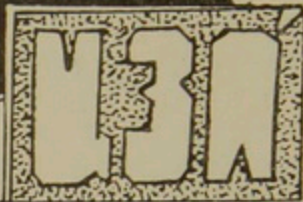


Վառելանյութային ԷԼԵՄԵՆՏՆԵՐ.



Ա. ԵՂԻԳԱՐՅԱՆ

Տեխնիկական գիտությունների թեկնածու

Հոսանքի քիմիական աղբյուրները՝ գալվանական էլեմենտները և ակումուլյատորները վաղուց կարևոր կիրառություն են գտել տեխնիկայում և ժողովրդական տնտեսության մեջ: Այդ էլեմենտներում, ինչպես հայտնի է, քիմիական էներգիան վեր է ածվում էլեկտրականի, այսինքն՝ յուրաքանչյուր գալվանական էլեմենտ (կամ ակումուլյատոր) ներկայացնում է մի սխեմա, որում ընթանում է որոշակի քիմիական ռեակցիա, երբ էլեմենտի արտաքին շղթան փակ է: Այդ ռեակցիայի ազատ էներգիան է, որ վեր է ածվում էլեկտրական էներգիայի:

Այստեղից օրինական հարց է ծագում. չի՞ կարելի արդյոք ստեղծել այնպիսի գալվանական էլեմենտ, որում ընթանա բոլորին հայտնի և մատչելի ռեակցիան՝ քարածխի կամ այլ վառելանյութի այրման ռեակցիան, և նրանց ջերմային էներգիայի հաշվին էլեմենտը տա էլեկտրական էներգիա: Այդպիսի էլեմենտներից բաղկացած մարտկոցները կլինեին կատարյալ ջերմաէլեկտրացետորալներ, որոնցում վառելանյութից անմիջապես կստացվեր էլեկտրաէներգիա, առանց ներկայումս կիրառվող այն բարդ միջան-

յալ պրոցեսների, որոնք պահանջում են նախ հարմարանք՝ վառելանյութն այրելու համար, ապա կաթսաներ՝ գոլորշի ստանալու համար և վերջապես գեներատորներ՝ էլեկտրական էներգիա ստանալու համար: Այս բարդ կոմպլեքսը կտեղավորվեր մեկ սխեմայում՝ նշված քարածխային էլեմենտում, որի հզոր բևեռները կսնեին ամբողջ էլեկտրացանցեր: Ահա մի հետաքրքիր պրոբլեմ, որը դրված է էլեկտրաքիմիայի առջև հարյուր տարուց ի վեր: Այսպիսի էլեմենտները, որոնցում առաջարկվում է օգտագործել վառելանյութեր՝ քարածուխ, նավթ, բնական գազ, ջրածին և այլն, անվանում են վառելանյութային էլեմենտներ:

Տեսական հիմքերը

Առաջադրվող հարցի տեսական լուծումը տրվում է գալվանական էլեմենտների թերմոդինամիկայում: Այստեղ քըննարկվում է այն հարցը, թե էլեմենտում ընթացող քիմիական ռեակցիայի ջերմային էֆեկտի ո՞ր մասը կարող է վերածվել էլեկտրական էներգիայի: Այսպես՝ եթե էլեմենտում ընթացող $A + B \rightarrow C$ պրո-

ցեսը իրականացվեր զուտ քիմիորեն (այսինքն A և B նյութերի փոխապոլումից ստանալինք C նյութը), ապա այն կկուգակցվեր որոշակի Q ջերմության անջատմամբ: Իսկ եթե այդ ռեակցիան տարվի էլեմենտում, այսինքն ոչ թե քիմիորեն, այլ էլեկտրաքիմիորեն (այդ երկու մեխանիզմների մասին կխոսվի հետո), ապա կստացվի էլեկտրական էներգիա: Պարզվում է, որ էլեմենտից ստացվող էլեկտրաէներգիայի (W) և էլեմենտում ընթացող ռեակցիայի ջերմային էֆեկտի միջև գոյություն ունի հետևյալ կապը.

