углерода и другие примеси могут существенно ухудшить работу катализаторов. Их присутствие в водороде приводит к их отравлению, снижению активности и как следствие снижению эксплуатационных показателей энергоустановок на топливных элементах.

В соответствии с указанными стандартами (ГОСТ ISO 14687) водород в качестве топлива для различных видов энергоустановок классифицируется по типам (I,II,III) и сортам (A, B, C, D, E), в том числе с минимальными требованиями по чистоте, например для применения в двигателях внутреннего сгорания или для промышленного применения при производстве электроэнергии, или в качестве источника теплоты.

Для определения воды в водороде используют емкостный измеритель влажности электростатического типа либо Фурье-ИК-спектрометр (FTIR), либо газовый хроматограф с масс-спектрометром в качестве детектора (GC-MS).

Для определения общего содержания углеводов используют газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором (GC/FID) или с масс-спектрометром (GC-MS), также Фурье-ИК-спектрометр (FTIR).

Содержание кислорода измеряют с использованием вольтамперометрического анализатора кислорода.

Содержание в водороде гелия, аргона, кислорода, монооксида углерода, азота, формальдегида, муравьиной кислоты, также серы может быть определено с помощью газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором (GC/FID), детекторами по теплопроводности (GC/TCD) или масс-спектрометром (GC-MS). Также можно использовать Фурье-ИК-спектрометр (FTIR) с соответствующей оптической длиной пути, длиной волны сканирования и детектором.

Концентрация твердых примесей определяется путем взвешивания частиц, отобранных фильтром тонкой очистки, и рассчитывается по массе потока водорода через фильтр. Размер примесей определяется исследованием структуры частиц, отобранных фильтром. Для этого используется стерео-бинокулярный микроскоп, поляризационный световой микроскоп, либо сканирующий электронный микроскоп.

Способы получения особо чистого водорода

Как было показано выше, для использования в энергоустановках на водород-воздушных топливных элементах, в частности топливных элементах с протонообменной мембраной необходимо подавать водород высокой чистоты. Приведем основные методы получения водорода.

1. *Короткоцикловая адсорбция*, КЦА (Short cycle adsorption, SCA) как метод выделения чистого водорода из газовой смеси основана на различной сорбционной способности ее различных компонент.

Адсорбция обычно увеличивается с молекулярной массой каждого компонента, а водород обладает самой малой массой и самой слабой адсорбционной способностью. Это позволяет направлять водородсодержащую смесь через последовательно установленные колонки со специальными сорбентами и адсорбировать более тяжелые компоненты, в то время как очищенный водород проходит через сорбенты. При этом используется и влияние давления

на сорбционную способность. Под высоким давлением газы имеют тенденцию адсорбироваться на твердых поверхностях. Чем выше давление, тем больше газа адсорбируется. Когда давление падает, газ высвобождается или десорбируется.

В качестве сырья для установок КЦА применительно к установке производства водорода выступает водородсодержащий газ с концентрацией водорода порядка 75–80% об. Продуктами являются водород с концентрацией выше 99,5% об., а также отдувочный газ с содержанием водорода 10–40% об.

На рисунке 5.21 показана схема получения чистого водорода из водородсодержащего газа методом короткоциклового адсорбции (КЦА).

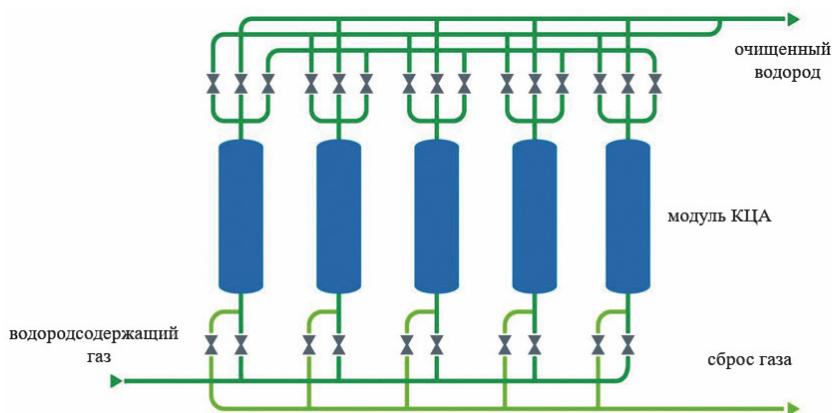


Рис. 5.21. Схема получения чистого водорода из водородсодержащего газа методом короткоциклового адсорбции (КЦА)

Адсорбционные водородные установки позволяют получать водород с чистотой до 99,999% из синтез-газа, произведенного методом паровой конверсии метана, а также из отходящих газов различных промышленных процессов. Система КЦА для очистки загрязненного синтез-газа и получения очищенного водорода, как правило, использует 4 адсорбера, каждый из которых содержит по 3 слоя адсорбента, такие как оксид алюминия, активированный уголь и молекулярные сита.

Оксид алюминия служит для удаления основного количества влаги, активированный уголь – для удаления CO_2 и CH_4 и молекулярные сита – для удаления CO и более тщательной очистки от остальных примесей.

2. *Диффузионная очистка, ДО (Diffusion cleaning, DC)* – метод извлечения из промышленных газовых смесей чистого водорода (>99,9999%) основан на использовании мембран из палладиевых сплавов.

Основными характеристиками палладиевых мембран, используемых для выделения водорода из газовых смесей, являются их удельная проницаемость водорода, твердость, прочность, пластичность, стойкость к термо-баро-концентрационному расширению (дилатации) в атмосфере водорода и к агрессивным компонентам водородсодержащих промышленных газовых смесей, содержащих водород, при работе в диапазоне температур 200–800⁰С и перепадах давления на мембранах до 10 МПа. Эти характеристики зависят от состава и структуры мембранных палладиевых сплавов и влияют на технологичность и стоимость изготовления и эксплуатации мембран, мембранных элементов и аппаратов для извлечения чистого водорода.

В частности, мембраны из чистого (нелегированного) палладия практически непригодны для извлечения чистого водорода поскольку разрушаются после нескольких циклов нагрева и охлаждения в атмосфере водорода вследствие образования и взаимного превращения различных гидридных фаз.

Предложены мембранные сплавы палладия с содержанием различных легирующих элементов (в мас.%) :

- Pd–15,6Ag–3,06Au–0,6Pt–0,6Ru–0,24Al;
- Pd–15Ag–1,5In–0,5Y;
- Pd–15Ag–1,5In–0,2Y–0,5 Ta;
- Pd–15Ag–1,5In–0,2Y– 0,5Mo.

На рисунке 5.22 показана внутренняя часть конструкции мембранного модуля установки получения особо чистого водорода из смеси газов производительностью 3–100 м³ водорода/ч. Данная конструкция также содержит внешний корпус, который стягивается гайкам с фланцем основной части и содержит штуцер для выхода очищенного водорода.



Рис. 5.22. Мембранный модуль установки получения особо чистого водорода из смеси газов

Осушка водорода

Для осушки водорода, например, полученного методом электролиза воды можно использовать адсорберы, заполненные твердым адсорбентом-силикагелем или цеолитом. Регенерация силикагеля производится горячим воздухом с температурой 573–673 К, для чего газодувка продувает воздух через специальный электрический нагреватель. Процесс регенерации длится несколько часов. До и после регенерации адсорбер должен быть продут углекислым газом или азотом во избежание контакта водорода с воздухом. Для бесперебойной работы осушителя используется по крайней мере два адсорбера.

Также можно использовать осушку водорода за счет конденсации паров воды в камере теплообменника, которая охлаждается в холодильной машине.

Увлажнение водорода

Увлажнение водорода является необходимым условием в ряде его применений, например в водородно-воздушных топливных элементах с протонообменной мембраной ПОМ ТЭ и жидкостным охлаждением (см. раздел 2.2). Как показано на рис. 2.4,

при температуре $t \geq 80^\circ\text{C}$ протонообменная мембрана теряет проводимость за счет потери воды иономером. Обычно проводят принудительное увлажнение реакционных газов, в том числе водорода в термических увлажнителях, как это показано на рис. 2.29 в технологической схеме тестовой станции топливных элементов.

Вместе с тем запатентованы технические решения, которые позволяют увлажнять водород, поступающий в ПОМ ТЭ без затрат теплоты, а за счет влаги реакционной воды, которая насыщает выходящий воздух на катоде ПОМ ТЭ. Передаточным элементом для этой влаги от увлажненного воздуха к водороду может служить сама протонообменная мембрана, которая очень чувствительна к влагосодержанию. Таким образом такое увлажнение можно производить в специальном двухкамерном устройстве, в котором камеры разделены самой протонообменной мембраной.

Системы хранения водорода

Системы хранения водорода должны обеспечивать его длительное хранение и отвечать требованиям безопасности в зависимости от объекта использования и условий применения. Массовые характеристики систем хранения водорода определяются как отношение массы водорода к массе водорода и системы хранения в процентах или массовым коэффициентом K_{H_2}

$$K_{\text{H}_2} = \frac{m_{\text{H}_2}}{m_{\text{H}_2} + m_{\text{сх}}} \cdot 100\%, \quad (5.39)$$

где m_{H_2} – масса водорода, кг;

$m_{\text{сх}}$ – масса системы хранения водорода, кг.

1. *Криогенные системы хранения.* Теоретически жидкий водород имеет максимально возможный массовый коэффициент (20%) и удельную плотность $0,071 \text{ г/см}^3$. Однако сам процесс перевода водорода в жидкое состояние требует около трети заложенной в нем энергии. Кроме того, значительный перепад температур накладывает высокие требования к изоляции криогенной системы хранения водорода. Тем не менее, утечки и потери водорода здесь неизбежны.

2. *Газобаллонное хранение водорода.* Следует учитывать, что водород самый легкий и текучий газ. Поэтому системы хранения водорода в сжатом виде имеют относительно низкие массогабаритные характеристики, а требования к элементам герметизации таких систем должны быть существенно выше, чем для других технических газов. Применение современных композиционных материалов и запорной арматуры позволяет уже сегодня реализовывать достаточно высокие характеристики систем газобаллонного хранения водорода. Например, компримированный до 70 МПа водород имеет массовый коэффициент $\sim 12\%$ с удельной плотностью $\sim 0,04$ г/см³.

