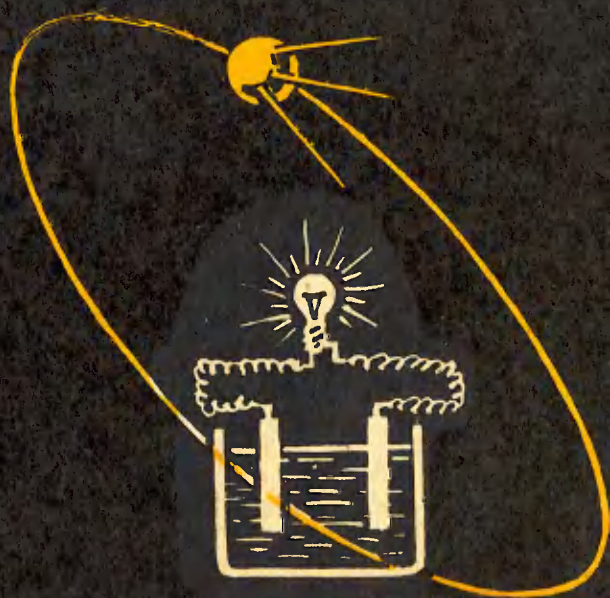


СЕРИЯ XI-1965

4  Новое в
науке
технике
ХИМИЯ

**Ю. ВАСИЛЬЕВ
А. ПШЕНИЧНИКОВ**

Горизонты электро- химии



*Кандидаты
химических
наук*

**Ю. ВАСИЛЬЕВ,
А. ПШЕНИЧНИКОВ**

ГОРИЗОНТЫ ЭЛЕКТРО- ХИМИИ

*Под редакцией
академика*

А. Н. ФРУМКИНА

*Издательство
„Знание“
Москва 1965*

В наше время во всем мире быстро растет объем электрохимических исследований. Электрохимические методы широко внедряются в новые отрасли техники. Увеличивается число монографий, посвященных электрохимии, специальных электрохимических журналов. Но как у нас, так и за рубежом популярная электрохимическая литература отстает от роста электрохимической науки. Отчасти это объясняется некоторой трудностью популяризации электрохимии.

Небольшая книга Ю. Б. Васильева и А. Г. Пшеничникова дает представление о ряде новых практических приложений электрохимии и показывает связь между развитием теории и прикладной науки. Она несомненно будет способствовать росту интереса к вопросам электрохимии.

Академик А. Н. Фрумкин

ЭЛЕКТРИЧЕСТВО — ХИМИИ, ХИМИЯ — ЭЛЕКТРИЧЕСТВУ

Соединим два полюса источника тока металлическим проводником, и по проводнику потечет электрический ток. В металлах и полупроводниках ток представляет собой перемещение элементарных отрицательных зарядов — электронов. Такое представление о потоке электронов (особенно в случае полупроводников), конечно, весьма приближенно. Электронные проводники называют проводниками первого рода.

Если проводник разрезать на две части, присоединить их к двум металлическим пластинам и погрузить пластины в сосуд с достаточно чистой водой, то электрического тока в цепи не будет. Электроны не могут пройти через воду — она является относительно хорошим изолятором. Однако стоит бросить в сосуд щепотку какой-нибудь соли, например ZnCl_2 , как в цепи появится ток. Каким же образом через раствор электролита переносится ток?

При растворении в воде соли диссоциируют на ионы, то есть заряженные атомы или группы атомов. Когда мы бросили в воду кристаллики хлористого цинка, в растворе в результате электролитической диссоциации появились положительно заряженные ионы цинка и отрицательные ионы хлора:

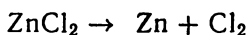


Положительные ионы цинка начинают двигаться к отрицательно заряженному концу проводника первого рода, соединенному с отрицательным полюсом источника тока. Отрицательные ионы хлора направляются к противоположному концу, соединенному с положительным полюсом источника тока. В системе течет ток.

В отличие от электронных проводников в растворах солей, кислот, оснований ток переносится положительными и отри-

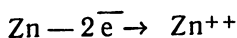
пательными ионами. Такие ионные проводники называются проводниками второго рода или электролитами. Проводниками второго рода могут быть и твердые вещества, например окись циркония при температуре 800°C , и некоторые органические и металлоорганические соединения. Проводники второго рода, как и электронные, обладают электрическим сопротивлением. Прохождение тока через ионный проводник приводит к возникновению разности потенциалов, называемой омическим падением. Омическое падение вызывает бесполезную трату энергии, которая превращается в тепло, и поэтому его всеми мерами стараются уменьшить.

Электропроводник, погруженный в электролит, называется электродом. Предположим, что наши электроды химически инертны, то есть что они не взаимодействуют с электролитом. (Таким инертным электродом является, например, платина). Когда положительные ионы цинка достигают отрицательного электрода, то избыточные электроны из металла переходят на ионы цинка; металлический цинк выделяется на электроде. На противоположном электроде электроны от анионов хлора переходят на положительный электрод, и на нем выделяется хлор. Таким образом, в результате прохождения тока хлористый цинк разлагается на цинк и хлор, то есть электрическая энергия расходуется на проведение химической реакции:



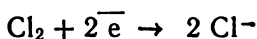
Этот пример подвел нас к одной из основных задач электрохимии: использовать электрическую энергию для получения ценных химических продуктов. Если рассматривать приведенную выше реакцию с энергетической точки зрения, то можно сказать, что в этом случае происходит непосредственное превращение электрической энергии в химическую энергию, заложенную в новых химических соединениях.

Электрохимия решает и обратную задачу: непосредственного превращения химической энергии в электрическую. Для этого необходимо описанную выше реакцию провести в обратном направлении. Как это сделать? Если погрузить в подкисленный раствор кусочек цинка и инертный угольный электрод, омываемый газообразным хлором, то в замкнутой цепи потечет электрический ток. Металлический цинк, отдавая электроны, будет переходить в раствор в виде катионов (положительных ионов):

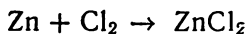


Электроны по внешней цепи побегут ко второму электроду,

где они перейдут к молекулам хлора, превращая их в анионы (отрицательные ионы):



Электроны, движущиеся во внешней цепи, могут производить полезную работу. При этом цинк и хлор расходуются, а в растворе образуется хлористый цинк, который получают в чистом виде, выпарив воду. Суммарная реакция может быть записана так:



Избыток химической энергии реагентов над продуктом выделяется в виде электрической энергии. Так химическая энергия непосредственно преобразуется в электрическую.

Характерной особенностью электрохимических реакций является то, что в них принимают участие электроны. В процессе реакции они образуются, освобождаются или тратятся. Почему же эти реакции заслуживают особого внимания? Многие из них имеют большое практическое значение, мы с ними повседневно встречаемся, широко используем их в жизни. Однако не только этим определяется большой интерес к электрохимическим реакциям. Они интересны и с теоретической точки зрения. Это объясняется тем, что за скоростью электрохимической реакции можно следить, измеряя токи, которые проходят через границу раздела электрод—раствор. Непрерывно задавать и определять скорость реакции можно только для электрохимического процесса. Это дает электрохимию огромные возможности. Протекая на границе раздела проводник первого рода (металл, полупроводник) — проводник второго рода (раствор электролита, расплав), электрохимические реакции очень чувствительны к состоянию границы раздела.

Рассмотрим несколько характерных черт этой границы раздела. Предположим, что мы имеем металл, который находится в растворе собственной соли. Система пребывает в покое, но покой этот только кажущийся. Непрерывно атомы металла ионизируются и переходят в раствор в виде ионов, и одновременно ионы металла из раствора выделяются в виде атомов; происходит непрерывный обмен. Он определяется некоторой величиной (током обмена), характеризующей скорости процессов, которые мы непосредственно не можем наблюдать. Однако, если ввести в раствор меченые радиоактивные атомы металла, то по активности, которая появляется через некоторое время в твердом теле, можно следить за скоростью этого процесса.

Рассмотрим более подробно, что происходит на границе раздела электрод—электролит. Погрузим металл в раствор собственной соли. При определенных условиях, если это энер-

гетически более выгодно, атомы металла могут отдавать электроны металлу, превращаться в положительно заряженные ионы и переходить в раствор. Электрод заряжается отрицательно по отношению к раствору. Отрицательные заряды, находящиеся на поверхности металла, притягивают из раствора эквивалентное количество положительных ионов. Электроны и ионы не могут пройти через границу раздела электрод—электролит, поэтому положительные и отрицательные заряды пространственно разделены. Получается своего рода конденсатор, который в электрохимии называется двойным электрическим слоем. В процессе образования двойного электрического слоя на границе раздела возникает электрическое поле, препятствующее дальнейшему растворению металла. Таким образом, в условиях равновесия в двойном электрическом слое, как в обычном конденсаторе, имеется определенный скачок потенциалов, обусловленный пространственно разделенными зарядами. Этот скачок потенциалов составляет примерно $0,1 \div 2$ в. Расстояние между «обкладками» двойного электрического слоя близко к размерам атома ($\sim 5 \times 10^{-8}$ см). Напряженность поля в двойном слое достигает 50 млн. в/см. Очевидно, что такая напряженность оказывает большое влияние на свойства границы раздела и на скорость процессов на этой границе. Если в раствор поместить другой металл, то между ним и электролитом также устанавливается скачок потенциала, но уже иной величины. Скачок потенциала на границе металл—раствор зависит от природы металла и электролита.

Устройство с двумя разнородными металлами, погруженными в электролит, и есть всем известный гальванический элемент. Но скачок потенциала не обязательно связан с наличием двойного слоя, обусловленного избытком или недостатком свободных зарядов в электроде; скачки потенциалов могут, например, возникать при адсорбции на электроде поляризованных нейтральных молекул, если они ориентированы, как показано на рисунке 1. Так адсорбируется, в частности, кислород, в особенности если поверхность заряжена положительно. Аналогичным образом могут адсорбироваться молекулы воды. Скачок потенциала может быть также обусловлен адсорбцией заряженной частицы (иона). Этот ион и притянутый из раствора ион противоположного знака образуют своего рода конденсатор, обуславливающий скачок потенциала.

Скачки потенциалов имеются не только на границе металл—раствор, но и на границе металл—вакуум за счет того, что часть электронов выходит из поверхностного слоя металла и образует приповерхностное «облако». Поверхность металла при этом заряжается положительно. Снова конденсатор, снова

скачок потенциала. В месте спая двух разнородных металлов также возникает скачок потенциалов.

Электродвижущая сила гальванического элемента равна

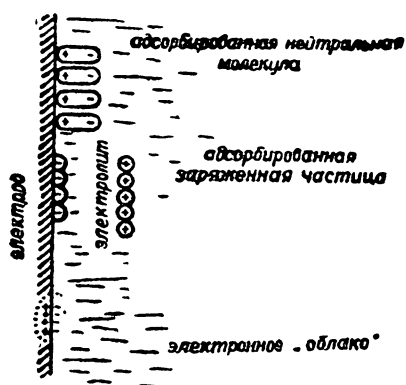


Рис. 1. Скачки потенциалов на границе электрод-раствор при отсутствии зарядов на поверхности электрода.

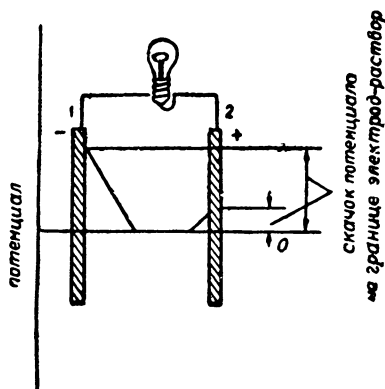


Рис. 2. Схема гальванического элемента.

взятой с обратным знаком алгебраической сумме всех этих скачков потенциалов. Если теперь замкнуть два металла внешней цепью, то под действием разности потенциалов в цепи потечет ток (рис. 2).

В металлическом проводнике (внешняя цепь) ток представляет собой движение электронов, в электролите — движение ионов. Мы раньше уже рассмотрели, как протекают реакции с участием ионов, электронов и нейтральных атомов металла на границе раздела электрод—электролит при установлении равновесного скачка потенциалов. Посмотрим, что же происходит на каждом электроде гальванического элемента, когда он работает?

