



ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА МОРСКОМ ТРАНСПОРТЕ

Софронков А.Н., Васильева М.Г., Гриб Е.А.

Одесский государственный экологический университет
(г. Одесса, Украина)

Калинчак В.В.

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова
(г. Одесса, Украина)

Вступление. Достоинства ЭХГ (электрохимических генераторов) известны: бесшумность работы, отсутствие вредных выбросов, высокий КПД. Диапазон мощности в этой области чрезвычайно высок: от 10^4 до 1 кВт (аппараты погружения - в том числе батискафы, глубоководные лодки с небольшим экипажем, работающие от электропривода, применяющихся в подводных лабораториях и исследовательских станциях для разработки полезных ископаемых со дна океана, освещение маяков и морских буёв) [1]. Шимоя П. [2] проанализировал целесообразность применения различных видов источников энергии для работы на установках, использующихся на морском транспорте: атомных реакторов, батарей аккумуляторов, ДВС и ЭХГ. Учитывались: удобства в обращении, масса, объём и другие параметры. В результате анализа наиболее оптимальной установкой оказался ЭХГ.

Все рассматриваемые нами энергетические процессы сводятся к трансформации одного вида энергии в другой, естественно, согласно закону сохранения энергии. Трансформацию энергии можно рассматривать как происходящую в некотором объёме, в котором через поверхность поступает один вид энергии, а выходит преобразованная энергия. Как было показано Капица П. Л. [3], плотность поступающей энергии ограничена свойствами той среды, через которую она течёт. В материальной среде это выражается следующим образом:

$$U < V \cdot F$$

где U - мощность потока энергии или вектор Умова-Пойтинга [4], V - скорость распространения деформации (V звука), F - энергия (тепловая, упругая).

Рассматривая превращения одного вида энергии (для ЭХГ - химической в электрическую) для систем с газообразным топливом, например, водородом, согласно этому выражению превращение энергии лимитируется малой скоростью диффузии водорода (или любого другого газа) в электролите. Диффузионные ограничения снимаются если в качестве носителя катализатора использовать системы с высоко развитой поверхностью, а так же использовать в качестве топлива жидкость, например, гидразин.

Кроме того, гидразин не требует для хранения тяжёлой тары (баллонов под давлением).

Одной из важнейших характеристик ЭХГ является характеристика отношения снимаемой мощности к единице массы ЭХГ (в настоящее время



$4 \cdot 10^{-2}$ Вт/кг). С этой целью были исследованы электроды из графитированных тканей ТГ-1 и ТГ-2, на которые был нанесён катализатор. Исследования проводили на стационарном электроде ($S=6,5 \cdot 10^{-2}$ м²) в специальной электрохимической ячейке на потенциостате «Sistem-5000». Гидразин использовали в виде гидрата, а потенциал измеряли относительно окиснортутного электрода сравнения. Для выяснения состояния поверхности графитированной ткани на скорость электрохимического окисления гидразина полученные электроды подвергали различной обработке: а) окисляли на воздухе в течении 1 часа при $T=673^\circ$, б) восстанавливали в токе водорода в течении 1 h, с) анодно окисляли при потенциале +0,4 В (1 h).

Кривые анодного окисления гидразина на графитированной ткани (ТГ-1 и ТГ-2) приведены на рисунках 1, 2.

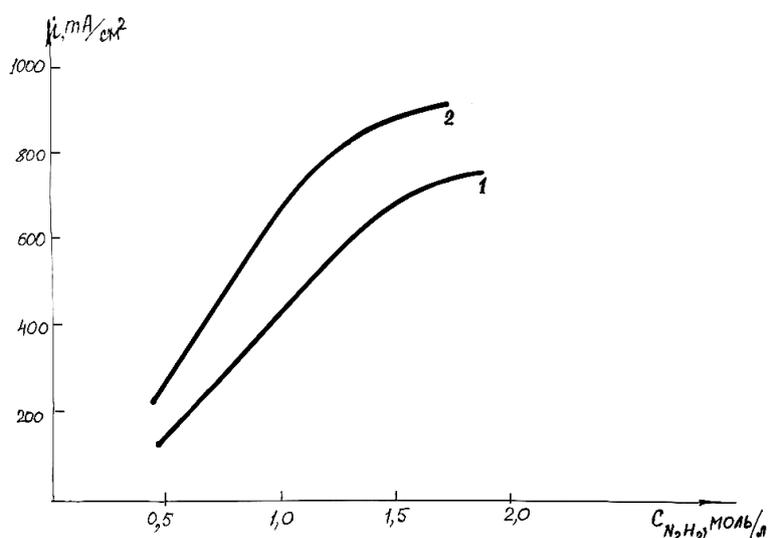


Рисунок 1. Поляризационные кривые электроокисления гидразина на графитированной ткани ТГ-1(1,3) и ТГ-2 (2,4). 1,3-С N_2H_4 -0,1 моль/л; 2,4-С N_2H_4 -0,3 моль/л