При компримировании водорода нужно учитывать, что при повышении давления водорода в баллоне его свойства изменяются от свойств идеального газа к свойствам реального газа. Это изменение учитывается к коэффициенте сжимаемости водорода ϵ_{H_2} . Он определяется как отношение молярного объема газа к молярному объему идеального газа при тех же температуре и давлении. Также можно записать:

$$\epsilon_{\text{H}_2} = \frac{P \cdot V}{n \cdot R \cdot T}, \quad (5.40)$$

где P – давление;

n – количество молей газа;

T – абсолютная температура (К);

R – газовая постоянная.

Коэффициент сжимаемости водорода, как видно из рис. 5.23. повышается при увеличении давления и при снижении температуры. При давлении $P = 70$ МПа, которое сегодня используется в газобаллонной системе хранения водорода автомобилей на топливных элементах, он может изменяться в интервале $\epsilon_{\text{H}_2} = 1,4\text{--}1,5$ для интервала температур $0\text{--}50^\circ\text{C}$. Коэффициент сжимаемости водорода ϵ_{H_2} необходимо учитывать при расчете массового коэффициента газобаллонной системы хранения водорода K_{H_2} .

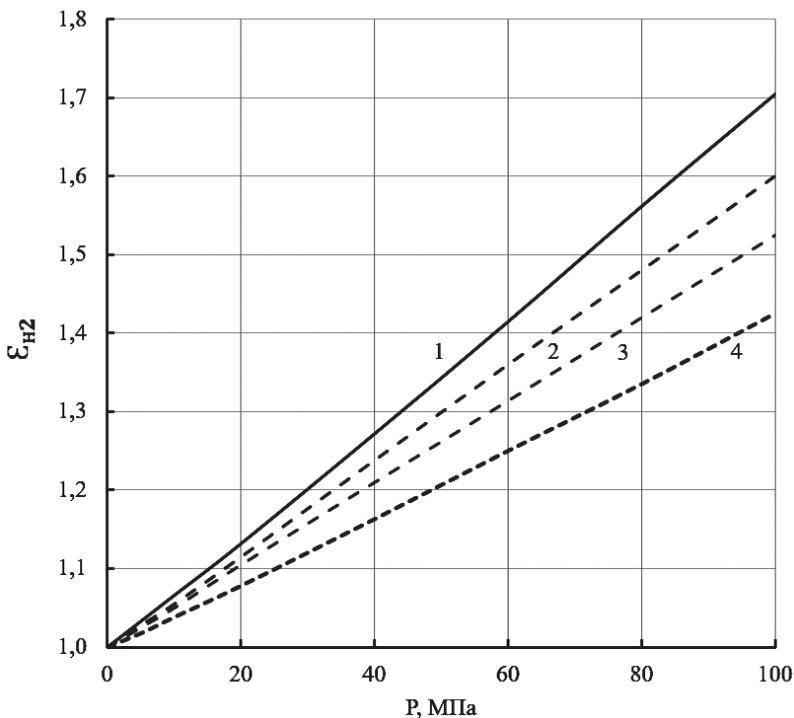


Рис. 5.23. Зависимость коэффициента сжимаемости водорода ϵ_{H_2} от давления и температуры:
1 – 0°C; 2 – 50°C; 3 – 100°C; 4 – 200°C

Пример 5.2. Проведите расчет объема газобаллонной системы хранения водорода автомобиля V_{H_2} .

Исходные данные (базовый вариант). Запас массы водорода составляет $m_{H_2} = 6$ кг, массовый коэффициент системы хранения водорода $K_{H_2} = 9\%$, давление водорода в баллоне $P_{H_2} = 70$ МПа. Температура заправки $T = 0^\circ\text{C}$. Плотность водорода $\rho_{H_2} = 0,087$ кг/м³ ($T = 0^\circ\text{C}$).

Решение. Для решения задачи запишем по формулу для расчета V_{H_2} (м³)

$$V_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{\rho_{H_2} \cdot P_{H_2} \cdot \epsilon_{H_2} \cdot K_{H_2}} 10^3. \quad (5.41)$$

Из графика (рис. 5.23) найдем коэффициент сжимаемости водорода для $P_{H_2} = 70$ МПа и $T = 0^\circ\text{C}$. $\epsilon_{H_2} = 1,5$. Тогда с учетом размерностей:

$$V_{H_2} = \frac{6}{0,087 \cdot 700 \cdot 1,5 \cdot 0,09} = 0,73 \text{ м}^3.$$

Ответ. $V_{H_2} = 0,73 \text{ м}^3$.

3. Металлогидридные системы хранения водорода. Водород растворяется в некоторых металлах, особенно в палладию, никеле, магнии, железе, титане, ванадии. Эта особенность используется для создания металлогидридной системы хранения водорода.

В таблице 5.13 приведены основные характеристики гидридообразующих материалов для хранения водорода. Как видно, при температурах и давлениях, удобных для практической реализации процессов сорбции-десорбции водорода из металлогидридов ($P = 1 - 0$ бар, $T = 25 - 100^\circ\text{C}$) массовая доля водорода в металлогидридах K_{H_2} не превышает 2%. Более высокие температуры и давления позволяют поднять массовый коэффициент до 7%.

Таблица 5.13

Гидридообразующие материалы для хранения водорода

Материал	Состав	Рабочий интервал		K_{H_2} , масс. %
		T , $^\circ\text{C}$	P , бар	
Металлы	Mg	300–400	1–10	7,6
	V	0–200	1–200	3,6
	Ti	500–600	1–10	4,0
Интерметаллиды	AB ₅ (A – La, Mn, Y, Ca; B – Ni, Al, Co, Sn)	0–200	0,1–150	1,2–1,5
	AB ₂ (A – Ti, Zr; B – Cr, Mn, Fe, V)	-70–150	0,1–250	1,5–2,5
	AB (A – Ti, Zr; B – Fe, Ni)	0–150	1–100	1,7–2,0
	A ₂ B (A – Mg; B – Ni, Cu)	200–300	1–100	2,5–3,7
Сплавы	Mg-Ni, Mg-Ni-PЗМ	250–400	1–10	4–7
	V-Cr-Mn	0–200	1–150	1,8–3,7
	Ti-Al-Ni	200–600	1–10	3–5

Металлогидридная система хранения водорода является удобной и более безопасной, однако более дорогой. Она более подходит для использования в системах энергоснабжения стационарных потребителей, так как массовый коэффициент хранения водорода ниже, чем у современных газобаллонных и криогенных систем сохранения водорода. Поскольку в металлогидрид может вноситься только чистый водород, это на практике может быть использовано для его очистки или выделения из водородосодержащей смеси газов.

5.11. Методы и средства контроля водорода

При работе с водородом следует соблюдать требования по обеспечению пожаро- и взрывобезопасности. Поэтому в помещениях, где используется водород необходимо контролировать содержание водорода в воздухе.

Контроль содержания водорода в окружающей среде осуществляется с помощью газоанализаторов. Автоматические газоанализаторы водорода позволяют непрерывно оценивать концентрацию водорода в воздухе и при возрастании концентрации выше допустимого значения приводить в действие устройства световой и звуковой сигнализации, а также принимать меры пожаро-взрывобезопасности.

Газоанализаторы водорода отличаются средствами контроля:

- диффузионные средства контроля;
- термохимические средства контроля;
- термокондуктометрические средства контроля;
- емкостные средства контроля.

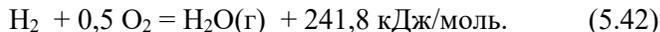
Диффузионные средства контроля

Диффузионные средства контроля водорода (Diffusion means of Hydrogenics control) – газоанализаторы, которые используют способность ряда металлов селективно пропускать водород из смеси газов при высоких температурах. К таким металлам относятся палладий и его сплавы. Удовлетворительной скоростью трансдиффузии водорода, определяющей быстродействие прибора,

обладает фольга из сплава палладия с иттрием (Pd–6 масс.% Y) при температурах 200–500°C. Применение ионизационного манометра для измерения продифундировавшего водорода, позволяет определить концентрацию водорода от 10^{-6} и выше. В диапазоне 0–10% H_2 и 0–100% H_2 применяют, например, ртутные манометры. Точность таких газоанализаторов составляет $\pm 1\%$ от максимального диапазона, а постоянная времени от 1 до 5 мин. Следует иметь в виду, что для селективного определения водорода в данном случае неприменимы газовые смеси, содержащие, например сероводород, сернистый ангидрид, галогены, так как эти вещества химически взаимодействуют с палладием.

Термохимические средства контроля

Термохимические средства контроля водорода (Thermochemical means of hydrogen control) – газоанализаторы, которые используют тепловой эффект экзотермической реакции водорода:



Тепловой эффект приведенной реакции (241,81 кДж/моль) таков, что при повышении содержания в газовой смеси водорода на всего 1 об.%, повышение ее температуры при постоянном давлении составляет 125°C. Для измерения повышения температуры при сгорании водорода на платиновой нити используется мостовая схема и зависимость металлических проводников от температуры:

$$R_2 = R_1 + \alpha_T R_1 (T_2 - T_1) \quad (5.43)$$

где R_1 – сопротивление проводника при температуре T_1 ;

R_2 – сопротивление проводника при температуре T_2 ;

α_T – температурный коэффициент.

В качестве проводников для таких анализаторов выбирают металлы и сплавы с высоким значением температурного коэффициента α . Выпускаются промышленные анализаторы водорода, принцип действия которых основан на измерении теплового эффекта реакции сгорания водорода на каталитически активной

платиновой нити, включенной в схему неуравновешенного моста. Принципиальная электрическая схема такого термохимического газоанализатора приведена на рис. 5.24.

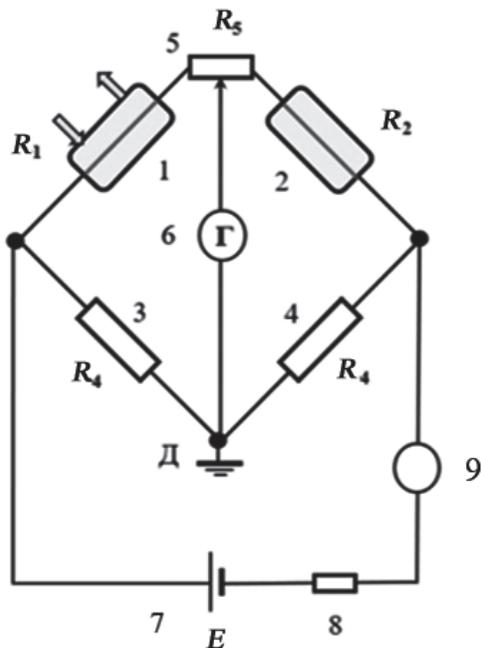


Рис. 5.24. Принципиальная электрическая схема термохимического газоанализатора водорода:

1 – измерительная камера; 2 – сравнительная камера; 3,4 – сопротивления мостовой схемы; 5 – балансирующее сопротивление; 6 – гальванометр; 7 – источник постоянного напряжения; 8 – переменный резистор; 9 – миллиамперметр

Плечи мостовой схемы представляют собой платиновые спирали, расположенные в измерительной (1) и сравнительной (2) камерах (рис. 5.24). Два других плеча мостовой схемы представляют собой два постоянных сопротивления из манганина (3, 4). Переменное сопротивление (5) служит для балансировки моста с помощью гальванометра (6). В измерительной схеме имеется также нагрузочная цепь, состоящая из источника постоянного напряжения (7), миллиамперметра (8).