Поток электронов от электрода, заряженного более отрицательно по отношению к раствору, потечет через внешнюю цепь к электроду, заряженному менее отрицательно (на рис. 2 эти электроды носят номера 1 и 2; условно потенциал раствора принимается за 0). Так как заряд электрода 1 уменьшился, то уменьшился и скачок потенциала на границе раздела электрод—электролит. Отклонение скачка потенциалов от его равновесного значения вызовет на границе раздела электрохимическую реакцию, в результате которой будут освобождаться электроны. Такой электрохимической реакцией, как мы знаем, является переход металла в раствор в виде ионов и передача электронов металлу.

Аналогичные процессы, но только в обратном направлении, протекают на электроде 2. За счет избыточных электронов скачок потенциалов на нем увеличивается, что приводит к разряду ионов металла и осаждению атомов металла на электроде. Очевидно, что электрод 1 отрицательный, а электрод 2 положительный. На положительном электроде ионы металла присоединяют электроны, или, как принято говорить, на этом электроде происходит процесс восстановления; на отрицательном электроде атомы металла отдают электроны, или окисляются. Электрод, на котором происходит восстановление, называют катодом, а электрод, на котором реагент окисляется, — анодом.

Таким образом, в гальваническом элементе отрицательный полюс является анодом, а положительный полюс — катодом.

Процессы, протекающие на каждом электроде, можно изучать отдельно. Действительно, совершенно безразлично, каким образом электроду даются или от электрода отбираются электроны. Так, например, можно пропускать через электрод ток от внешней батареи. Если теперь на электрод 2 подавать избыток электронов (подсоединить его к отрицательному полюсу внешней батареи), а из электрода 1 «выкачивать» электроны (подсоединив его к положительному полюсу внешней батареи), то на электродах будет протекать тот же процесс, что и в гальваническом элементе.

Мы видели, что при отклонении скачка потенциалов от равновесия на электроде начинают протекать те или иные процессы с участием электронов. Очевидно, что чем больше это отклонение, тем быстрее протекают «выравнивающие» процессы. Аналогичные явления происходят и в других областях техники: чем больше напор воды, тем быстрее она вытекает из крана, чем больше давление газа на поршень, тем быстрее он движется и т. д.

В нашем случае, следовательно, для одного и того же электрода скорость электродной реакции, или ток, тем больше, чем больше отклонение скачка потенциалов от равновесного. Это отклонение носит название поляризации. Таким образом, обычно чем больше ток, тем больше поляризация.

Теперь, познакомившись с понятием электродного процесса, мы можем ответить на вопрос: чем занимается электрохимия?

Электрохимия изучает процессы переноса тока в электролите и явления на границе раздела электрод — электролит. В последнее время название «электрохимия» все чаще применяется по отношению ко второму направлению.

Пропуская ток от внешнего источника, можно в широких пределах изменять скачок потенциалов на границе металл—раствор и тем самым произвольно менять скорость электрохимического процесса. Никаким другим способом нельзя непрерывно и в столь широких пределах изменять скорость химических реакций. График, изображающий зависимость между током и поляризацией, называется поляризационной кривой (рис. 3).

Обычно поляризационная кривая носит монотонный характер, то есть при увеличении тока увеличивается и потенциал. Но в определенных условиях поляризационная кривая

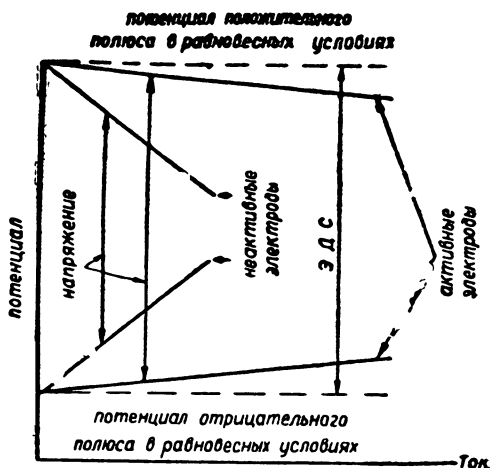


Рис. 3. Поляризационные характеристики электродов.

может иметь более сложный вид (рис. 4). Мы уже видели, как изменение скачка потенциала влияет на ход токообразующих процессов. Однако и другие процессы, протекающие на электроде, например адсорбция нейтральных и заряженных частиц, также определяют потенциал.

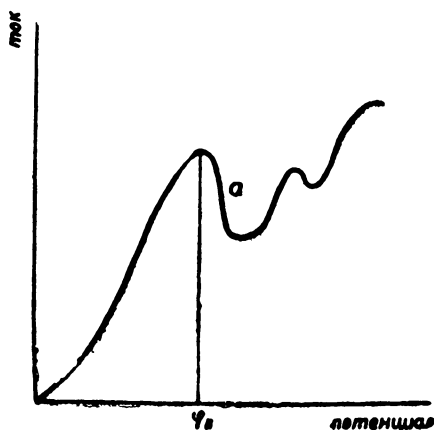


Рис. 4. Сложная поляризационная кривая

Многие побочные процессы влияют на скорость реакции. Этим объясняется, в частности, важное в практическом отношении явление пассивации при анодном растворении металла. При достижении определенного потенциала φ_k электрод адсорбирует кислород, в результате чего скорость реакции растворения уменьшается, появляется «падающий» участок поляризационной кривой — а.

Большое значение имеет механизм передачи электрона в процессе токообразующей

реакции. Суммарный электродный процесс часто можно разбить на несколько простейших последовательных и параллельных процессов, или стадий. Оказывается, что во многих случаях можно ограничиться рассмотрением только одной стадии. Она называется замедленной. Предположение о том, что стадия передачи электрона может быть замедленной, было выдвинуто электрохимиками Эрдеи-Грузом и Фольмером в 1930 г. Дальнейшее развитие этой теории, позволившее связать ее со строением двойного слоя и объяснить зависимость скорости реакции от состава раствора, проведено академиком А. Н. Фрумкиным.

Рассмотренные выше вопросы являются одними из наиболее важных в электрохимической теории. Для их решения требуется знание химии, физики, применение современных математических методов и сложная экспериментальная техника.

В области теоретических исследований школа советских электрохимиков занимает одно из ведущих мест в мировой электрохимической науке.

Без развития электрохимической теории были бы невозможны постановка и решение практических задач, о которых мы расскажем в этой книге.

ЭНЕРГИЮ ДАЕТ РЕАКЦИЯ

Первые гальванические элементы, появившиеся в конце XVIII столетия, стоят у истоков развития электротехники и электрохимии. Гальванические элементы привели в движение электрический мотор, зажгли электрическую дугу, разложили воду на кислород и водород. Исследования в области химических источников тока шли в дальнейшем по пути создания малогабаритных автономных источников электроэнергии.

Карманные фонарики, батарейные радиоприемники, полевые радио- и телефонные станции — хорошо известные всем области применения гальванических элементов. Верно служат они человеку и на космических кораблях. С каждым годом гальванические элементы применяются все шире.

Познакомимся с гальваническими элементами более подробно. Рассмотрим вначале поляризационные характеристики электродов в гальваническом элементе.

Поляризационная кривая характеризует активность электрода. Чем активнее электрод, тем более полого его поляризационная кривая. В гальваническом элементе, если не учитывать омическое падение в электролите, разность между потенциалами положительного и отрицательного электродов дает напряжение (рис. 3).

Гальванический элемент при одном и том же токе будет отдавать большую мощность (произведение напряжения на ток) в случае электродов с пологими поляризационными характеристиками. Создание активных электродов является одной из главных задач в конструировании источников тока.

В гальваническом элементе генерируется электрический ток, производится электрическая энергия. Она возникает за счет химической энергии, освобождающейся при протекании реакций на электродах.

Гальванические элементы как энергетические устройства должны обладать большой удельной мощностью (мощность, приходящаяся на единицу веса и объема), большим удельным запасом энергии, сохранностью в нерабочем состоянии, независимостью рабочих характеристик от времени разряда и т. д.

К сожалению, трудно удовлетворить сразу все требования. Обычно элементы, предназначенные для коротких режимов работы, так называемые резервные элементы, имеют повышенную удельную мощность, но зато их нужно использовать сразу, так как в них могут протекать побочные процессы, связанные с непосредственным взаимодействием реагентов.

Разряд таких элементов рассчитан на несколько минут. Разработано большое количество резервных элементов. Их максимальная удельная мощность по весу более 500 вт/кг , а по объему более 1000 вт/л . В качестве электролита применяются растворы солей, щелочи, кислоты. Отрицательным полюсом служит активный, легко растворяющийся металл (магний, цинк, кальций), положительным полюсом являются окислители (хлористое серебро, хлористая медь и др.). Резервные элементы включаются в работу после заливки их электролитом, после специального разогрева и т. д. Они применяются в тех случаях, когда требуется форсированная отдача энергии относительно больших мощностей, например при метеорологических исследованиях.

Наибольшее применение находят элементы длительного действия. Самыми распространенными из них являются элементы со щелочным электролитом и отрицательным полюсом из цинка. Они называются по применяемому в них положительному полюсу медноокисными (катод окись меди), окисно-ртутными (катод окись ртути), марганцеводородными (катод двуокись марганца) и др. Удельная энергия элементов длительного действия имеет примерно 50 вт-ч/кг или 100 вт-ч/л . Время разряда — часы и десятки часов. Лучшими удельными характеристиками обладают окисно-ртутные элементы (100 вт-ч/кг , 450 вт-ч/л), но они, к сожалению, дороги.

Среди элементов длительного действия имеются элементы особого типа, на которых мы остановимся более подробно.

Это — так называемые элементы воздушной деполяризации.

Положительный полюс этих элементов представляет собой электрод, спрессованный из угольного порошка. Угольный электрод не смачивается водным электролитом, в его поры поступает кислород воздуха, который адсорбируется на стенках пор и, присоединяя электроны, уходит в раствор в виде иона OH^- . Такова простейшая схема работы электрода воздушной деполяризации. Электроды, на которых происходят электрохимические реакции с участием газообразных реагентов, называются газовыми. О газовых электродах более подробно мы будем говорить в одной из следующих глав.

Какими преимуществами обладает воздушный электрод по сравнению с другими типами положительных электродов? Во-первых, уголь дешев, во-вторых, угольный электрод не расходуется при работе элемента, в-третьих, запас кислорода воздуха практически неограничен. Емкость элементов воздушной деполяризации целиком определяется отрицательным электродом. Поэтому элементами воздушной деполяризации (сокращенно ВД) занимались ученые многих стран. В Советском Союзе в конце 30-х годов больших успехов в создании элементов ВД добился П. М. Спиридонов.

СКЛАД ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ

В гальванических элементах одноразового действия энергия аккумулирована в виде химической энергии разделенных пространственно реагентов. В процессе работы гальванического элемента анодный реагент окисляется, а катодный восстанавливается. При этом скачок потенциала электрод — раствор на аноде смещается в положительную сторону, а на катоде — в отрицательную.

А что получится, если через разряженный элемент от внешнего источника пропустить ток в противоположном направлении?

На электроде, который был раньше анодом, появится избыток отрицательных зарядов, скачок потенциала отклонится в отрицательную сторону от равновесного значения, иными словами анод превратится в катод, и на нем будут протекать процессы восстановления. Бывший катод станет анодом, на нем будет происходить окисление. При определенных условиях в результате протекания тока противоположного направления на электродах могут образовываться те же вещества, которые были на них до разряда. Электрическая энергия перешла в химическую энергию. Такой гальванический элемент, на электродах которого при обратном пропускании тока

образуются исходные реагенты, называется электрохимическим аккумулятором. Аккумулятор может разряжаться много раз. Каждый раз его необходимо снова заряжать.

Трудно представить себе современную технику без аккумуляторов. Все автомобили заводятся сейчас от стартера, получающего энергию от аккумуляторов. А ведь не так давно приходилось вручную прокручивать вал двигателя, а потом бежать в кабину и регулировать «газ»! Но автомобиль — это лишь одна область применения аккумуляторов. Для них находит работу и в электропоездах, и в самолетах, и на пароходах. Есть устройства, которые вообще немыслимы без аккумуляторов. К ним относятся, например, подводные лодки. Находясь над водой, лодка заряжает аккумуляторы от обычных двигателей внутреннего сгорания. Под водой же двигатели внутреннего сгорания работать не могут. Вместо них электрическую энергию вырабатывают аккумуляторы.

При их работе газы практически не выделяются; аккумуляторы в любое время можно легко включать и выключать. До недавнего времени они были практически единственным источником энергии при подводном ходе лодок. В последнее время аккумуляторы стали уступать место ядерным энергетическим установкам. Однако такие установки очень сложные и дороги, поэтому лодки с ядерными котлами пока целесообразно использовать лишь при плавании на дальние расстояния. Подводные лодки ближнего действия, по-видимому, выгоднее оборудовать аккумуляторными станциями.