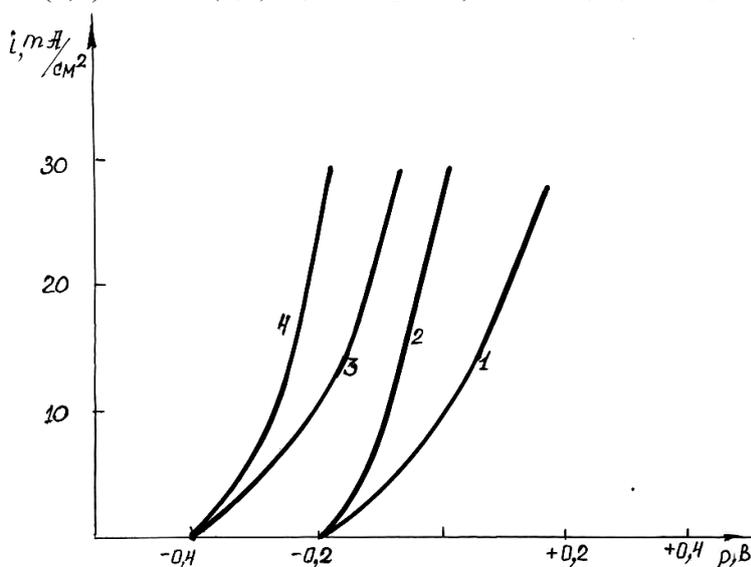


Рисунок 2. Зависимость плотности тока, снимаемой с единицы поверхности электрода от концентрации гидразина: 1-ТГ-1, 2-ТГ-2; катализатор– дисперсный никель- $(0,75-1,50) \cdot 10^{-8}$ м²

Как видно из приведенных графиков, стационарные потенциалы электродов на графитированной ткани в растворе 6М КОН лежат в области



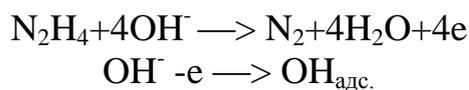
потенциалов (-0,4)-(-0,2) В и сдвигаются в область отрицательных потенциалов при увеличении концентрации гидразина. Установление высокого и стабильного потенциала исследуемых электродов имеет большое значение для э.д.с. электрохимического генератора тока.

Стационарное значение потенциала устанавливалось в течении 1-2 минут и зависело от способа обработки графитированной ткани. Изучали влияние обработки электрода, концентрации щёлочи и температуры на скорость электроокисления гидразина, в тоже самое время окисление на воздухе и анодное окисление при потенциале +0,4 В к увеличению активности. С повышением температуры скорость электроокисления возрастает, что не является неожиданным (уравнение Аррениуса). Нанесение катализаторов приводит к резкому увеличению скорости электроокисления.

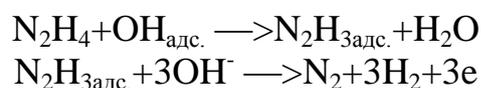
Электроокисление гидразина на графитированной ткани носит сложный характер. В обсуждении этого вопроса можно внести некоторую ясность, если считать, что на графитированной ткани, как на графите и угле происходит сорбция кислорода в различных формах с различной энергией связи [5,6] причём различные формы адсорбированного кислорода могут как пассивировать так и, при определённых условиях, ускорять реакцию электроокисления гидразина.

Хемосорбированные формы кислорода, имеющие высокую энергию связи с поверхностью и восстанавливающиеся при отрицательных катодных потенциалах, полностью насыщают поверхности связи графитированной ткани и блокируют её от возможной адсорбции молекул гидразина. Некоторый сдвиг потенциала в отрицательную область определяется химическим взаимодействием гидразина с поверхностными соединениями кислорода графитированной ткани.

Как было показано [7], на поверхности протекает реакция окисления гидразина по уравнению:



Образующийся радикал оказывает каталитическое воздействие на окисление гидразина.



Известны некоторые параметры разработанные для использования на морском транспорте ЭХГ, где в качестве топлива используют гидразин: А) Фирмой Альмес Часмерс (США) испытан гидразидно-кислородный ЭХГ мощность 750 Вт на подводной лодке [8]. В) Фирма Альстром (Франция) использовала гидразин-перекисьводородные ЭХГ. Известно, что масса системы была 75 кд, мощность, отбираемая ЭХГ составляла 1,75-2,00 кВт [8]. В приведённых системах в качестве электродов применяли металлкерамические электроды с нанесёнными катализаторами. Использование графитированных тканей позволяет значительно снизить массу ЭХГ.



Замена металлкерамического электрода на электрод из графитированной ткани позволит увеличить количество энергии, получаемой с единицы массы самого ЭХГ, как минимум в 3-4 раза и составит порядка $1 \cdot 10^{-2}$ кВт/кг.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коровин Н.В., Электрохимические генераторы, М., Энергия, 1974, 207 с.
2. Shimoji P., Marine Techn. Soc. J., 1969, v.3, № 4, p. 37
3. Капица П.Л., Успехи физических наук, Т.118, в.2, 1976, с. 307-314.
4. Справочник. Основные формулы физики (под редакцией М. Менделеева), М., ИИЛ, 1957, 657 с.
5. Бурштейн Р.Х., Фрумкин А.Н., ДАН СССР, 1941, Т.32, с. 327-329
6. Коровин Н. В., Кичеев А. Г., Электрохимия, 1970, Т.6, №9, с. 1330-1334
7. 750-W hydrazin-oxygen fuel cell, Direct Energy Conversation Digest, 1985, v. 4
8. Warszawski B., Verger B., Dumas Z., Marine Technology Soc., 1981, № 1, v. 5, p. 28