Через измерительную камеру со скоростью 12–20 л/час принудительно прокачивается воздух из контролируемого помещения. Измерительная камера термостатирована при $T = 200^{\circ}\text{C}$. Сравнительная спираль находится в замкнутом пространстве в среде чистого воздуха. При попадании водорода в измерительную камеру повышается сопротивление платиновой спирали в измерительной камере и мост разбалансируется. Сопротивление R_5 , которое позволяет опять сбалансировать мост, связано с концентрацией водорода в прокачиваемом через камеру воздухе. Погрешность измерений составляет $\pm 5\%$. Диапазон измерений 0–5%.

Достоинства термохимических анализаторов водорода заключаются в простоте их конструкции и относительно низкой стоимости.

Термокондуктометрические средства контроля

Термокондуктометрические средства контроля водорода (Thermal conductometric means of hydrogen control) – газоанализаторы, которые используют отличительную особенность водорода, имеющего среди газов аномально высокий коэффициент теплопроводности, который превосходит аналогичный коэффициент для других газов в 5–10 раз (см. табл. 5.11). Только гелий имеет подобный коэффициент теплопроводности. Для реализации термокондуктометрического водородного газоанализатора используется похожая мостовая схема и 4 сопротивления в виде нагретых до температуры 50–200 $^{\circ}\text{C}$ платиновых нитей (рис. 5.25).

Через измерительные камеры (1,2) с раскаленными нитями и фиксированным расходом протекает анализируемая смесь (противоположные плечи моста), а в двух других сравнительных камерах (3,4) находится воздух. Равновесие измерительного моста обеспечивается переменным резистором R_5 (5).

Если через измерительные камеры (1,2) пропускать анализируемую газовую смесь, то присутствие водорода в воздухе приведет к увеличению отвода тепла от раскаленной нити и понижению их температуры. Разбаланс мостовой схемы компенсируется балансирующим сопротивлением R_5 , изменение которого пропорционально концентрации водорода в воздухе.

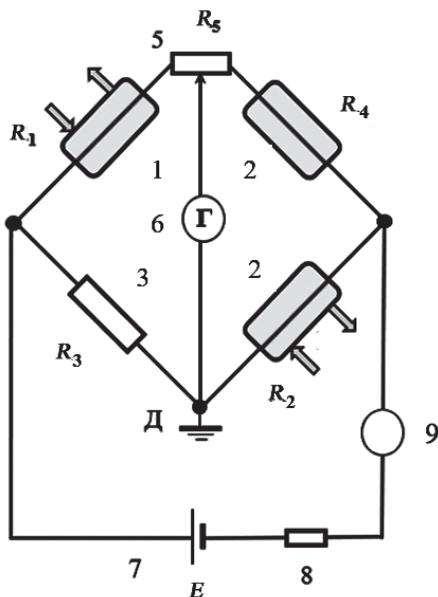


Рис. 5.25. Принципиальная электрическая схема термокондуктометрического газоанализатора водорода:

- 1, 2 – измерительные камеры; 3,4 – сравнительные камеры;
 5 – баланси-ровочное сопротивление; 6 – гальванометр;
 7 – источник постоянного напряжения; 8 – переменный резистор;
 9 – миллиамперметр

Термокондуктометрические газоанализаторы водорода являются наиболее распространенными. Они достаточно просты и надежны. Основной их недостаток заключается в том, что они одинаково реагируют на все газы, имеющие близкие значения теплопроводности. Поэтому область их применения сводится либо к анализу двухкомпонентных газовых смесей, либо многокомпонентных, но у которых все компоненты кроме водорода имеют примерно одинаковое значение теплопроводности.

Емкостные датчики водорода

Емкостные средства контроля водорода (Capacitive means of hydrogen control) – это емкостные газовые датчики на водород

на основе МДП-структур типа Pd–SiO₂–Si или Pd–Ta₂O₅–SiO₂–Si. МДП-структура (структура металлдиэлектрик–полупроводник), упорядоченная совокупность тонких (менее 1 мкм) слоев металла и диэлектрика, нанесенных на полупроводниковую пластину (рис. 5.26). Основой для МДП-структур могут служить различные полупроводники, например монокристаллический кремний.

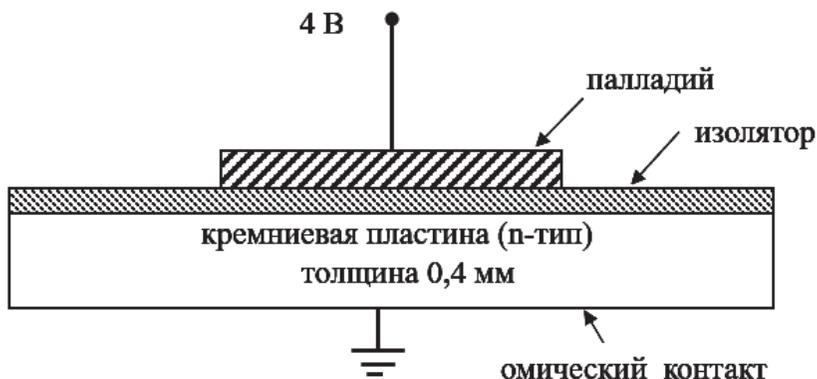


Рис. 5.26. Схема емкостного датчика на водород на основе МДП-структур

Физические основы работы МДП-датчика водорода емкостного типа заключаются в следующем. Молекулы водорода диффундируют через пористую пленку электрода к границе раздела металл-диэлектрик, где адсорбируются активными центрами захвата, изменяя их электронные состояния.

Это приводит к обратимому изменению электрического поля в МДП структуре (характерные рабочие температуры 100–150°C) и перераспределению свободных носителей заряда в полупроводнике. Как следствие, вольт-фарадная характеристика МДП-структуры сдвигается по оси напряжений, и можно регистрировать изменение емкости датчика, которое количественно сопоставимо с концентрацией газа.

Емкостной датчик водорода имеет очень высокую чувствительность.

Диапазон измерения концентрации: от 1 ppm до 1% об.д.
Предел доп. отн. погрешности: 20%.
Время реагирования $t_{0,9}$, мин: не более 10 мин.
Время релаксации $t_{0,1}$, мин: не более 20 мин.
Срок службы ЧЭ: не менее 5 лет.
Питание прибора: встроенный аккумулятор (не менее 8 ч.).
Условия эксплуатации: 0...+ 50 °С, 30...90 % RH при н.у.

5.12. Амперометрические средства измерения кислорода и водорода

Газы, растворенные в растворах электролитах, оказывают существенное влияние на электрохимические процессы на электродах. Рассмотрим средства измерения для их контроля, в частности для растворенного кислорода (как активного окислителя), так и для растворенного водорода (как активного восстановителя).

Амперометрические средства измерения кислорода

Амперометрические средства измерения кислорода (Amperometric oxygen measuring instruments) могут использоваться как для определения парциального давления кислорода в газовых средах, так и для определения концентрации растворенного кислорода в водных средах. Растворенный в водных средах кислород влияет на электрохимические процессы и, как правило, он удаляется различными способами до проведения исследований, например продувкой раствора инертным газом (аргоном или азотом).

На рисунке 5.27 показана конструкция амперометрического датчика на основе электрода Кларка, который реагирует на изменение концентрации растворенного кислорода в водной среде. Он представляет собой 2-х электродную электрохимическую ячейку, образованную электродной системой: Ag анодом (1) и Pt катодом (2), погруженными в раствор электролита (3) (1 М KCl).

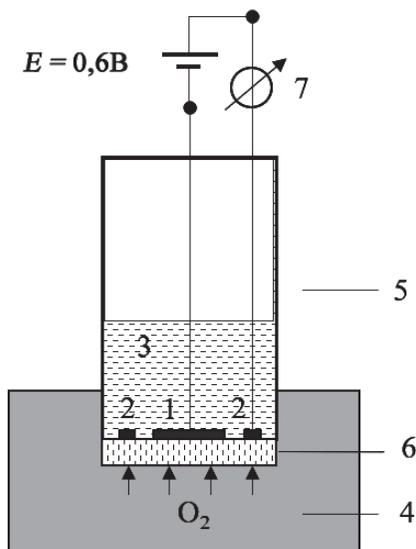
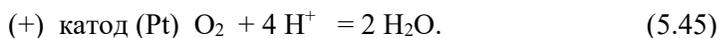


Рис. 5.27. Конструкция амперометрического датчика Кларка:

1– Pt катод ; 2– Ag анод ; 3– раствор электролита; 4 – анализируемая водная среда; 5– корпус; 6– пористая тефлоновая мембрана; 7 –миллиамперметр

Электрохимическая ячейка расположена в корпусе (4) и отделена от анализируемой среды (5) тонкой газопроницаемой мембраной на основе пористого тефлона (6). На электродах поддерживается разность потенциалов $E = 0,6 \text{ V}$. На электродах протекают следующие электрохимические реакции:

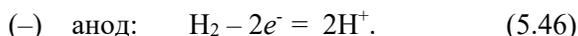


Ток в данной электрохимической измерительной цепи определяется предельным током восстановления кислорода на Pt катоде по реакции (5.45). Этот предельный ток I_{O_2} измеряется миллиамперметром и зависит только от концентрации растворенного в водной среде кислорода, который за счет диффузии (градиента концентрации O_2) поступает к Pt катоду. Таким образом, измерительный ток в измерительной цепи связан прямой зависимостью с концентрацией кислорода в исследуемой водной среде.

Амперометрические средства измерения водорода

Амперометрические средства контроля водорода (Amperometric Hydrogen Controls) или анализаторы предназначены для измерений массовой концентрации растворённого в воде водорода, парциального давления водорода, также объёмной доли водорода в газах.