Как же работают аккумуляторы и каковы их важнейшие характеристики?

Самый распространенный тип аккумулятора — свинцовый. Электролит — серная кислота, анод (отрицательный полюс) — свинец, катод (положительный полюс) — двуокись свинца. При разряде на аноде свинец отдает электроны во внешнюю цепь и окисляется до сульфата свинца, а на катоде двуокись свинца, получая электроны из внешней цепи, восстанавливается до сульфата свинца. При заряде процессы протекают в обратном направлении. Согласно закону Фарадея, количество электричества в кулонах, которое можно получить при разряде аккумулятора, пропорционально весу реагентов. Поэтому количество электричества не зависит от силы разрядного тока. Время разряда равно частному от деления количества электричества на силу тока. Это время носит специальное название: режим разряда. Ясно, что через аккумулятор, подвергающийся трехчасовому режиму разряда, протекает в три раза больший по величине ток, чем через такой же аккумулятор, разряжающийся в девятичасовом режиме.

При рассмотрении работы гальванического элемента мы

видели, что увеличение тока разряда приводит к росту поляризационных потерь, к уменьшению напряжения на зажимах аккумулятора. Поэтому свинцовый аккумулятор в десятичасовом режиме разряда имеет удельную энергоемкость $\sim 25 \text{ втч/кг}$, а в быстром трехминутном режиме за счет поляризационных потерь удельная энергоемкость падает до $\sim 7,5 \text{ втч/кг}$.

Существенным недостатком свинцового аккумулятора является зависимость его э. д. с. от концентрации кислоты, которая меняется в процессе разряда, так как на электродах образуется сульфат свинца. Этого недостатка лишены щелочные аккумуляторы. Анодом щелочных аккумуляторов являются железо или кадмий, катод — гидроокись никеля. Как следует из самого названия, электролит — щелочь. Э. д. с. щелочного аккумулятора 1,36 в, а э.д.с. кислотного аккумулятора около 2 в. Однако благодаря меньшему весу активных веществ удельная энергия при всех режимах разряда не ниже удельной энергии кислотных аккумуляторов.

Величины удельных энергий кислотных и щелочных аккумуляторов не удовлетворяли запросы быстро растущей и чрезвычайно энергоемкой новой техники. Для того чтобы «завести» реактивный самолет, требуется гораздо больше энергии, чем для завода автомобиля.

Перед учеными и инженерами встал вопрос — создать емкий и мощный аккумулятор. Такой аккумулятор был разработан в предвоенное время. Анод (отрицательный электрод), как и во многих гальванических элементах, — цинк, катод (положительный электрод) — окись серебра, электролит — 40-процентный раствор щелочи. По катоду и аноду аккумулятор получил название серебряно-цинкового. Конструктивно серебряно-цинковый аккумулятор значительно отличается от других типов аккумуляторов. Очень тонкие (до 0,5 мм) электроды, спрессованные из серебряного и цинкового порошков с проволочным серебряным токоотводом, обертываются в несколько слоев целлофановой пленкой, пропитанной электролитом. Электроды плотно прижимаются друг к другу, получается компактная конструкция. Целлофановая пленка предотвращает короткое замыкание между положительным и отрицательным электродами. Серебряно-цинковый аккумулятор, как за счет активного положительного электрода, так и за счет конструктивных улучшений, имеет значительную энергоемкость — 120—130 вт-ч/кг, а по некоторым сообщениям до 150 вт-ч/кг и 300 вт-ч/л.

Однако серебряно-цинковый аккумулятор при бездействии постепенно разряжается, поэтому не может долго храниться. Кроме того, этот аккумулятор выдерживает 50—100 циклов заряда—разряда, в то время как свинцовые аккумуляторы могут подвергаться значительно большему количеству циклов

заряда—разряда (до 1000). Естественно, что большим недостатком аккумулятора является использование в нем серебра.

Таким образом, несмотря на успехи, достигнутые в разработке совершенных источников тока, сделать предстоит еще больше. Создание мощных и энергоемких аккумуляторов в буквальном смысле этого слова может преобразить лицо современной, так называемой малой энергетики.

Попробуем представить себе транспорт будущего, энергетическим сердцем которого является достаточно энергоемкий аккумулятор. Управление автомобилем и его обслуживание максимально упростятся. На заправочной станции в автомобиле заменят аккумуляторы, и он снова готов в путь. Ток от аккумуляторов через систему управления направляется в электромотор, приводящий во вращение ведущие колеса. Такой электромобиль будущего бесшумен, прост в эксплуатации, не выделяет в процессе работы вредных веществ (продуктов неполного сгорания топлива). Высокоемкие аккумуляторы найдут применение не только на городском транспорте. Аккумуляторные электровозы помчатся по неэлектрифицированным железным дорогам. По морям и рекам поплывут электроходы.

Преимущества электродвигателей неоспоримы и в сельском хозяйстве. Электрический трактор, электрокомбайн — это будущее наших полей. Они могли бы уже стать настоящим — к этому подводит широкая электрификация страны, проводимая партией и правительством. Однако пока электрический трактор не может оторваться от провода электропитания. Громоздкий и тяжелый кабель съедает все преимущества. Нужны высокоемкие аккумуляторы.

...Многие часы трактор неумоимо работает в поле. Лишь к концу рабочего дня подходит он к небольшому строению, расположенному около линии электропередачи, — это заправочный пункт. Здесь трактор заполняет свои «баки» электричеством — и опять за работу...

Аккумуляторы широко входят в быт: уже есть аккумуляторные фонари, малогабаритные приемники на аккумуляторном питании. Самые разнообразные аккумуляторы используются в спутниках и на космических ракетах. Спутник вращается вокруг Земли. Когда он находится на солнечной стороне, включают в работу солнечные батареи, преобразующие солнечную энергию в электрический ток. Электроэнергия частично расходуется на питание оборудования спутника, а частично идет на зарядку аккумуляторов. Когда спутник перемещается на другую сторону Земли, попадает в ее тень, солнечные батареи работать не могут, и питание приборов электроэнергией осуществляется от аккумуляторов, которые отдают запасенную на солнечной стороне энергию.

ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ И МАКСИМАЛЬНАЯ РАБОТА

Мы все время говорили о взаимном превращении химической и электрической энергии. Но откуда берется энергия, столь же необходимая человеческому обществу, как пища необходима живому организму? Оказывается, что основной источник энергии в настоящее время — опять-таки химическая энергия, а именно, химическая энергия топлива, которая, в свою очередь, является не чем иным, как аккумулированной энергией Солнца. Другие виды энергии — гидро- и ветроэнергия также представляют собой определенным образом преобразованную солнечную энергию. Источниками энергии несолнечного происхождения являются ядерная энергия и тепловая энергия земных недр. Однако по сравнению с химической энергией топлива все остальные источники энергии занимают пока весьма скромное место: вклад химической энергии топлива в энергетическое «меню» мирового хозяйства составляет примерно 97,5% всей потребляемой энергии.

В энергетике в основном имеются три пути превращения химической энергии топлива в другие виды энергии. Изобразим для наглядности эти пути на диаграмме (рис. 5). Обра-

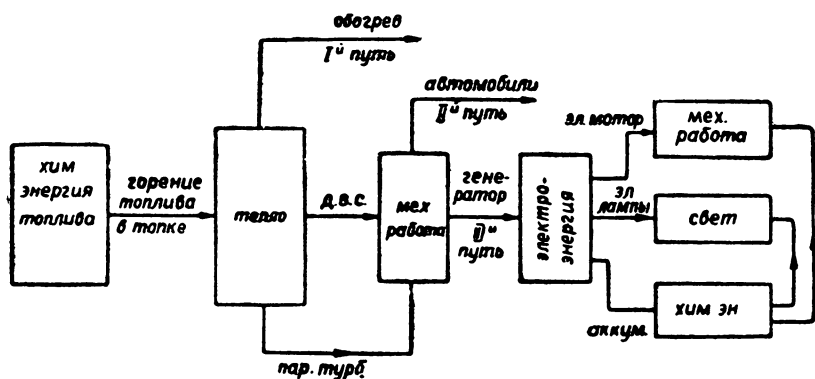


Рис 5 Схема превращений энергии

тите внимание то то, что все виды энергии превращаются из химической энергии топлива не непосредственно, а через тепловую энергию.

К сожалению, тепловая энергия принципиально не может полностью превратиться в механическую работу. Это видно на примере работы тепловой электростанции. Топливо, сгорая в топке парового котла, превращается в тепло. В котле по

трубкам движется вода, которая нагревается и превращается в пар высокого давления. Вода в этом случае является так называемым рабочим телом, то есть носителем тепловой энергии. В турбине пар расширяется и охлаждается. Тепловая энергия превращается в механическую работу. За турбиной находится конденсатор, в котором пар превращается в воду. При конденсации выделяется тепло, которое не может быть превращено в работу.

После охлаждения вода приходит в исходное состояние. В котле большое давление, поэтому для того, чтобы подать в него воду, необходимо использовать насосы высокого давления, а на работу насосов затратить определенную энергию. Таким образом, рабочее тело совершает замкнутый цикл.

Попробуем подсчитать количество тепла, превращающегося в работу в тепловой машине. Для упрощения можно принять, что в турбине и в насосе теплообмена рабочего тела с окружающей средой не происходит, так как процессы расширения и сжатия протекают очень быстро, а насосы и турбины хорошо изолированы.

Тепло, которое рабочее тело получает в котле, равно Q_1 , а тепло, которое оно отдает в конденсаторе, равно Q_2 . По закону сохранения энергии работа $A = Q_1 - Q_2$; Q_1 — это то тепло, которое получается за счет сгорания топлива; оно равно химической энергии топлива. Коэффициент полезного действия η определяется как отношение полезной работы A к затраченной энергии Q_1 :

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

В тепловой машине тепло обязательно отдается окружающей среде, иначе машина не будет работать; поэтому Q_2 всегда больше 0, следовательно η всегда меньше 1, то есть тепловая энергия принципиально не может быть полностью превращена в механическую работу, а следовательно и в электрическую энергию.

Самые совершенные современные теплосиловые установки имеют к.п.д. 40%; наиболее оптимистические прогнозы для них на будущее ~ 45%. Значит, в современной тепловой машине 60% энергии топлива буквально вылетает в трубу.

А можно ли более полно превратить химическую энергию топлива в электрическую? Чему равна максимально возможная работа при этом превращении?

Сначала рассмотрим вопрос, который с первого взгляда покажется чрезвычайно простым: почему в результате химической реакции (в том числе в результате сгорания топлива) выделяется энергия, почему возможен сам процесс сгорания топлива? Ответить не так просто. Возможностями и условиями протекания тех или иных реакций занимается специальная

наука — химическая термодинамика. Как ни парадоксально, но процесс сгорания топлива возможен потому, что в земных условиях (давление, температура) имеют право на «законное» существование (с термодинамической точки зрения) лишь продукты сгорания топлива. Уголь, например, в соприкосновении с воздухом в обычных условиях сосуществовать «не имеет права»; для того чтобы в системе уголь—кислород—углекислый газ существовало равновесие, уголь должен был бы практически полностью сгореть!

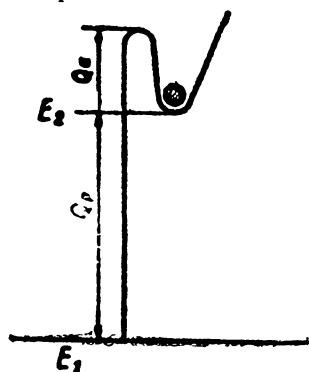


Рис. 6. «Заторможенное» равновесие.

Но ведь уголь при обычной температуре не горит; его нужно поджечь, то есть сообщить ему тепло, и только тогда он загорится. Нет ли здесь противоречия со сказанным выше? Все дело в том, что уголь и кислород при обычной температуре находятся в заторможенном равновесии, представление о котором может дать рис. 6. Для того чтобы шарик упал на уровень E_1 , нужно преодолеть барьер Q_a . В данной химической реакции величина Q_a носит название энергии активации. При повышении температуры система получает эту небольшую добавочную энергию. Выделяющаяся энер-

гия $Q_p + Q_a$ затрачивается на активацию Q_a и выделяется в виде тепла Q_p .