Водород имеет значительно меньшую растворимость в водных средах по сравнению, например с углекислым газом и кислородом (см. раздел 5.9). Конструкция амперометрического анализатора растворенного водорода в водной среде представляет собой 2-х электродную электрохимическую ячейку. Измерения основаны на измерении предельных токов поляризации Pt анода в цепи со вспомогательным электродом:



Как и в случае кислородного амперометрического электрода Кларка, измерительный электрод (в данном случае это Pt анод) отделен от водной измерительной среды тонкой пористой тефлоновой мембраной. При повышении концентрации растворенного водорода в водной среде за счет градиента концентраций относительно внутреннего раствора электролита датчика, все больше водорода будет проникать к аноду и окисляться по реакции (5.46). Возникающий предельный ток прямо пропорционален концентрации растворенного водорода. Так как на электрохимические измерения влияет температура, в конструкции датчика предусмотрена термопара, а показания корректируются с учетом текущей температуры. Калибровка таких сенсоров может проводиться по дистиллированной воде, насыщенной водородосодержащей газовой смесью.

Амперометрические сенсоры концентрации растворенного водорода могут применяться для анализа жидких сред с неизвестными константами растворимости водорода. Для использования амперометрического датчика водорода в газовой среде его конструкция дополнительно содержит проточную камеру для прохождения анализируемого газа.

5.13. Средства измерения влажности газов

Измерение влажности газов (Gas humidity measurement) является важным элементом для контроля технологических процессов. Влажность газа необходимо контролировать при работе ряда электрохимических преобразователей энергии, например водородно-воздушного топливного элемента с протонообменной мембраной (см. 1.3). Кроме того, такие устройства используются при контроле процесса осушки газов, например электролизных газов для из дальнейшего использования или хранения.

Влажный газ является смесью сухого газа и водяного пара. Например, влажный воздух характеризуется следующими основными параметрами: абсолютной и относительной влажностью, влагосодержанием и энтальпией (теплосодержанием).

В разделе 2.6 на рис. 2.53,б приведена T - S диаграмма влажного воздуха, которая наиболее полно отражает показатели влажности и энтальпию при различных температурах воздуха.

Абсолютная влажность, f (Absolute humidity, AH) – физическая величина, показывающая массу водяных паров m , содержащихся в 1 м³ газа (воздуха) V или это плотность водяного пара в газе (воздухе) f (г/м³ или г/кг).

$$f = \frac{m}{V} = p_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (5.47)$$

Абсолютную влажность газа можно определить также величиной парциального давления водяного пара во влажном газе $p_{\text{H}_2\text{O}}$, например воздухе. С ростом температуры возрастает влагоемкость воздуха и абсолютная влажность.

Относительная влажность, φ (Relative Humidity, RH) – это отношение массы водяного пара (в %), фактически находящегося в газовой смеси, к массе насыщенного пара, который мог бы находиться в данном объеме при тех же давлении и температуре, т.е. это отношение абсолютной влажности газа к его влагоемкости.

$$\varphi = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^*} \cdot 100\%, \quad (5.48)$$

где φ – относительная влажность газа (воздуха) %;

$p_{\text{H}_2\text{O}}$ – парциальное давление паров воды в газе (воздухе);

$p_{\text{H}_2\text{O}}^*$ – равновесное давление насыщенного пара в газе (воздухе).

Если понизить температуру газа, содержащего максимально возможное количество водяных паров, оставив давление неизменным, то часть водяных паров сконденсируется. Температура, при которой водяные пары, содержащиеся в газе, конденсируются, называется *точкой росы* газа по влаге. Простейший бытовой измеритель влажности воздуха психрометр (гигрометр психрометрический) использует измерение двух одинаковых термометров. Один из них называется сухим, он показывает температуру воздуха в помещении $T_{ст}$ при текущем значении p_{H_2O} . Второй термометр называют влажным или смоченным. Конец этого термометра контактирует с влажной тканью, который опускают в резервуар с водой. Он показывает температуру воздуха в точке измерения воздуха, насыщенного водой $T_{вт}$, т.е. при значении $p_{H_2O}^*$.

По психрометрической таблице $T_{ст} - (T_{ст} - T_{вт})$ определяют величину относительной влажности (Приложение 12). Шкала термометра поделена от -25° до $+50^\circ$ на интервалы в $0,2$ градуса. Диапазон определения относительной влажности $20-90\%$.

В состав *пьезоэлектрических измерителей влажности* входит пластинка из пьезоэлектрика, покрытая пленкой материала, способного поглощать влагу. Когда влажность воздуха растет, пленка поглощает влагу, ее масса возрастает, и частота механических колебаний пластинки снижается. Колебания в системе поддерживаются автоматически.

Резистивные (кондуктометрические) *измерители влажности* используют свойство некоторых электропроводящих полимеров (или гигроскопичных солей) реагировать на изменение влажности изменением электропроводимости.

Для определения содержания паров воды в газах в области *низких концентраций*, которые можно использовать для контроля процесса осушки газов, можно выделить несколько типов анализаторов.

1. *Конденсационный анализатор влажности* (Condensation humidity sensor) осуществляет измерения в единицах температуры точки росы. Температурой точки росы в данном случае называется температура, при которой на поверхности охлаждаемого зеркала осуществляется фазовый переход паров воды в конденсированное

состояние: жидкость или иней. Способ позволяет определить точку росы, а по ней вычислить абсолютную и относительную влажность не только для воздуха, но и для других газовых сред.

В современных моделях конденсационных гигрометров охлаждение обеспечивает полупроводниковый элемент, а температуру замеряет датчик (например, термометр сопротивления или полупроводниковый терморезистор). Метод хорошо работает, если измеряемый газ однокомпонентный (например, азот), и время измерения не ограничено. При этом определяется «истинная» температура точки росы. Когда ее значение превышает -40°C ($P = 0,1$ МПа), погрешность измерения определяется только погрешностью определения температуры. Однако этот метод имеет недостатки и принципиальные ограничения для измерения влажности газа на потоке. Также для определения малых концентраций (менее 20 ppm) для образования видимой пленки конденсата на зеркале может потребоваться несколько часов. Калибровка анализатора требует демонстрация прибора.

2. *Анализатор с электролитической ячейкой на основе P_2O_5* использует количество электричества на электролиз с массой поглощенной P_2O_5 воды. Измерение осуществляется в абсолютных единицах с пересчетом в единицы температуры точки росы (по таблицам). Как и в анализаторе температуры точки росы, принцип измерения – равновесный. Следовательно, время отклика в диапазоне малых концентраций достаточно большое.

Такой анализатор достаточно быстро «откликается» на увеличение влажности и крайне медленно – на ее уменьшение. Диапазон анализаторов 20–2000 ppm в целом вполне приемлем для измерения влажности воздуха, водорода или природного газа.

3. *Анализатор влажности, реализующий принцип микровесов* на основе пьезокристалла со специальным покрытием. Вода, поглощаясь в порах полимерного покрытия кварцевого резонатора, изменяет его массу, а, следовательно, и его частоту. Анализатор измеряет абсолютную влажность, и для преобразования в температуру точки росы используются таблицы ASTM или ГОСТ. Анализаторы влажности этого типа, иногда называемые кварцевыми микровесами, изготавливаются только компанией АМЕТЕК Process

Instruments. Широкий динамический диапазон измерения 0,1–10 000 ppm позволяет использовать анализатор для автоматизации работы установок осушки газов сорбентами и молекулярными ситами. Использование в качестве сравнительного (нулевого) газа того же анализируемого природного газа, прошедшего через систему осушки, обеспечивает независимость измерения от состава газа. Анализатор оснащен встроенным генератором влажности, который позволяет оценить работоспособность анализатора.

Принцип измерения, реализованный в анализаторах на основе кварцевого кристалла, имеет преимущества перед теми, которые реализуют равновесный принцип измерения. Анализатор, реализующий принцип микровесов использует неравновесный способ измерения и не попадает под ограничение длительного установления равновесия при низких значениях влажности.

Емкостные датчики влажности

Измерительным элементом емкостного датчика влажности (Capacitive humidity sensors) является конденсатор, в котором диэлектриком служит открытый для внешней среды полимер, накапливающий или отдающий молекулы воды пропорционально относительной влажности. Поэтому емкость в этом слое меняется согласно влажности, позволяя точно измерить относительную влажность по емкости в нескольких точках – на миниатюрных электродах. По сути, производится измерение емкости нескольких конденсаторов, что позволяет существенно повысить достоверность полученного результата.

Для измерения температуры используется встроенный кремниевый датчик на основе биполярного переходного транзистора. Оба датчика расположены очень близко друг к другу, поэтому обеспечено самое точное измерение точки росы, без градиента из-за измерения в двух точках. Принцип измерения влажности представлен на рис. 5.28,а, а сам датчик на рис. 5.28,б.



Рис. 5.28. Конструкция емкостного измерителя относительной влажности и температуры

Датчики влажности этого типа обладают низким временем отклика (около 8 с) и позволяют определять относительную влажность воздуха в широком диапазоне (0–100%RH) с высокой точностью ($\pm 1,0\%$). Влияние температуры компенсируется за счет ее точного определения с погрешностью $\Delta T = \pm 0,1^\circ\text{C}$. Таким образом достоверные показания влажности обеспечиваются датчиком в широком интервале температур (от -40 до 125°C). Датчик характеризуется также низким энергопотреблением (ток меньше $0,4$ мкА).

Миниатюрный датчик содержит клеммы питания и клеммы выходного цифрового сигнала влажности и температуры.

Использование датчиков влажности при осушке электролизных газов

Согласно нормам по физико-химическим показателям технического водорода (по ГОСТ Р 51673–2000) объемная доля паров воды в электролизном водороде должна находиться в пределах $0,0008$ – $0,004$ %. Осушка водорода производится в специальных адсорберах на основе силикагелей и других адсорбентов. Контроль содержания паров воды осуществляется как правило с использованием датчиков влажности *емкостного типа* и анализаторов влажности по *принципу микровесов*. В целях обеспечения эффективной осушки технологических потоков в осушителях периодически проводятся регенерации адсорбента.