Во второй половине 19-го столетия Гиббс и Гельмгольц нашли соотношение, связывающее тепловой эффект реакции и максимальную работу: в зависимости от типа реакции максимальная работа может быть меньше теплового эффекта, равна ему или превышать его. Коэффициент полезного использования топлива (отношение максимальной работы к тепловому эффекту), следовательно, может быть меньше единицы, равен ей или больше нее.

Реакцией последнего типа является, например, горение угля до CO : $2\text{C}_2 + \text{O}_2 = 2\text{CO}$. Избыточная по отношению к тепловому эффекту работа совершается здесь за счет поступления тепла из окружающей среды. Таким образом, здесь нет ни малейшего нарушения закона сохранения энергии.

Однако для большинства реакций максимальная работа меньше теплового эффекта или равна ему.

Как же можно получить максимальную работу? Голландский ученый Вант-Гофф придумал гипотетическую машину для описания превращения химической энергии в механиче-

скую работу. В принципе в такой машине действительно получается максимальная работа, однако практически сделать такую машину невозможно. Расчеты показывают, что машина Вант-Гоффа мощностью в 1 квт должна быть объемом с земной шар.

Значит, с помощью тепловой машины практически невозможно эффективно превратить химическую энергию топлива в работу.

Однако есть другой путь. О нем мы расскажем в главе, которая называется:

«ФИЛОСОФСКИЙ КАМЕНЬ ЭЛЕКТРОХИМИИ»

Еще в начале прошлого столетия ученые стали задумываться над вопросом: нельзя ли химическую энергию топлива непосредственно превратить в электрическую? В 1839 г. английский химик Грове описал опыты по созданию гальванической цепи, на одном из электродов которой происходило окисление газообразного водорода. Иными словами, была показана возможность создания гальванического элемента, работающего на водороде (отрицательный полюс) и кислороде (положительный полюс). С работой электродов, использующих в качестве реагентов газы, мы уже познакомились на примере электрода воздушной деполяризации.

Возможность «сжигания» топлива в электрохимическом элементе захватила умы физико-химиков. Появились предложения по созданию «хемодинамических машин». Особенно привлекательной казалась возможность получить необыкновенно высокий, по сравнению с паровыми машинами того времени, коэффициент полезного действия. Такой высокий к.п.д. связан с тем, что в гальваническом элементе химическая энергия непосредственно превращается в электрическую. Гальванический элемент в принципе представляет собой идеальную машину, в которой за счет химической реакции получается максимальная электрическая работа. Гальванический элемент, в котором в качестве анодного реагента используется твердое, жидкое или газообразное топливо, называется топливным элементом.

В конце прошлого века решение проблемы топливных элементов казалось не за горами. Упорные поиски велись во всем мире. В России интересные исследования по разработке топливных элементов провел замечательный русский изобретатель П. Н. Яблочков.

Задача оказалась сложнее, чем представлялась вначале. Электроды получались малоактивными, конструкции несовер-

шенными, не были раскрыты основы процессов, протекающих на электродах. Трудности, стоявшие перед исследователями, побудили известного немецкого электрохимика Осгвальда назвать проблему топливных элементов «философским камнем электрохимии».

Перед Отечественной войной в Советском Союзе О. К. Давтян и П. М. Спиридонов проводили работы по водородо-кислородным элементам. Монография О. К. Давтяна, появившаяся в 1947 г., пробудила новый интерес к проблеме топливных элементов. Особенно интенсивно работы развернулись после окончания войны.

Успеху в этом направлении способствовали развитие электрохимической теории, теории катализа, достижения в области металлургии, автоматизации и т. д.

Остановимся на некоторых общих положениях, касающихся топливных элементов. В этих устройствах соединяются задачи электрохимии и энергетики. Поэтому в топливных элементах должны эффективно использоваться дешевые топлива, которые обычно сжигаются в топках электростанций и в двигателях внутреннего сгорания. Как и всякая энергетическая установка, топливный элемент должен обладать большой удельной мощностью. Мощность на отдельном топливном элементе равна произведению напряжения на ток. Однако чем больше ток, тем больше поляризационные потери, тем меньше напряжение. Поэтому, если сильно увеличить ток, мощность может упасть. С другой стороны, чем меньше напряжение, тем менее эффективно используется топливо.

Мы уже говорили, что скорость всякой химической реакции (а следовательно, и электрохимической реакции) зависит от температуры. При высокой температуре на аноде могут окисляться такие вещества, которые при более низких температурах не окисляются.

По своей реакционной способности топлива могут быть расположены в следующий ряд: водород, спирты, альдегиды, окись углерода, пропан, метан, уголь.

Самым активным топливом является водород, самым неактивным — углерод.

Рассмотрим работу топливных элементов на примере простейшего их представителя — водородо-кислородного элемента.

Электроды, использующие в качестве топлива и окислителя газы, называются газовыми. Газовый электрод представляет собой пористую металлическую двухслойную пластину (рис. 7). К электролиту обращен слой, имеющий мелкие поры, к газу — слой с мелкими и крупными порами. Электрод смачивается электролитом (обычно раствор КОН). Для того чтобы привести электрод в рабочее состояние, между газом и электролитом создается перепад давлений. Величина этого

перелома такова, что электролит вытесняется из крупных пор слоя, обращенного к газу, но не вытесняется из мелких пор слоя, обращенного к электролиту. Слой, обращенный к электролиту, не принимает участия в работе электрода, он служит своеобразной диафрагмой, не позволяющей газу пробулькивать в электролит. В элементе имеется кислородный электрод, и если водород и кислород будут пробулькивать в электролит, может образоваться гремучая смесь. Кроме того, утечка газа — это совершенно бесполезные потери. Автором такой остроумной диафрагмы является Ф. Т. Бэкон (Англия).

Рассмотрим теперь, как протекает процесс электрохимического окисления водорода на электроде. Водород с газовой стороны поступает в широкие поры, освобожденные от электролита, и адсорбируется на стенках этих пор, которые покрыты тонкой пленкой электролита. Кроме широких пор, в рабочем слое (будем так называть слой электрода, обращенный к газу) имеются узкие поры, заполненные электролитом. В них течет ионный ток.

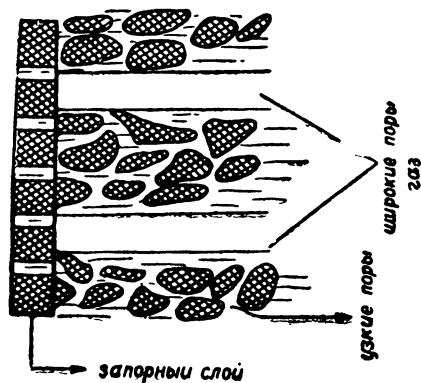


Рис. 7. Схема двухслойного пористого электрода.

Адсорбированные на стенках широких пор молекулы водорода диссоциируют на атомы, ионизируются, отдают электроны металлу и вместе с ионами OH^- щелочного электролита образуют воду: $2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- = 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$. Одновременно на кислородном электроде с участием электронов, кислорода и воды возникает такое же количество ионов OH^- : $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$. Однако воды на водородном электроде образуется больше, чем расходуется на кислородном, то есть продуктом суммарной реакции в водородо-кислородном элементе, как и в случае обычного горения водорода, является вода: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$. По аналогии с горением электрохимический процесс часто называют электрохимическим горением или холодным «сжиганием» топлива. Последний термин применяется потому, что электрохимическое «горение» протекает при значительно более низких температурах, чем обычное горение. Между этими процессами имеется, однако, существенное различие: обычное горение можно рассматривать как беспорядочные перескоки электронов от атомов топлива к кислороду с выделением тепловой энергии. В химических источниках тока такой беспорядочный перескок заменяется

упорядоченным движением электронов по внешней цепи — химическая энергия горения непосредственно превращается в электрическую.

При создании наиболее эффективных газовых электродов необходимо учитывать целый ряд факторов, которые часто действуют в противоположном направлении. Так, например, казалось бы, что чем больше широких пор, тем эффективнее будет работать электрод: ведь на стенках этих пор протекает реакция. Однако при этом уменьшается количество узких пор и, следовательно, увеличиваются омические потери, так как узкие поры — путь для тока. По-видимому, должно существовать некоторое оптимальное соотношение между широкими и узкими порами. Оно связано также с величиной перепада давлений между газом и электролитом.

Вопрос о влиянии структуры газового электрода на его электрохимическую активность был поставлен Р. Х. Бурштейн.

Интересно отметить, что если в качестве электролита использовать кислоту, а не щелочь, вода будет образовываться на кислородном электроде: $O_2 + 4H^+ + 2e^- = 2H_2O$, а на водородном электроде будет получаться эквивалентное количество ионов H^+ : $4H_{адс} = 4H^+ + 4e^-$.

Так как водород весьма активное топливо, он может использоваться в топливных элементах при температурах ниже 200° , вплоть до комнатной температуры. Такие топливные элементы называются низкотемпературными. Чем выше температура, тем интенсивнее протекают электрохимические процессы. Однако при высоких температурах ($-150^\circ \div 200^\circ$) для предотвращения кипения щелочи элементы должны работать под давлением 20—40 атм. Такой водородо-кислородный элемент разработал Бэкон. Естественно, что высокие давления требуют преодоления значительных инженерных трудностей (соединение элементов, прокладки и т. д.). В другом варианте при высоких температурах применяются очень концентрированные растворы щелочи, что позволяет существенно снизить давление.

Используя более активные катализаторы, можно провести электрохимическое сжигание топлива при температурах ниже 100° ; в этом случае отпадает необходимость применять давление. Такие водородо-кислородные элементы на основе активных скелетных никелевых и серебряных катализаторов разработаны в ФРГ группой ученых под руководством Юсти.

Бэкон и Юсти применяли металлокерамические электроды, фирма Юнион Карбайд в США разрабатывала газовые электроды на основе более дешевого материала — угля.

К сожалению, уголь совершенно инертен по отношению к

реакции окисления водорода, поэтому на него наносится платина — один из наиболее активных катализаторов этой реакции. Угольные электроды, в отличие от металлокерамических, вначале не смачиваются электролитом, однако постепенно они промокают и теряют активность. Использование угольных электродов ставит задачу их гидрофобизации.

Жидкий электролит не очень удобен с точки зрения коррозионной устойчивости материалов, предотвращения проникновения электролита в газовые пространства; элементы с жидким электролитом трудно сделать компактными. Поэтому появились попытки использовать твердые электролиты. Оказалось, что материал для таких твердых электролитов известен давно — это ионнообменные смолы основного и кислотного типов. Элементы с такими электродами разрабатывает американская фирма Джeneral Электрик. В них в качестве электролита применяется прослойка из ионнообменной смолы (в этом случае она имеет вид плоской пластины толщиной в несколько десятых долей миллиметра и называется ионнообменной мембраной), поэтому их можно сделать очень тонкими. Электроды, содержащие активную платину, тонкими слоями наносятся на обе стороны мембраны. Мембраны собирают в батарею таким образом, чтобы между ними оставались газовые полости. Каждый такой элемент получается очень компактным — размером около миллиметра. Потери в элементах с ионнообменной мембраной в основном омические: сопротивление мембраны намного больше сопротивления жидкого электролита.

В последнее время получили некоторое распространение элементы с полужидким электролитом, представляющие собой пропитанную электролитом тонкую асбестовую пластину. Такой электролит имеет меньшее сопротивление, чем ионнообменная мембрана, и особенно удобен при работе в агрессивных кислых электролитах при 150—200°.

Возможности широкого применения водородо-кислородных топливных элементов тесно связаны с источниками получения водорода. В топливных элементах можно использовать водород, образующийся в качестве побочного продукта некоторых химических производств. Интересной и весьма перспективной является возможность получать водород из природного газа путем крекинга. Установка для крекинга может быть достаточно компактной. Тогда топливный элемент на водороде, образующемся при крекинге, целесообразно использовать в качестве автономного источника энергии.

Водородо-кислородные элементы в паре с электролизером можно применить для аккумуляирования энергии. В электролизере электрический ток, разлагая воду, дает водород и кислород. В дальнейшем эти газы, хранящиеся в газгольдерах, могут быть использованы в водородо-кислородном элементе.

Удельные мощности водородо-кислородных элементов (без баллонов) составляют в настоящее время 20—60 *вт/кг*. Можно полагать, что эта цифра возрастет по крайней мере до 100 *вт/кг*. Характерное отличие водородо-кислородных элементов от аккумуляторов заключается в том, что в первом случае мощность и емкость не связаны друг с другом (мощность определяется батареей, а емкость — числом баллонов), в то время как в обычных аккумуляторах емкость пропорциональна мощности.

Если для водородо-кислородного элемента с баллонами применить термин «время разряда», то есть расчетное время работы водородо-кислородной установки, то можно легко подсчитать, что уже при десятичасовом режиме он обладает большей удельной энергией, чем наиболее совершенный серебряно-цинковый аккумулятор. Использование облегченных пластмассовых баллонов, армированных стеклянным волокном, позволяет получить удельные энергии порядка 300—400 *вт-ч/кг*.

Каковы современные данные об активности электродов, на что можно здесь рассчитывать? Реальные цифры — несколько сот *ма/см²* при напряжении 0,7—0,8 *в*. Это удовлетворительные результаты. Ученые разных стран теперь работают над созданием более компактных конструкций.

По своим удельным характеристикам водородо-кислородные элементы неплохи. Однако они сильно уступают аккумуляторам по к.п.д. накопления энергии (аккумуляторы — 80%, водородо-кислородные элементы 50%). В чем же дело? Мы затронули здесь больной вопрос электрохимии. Дело в том, что термодинамически рассчитанная э.д.с. для водородо-кислородного элемента составляет 1,23 *в*, однако реальное значение не превышает 1,05—1,10 *в*. Эти 150—200 *мв* теряются на кислородном электроде вследствие того, что процесс на кислородном электроде протекает через образование иона перекиси HO_2^- , а распад этого иона или его дальнейшее восстановление в ион OH^- при потенциалах стационарного кислородного электрода протекает относительно медленно. Это и приводит к сдвигу потенциала реального кислородного электрода в отрицательную сторону. Можно ли получить активный кислородный электрод, имеющий термодинамическое значение потенциала? К сожалению, пока это неизвестно. Вопрос о стационарном потенциале кислородного электрода в кинетике восстановления кислорода — один из интереснейших в электрохимии.

Мы рассказали об одном источнике потерь энергии в водородо-кислородном элементе; дополнительные потери связаны с рассмотренным нами ранее явлением поляризации электродов при прохождении тока

В процессе создания мощных водородо-кислородных бата-

рей возникают и трудности чисто технического характера. Мы уже упоминали о том, что продуктом реакции водородо-кислородного элемента является вода, образующаяся у водородного электрода.

В мощных установках проблема вывода воды из системы становится весьма важной (вода разбавляет щелочь и понижает ее электропроводность). Для ее решения применяются различные методы, один из которых заключается в циркуляции водорода через холодильник. Вода, испарившаяся с электрода в поток водорода, конденсируется в холодильнике.

Есть еще одна трудность, связанная с кислородным электродом, особенно в элементах, работающих при повышенных температурах, например в элементах Бэкона, в которых водородный электрод никелевый. Что касается кислородного электрода, то здесь дело обстоит сложнее. При рабочей температуре $150\text{--}200^\circ$ в атмосфере кислорода никель постепенно окисляется. Окись никеля — изолятор, так что через некоторое время никелевый электрод вообще перестал бы работать. Однако если заранее готовить двойной окисел никеля и лития, то получается полупроводник дырочного типа, работающий стабильно и имеющий достаточную проводимость. Именно такой электрод и применяется в элементе Бэкона.

Таким образом, в проблеме топливных элементов тесно объединены вопросы электрохимии, катализа, энергетики, физики твердого тела, металловедения и другие области знаний.

Несмотря на значительные трудности, ученым и инженерам удалось создать надежно работающие водородо-кислородные установки, позволяющие говорить об их практическом применении в ближайшее время.

Где могут применяться водородо-кислородные элементы? Там, где нужны установки с большими удельными характеристиками по энергии: на транспорте, на подводных лодках, на спутниках. Водородо-кислородные элементы обладают большим преимуществом по сравнению с аккумуляторами: в них совершенно отсутствует саморазряд, процесс заряда чрезвычайно прост — замена баллонов, в определенных условиях удельная энергоемкость водородо-кислородных элементов выше, чем у аккумуляторов.

Опубликованы сообщения о том, что проектируемые в США космические устройства для полета на Луну — Аполло и Джемини в качестве источника энергии будут иметь водородо-кислородные элементы. В Швеции разрабатывается проект подводной лодки с подобными элементами вместо аккумуляторов. Радиус действия такой подводной лодки, по расчетам, в $20\text{--}30$ раз превысит радиус действия лодки с обычными аккумуляторами. По сравнению с другими энергетическими установками, например двигателями внутреннего сгорания, водородо-кислородные элементы обладают преиму-

ществами и в другом отношении: они имеют значительно больший к.п.д. (50—60%), работают бесшумно, без вредных выделений, поэтому их трудно обнаружить. Эти качества побудили военные организации США использовать элементы для питания радиолокационных установок и даже переносных радиостанций.

Создатель ракет фау-2 фон-Браун полагает, что водородо-кислородные элементы можно с успехом применить в транспортных установках на Луне. Юсти с сотрудниками рассчитал, что использование водородо-кислородных установок в паре с электролизером может оказаться выгодным для аккумулялирования энергии небольших гидроэлектростанций: выработка энергии гидроэлектростанций не зависит от времени суток, а потребление энергии в ночное время падает.

Много усилий затрачивается учеными и инженерами на облегчение веса «тары» газов: ведь сами баллоны в десятки раз тяжелее, чем заключенные в них газы. С этой целью применяются водород и кислород в жидком виде (проект Апполо, шведский проект подводной лодки), однако хранить жидкий водород не так просто. Можно получать водород из гидридов, а кислород из перекисей. Большие усилия направлены на замену кислорода воздухом, использование технического водорода, получаемого в качестве побочного продукта химических производств, и на поиски других путей снижения стоимости водорода и облегчения веса емкостей для хранения реагентов.

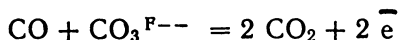
Вопрос о хранении реагентов просто решается при использовании в качестве топлива спиртов, органических кислот и альдегидов. Будучи жидкими, эти реагенты не требуют баллонов.

Фильштих (ФРГ) разработал топливный элемент на метаноле со щелочным электролитом для питания речных сигнальных фонарей. Согласно сообщениям, одного заряда элемента достаточно на год работы. Но все органические топлива при полном сгорании дают воду и CO_2 . Углекислота в щелочах образует карбонаты, которые сильно ухудшают работу элемента. Поэтому щелочи мало пригодны для таких топлив. Зато кислота с CO_2 не реагирует. Углекислый газ выделяется в атмосферу, электролит не меняется. Таким образом, для практических элементов, «сжигающих» органические топлива, в качестве электролита необходимо использовать кислые среды. Однако вопрос здесь снова упирается в кислородный электрод. Создать активный кислородный электрод, работающий в кислых электролитах, трудно. Правда, в самое последнее время появились сообщения об успехах, достигнутых в этом направлении.

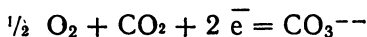
Наибольшее внимание в настоящее время во всем мире уделяется созданию электродов, работающих на газообразных углеводородах, предельных и непредельных (наиболее пер-

спективными являются пропанбутановая смесь и метан), и окиси углерода. Процессы электроокисления этих веществ значительно ускоряются при повышенных температурах (600–700°). В качестве электролита в этом случае приходится применять расплавленные соли (чаще всего это смесь расплавов карбонатов натрия, калия и лития). К сожалению, такие смеси при высоких температурах весьма агрессивны в коррозионном отношении, и поэтому создать стабильно работающие электроды в так называемых высокотемпературных топливных элементах пока достаточно сложно. Чтобы обойти эти трудности, разработан полутвердый электролит, который представляет собой пористую пластину из коррозионноустойчивого материала, например окиси магния, пропитанную расплавленными карбонатами. Интересна одна особенность, связанная с работой расплавленных электролитов. Ионы разряжающиеся на одном электроде, должны образовываться на другом (ионы OH^- в водородо-кислородном элементе со щелочными электролитами).

В случае расплавленного электролита при сжигании, например, CO на аноде протекает реакция:



На аноде расходуются ионы CO_3^{--} , значит они должны появляться на катоде. Но ведь предполагалось, что на катоде будет только кислород. Оказалось, что для улучшения процесса переноса тока в электролите в кислород следует добавлять некоторое количество CO_2 . Теперь катод выполняет свой «долг» по отношению к электролиту:



Заманчиво было бы использовать твердый электролит, обладающий хорошей ионной проводимостью. В таком электролите должны двигаться только ионы кислорода. Тогда продукт реакции будет образовываться на топливной стороне, а состав электролита останется неизменным. К сожалению, найти твердые электролиты (обычно это твердые окислы), обладающие чисто «кислородной» проводимостью, не так просто. Определенные успехи достигнуты при использовании двуокиси циркония с некоторыми добавками (CaO , Y_2O_3).

До последнего времени казалось, что в низкотемпературных элементах (до 200°) не удастся эффективно окислить углеводороды. Однако и в этом теперь намечаются определенные сдвиги. Оказалось, что в концентрированной фосфорной кислоте при температурах 150–200° на очень активном, особым образом приготовленном платиновом электроде, хорошо окисляются многие непредельные и предельные углеводороды.

В этих элементах как раз и используются асбестовые мембраны, пропитанные электролитом, о которых упоминалось вы-

ше. На пропаново-кислородном элементе при напряжении около 0,5 в достигнуто 100 мА/см^2 , а на метаново-кислородном элементе — 30—40 мА/см^2 . Это очень хорошие результаты, если учесть, что метан считался совершенно инертным газом по отношению к электрохимическому окислению при низких температурах. Возможность окисления углеводородов и особенно метана позволит в будущем использовать обычный природный газ в топливных элементах. Такой топливный элемент на транспорте особенно на городском сможет конкурировать с тепловым двигателем, так как сгорание топлива в электрохимических элементах происходит полностью до CO_2 и H_2O . Нужно подчеркнуть еще одно преимущество применения углеводородов по сравнению с водородом. Одна грамм-молекула метана дает в 4 раза больше электричества, чем одна грамм-молекула водорода. Иными словами, для одной и той же электрической емкости баллонов с метаном потребуется в 4 раза меньше, чем с водородом.

Еще больший эффект с этой точки зрения представляет использование газов, сжижающихся при относительно низких давлениях, например пропана, который при давлении 50 атм находится в жидком состоянии. В этом случае баллонов нужно приблизительно в 17 раз меньше. Кроме того, сами баллоны для пропана могут быть легче (давление пропана в баллоне около 50 атм , давление водорода в обычном баллоне 150 атм , следовательно, стенки баллонов для пропана можно сделать значительно тоньше).

Следующий этап использования топливных элементов — применение их в большой энергетике. Прежде всего следует отметить возможность электрохимического сжигания природного газа, в основном состоящего из метана и водяного газа, который получают при высокотемпературном взаимодействии водяного пара с углем (схема Горина). Можно, по-видимому, говорить об использовании окиси углерода, получающейся в результате подземной газификации угля. Эта идея, в свое время выдвинутая Д. И. Менделеевым, в сочетании с топливными элементами приобретает новое значение.

Наступление топливных элементов на химическую энергию топлива идет широким фронтом. Если трудно разбить противника в лоб, применяются обходные удары. Одним из таких обходных средств являются так называемые редокс-системы. В этих системах на электродах реагируют активные восстановители и окислители: на аноде восстановленная форма окисляется, на катоде окисленная форма восстанавливается. Для того чтобы катодные и анодные реагенты не смешивались, они разделяются полупроницаемой диафрагмой. Анодные и катодные реагенты непосредственно смешиваются с электролитом. Продукты реакции на электродах регенерируются вне элемента: анодный реагент снова восстанавли-

вается топливом, катодный реагент окисляется кислородом. Редокс-элементы обладают тем преимуществом, что в них в электрохимических реакциях принимают участие активные реагенты, и центр тяжести переносится на стадию их регенерации. Однако эти системы очень громоздки, имеют меньшую э.д.с., чем обычные топливные элементы, и большое сопротивление электролита из-за наличия диафрагмы. В качестве катодной пары хорошо зарекомендовала себя система $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$, примеры анодной пары: $\text{Sn}^{++}/\text{Sn}^{++++}$; $\text{Ti}^{+++}/\text{Ti}^{++++}$

Очень коротко можно упомянуть о регенеративных элементах, основанных на следующем принципе: химические соединения в регенераторе под действием тепла, света, радиации разлагаются. Полученные вещества разделяются и направляются к аноду и катоду топливного элемента, где происходит их электрохимическое взаимодействие, генерируется электрическая энергия и вновь получается исходное соединение.