Контрольные вопросы и задания

1. Напишите уравнение Нернста. Каким образом оно используется на практике?
2. Нарисуйте схему потенциометрических измерений. Какие элементы в ней используются, какое условие должно выполняться при проведении измерений?
3. Какую функцию выполняет электрод сравнения? Какие требования предъявляются к нему?
4. Как устроен стандартный водородный электрод сравнения? Что такое водородная шкала потенциалов?
5. Какие электроды сравнения вы знаете? В каких водных средах их предпочтительно использовать?
6. Показатель pH водной среды и устройство стеклянного ионоселективного электрода. Для каких целей он используется?
7. Каким образом происходит тарировка ионоселективного электрода? Что такое буферные растворы?
8. Что такое изопотенциальная точка ионоселективного электрода?
9. Как устроены и на чем основан принцип измерения газочувствительных электродов? Приведите примеры их использования.
10. Что такое ферментные электроды и каким образом они работают?
11. Назовите принципы вольтамперометрии, практическое назначение и области применения.
12. Как выглядит вольтамперограмма? Что такое потенциал полуволны?
13. Почему ртуть используется в качестве индикаторного электрода в вольтамперометрии?
14. В чем суть метода инверсионной вольтамперометрии и его практическая применение?
15. Назовите примеры и роль ионных проводников в электрохимических преобразователях энергии.
16. Как выполняются кондуктометрические измерения? Что такое постоянная кондуктометрической ячейки и от чего она зависит?

17. Какой вид имеет зависимость удельной электропроводности водных растворов электролитов от их концентрации? Назовите водные растворы электролитов с самыми высокими значениями удельной электропроводности.

18. В чем суть и практическое назначение хромофотографического метода анализа?

19. Что такое подвижная и неподвижная фазы? Что такое время удерживания при хроматографическом анализе и от чего оно зависит?

20. Назовите основные показатели водных технологических сред.

21. Назовите основные источники природных вод, приведите примеры использования воды в электрохимических технологиях.

22. Назовите основные методы очистки воды. По какому интегральному показателю можно контролировать процесс очистки воды?

23. В чём суть метода очистки воды методом электролиза?

24. В чем суть метода очистки воды методом обратного осмоса?

25. Какие требования предъявляются к воде при ее использовании в технологии электролиза?

26. Назовите основные физико-химические свойства водорода. Чем этот газ отличается от других технических газов?

27. Назовите основные способы получения водорода.

28. Какие методы очистки водорода вы знаете?

29. Какие требования предъявляются к чистоте водорода для использования водородно-воздушных топливных элементов с протоннообменной мембраной? Объясните почему?

30. Какие системы хранения водорода вы знаете? Что выражает массовый коэффициент системы хранения водорода?

31. Какие методы контроля содержания водорода в воздухе вы знаете, на чем основана их работа?

32. Как работает амперометрический измеритель растворенного кислорода в жидких средах?

33. Назовите показатели влажности и методы измерения влажности газов.

Задачи для самостоятельного решения

Задача 1 (по примеру 5.1). Произвести расчет количества теплоты Q_d (МДж), необходимой для получения методом дистилляции водяного пара массой $m_{H_2O} = 1$ кг из исходной воды $m_{H_2O} = 1$ кг и $T_{исх.} = 20^\circ\text{C}$ (теплоту конденсации не учитывать).

Исходные данные m_{H_2O} и $T_{исх.}$ для взять из табл. 5.14.

Таблица 5.14

Исходные данные

Вариант	Параметр		
	m_{H_2O} , кг	$T_{исх.}$, °C	Q_d , МДж
базовый	1	20	2,635
1	5	4	
2	5	6	
3	5	8	
4	5	10	
5	5	12	
6	40	14	
7	40	16	
8	40	18	
9	40	22	
10	40	24	
11	60	26	
12	60	28	
13	60	30	
14	60	32	
15	60	34	
16	80	36	
17	80	38	
18	80	40	
19	80	42	
20	80	44	

Задача 2 (по примеру 5.2). Проведите расчет объема газобаллонной системы хранения водорода автомобиля V_{H_2} . Температура заправки $T = 0^\circ\text{C}$. Плотность водорода $\rho_{H_2} = 0,087 \text{ кг/м}^3$ ($T = 0^\circ\text{C}$).

Другие данные для расчета взять из табл. 5.15 и примера 5.2.

Таблица 5.15

Исходные данные

Вариант	Параметр		
	m_{H_20} , кг	P_{H_2} , мПа,	K_{H_2} , %
базовый	6	70	9
1	6	70	10
2	6	70	11
3	6	70	12
4	6	35	10
5	6	35	10
6	6	35	10
7	6	35	10
8	5	70	9
9	5	70	10
10	5	70	11
11	5	70	9
12	4	70	10
13	4	70	11
14	4	70	12
15	4	35	9
16	4	35	9
17	4	35	10
18	4	35	11
19	4	35	12
20	6	35	9
21	6	35	10
22	6	35	11
23	6	35	12
24	3	70	11
25	3	70	12

Список литературы

1. Аврущенко, А.Е. Водород. Опасность в отсеках / А.Е. Аврущенко. – М.: Глас-Пресс, 2005.
2. Антропов, Л.И. Теоретическая электрохимия. / Л.И. Антропов. – М.: Высшая школа, 1984.
3. ГОСТ 12.1.044-2018. Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывобезопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения.
4. ГОСТ ISO 14687-3-2016. Межгосударственный стандарт топливо водородное. Технические условия на продукт. Часть 3. Применение для топливных элементов с протонообменной мембраной стационарных энергоустановок.
5. ГОСТ Р 51673–2000. Водород газообразный чистый. Технические условия.
6. ГОСТ Р 8.820–2013 Государственная система обеспечения единства измерений. Метрологическое обеспечение. Основные положения.
7. ГОСТ Р ИСО. 22734-1-2013 Генераторы водородные на основе процесса электролиза воды.
8. Дамаскин, Б.Б. Введение в электрохимическую кинетику / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. – М.: Высшая школа, 1983.
9. Плэмбек, Дж. Электрохимические методы анализа: пер. с англ. / Дж. Плэмбек. – М.: Мир, 1985.
10. Про НПЗ нефтепереработка. – URL: <https://pronpz.ru/ustanovki/pressure-swing-adsorption-unit.html> (дата обращения: 27.11.2023).
11. РМГ 75-2014. Измерения влажности веществ. Термины и определения.
12. СанПиН 2.1.4.1074-01 Питьевая вода и водоснабжение населенных мест питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества санитарно-эпидемиологические правила и нормативы.
13. СП 2.1.5.1059-1 Гигиенические требования к охране подземных вод от загрязнения.
14. Феттер, К. Электрохимическая кинетика. / К. Феттер. – М.: Химия, 1977.

Интерактивные ссылки

Потенциометрия, pH метрия

https://www.youtube.com/watch?v=xKUnbofSHeA&ab_channel=Endress%2BHauser

https://www.youtube.com/watch?v=Y2_hoSP8pGk&ab_channel=Вольтамперометрия

https://www.youtube.com/watch?v=Q83s1lKSJjU&ab_channel=PharmchemistrySamSMU

Кондуктометрия

https://www.youtube.com/watch?v=bBmBTT8w0iQ&ab_channel=PharmchemistrySamSMU

обратный осмос

<https://www.mediana-filter.ru/news-andtechnology/technologies/>

Очистка воды

https://www.youtube.com/watch?v=44OM5A8_bC0&ab_channel=F.DIY

Ионный обмен

https://www.youtube.com/watch?v=uaKYoOfevo&ab_channel=Хроматография

https://www.youtube.com/watch?v=PqUEcJAPeMI&ab_channel=ChromatecInstruments

Датчики влажности воздуха

https://www.youtube.com/watch?v=2KWZqm1U9uM&ab_channel=sensirion.com/products/catalog/?category=Humidity

Датчик водорода

<https://ya.ru/video/preview/5756402298759817181>

Система хранения водорода в металлгидридах

<https://www.massflow.ru/solutions/tehnologiya-hraneniya-vodoroda-v-metallogidridnyh-nakopitelyah/?ysclid=lw1zwxg5sd411089325>

Система хранения водорода в самолете на топливных элементах

<https://www.youtube.com/watch?v=T8BOKPvxGL4>

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Электрохимические преобразователи энергии будут играть значительную роль в энергетике будущего. Более того, эти технологии развиваются и совершенствуются за счет новых знаний и научных разработок. Для этого ученые и инженеры должны иметь базовые знания в этой области.

В учебнике автор попытался обобщить и систематизировать обширный материал, который представлен по данной проблеме в учебной, технической и научной литературе. Прежде всего должны быть понятны закономерности процессов и работа самих электрохимических преобразователей энергии, и эти сведения представлены в первой главе. В остальных главах учебника подробно рассмотрены физико-химические методы исследования применительно к процессам и компонентам топливных элементов, электролизеров, аккумуляторов и других электрохимических устройств.

Рассмотрены методы подготовки газообразных и жидких реагентов для их использования в электрохимических преобразователях энергии, также средства их контроля. Представлены актуальные примеры научных статей, которые отражают современные возможности для проведения научных исследований в данной области знаний. Вместе с тем нужно понимать, что материалы учебника – это только исходные знания для углубленного научного поиска и решения более сложных научных задач. Поэтому в своей работе исследователи непременно должны изучать и использовать обширную информационную базу научных журналов и патентов. Кроме того, для практического применения результатов своих исследований студенты, аспиранты должны знать современный уровень развития техники в данной области, также нормы технического регулирования и ориентироваться на стандарты в области электрохимических преобразователей энергии. Таким образом можно будет понимать практическую значимость, обоснованность и перспективность собственных разработок и исследований.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Лабораторный практикум

Лабораторная работа №1

Определение активной поверхности электродов-катализаторов электрохимическими методами (глава 2).

Лабораторная работа №2.

Изготовление и испытание электродов и мембрано-электродных блоков топливного элемента с твердым полимерным электролитом (глава 2).

Лабораторная работа № 3

Исследование кинетических характеристик электрохимического процесса методом вращающегося дискового электрода (глава 2).

Лабораторная работа № 4

Исследование щелочной электролизной ячейки (главы 1,2).

Лабораторная работа № 5

Исследование характеристик батареи водородно-воздушного топливного элемента на тестовой станции (главы 1,2).

Лабораторная работа №6

Исследование структурных характеристик образцов методом растровой электронной микроскопии (глава 4).

Лабораторная работа № 7

Измерение удельной поверхности дисперсных материалов и их структурных характеристик методом низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ) (глава 4).

Лабораторная работа № 8

Исследование структурных характеристик пористых электродов методом эталонной контактной порометрии (глава 4).

Лабораторная работа № 9

Экспрессные методы определения характеристик пористых материалов (глава 4).

Лабораторная работа №10

Исследование физико-химических показателей водных технологических сред (главы 3,5).

Методический материал.

1. Нефедкин, С.И. Физико-химические методы исследований в технологиях водородной и электрохимической энергетики. Курс лекций: учеб. пособие / С.И. Нефедкин. – М.: Издательский дом МЭИ, 2008.

2. Нефедкин, С.И. Физико-химические методы исследований в технологиях водородной и электрохимической энергетики: В 2 ч. Ч. 1: лабораторный практикум / С.И. Нефедкин. – М.: Издательский дом МЭИ, 2009.

3. Нефедкин, С.И. Физико-химические методы исследований в технологиях водородной и электрохимической: В 2 ч. Ч. 2 лабораторный практикум / С.И. Нефедкин. – М.: Издательский дом МЭИ, 2010, лабораторные работы № 7–11.

4. Нефедкин С.И. Физико-химические методы исследования и получения дисперсных сред и наноматериалов: лабораторный практикум / С.И. Нефедкин, М.А. Климова – М.: Издательство МЭИ, 2019, лабораторные работы № 1–6.

Приложение 2

Основные физические постоянные

Физическая величина, обозначение	Значение величины	Физическая величина, обозначение	Значение величины
Абсолютный ноль температуры	-273,15 °С	Масса покоя нейтрона, m_n	$1,675 \cdot 10^{-27}$ кг
Число Авогадро, N_0	$6,022045 \cdot 10^{23}$	Масса покоя протона, m_p	$1,673 \cdot 10^{-27}$ кг
Нормальная атмосфера	101325 Па	Масса покоя электрона, m_e	$9,110 \cdot 10^{-31}$ кг
Постоянная Больцмана, $k = R/N_0$	$1,38032 \times 10^{-23}$ Дж/К	Молярный объем идеального газа при н. у., V_0	22,1138 л·моль ⁻¹
Газовая постоянная (универсальная), R	8,3144 Дж/(моль·К)	Планка постоянная, h	$6,6252 \times 10^{-34}$ Дж·с
Заряд электрона, e	$1,60207 \cdot 10^{-19}$ Кл	Фарадея постоянная, F	96485 Кл·моль ⁻¹

Важнейшие единицы СИ

Величина	Единица измерения	Обозначение	
		Русское	Международное
Длина	метр	м	m
Масса	килограмм	кг	kg
Время	секунда	с	s
Термодинамическая температура	кельвин	К	K
Количество вещества	моль	моль	mol
Электрический заряд	кулон	Кл	C
Сила электрического тока	ампер	А	A
Электрическое напряжение	вольт	В	V
Мощность	ватт	Вт	W
Электрическая емкость	фарада	Ф	F
Электрическое сопротивление	ом	Ом	Ω
Электрическая проводимость	сименс	См	s
Удельная электрическая проводимость	сименс на метр	$\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$	$\text{s} \cdot \text{м}^{-1}$
Удельное электрическое сопротивление	ом метр	$\text{Ом} \cdot \text{м}$	$\Omega \cdot \text{m}$
Сила света	кандела	кд	cd
Количество теплоты	джоуль	Дж	J
Удельная теплоемкость	джоуль на кг кельвин	$\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

**Множители и приставки образования
десятичных и дольных единиц**

Наименование	Обозначение	Множитель	Наименование множителя
тера	Т	10^{12}	триллион
гига	Г	10^9	миллиард
мега	М	10^6	миллион
кило	к	10^3	тысяча
гекто	г	10^2	сто
дека	да	10	десять
деци	д	10^{-1}	одна десятая
санти	с	10^{-2}	одна сотая
милли	м	10^{-3}	одна тысячная
микро	мк	10^{-6}	одна миллионная
нано	н	10^{-9}	одна миллиардная
пико	п	10^{-12}	одна триллионная

Таблица перевода значений концентрации

мкг/кг	%	ppm	ppb	ppt	нг/кг
1	0,0001	1	0,001	0,000001	0,001
2	0,0002	2	0,002	0,000002	0,002
5	0,0005	5	0,005	0,000005	0,005
10	0,001	10	0,01	0,00001	0,01
20	0,002	20	0,02	0,00002	0,02
50	0,005	50	0,05	0,00005	0,05
100	0,01	100	0,1	0,0001	0,1
200	0,02	200	0,2	0,0002	0,2
500	0,05	500	0,5	0,0005	0,5
1000	0,1	1 000	1	0,001	1
2000	0,2	2 000	2	0,002	2
5000	0,5	5 000	5	0,005	5
10000	1	10 000	10	0,01	10

Стандартные потенциалы металлических и газовых электродов при $T = 298 \text{ K}$

Электрод	Электродная реакция	$E^0, \text{ В}$
Li^+ / Li	$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	-3,045
K^+ / K	$\text{K}^+ + e = \text{K}$	-2,925
$\text{Ca}^{2+} / \text{Ca}$	$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	-2,866
Na^+ / Na	$\text{Na}^+ + e = \text{Na}$	-2,714
$\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}$	$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	-2,363
$\text{Al}^{3+} / \text{Al}$	$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	-1,662
$\text{Ti}^{2+} / \text{Ti}$	$\text{Ti}^{2+} + 2e = \text{Ti}$	-1,628
V^{2+} / V	$\text{V}^{2+} + 2e = \text{V}$	-1,186
$\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}$	$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$	-1,180
$\text{Cr}^{2+} / \text{Cr}$	$\text{Cr}^{2+} + 2e = \text{Cr}$	-0,913
$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	-0,763
$\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}$	$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$	-0,744
$\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}$	$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	-0,403
$\text{Co}^{2+} / \text{Co}$	$\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}$	-0,277
$\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$	$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$	-0,250
$\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$	$\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$	-0,136 В
$\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$	$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	-0,126 В
$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}$	$\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe}$	-0,036
H^+ / H_2	$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$	0,0
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	+0,337
O_2 / OH^-	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{OH}^-$	+0,401
Cu^+ / Cu	$\text{Cu}^+ + e = \text{Cu}$	+0,521
Ag^+ / Ag	$\text{Ag}^+ + 2e = \text{Ag}$	0,799
$\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}$	$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}$	+0,987
$\text{Br}^{2+} / \text{Br}$	$\text{Br}^{2+} + 2e = \text{Br}$	+1,065
$\text{Pd}^{2+} / \text{Pd}$	$\text{Pd}^{2+} + 2e = \text{Pd}$	1,200
$\text{Pt}^{2+} / \text{Pt}$	$\text{Pt}^{2+} + 2e = \text{Pt}$	1,200
$\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
$\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$	$\frac{1}{2} \text{Cl}_2 + e = \text{Cl}^-$	+1,359
$\text{Au}^{3+} / \text{Au}$	$\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au}$	+1,498
Au^+ / Au	$\text{Au}^+ + e = \text{Au}$	+1,691
H_2 / H^+	$\frac{1}{2} \text{H}_2 + e = \text{H}^+$	+2,200
F_2 / F^-	$\frac{1}{2} \text{F}_2 + e = \text{F}^-$	+2,866

Термодинамические характеристики некоторых веществ и ионов

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·К	$\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль	Cr_{298}^0 , Дж/моль·К	Коэффициенты уравнения $Cr^0 = f(T)$			Температурный интервал, К
					a	b·10 ³	c·10 ⁻⁵	
O ₂ (г.)	0	205,04	0	29,37	31,46	3,39	-3,77	298-3000
Pb (кр.)	0	64,81	0	26,82	24,23	8,71	-	298-601
Pt (кр.)	0	41,55	0	25,86	24,02	5,61	-	298-2000
S (ромб)	0	31,92	0	22,68	22,68	-	-	273-368
S (г.)	278,81	167,75	238,31	23,67	23,67	-	-	-
Si (кр.)	0	18,83	0	19,99	22,82	3,86	-3,54	298-1685
Zn (кр.)	0	41,63	0	25,44	22,38	10,04	-	273-690
AgCl (кр.)	-126,78	96,23	-109,54	52,30	62,26	4,18	-11,30	298-725
Ag ₂ O (кр.)	-30,54	121,75	-10,90	65,86	55,48	29,46	-	298-500
AgO (кр.)	-	-	-454,1	-	-	-	-	-
Ag ₂ SO ₄ (кр.)	-715,88	200,00	-618,36	131,38	96,65	116,73	-	298-597
CO ₂ (г.)	-393,51	213,66	-394,37	37,11	44,14	9,04	-8,54	298-2500
CaCO ₃ (кальцит)	-1206,83	91,71	-1128,35	83,47	104,52	21,92	-25,94	298-1200
CdO (кр.)	-258,99	54,81	-229,33	43,64	48,24	6,38	-4,90	298-1500
CdSO ₄ (кр.)	-934,41	123,05	-823,88	99,62	77,32	77,40	-	298-1273
CuO (кр.)	-162,00	42,63	-134,26	42,30	43,83	16,77	-5,88	298-1359
Cu ₂ O (кр.)	-173,18	92,93	-150,56	63,64	56,57	29,29	-	298-1500
FeS ₂ (кр.)	-177,40	52,93	-166,05	62,17	74,81	5,52	-12,76	298-1000
H ₂ (г.)	0	130,32	0	28,83	27,28	3,26	0,502	298
H ₂ O (ж.)	-285,83	69,95	-237,23	75,30	39,02	76,64	11,96	273-380
H ₂ O (г.)	-241,81	188,72	-228,61	33,61	30,00	10,71	0,33	298-2500