Для интенсификации электродных процессов ученые пытаются использовать излучение; появились сообщения о применении в качестве своеобразных катализаторов микроорганизмов (Сислер, США). В биоэлементах можно «сжигать» почти любые органические отходы или чистые органические вещества. Электрическая мощность, достигнутая в настоящее время, очень мала (несколько милливатт), однако возможность использования отбросов и промышленных сточных вод создает мощный стимул для современных исследований биохимического топливного элемента.

В настоящее время топливные элементы перешагнули узкое определение, данное в начале главы. Более точно понятие «топливные элементы» можно выразить так: электрохимические генераторы (как правильнее называть топливные элементы) — это гальванические элементы, в которых электрическая энергия генерируется в условиях непрерывного подвода хранящихся отдельно от элемента реагентов и непрерывного отвода продуктов реакции.

В постановлении, принятом на XXII съезде партии, проблема непосредственного превращения химической энергии топлива в электрическую поставлена в ряд наиболее важных. Эта актуальная и интереснейшая проблема, как впрочем и вся электрохимическая наука, испытывает «второе рождение».

ЭЛЕКТРИЧЕСТВО — ТВОРЕЦ НОВЫХ ВЕЩЕСТВ

Электрохимия не только использует химическое взаимодействие веществ с целью получения электрической энергии. Не менее важной ее задачей является образование новых

химических соединений, новых веществ. Говоря о прикладной электрохимии, мы обычно подразумеваем использование в больших масштабах электролиза для получения ценных химических продуктов.

Еще на рубеже XIX века, проделав первые опыты по электролизу, Т. Дэви установил, что, пропуская электрический ток через расплавы щелочей, можно выделить натрий и калий.

Открытие Т. Дэви было величайшей сенсацией. Выделить в чистом виде такие активные металлы, как натрий и калий, никому не удавалось, и с этой задачей справилось электричество. Однако электролиз с целью получения важных химических продуктов встал на практическую почву только в последней четверти девятнадцатого века, когда началось в больших количествах производство электроэнергии. Развитие электролиза непосредственно связано с электрификацией. Процессы электролиза лежат в основе жизненно важных областей электрохимического производства. Без электрохимии немыслимо производство хлора, щелочей, щелочных металлов, алюминия, перекисей, персульфатов и других продуктов большой химии. Процесс электролиза раствора поваренной соли лежит в основе промышленного производства хлора и щелочи. Хлор и щелочь применяются в целом ряде отраслей промышленности: в производстве пластических масс, ядохимикатов, синтетической соляной кислоты, четыреххлористого кремния, хлорной извести, дихлорэтана, хлороформа, хлорвинила и других. Образуемая в процессе производства хлора щелочь идет на изготовление разных продуктов, начиная от мыла и кончая искусственным шелком. Трудно перечислить все области науки и техники, связанные с электрохимическим синтезом. Подводная лодка погружается в океан: кислород для дыхания экипажа регенерируют перекиси калия или натрия, которые производятся из металлического калия или натрия, получаемых электрохимически. Производство и отбеливание бумаги невозможно без получаемых электрохимическим путем хлора и щелочи. Электрохимическими являются и некоторые этапы производства тяжелой воды и способы приготовления целого ряда лекарств.

В области электролиза необходимо интенсифицировать процессы, повысить экономичность старых традиционных производств и качество продукции. Например, в производстве хлора требуется снизить перенапряжение, повысить выход продукта, стойкость электродов, наладить частичное возвращение в цикл электроэнергии путем использования амальгамы натрия в топливных элементах. Все это приведет к значительному снижению стоимости хлора. Аналогичные задачи стоят и перед другими электрохимическими производствами. Общая потребляемая ими электрическая мощность велика, и если бы во всех процессах удалось снизить перенапряжение

хотя бы на 0,1 в — это было бы равноценно созданию нескольких Днепрогэсов.

Вдвое повысит экономичность процессов одновременное получение ценных продуктов в одном электролизере как на катоде, так и на аноде. Интересна задача снижения многостадийности. Например, электролизом получают фтор, который затем используют для фторирования органических веществ в химическом синтезе. Однако фторирование органического вещества можно производить прямо в электролизере, образующимся на электроде фтором.

Если подвергнуть электролизу расплав окиси алюминия в криолите (бокситы, белая глина), на катоде выделяется алюминий. Это уже электрометаллургия. Процессы электрометаллургии можно разбить на две группы: электролиз расплавов и гидроэлектрометаллургия (электрохимическое рафинирование и электроэкстракция). При электроэкстракции руду обрабатывают специальными реагентами, которые растворяют минералы, содержащие металл. Полученный раствор подвергают электролизу, и на катоде выделяется металл высокой чистоты. Отработанный электролит опять направляется на растворение руды. Таким образом можно обрабатывать бедные руды.

Область электрометаллургии в целом не является новой, но и здесь большое поле для исследований. Получение алюминия электролизом произвело революцию в машиностроении. Электрохимический способ производства металлического алюминия остается единственным в промышленности. Промышленный электролиз расплавов поставил перед электрохимией ряд проблем. Строение расплавов, двойной электрический слой и перенапряжение в расплавленных средах — все это связано с развитием производства алюминия, натрия, калия, титана и других металлов. Этим занимается одна из областей электрохимии — электрохимия расплавов.

Список металлов, получаемых электрохимическим путем и проходящих электрохимическую рафинировку, растет. Нет ни одного металла в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева, который нельзя было бы получить электрохимическим путем. Сейчас электрохимически выделяют благородные и цветные металлы, однако строительство крупных атомных и гидроэлектростанций и развитие химической промышленности приводит к снижению стоимости электроэнергии и химических продуктов, и недалек тот день, когда электрохимики предложат получать железо из руды электрохимическим методом.

Современное машиностроение, физика и радиоэлектроника требуют металлов высокой чистоты. Все шире и шире в металлургии используется электрохимическое рафинирование цветных и редких металлов. Рафинированию подвергают, напри-

мер, больше 90% выплавляемой во всем мире меди. Процесс рафинирования заключается в следующем. В сосуд с раствором серной кислоты опускают в качестве анода слиток «черной» меди, полученной в металлургическом процессе, сильно загрязненный различными примесями, а в качестве катода берут тонкий лист чистой меди. Между этими электродами пропускают электрический ток. На аноде медь из слитка переходит в раствор в виде ионов, а на катоде она выделяется в виде металла. Таким образом вся медь с анода переходит на катод, а почти все примеси или выпадают в осадок в виде шлама, или остаются в электролите. Образующаяся медь свободна от примесей и удовлетворяет требованиям промышленности. Из выпадающего шлама получают такие ценные металлы, как золото, платина, селен и другие. Этот метод все шире используется для рафинирования металлов.

В настоящее время электросинтез часто применяют для получения новых химических продуктов. Этим способом, например, синтезируют новые высокоэффективные окислители. Развитие промышленности фторированных полимеров основано на производстве фтора и электрохимическом фторировании органических веществ. Внимание теоретической электрохимии обращено сейчас на электросинтез органических веществ. Исследования показывают, что в этой области возможности электрохимии неограниченны, но пока она только развивается и во многих случаях еще не может конкурировать с каталитическими методами синтеза. Однако применение электродов-катализаторов с высокоразвитой поверхностью многообещающе. Электрохимические исследования катализаторов, возможно, внесут свой вклад и в понимание механизма катализа.

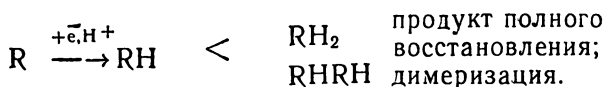
ЭЛЕКТРОСВАРКА СОЕДИНЯЕТ МОЛЕКУЛЫ

Давно стали привычными голубые огоньки электросварки. Но так же как электричество сваривает металл, оно может сваривать молекулы, соединяя их друг с другом, строить из простых молекул более сложные. Эти реакции в органической электрохимии называют реакциями димеризации. Они могут протекать как на катоде, так и на аноде.

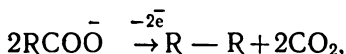
Что представляет собой реакция димеризации? При разряде на электродах из различных ионов часто образуются частицы, имеющие свободную валентность, — радикалы. Они обладают высокой химической активностью и могут взаимодействовать друг с другом, с растворителем и растворенными веществами. Соединяясь друг с другом, эти частицы образуют молекулы с удвоенным молекулярным весом — димеры,

то есть в результате электрохимического процесса из органических частиц с небольшой длиной углеродной цепи возникает молекула вдвое крупнее. Получаемые таким образом вещества являются основой производства нейлона, высококачественных смазок и других ценных продуктов.

Если органическое вещество, имеющее двойные связи, подвергнуть электрохимическому восстановлению, то эта реакция может пойти двумя путями:



При восстановлении в качестве промежуточного соединения образуется свободный радикал. Дальнейшее восстановление дает малоинтересный продукт полного восстановления. Однако этот радикал может вступить в реакцию димеризации со вторым таким же радикалом, и тогда образуется продукт с удвоенным молекулярным весом. Аналогичные реакции протекают и на аноде. Например:



где R — органический радикал сложного строения.

Сшивая молекулы с помощью электронов, можно создавать различные органические вещества с определенным строением и определенными свойствами. Такие реакции имеют и большое практическое значение и интересны с теоретической точки зрения. Образующиеся при электролизе радикалы способны присоединяться к соединениям, имеющим двойные связи, а также вызывать полимеризацию различных соединений с образованием полимеров.

Электрохимия переходит от синтеза простейших неорганических соединений, от разложения простых молекул на составные части к синтезу сложных органических молекул, служащих полупродуктами для получения синтетических волокон и полимеров.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ В РОЛИ ЗАЩИТНИКА

Все металлы, за исключением благородных, подвержены коррозии. Ежегодно коррозия съедает более 10% производимого во всем мире металла, что примерно равно годовому его производству такими странами, как Швеция, Финляндия, Италия, Бельгия, вместе взятыми. Убытки от коррозии в народном хозяйстве нашей страны составляют около 2 млрд. рублей в год. Как же бороться с коррозией?

...По улице мчится автомобиль; в его блестящих металлических деталях отражаются солнце, небо, улица. Взгляните на свои часы — в их корпусе, как в зеркале, вы увидите свое лицо. Это блестящие поверхности не боятся ржавчины, и заслуга в этом электрохимии.

Если стальную деталь погрузить в раствор соли благородного металла, например никеля, соединить ее с источником тока, сделав катодом, и пропустить ток, то ионы никеля, разряжаясь на детали-катоде, покроют ее тонким, всего в несколько микрон, слоем никеля. Деталь становится блестящей, слой никеля предохраняет ее от коррозии и разрушения. Аналогичным образом производят золочение, серебрение, хромирование. Чтобы снизить расход дорогих металлов, проводят многослойное покрытие. Внешние детали, например, автомобиля сначала покрывают тонким слоем меди, затем на медь наносят тончайший слой никеля, а на него слой хрома толщиной всего в 1—2 микрона. Получается прочное и очень стойкое к коррозии покрытие.

Но гальваническое покрытие — это лишь один из многих способов защиты металлов от коррозии. Скорость коррозии сильно зависит от потенциала металла в растворе. Сначала с ростом приложенного напряжения металл корродирует все больше и больше, наконец при определенном напряжении скорость коррозии начинает резко падать. Это означат, что металл перешел в так называемое пассивное состояние. Оно связано с адсорбцией слоев кислорода, во многих случаях молекулярных размеров. Тончайший (адсорбционный) слой окисла предохраняет металл от коррозии. На некоторых металлах этот слой может быть и более толстым, в десятки микрон. Главное же — он должен быть плотным. Природа не часто балует созданием таких плотных слоев, но электрохимия научилась получать их искусственно. Алюминий химически весьма активен, однако благодаря прочной и химически устойчивой окисной пленке он широко применяется в технике. Поверхность алюминия покрыта естественной окисной пленкой толщиной 0,02—0,04 микрон. Такая пленка не может служить надежной защитой против коррозии, но ее можно сделать более толстой и прочной с помощью электрохимического оксидирования. Алюминиевое изделие погружают в специальный раствор, и, сделав анодом, пропускают через него ток. Поверхность алюминия начинает окисляться и покрывается очень прочной пленкой окисла, предохраняющей металл. Анодному оксидированию, или анодированию, подвергают в настоящее время большинство изделий из алюминия. Пленки окрашивают различными красителями. Окрашенный в желтый цвет оксидированный алюминий — это легкое золото. Анодировать можно и некоторые другие металлы.