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·К	$\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль	Cr_p^{298} , Дж/моль·К	Коэффициенты уравнения $Cr_p^0 = f(T)$			Температурный интервал, К
					a	b·10 ³	c·10 ⁻⁵	
H ₂ SO ₄ (ж.)	-813,99	156,90	-741,99	138,91	156,90	28,30	-23,46	298-553
H ₃ PO ₄ (ж.)	-1266,90	200,83	-1134,00	106,10	106,10	-	-	-
HgCl ₂ (кр.)	-228,24	140,02	-180,90	73,91	69,99	20,28	-1,89	298-550
HgO (кр.)	-90,9	-58,6	-70,29	40,25	-	-	-	-
Hg ₂ SO ₄ (красн.)	-744,65	200,71	-627,51	131,96	131,96	-	-	-
KNiO ₄ (кр.)	-828,89	171,54	729,14	117,57	117,57	-	-	-
KOH (кр.)	-424,72	79,28	-379,22	65,60	42,66	76,96	-	298-522
LiI (кр.)	-271,1	75,7	-266,9	54,4	-	-	-	-
LiCl (кр.)	-408,27	59,30	-384,30	48,39	41,42	23,40	-	298-883
LiOH (кр.)	-484,67	42,78	-439,00	49,58	50,17	34,48	9,50	298-744
MgCO ₃ (кр.)	-1095,85	65,10	-1012,15	76,11	77,91	57,74	-17,41	298-750
MgCl ₂ (кр.)	-644,80	89,54	-595,30	71,25	79,08	5,94	-8,62	298-900
MgO (кр.)	-601,49	27,07	-569,27	37,20	48,98	3,14	-11,44	298-3000
MnO (кр.)	-385,10	61,50	-363,34	44,10	46,48	8,12	-3,68	298-1800
MnO ₂ (кр.)	-521,49	53,14	-466,68	54,02	69,45	10,21	-16,23	298-523
MnS (кр.)	-214,35	80,75	-219,36	49,92	47,70	7,53	-	298-1800
NH ₃ (ж.)	-69,87	-	-	80,75	80,75	-	-	-
NaCl (кр.)	-411,12	72,13	-384,13	50,81	45,94	16,32	-	298-1070
NaI (кр.)	-287,86	98,32	-284,59	52,50	48,88	12,05	-	298-933
Na ₂ O (кр.)	-417,98	75,06	-379,26	68,89	77,11	19,33	-12,59	298-1000
Na ₂ O ₂	-513,21	94,81	-449,81	90,89	74,00	56,66	-	298-785
Na ₂ S (кр.)	-374,47	79,50	-358,13	84,93	82,89	6,86	-	298-1250

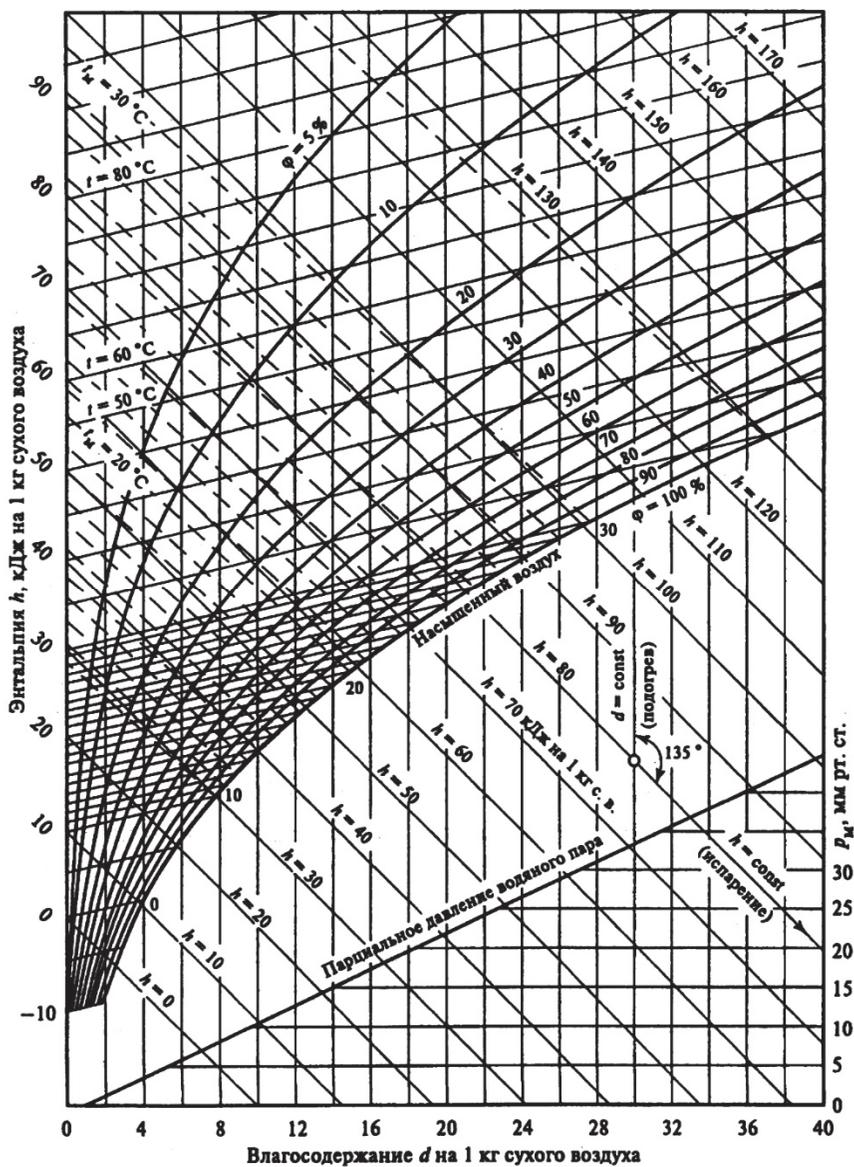
Окончание прилож. 7

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·К	$\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль	SR_{298}^0 , Дж/моль·К	Коэффициенты уравнения $Cr^0 = f(T)$			Температурный интервал, К
					a	$B \cdot 10^3$	$C \cdot 10^{-5}$	
Na ₃ PO ₄ (кр.)	-1924,64	224,68	-1811,31	153,57	136,10	67,00	-	298-1600
PbBr ₂ (кр.)	-282,42	161,75	-265,94	80,54	77,78	9,20	-	298-640
PbO ₂ (кр.)	-276,56	71,92	-217,55	64,77	53,14	32,64	-	298-1000
PbSO ₄ (кр.)	-920,48	148,57	-813,67	103,22	45,86	129,70	17,57	298-1100
SO ₂ (г.)	-296,90	248,07	-300,21	39,87	46,19	7,87	-7,70	298-2000
SOCl ₂ (г.)	-212,8	216,31	-198,0	-307,94	-	-	-	298
SO ₂ Cl ₂ (ж.)	-394,13	216,31	-321,49	133,89	133,89	-	-	219-342
SiO ₂ (стекл.)	-903,49	46,86	-850,71	44,35	56,02	15,41	-14,44	298-2000
TiO ₂ (рутил)	-944,75	50,33	-889,49	55,04	62,86	11,36	-9,96	298-2140
TiO ₂ (анатаз)	-933,03	49,92	-877,65	55,21	75,04	0,00	-17,63	298-2000
Ti ₂ O (кр.)	-167,36	134,31	-138,57	68,54	56,07	41,84	-	298-850
ZnCl ₂ (кр.)	-415,05	111,46	-369,39	67,53	60,67	23,01	-	298-590
ZnO (кр.)	-348,11	43,51	-318,10	40,25	48,99	5,10	-9,12	298-1600
ZnS (кр.)	-205,18	57,66	-200,44	45,36	49,25	5,27	-4,85	298-1290
Zn(OH) ₂	-645,4	76,99	-555,9	72,27	-	-	-	-
ZnSO ₄ (кр.)	-981,36	110,54	-870,12	99,06	76,36	76,15	-	298-1020

Плотность металлов и их окислов

Формула	г/см ³	Формула	г/см ³	Формула	г/см ³
Al	2,70	MnO	5,45	SnO ₂	7,0
Al ₂ O ₃ (трекв)	3,9	Mn ₃ O ₄	4,86	Ta	16,6
Al ₂ O ₃ (ромб)	4,0	Mn ₂ O ₃	4,50	Ta ₂ O ₂	7,35
Cd	8,64	MnO ₂	5,03	Ta ₂ O ₅	8,74
CdO (куб)	8,15	Mn ₂ O ₇	2,4	Ti	4,50
CdO (ам)	6,95	Mo	10,2	TiO	4,93
Co	8,9	MoO ₂	4,52	Ti ₂ O ₃	4,6
CoO	6,47	MoO ₃	4,50	TiO ₂ (анатаз)	3,84
Co ₃ O ₄	6,07	Nb	8,4	TiO ₂ (брукит)	4,17
Co ₂ O ₃	5,18	NbO	6,27	TiO ₂ (рутил)	4,26
Cr	6,92	Nb ₂ O ₅	4,6	V	5,87
Cr ₂ O ₃	5,21	Ni	8,90	V ₂ O ₂	5,76
CrO ₃	2,70	NiO	1,91	V ₂ O ₃	4,87
Cu	8,92	Ni ₂ O ₃	4,83	V ₂ O ₄	4,34
Cu ₂ O	6,0	Pb	11,34	V ₂ O ₅	3,36
CuO	6,4	Pb ₂ O	8,34	W	19,3
Fe	7,86	PbO (треп)	9,53	WO ₂	12,11
FeO	5,7	Pb (ромб)	8,0	WO ₃	7,16
Fe ₃ O ₄	5,2	Pb (ам)	9,4	Zn	7,14
Fe ₂ O ₃	5,24	PbO ₂	9,38	ZnO (трекв)	5,61
Mg	1,74	Pb ₃ O ₄	9,1	ZnO (ам)	5,47
MgO	3,65	Sn	7,28	Zr	6,4
Mn	7,2	SnO	6,45	ZrO ₂	5,49

***h-d* диаграмма влажного воздуха ($P = 0,09933$ МПа)**



**Зависимость удельной теплоемкости газов
 c_p (кДж/м³ °С) от температуры t (°С)**

t	CO₂	H₂O	O₂	N₂	CO	H₂
0	1,5998	1,4943	1,3059	1,2946	1,2992	1,2766
100	1,7003	1,5052	1,3176	1,2958	1,3017	1,2908
200	1,7873	1,5223	1,3352	1,2996	1,3072	1,2971
300	1,8627	1,5424	1,3561	1,3067	1,3168	1,2992
400	1,9297	1,5654	1,3775	1,3163	1,3289	1,3022
500	1,9887	1,5897	1,3980	1,3276	1,3428	1,3051
600	2,0411	1,6148	1,4168	1,3402	1,3574	1,3080
700	2,0884	1,6412	1,4344	1,3536	1,3721	1,3122
800	2,1311	1,6680	1,4499	1,3670	1,3863	1,3168
900	2,1692	1,6957	1,4645	1,3796	1,3997	1,3227
1000	2,2035	1,7229	1,4775	1,3917	1,4127	1,3289
1100	2,2349	1,7501	1,4892	1,4034	1,4248	1,3361
1200	2,2638	1,7769	1,5005	1,4143	1,4361	1,3432
1300	2,2898	1,8028	1,5106	1,4252	1,4466	1,3511
1400	2,3136	1,8280	1,5202	1,4348	1,4567	1,3591
1500	2,3354	1,8527	1,5294	1,4440	1,4659	1,3675
1600	2,3555	1,8761	1,5378	1,4528	1,4747	1,3754

Основные термины и определения метрологии

Единство измерений – состояние измерений, характеризующееся тем, что их результаты выражаются в узаконенных единицах, размеры которых в установленных пределах равны размерам единиц, воспроизводимым первичными эталонами, а погрешности результатов измерений известны и с заданной вероятностью не выходят за установленные пределы.

Физическая величина – одно из свойств физического объекта, общее в качественном отношении для многих физических объектов, но в количественном отношении индивидуальное для каждого из них.

Измерение – совокупность операций по применению технического средства, хранящего единицу физической величины, обеспечивающих нахождение соотношения измеряемой величины с её единицей и получения значения этой величины.

Средство измерений – техническое средство, предназначенное для измерений и имеющее нормированные метрологические характеристики, воспроизводящие и (или) хранящие единицу величины, размер которой принимается неизменным в пределах установленной погрешности в течение известного интервала времени.

Поверка – совокупность операций, выполняемых в целях подтверждения соответствия средств измерений метрологическим требованиям.

Погрешность измерения – отклонение результата измерения от истинного значения измеряемой величины.

Погрешность абсолютная – величина, выраженную в единицах измеряемой величины: $\Delta X = X_{и} - X_{д}$, где $X_{и}$ – измеренное значение; $X_{д}$ – действительное значение.

Погрешность относительная – выражается отношением:

$$\delta X = (\Delta X / X_{д}) \cdot 100\%.$$

Погрешность средства измерения – разность между показанием средства измерений и действительным значением измеряемой физической величины.

Точность средства измерений – характеристика качества средства измерений, отражающая близость его погрешности к нулю.

Лицензия – это разрешение, выдаваемое органом государственной метрологической службы на закрепленной за ним территории физическому или юридическому лицу на осуществление ему деятельности по производству и ремонту средств измерения.

Эталон единицы величины – техническое средство, предназначенное для передачи, хранения и воспроизведения единицы величины.

Сходимость результатов измерений – близость друг к другу результатов измерений одной и той же величины, выполненных повторно одними и теми же средствами, одним и тем же методом в одинаковых условиях и с одинаковой тщательностью. Сходимость измерений отражает влияние случайных погрешностей на результат измерения.

Воспроизводимость – близость результатов измерений одной и той же величины, полученных в разных местах, разными методами и средствами, разными операторами, в разное время, но приведенных к одним и тем же условиям (температура, давление, влажность и др.).

Правильность – характеристика качества измерений, отражающая близость к нулю систематических погрешностей в их результатах.

Достоверность – характеристика качества измерений, отражающая доверие к их результатам, которая определяется вероятностью (доверительной) того, что истинное значение измеряемой величины находится в указанных границах (доверительных).

Приложение 12

Психометрическая таблица

Показания сухого термометра, °С	Разность показаний сухого и влажного термометра, °С										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Относительная влажность, %											
0	100	81	63	45	28	11	—	—	—	—	—
2	100	84	68	51	35	20	—	—	—	—	—
4	100	85	70	56	42	28	14	—	—	—	—
6	100	86	73	60	47	35	23	10	—	—	—
8	100	87	75	63	51	40	28	18	7	—	—
10	100	88	76	65	54	44	34	24	14	5	—
12	100	89	78	68	57	48	38	29	20	11	—
14	100	89	79	70	60	51	42	34	25	17	9
16	100	90	81	71	62	54	46	37	30	22	15
18	100	91	82	73	65	56	49	41	34	27	20
20	100	91	83	74	66	59	51	44	37	30	24
22	100	92	83	76	68	61	54	47	40	34	28
24	100	92	84	77	69	62	56	49	43	37	31
26	100	92	85	78	71	64	58	51	46	40	34
28	100	93	85	78	72	65	59	53	48	42	37
30	100	93	86	79	73	67	61	55	50	44	39

Глоссарий физико-химических методов и параметров

Амперометрические средства контроля водорода (Amperometric Hydrogen Controls)

Амперометрические средства контроля кислорода (Amperometric oxygen controls)

Амперометрическое титрование, АТ (Amperometric titration, AT)

Атомно-абсорбционная спектрометрия, АА (Atomic absorption spectrometry – AA spectrometry)

Атомно–силовая микроскопия, АСМ (Atomic-force microscope, AFM)

Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, АЭС–ИСП (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, ICP–AES)

Ближнекраевая структура поглощения рентгеновских лучей (X-ray absorption near edge structure, XANES)

Вольтамперная характеристика, ВАХ (Voltampere characteristics, VAC)

Вольтамперметрия, ВА (Voltammetry, VA)

Вращающийся дисковый электрод, ВДЭ (Rotating disc electrode, RDE)

Вторичная ионная масс-спектрометрия, ВИМС (Secondary-Ion Mass Spectrometry, SIMS)

Высокоэффективная жидкостная хроматография, ВЭЖХ (High Performance Liquid Chromatography, HPLC)

Газовая хроматография, ГХ (Gas chromatography, GC)

Гель-проникающая хроматография, ГПХ (Gel permeation chromatography, GPC)

Дистилляция (Distillation)

Дифференциальный термический анализ, ДТА (Differential thermal analysis, DTA)

Диффузионные средства контроля водорода (Diffusion means of Hydrogenics control)

Емкостные средства контроля водорода (Capacitive means of hydrogen control)

Измерение влажности газов (Gas humidity measurement)

Инверсионная вольтамперометрия, ИВА (Inversion voltammetry, IVA)

Инфракрасная спектроскопия, ИК- спектроскопия (Infrared spectroscopy, IR spectroscopy)

Инфракрасная Фурье-спектроскопия, ИКС (Infrared Fourier spectroscopy, FTIR)

Ионный обмен (Ion exchange)

Ионообменная хроматография, ИОХ (Ion exchange chromatography, IEC)

Катодная инверсионная вольтамперометрия КИВА (Cathodic Inversion voltammetry, CIVA)

Кондуктометрия (Conductivity)

Короткоцикловая адсорбция, КЦА (Short cycle adsorption, SCA)

Коррозионные характеристики биполярных пластин ТЭ, КХБП ТЭ (Corrosion characteristics of bipolar plates FC, ССВР FC)

Коэффициент протекания (Flow coefficient)

Малоугловое рентгеновское рассеяние, МРР (Small angle X-ray scattering, SAXS)

Масс-спектрометрия, МС (Mass spectrometry, MS)

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, МС-ИСП (Inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)

Метод БЭТ (BET method)

Метод стандартных добавок (Standard addition method)

Микроскопия темного поля, МТП (Dark field microscopy, DFM)

Обратный осмос (Reverse osmosis, RO)

Общая жесткость градусы (Degrees of general hardness, °GH)

Общая минерализация (General mineralization)

Общая щелочность (Total alkalinity)

Окисляемость (Oxidizability)

Относительное электрическое сопротивление (Relative electrical resistance)

Относительное сопротивление диффузии (Relative diffusion resistance)

Паровой риформинг метана (Seam methane reforming, SMR)

Перманганатная окисляемость (Permanganate oxidizability) Поверхностное контактное сопротивление, ПКС (Interfacial contact resistance, ICR)

Поляризационная характеристика электрода, ПХЭ (Polarization characteristic of the electrode, PCE)

Пористость (Porosity)

Потенциометрия (Potentiometry)

Прерывание тока вольтамперометрия, ПТ (Current interruption voltammetry, CI)

Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения ПЭМ ВР (High-resolution transmission electron microscopy, HRTEM)

Просвечивающая электронная микроскопия, ПЭМ(TEM, transmission electron microscopy)

Прямая вольтамперометрия, ПВА (Direct voltammetry, DVA)

Разрядная характеристика источника тока, РХ (Discharge characteristic of the current source, DC)

Рамановская спектроскопия, РС (Raman spectroscopy,RS)

Распределительная хроматография, РХ (Partition chromatography, PC)

Растровая электронная микроскопия, РЭМ (SEM, scanning electron microscopy)

Рентгеновская спектроскопия с дисперсией по длине волны, РСДДВ (Wavelength dispersive X-ray spectroscopy, WDS)

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, РФЭС (X-ray Photoelectron , XPS)

Рентгенодифракционный анализ, РДА (X-ray diffractometry, XRD)

Рентгеноспектральный анализ, РСА (X-Ray Spectral Analysis, XRA)

Рентгенофлуоресцентный анализ, РФА (X-Ray Fluorescence, XRF)

pH-метрия (pH meter)

Сканирующая туннельная микроскопия, СТМ (Scanning tunneling microscopy, STM)

Стехиографический метод дифференцирующего растворения, ДР (Stoichiographic differential dissolution method, DD)

Термический анализ, ТА (Thermal Analysis, TA)

Термогравиметрический анализ, ТГА (Thermal Gravimetric Analysis, TGA)

Термокондуктометрические средства контроля водорода (Thermal conductometric means of hydrogen control)

Термохимические средства контроля водорода (Thermochemical means of hydrogen control)

Тонкая структура спектров поглощения рентгеновских лучей XAFS

(X-ray absorption fine structure, XAFS)

Тонкая структура спектров расширенного поглощения рентгеновских лучей (Extended X-ray absorption fine structure, EXAFS)

Ультрафиолетовая спектроскопия, УФ-спектроскопия (UV spectroscopy, UVS)

Хроматография (Chromatography)

Циклическая вольтамперометрия, ЦВА (cyclic voltammetry CV)

Электродеионизация ((Electrodeionization)

Электродиализ (Electrodialysis)

Электролиз воды, ЭВ (Water electrolysis, WE)

Электронный парамагнитный резонанс, ЭПР (Electron paramagnetic resonance, EPR)

Электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС), ЭС (electrochemical impedance spectroscopy, EIS)

Электрохимические шумы, ЭШ (Electrochemical noise, EN).

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, ЭДА (Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX)

Эталонная контактная порометрия, ЭКП (standard porosimetry method, SPM)

Ядерный магнитный резонанс, ЯМР (Nuclear magnetic resonance, NMR)

Учебное издание

Нефедкин Сергей Иванович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЙ В ТЕХНОЛОГИЯХ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ
ЭНЕРГЕТИКИ**

Учебник

Редактор Е.Б. Бурдюкова
Компьютерная верстка З.Х. Айнетдиновой

Подписано в печать	30.05.24.	Печать офсетная	Формат 60x90 1/16
Печ. л. 28,75	Тираж 110 экз.	Изд. № 24уК-009	Заказ

Оригинал-макет подготовлен в РИО НИУ «МЭИ».
111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, д. 14.
Отпечатано в типографии НИУ «МЭИ».
111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, д. 13.