Очень благоприятной средой для коррозии является мор-

ская вода. Как уберечь от ржавчины металлический корпус корабля, винт и все подводные части? Масляная краска не может быть надежной защитой. Малейшая царапина, и морская вода начинает соприкасаться с металлом, вызывая коррозию. И снова на помощь приходит электрохимия. Исследования показывают, что если в контакте находятся два различных металла и один из них легче корродирует (растворяется) в данном растворе, то он становится анодом и разрушается, а второй металл становится катодом и уже не корродирует.

К подводной части корабля приклепывают куски легко корродирующих металлов — специально на съедение коррозии; стальной же корпус корабля в этой паре становится катодом и защищен от коррозии. Этот способ называется протекторным способом защиты. Предназначенные для коррозии части периодически возобновляются. Существенным недостатком метода является необходимость применять дорогие металлы.

Защита может осуществляться также наложением катодной поляризации от внешнего источника тока. Сейчас электрохимики работают над созданием потенциостатического метода защиты металла. Корпусу корабля от специального электрического устройства — потенциостата навязывается потенциал, соответствующий области, в которой не происходит коррозии.

При проведении электрохимических реакций химикам часто приходилось бороться с примесями в системе органических веществ, анионов, поверхностно-активных катионов, которые снижают скорость электрохимической реакции. Опыт, накопленный в этой области, оказался полезен в борьбе с коррозией. В целом ряде случаев коррозионные процессы могут быть парализованы адсорбцией на границе между металлом и окружающей средой (влаги, кислоты, атмосфера). Органические соединения образуют на поверхности очень тонкий, обычно мономолекулярный слой, задерживающий химическое взаимодействие между металлом и окружающей средой. Такие органические вещества носят название ингибиторов коррозии.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ТОК — РЕЗЕЦ

В борьбе с коррозией электрохимик стремится максимально снизить скорость электрохимического растворения металла, однако иногда перед ним стоит и противоположная задача. Одной из интересных областей приложения электрохимии становится электрохимическая обработка металлов.

Берем небольшой резервуар с электролитом и закрепляем

в нем заготовку, предназначенную для обработки, соединяя ее с положительным полюсом источника электричества. Заготовку окружаем одним или несколькими специальными профилированными катодами.

Расстояние между деталью и катодом обычно очень мало (доли миллиметра); и в эту узкую щель с большой скоростью подаем поток электролита. Включаем ток. Заготовка начинает растворяться за счет перехода ионов металла в раствор, и на разных расстояниях от катода по-разному. Через некоторое время выявляется профиль детали и, наконец, она готова. Отключаем ток, извлекаем деталь из резервуара и снимаем с нее остатки электролита. Чистота обработки очень высокая. Обработка этой же детали на токарном станке потребовала бы свыше десятка операций вместо одной электрохимическим способом.

Электрохимической обработке можно подвергать детали из твердых и жаростойких сплавов и детали со сложным профилем. Электрохимический метод хорошо себя оправдывает при изготовлении лопастей паровых турбин и турбин турбореактивных двигателей, инструментальной стали, твердых и хрупких металлов.

Промышленности нужны различные электрохимические станки. В связи с этим перед электрохимией встали новые проблемы, в частности проблемы движения электролита в узкой щели между анодом и катодом, строгого поддержания расстояния между электродами, высокой точности выдержки размеров деталей и другие.

Широко применяется химическая полировка металлов. Она заключается в следующем: если сделать деталь с шероховатой поверхностью анодом и, погрузив в раствор электролита, пропускать через нее ток, то за счет разницы в скоростях растворения металла на выступах и впадинах будет выравниваться поверхность металла. Свыше ста лет назад было замечено, что в ваннах электроосаждения серебра при анодном растворении металла в определенных условиях образуются блестящие, хорошо отражающие поверхности. В настоящее время электрохимиками разработана практическая рецептура ванны для электрополировки большинства металлов и сплавов.

Б. С. Якоби еще в 1836 г. установил, что, откладывая электрохимически на рельефной поверхности осадок меди, можно получить точную металлическую копию. Это открытие легло в основу гальванопластики. Этот метод использован для печатания бумажных денежных знаков с клише. Изготовление точных металлических копий, печатных форм и матриц, форм для литья, штампов, бесшовных труб сложного профиля и печатных радиосхем — все это царство гальванопластики.

Есть еще одна интересная область применения электро-

химической обработки металлов. Допустим, что в процессе работы изнасилась часть поверхности какой-либо детали, например вала. Как восстановить прежние размеры и форму детали? Опускаем ее в раствор соли того металла, из которого она изготовлена, и соединяем с отрицательным полюсом источника тока. Пропускаем ток, ионы металла разряжаются на детали и покрывают ее слоем металла. Второй электрод — анод — можно изготовить и расположить таким образом, что будет происходить наращивание металла только в месте износа. Так постепенно деталь приобретает первоначальную форму. Но в этом процессе есть еще нерешенные проблемы: как обеспечить прочное сцепление осаждаемого металла с поверхностью детали, добиться прочности осадка, осуществить обработку деталей из разных металлов?

И тем не менее электрохимия с каждым днем расширяет области своего применения.

УСТУПАЙТЕ МЕСТО, ПОЛУПРОВОДНИКИ!

Все знают, что такое полупроводники и для чего они служат, но не всем известно, что существуют электрохимические системы, которые во многих отношениях могут делать то же самое, что делают полупроводники. Это — электрохимические преобразователи. Даже используя элементарную электрохимическую ячейку с двумя электродами, можно построить системы, которые способны работать в радиоэлектронных приборах и иногда при низких частотах заменить целый блок, собранный на радиолампах или на полупроводниках. Электрохимическая ячейка с двумя или тремя платиновыми электродами, опущенными в электролит, содержащий окислительно-восстановительную систему (например, ионы иода и свободный иод), может выполнять функции диода, стабилизатора тока, усилителя постоянного тока, электросчетчика, умножителя.

Электрохимический аналог диода представляет собой ячейку с двумя электродами, большим и маленьким, опущенными в раствор нодистого калия с примесью иода.

В этой ячейке на катоде может протекать процесс ионизации иода, находящегося в растворе, на аноде — обратный процесс выделения иода при разряде ионов иода. Если пропускать через диод переменный ток, то в тот момент, когда большой электрод становится катодом, несмотря на то, что иода в системе мало, через ячейку протекает значительный ток. При изменении направления тока, когда катодом становится маленький электрод, через систему протекает ничтожно малый ток, так как концентрация иода мала и поверхность

электрода мала (ток пропорционален произведению концентрации на площадь электрода). Система работает как выпрямитель; она особенно эффективна для слабых электрических сигналов (от 10 до 200 мВ). Введем в аналогичную ячейку между двумя одинаковыми электродами пористую перегородку, которая не дает смешиваться растворам, но не будет мешать движению ионов, и мы получим электрический счетчик, или интегратор. При пропускании электрического тока в анодной части будет образовываться иод, количество которого пропорционально пропущенному количеству электричества и может быть легко измерено.

Можно создать умножитель, который выполняет умножение электрических сигналов. С его помощью, например, умножают силу тока на напряжение.

На основе электрохимических систем можно создать различные датчики, то есть приборы, которые способны преобразовывать механические воздействия в электрический сигнал.

Датчик давления представляет собой заполненный электролитом цилиндр с мягким дном (например, плоское резиновое доньшко), разделенным перегородкой на два отсека. Оба отсека соединены тончайшим капилляром, в котором находится катод. По обе стороны перегородки расположены аноды. Давление на мягкую стенку вызывает перетекание раствора из одного отсека в другой. Подача электрохимически активного вещества к катоду в капилляре резко увеличится, ток в цепи возрастет. Чем выше давление, тем выше ток. Датчик очень чувствителен: он улавливает изменения давления в одну миллионную долю атмосферы. Аналогичным образом устроены электрохимические датчики вибраций, ускорений, шумов и другие. Разница лишь в деталях. Таких систем можно придумать очень много; они дешевы, просты, надежны и миниатюрны, но работают лишь при низких и инфранизких частотах. Чувствительность к низким частотам — это хорошо, однако малая чувствительность к высоким частотам лимитирует области применения. Поэтому электрохимические приборы не могут вытеснить полупроводники, но в некоторых областях техники — в приборостроении, системах управления, автоматики и контроля, счетно-решающих устройствах — они могут работать бок о бок с полупроводниковыми устройствами.

Используя электрокинетические явления, можно достичь чувствительности и к более высоким частотам. Если продавливать жидкость через пористую диафрагму, в ней возникает разность потенциалов. На основе этого можно строить системы, которые регистрируют и очень быстрые колебания, поскольку этот эффект имеет малую инерционность.

В электрохимии есть целый ряд реакций, которые имеют падающую характеристику: с ростом поляризации происходит

уменьшение тока. Появление падающей характеристики зависит от разных причин.

Системы с падающими характеристиками могут обладать совсем новыми свойствами. Например, с их помощью можно генерировать электрические колебания с низкими частотами, что представляет значительный интерес для практики.

Самым ценным достоинством электрохимических преобразователей является то, что они не нуждаются в мощных источниках питания. Это делает их незаменимыми и для космонавтов, и для конструкторов медицинского оборудования. Счетчик в комбинации с датчиком инфразвуковых колебаний служит индикатором вредных шумов, возникающих при испытаниях различных двигателей. Управляемые электрохимические сопротивления находят применение в самообучающихся системах, в системах для распознавания образов. Большое будущее и у электрохимических датчиков; с их помощью можно следить за микроперемещениями, подсчитывать детали на конвейере, они могут служить детекторами прикосновения. Возможности электроники заметно расширятся, если в электрохимических преобразователях водные растворы заменить подходящими расплавами солей. Такие приборы смогут работать при температуре до 1000° . Измеряющие и передающие системы, собранные из подобных элементов, найдут применение на метеостанциях на горячих планетах, в кратерах вулканов, в недрах Земли.

Электрохимия участвует также в технологии изготовления полупроводниковых изделий. Этим занимается новая область знаний — электрохимия полупроводников. Электронов в металле очень много и подача их к поверхности во время электрохимического процесса всегда достаточна, однако совсем иначе обстоит дело, если в качестве электрода взять полупроводник. В этом случае концентрация электронов мала и может наступить такой момент, когда скорость их подачи к поверхности станет определяющим процессом. Если германий поляризовать анодно, то появляется предельная плотность тока, которая зависит от скорости поступления дырок к его поверхности. В связи с этим возникают совсем новые явления. Когда мы проводим электрохимический процесс на поверхности полупроводников, то нарушаем распределение заряда в их объеме. Это хорошо чувствуется на тонкой полупроводниковой пленке. Исследования этих процессов интересны не только для практики, но и для развития электрохимической теории.

Человек видит опасность, и мозг посылает тысячи сигналов в различные органы. Это биотоки. Как рождаются биотоки? Как они передаются от клетки к клетке? Как затухают? Этот круг вопросов также входит в компетенцию электрохимии. Пока в области электрохимии жизни сделаны лишь первые весьма робкие шаги. Начаты исследования полиэлек-

тролитов и окислительно-восстановительных процессов в живых клетках, исследования биопотенциалов, полярографической диагностики некоторых болезней.

ГЛАЗА И УШИ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Мы опустили электроды в раствор электролита и включили ток. Внешне ничего не изменилось. Однако при включении тока положительные ионы начинают двигаться к отрицательному электроду, а отрицательные к положительному электроду. На электродах происходит разряд ионов. Например, у катода положительный ион присоединяет электрон, который переходит из электрода к иону. При этом образуется нейтральный атом, или радикал, который может участвовать в следующих стадиях — длинная цепочка различных процессов составляет суммарную электродную реакцию. Как же удастся увидеть эти процессы?

Скорость электрохимического процесса, или ток, измеряется амперметром, включенным последовательно во внешнюю цепь. Для электрохимии имеет большое значение величина скачка потенциалов на границе металл—электролит. Важно знать изменения величины этого скачка при переходе от одних условий к другим. Для этого измеряют электродвижущую силу гальванического элемента, состоящего из исследуемого электрода и некоторого стандартного электрода сравнения, на котором скачок потенциалов электрод — раствор условно принят за нуль. В качестве такого электрода применяется так называемый нормальный водородный электрод, то есть платинированный платиновый электрод в атмосфере водорода под давлением 1 атм при концентрации водородных ионов в растворе, равной единице. Однако для измерений не обязательно использовать водородный электрод, который не всегда удобен. Можно применять и другие электроды сравнения, потенциал которых относительно нормального водородного электрода известен. Этот потенциал определяют на основании измерения э.д.с. цепи, составленной из выбранного электрода сравнения и нормального водородного электрода.

Следует отметить, что э.д.с. измеряют компенсационным методом, то есть без тока. Если через гальванический элемент течет ток, потенциалы электродов сдвигаются от своего равновесного значения. Когда необходимо измерить потенциал рабочего электрода под нагрузкой, то есть во время протекающего на его поверхности электрохимического процесса, используется вспомогательный электрод. Между рабочим и вспомогательным электродом протекает электрический ток, а в цепи электрод сравнения — рабочий электрод при измерении ток отсутствует.

Скорость электрохимического процесса и величина скачка потенциала — две взаимосвязанные величины; график зависимости скорости электрохимического процесса от потенциала называется поляризационной характеристикой. Электрохимия располагает большим количеством различных приборов и схем, которые позволяют поддерживать постоянной скорость электрохимического процесса и изучать изменение во времени скачка потенциала на границе раздела и других характеристик электрода, или же поддерживать постоянным скачок потенциала на границе раздела и изучать изменение во времени скорости процесса и т. д. Электрохимия широко применяется для изучения электрохимических процессов наложение на электроды поляризации, изменяющейся во времени по определенному закону (прямоугольные, пилообразные, треугольные и трапециевидные импульсы). При этом используются автоматическая и осциллографическая записи изменения скорости процессов.

Если скорость собственно электрохимического процесса на границе раздела достаточно велика, изучение этого процесса искажается замедленностью подачи реагирующих на электроде частиц из объема раствора к поверхности раздела. Тогда применяют вращающийся с большой скоростью электрод в виде диска. Благодаря особым гидродинамическим условиям все участки поверхности дискового электрода, вращающегося вокруг своей оси, обладают одинаковой доступностью для растворенных частиц. Быстрое вращение (сейчас имеются установки, дающие до 40 000 об/мин) электрода обеспечивает интенсивную подачу реагирующего вещества к границе раздела. Теория вращающегося электрода развита В. Г. Левичем. Когда скорость электрохимического процесса определяется скоростью подачи реагирующих веществ к электроду, ток пропорционален корню квадратному из числа оборотов, если же лимитирует скорость собственно электрохимического процесса, ток не зависит от скорости размешивания. Таким образом, используя вращающийся электрод, можно определить, является ли лимитирующей скорость подачи реагирующих веществ к поверхности раздела или скоростью собственно электрохимического процесса. Очень часто электрохимический процесс имеет несколько стадий с образованием промежуточных неустойчивых продуктов. Интересно определить, через какие промежуточные стадии проходит электрохимический процесс, что за продукты образуются в промежуточных стадиях. Но как их выделить, как зафиксировать и проанализировать, если они сразу же вступают в дальнейшие реакции? Для этого вращающийся дисковый электрод окружают кольцевым электродом, изолированным от диска и вращающимся одновременно с ним. При быстром вращении электрода промежуточные продукты, образующие-

ся в электрохимическом процессе на диске, частично уносятся потоком на кольцо, расположенное на очень малом расстоянии от диска (порядка нескольких десятков микрон), чтобы промежуточные вещества не успели претерпеть дальнейших изменений. Налагая от независимой схемы определенные потенциалы на кольцо, мы можем исследовать качественный и количественный состав промежуточных продуктов.

Большое значение для понимания механизма электрохимических процессов имеют сведения об адсорбции на границе раздела различных поверхностно-активных ионов и молекул, реагирующих частиц и посторонних веществ. Мы уже говорили, что адсорбция ингибитора имеет большое значение для защиты от коррозии в кислых растворах. Для работы топливных элементов на органическом топливе адсорбция реагирующего органического вещества также очень важна. Как же изучить адсорбцию на границе раздела электрод—раствор? Для этого нужно, чтобы адсорбированные частицы как-то очень ярко себя проявили, или же нужно иметь способ измерения, активно реагирующий на состояние поверхностного слоя. Возьмем молекулы, содержащие меченые атомы. Когда они садятся на поверхность электрода, возникает активность. Измеряя ее, определяют, в каких условиях и сколько этих молекул адсорбировалось на поверхности. Можно использовать свойства возникающего на границе раздела электрод—раствор двойного слоя, ведущего себя как конденсатор. Когда на границе раздела происходит адсорбция, свойства этого конденсатора изменяются. Например, если на поверхности адсорбируются органические молекулы, образуется прокладка между двумя слоями зарядов, что уменьшает емкость двойного слоя. Измеряя его емкость, мы можем изучать состояние поверхности раздела электрод—раствор. Этот метод в основном разработан советскими электрохимиками. Электрохимические исследования показывают определяющее влияние состояния поверхности раздела на кинетику электродных процессов.

Весьма интересны исследования конкуренции различных электрохимических процессов, одновременно протекающих на электроде. Как, например, в зависимости от разных условий меняется выход продукта димеризации или другого процесса? Исследование конкуренции различных реакций позволяет выбрать такие условия электролиза, при которых наблюдается максимальный выход ценных димерных продуктов.

Еще много можно было бы рассказать о том, как электрохимики проникают в глубь механизма процессов, происходящих при пропускании электрического тока. За несколько последних десятилетий теоретическая электрохимия развилась в стройную, логическую систему, способную анализировать и предсказывать весьма сложные явления. Техника эксперимен-

та также не стоит на месте; в этой области неоценимую помощь электрохимии оказывает радиоэлектроника.

Современная электрохимическая лаборатория выглядит скорее как лаборатория физического института, работающая в области электроники или физики твердого тела. Химическое оборудование теряется среди устройств для получения токов разной частоты, для измерения проводимости и т. д. Использование ряда новых физических методов исследования делает эту область и более трудной, увеличивая требования, предъявляемые к аппаратуре, но и все более интересной для исследователей.

Курс на электрификацию и химизацию народного хозяйства является курсом на дальнейшее развитие электрохимических производств. Это ставит перед электрохимической наукой новые ответственные задачи. Электрохимия не молодая наука, но ее молодость в действенном решении стоящих перед ней задач, во все более и более широком внедрении в различные отрасли народного хозяйства.

**ДЛЯ БОЛЕЕ ГЛУБОКОГО ОЗНАКОМЛЕНИЯ С ДОСТИЖЕНИЯМИ
ЭЛЕКТРОХИМИИ РЕКОМЕНДУЕМ СЛЕДУЮЩУЮ ЛИТЕРАТУРУ**

1. В. С. Багоцкий, А. Н. Фрумкин. Проблема непосредственного превращения химической энергии в электрическую. Вестник АН СССР, вып. 7, 19, 1962.

2. В. С. Багоцкий, В. Н. Флеров. Новейшие достижения в области химических источников тока. Госэнергоиздат, М.—Л., 1963.

3. Топливные элементы. Изд. ин. лит. М., 1963.

4. Новые источники тока. ВИНТИ АН СССР, М., 1964.

5. Н. В. Коровин. Прямое преобразование энергии топлива в электрическую энергию при помощи топливных элементов. ГОСИНТИ, М., 1962.

6. М. Я. Фиошин, С. С. Кругликов, А. П. Томилов. Электрохимические методы получения органических и неорганических веществ. ВИНТИ, М., 1958.

7. А. Н. Фрумкин, П. Д. Луковцев. Хематроника — соратница электроники. «Наука и жизнь», № 6, 1962.

8. Н. П. Федотьев, А. Ф. Алабышев, А. Л. Рогитян, П. М. Вячеславов, П. Б. Животинский, А. А. Гальнбек. Прикладная электрохимия. ГОНТИ, Л., 1962.

СОДЕРЖАНИЕ

Электричество — химии, химия — электричеству	3
Энергию дает реакция	10
Склад электроэнергии	12
Тепловой эффект и максимальная работа	16
«Философский камень электрохимии»	19
Электричество — творец новых веществ	29
Электросварка соединяет молекулы	32
Электрохимия в роли защитника	33
Электрический ток — резец	35
Уступайте место, полупроводники!	37
Глаза и уши электрохимии	40

**ЮРИЙ БОРИСОВИЧ ВАСИЛЬЕВ,
АЛЕКСАНДР ГЕОРГИЕВИЧ ПШЕНИЧНИКОВ**

Редактор **Ж. М. Мельникова**
Худ. редактор **Е. Е. Соколов**
Техн. редактор **М. Т. Перегудова**
Корректор **Е. А. Ольховская**
Обложка **В. П. Харченко**

Сдано в набор 23 II 1965 г. Подписано к печати 25 III 1965 г.
Изд. № 99. Формат бум. 60×90¹/₁₆. Бум. л. 1,5. Печ. л. 3,0.
Уч.-изд. л. 2,66. Т 01665. Цена 9 коп. Тираж 40550 экз. Зак. 679.
Опубликовано тем. план 1965 г. № 254.

Издательство «Знание». Москва, Центр, Новая пл., д 3/4.

Типография изд-ва «Знание». Москва, Центр, Новая пл., 3/4.

НОВЫЕ КНИГИ ИЗДАТЕЛЬСТВА «ЗНАНИЕ»

Ю. ДМИТРИЕВ. Невидимый фронт. 9 п. л. 27 коп.

Бабочка лугового мотылька имеет ничтожный вес — всего 0,025 г. А к концу лета потомство одной этой бабочки весит 225 кг. За период своего развития такая семейка съедает 9 т зеленой массы. И нет никакого преувеличения в словах одного ученого, который сказал, что три мясные мухи могут съесть труп лошади так же быстро, как и лев.

Эта научно-художественная книга рассказывает о новом, биологическом методе борьбы с сельскохозяйственными вредителями, об увлекательных приключениях, пережитых исследователями.

А. ВЛАДИМИРОВ, Н. ОСИПОВ. Магия цвета. 8 п. л. 24 коп.

В Европе бушевала война. Английский военный флот блокировал побережье Франции, отрезав ее от заморских колоний. И тогда император Наполеон пообещал выплатить премию в 1 000 000 франков тому, кто найдет способ приготовления драгоценной краски индиго из европейского, а не привозного сырья. Прошло много лет, а премия так и не была выплачена. Заменителя индиго найти не удалось. И только 80 лет спустя русский химик Н. Н. Зинин открыл способ производства синтетического красителя — анилина.

Это лишь один эпизод из увлекательной повести о красках, рассказанной авторами этой научно-художественной книги. Читатель узнает из нее о роли красок в жизни человека, о секретах старых мастеров-красковаров и о современной промышленности красителей, о том, как ученые одну за другой раскрывали тайны многоцветия природы.

Приобретайте эти книги в магазинах Книготорга и потребительской кооперации.

Магазины принимают предварительные заказы на книги, готовящиеся к изданию.

НОВЫЕ КНИГИ

издательства «Знание»

Кондратов А. **Звуки и знаки.** 12 л., 36 коп.

В последние годы кибернетика бурно вторгается во все области науки. Ею пользуются сейчас и биолог, и агроном, и химик. А совсем недавно ее взяли на вооружение языковеды. Союз кибернетики и лингвистики принес богатые плоды. Уже созданы машины, способные переводить с одного языка на другой технический текст. Пользуясь методом кибернетики, ученые определяют состав словарей самых употребительных слов и даже разрабатывают своеобразный «язык» для будущих переговоров с возможными обитателями других миров.

О практическом применении кибернетики в языкознании рассказывает эта книга.

Б. В. Пагирев. **Земля наших сыновей.** 10 п. л., 30 коп.

Неисчерпаемы богатства Восточной Сибири: уголь, руда, золото, графит, редкие металлы, алмазы. В недалеком будущем этот край ожидает невиданный расцвет. О природе и людях Восточной Сибири, о ее богатствах и экономическом преображении рассказывает Б. В. Пагирев — знаток края и очевидец великих событий, которые переживает сейчас один из самых интересных районов нашей страны.

ПРИБРЕТАЙТЕ ЭТИ КНИГИ В МАГАЗИНАХ КНИГОТОРГА И ПОТРЕБИТЕЛЬСКОЙ КООПЕРАЦИИ.

Магазины принимают предварительные заказы на книги, готовящиеся к изданию.

9 коп.

**Индекс
70074**

**ИЗДАТЕЛЬСТВО «ЗНАНИЕ»
Москва 1965**