$$W=Q+q \quad (1)$$

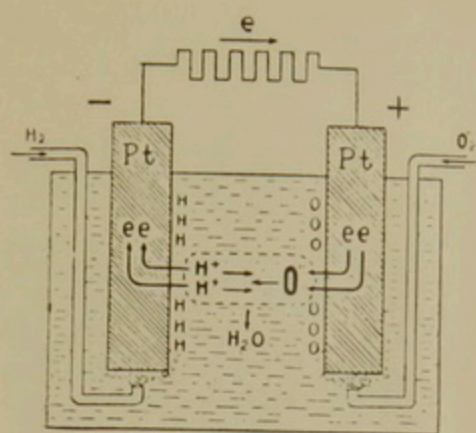
որտեղ՝ q-ն ջերմության այն քանակությունն է, որ կարող է էլեմենտը վերցնել միջավայրից, կամ տալ շրջապատող միջավայրին: Հետևաբար ստացվող էլեկտրաէներգիան կարող է կամ մեծ լինել ռեակցիայի ջերմային էֆեկտից կամ էլ փոքր: Հնարավոր է նույնիսկ, որ Q-ն լինի բացասական, q-ն դրական և բացարձակ արժեքով ավելի մեծ քան Q-ն: Այդ դեպքում W-ն նույնպես կլինի դրական. դա նշանակում է, որ էլեկտրական էներգիա կարող է ստացվել նույնիսկ հնդությունից ռեակցիաներից, այսինքն այնպիսի ռեակցիաներից, որոնք ընթանում են ջերմության կլանմամբ: Այսպիսի էլեմենտների տված էլեկտրաէներգիան կլինի զուտ ի հաշիվ արտաքին միջավայրից կլանած ջերմության: Մենք չենք խորանա այս հարցերի մեջ, միայն նշենք, որ (1) արտահայտությունը էլեմենտի էներգետիկ հիմքն է, ուր q մեծությունը հնարավոր է որոշել փորձնականորեն կամ կողմնակի հաշվարկներով: Պարզվում է, որ քարածխային էլեմենտի համար, որում պետք է ընթանա $C+O_2 \rightarrow CO_2$ պրոցեսը, q-ն—240 կալ/մոլ է, իսկ ռեակցիայի ջերմային էֆեկտը՝ Q-ն 94250 կալ/մոլ: Ուրեմն էլեմենտի տված էլեկտրական էներգիան (W) կլինի 94250—240≈94010 կալ/մոլ: Այստեղից՝ էլե-

մենտի օգտակար գործողության գործակիցը կկապմի $\frac{94000}{94250} \cdot 100=99,75\%$: Եթե

նկատի ունենանք, որ ջերմաէլեկտրականներում քարածխի այրման էներգիայի մոտ 30%-ն է օգտագործվում, ապա ակնհայտ կդառնա քարածխային էլեմենտի հրապուրիչ հեռանկարները: Ստացվում է, որ այդ էլեմենտի իրագործմամբ ոչ միայն խիստ պարզեցվում է քարածխի այրումից էլեկտրաէներգիայի ստացման պրոցեսը, այլև խիստ բարձրանում է ածխի այրման էֆեկտիվությունը:

Գործնական ուղիները

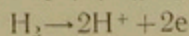
Վերը նշված տեսական հիմքերը հայտնի են եղել անցյալ դարի վերջերից: Այժմ հետաքրքիր է իմանալ այն գործնական քայլերի մասին, որոնք կատարվել են այդ բնագավառում, և՛ ինչ է խոստանում տվյալ պրոբլեմը: Այս հարցերը հասկանալու համար անհրաժեշտ է որոշ գաղափար ունենալ վառելանյութային էլեմենտի աշխատանքի մեխանիզմի մասին: Սկսենք նրանից, թե ինչ է նշանակում որևէ զուտ քիմիական պրոցես տանել էլեկտրաքիմիորեն: Պարզության համար քննարկենք ջրածնի այրման ռեակցիան օդում՝ $H_2+O \rightarrow H_2O$: Այս ռեակցիան գնում է չափազանց արագ և մեծ ջերմային էֆեկտով (136660 կալ/մոլ): Այժմ պատկերացնենք այդ ռեակցիայի էլեկտրաքիմիական իրականացումը: Դրա համար վերցնենք քիմիապես կայուն մետաղի՝ ասենք պլատինի 2 թիթեղներ (էլեկտրոդներ) և ընկղմենք ջրի մեջ, որի մեջ լուծված է որևէ էլեկտրահաղորդիչ միացություն՝ հիմք, թթու կամ աղ (էլեկտրոլիտ): Էլեկտրոդներից մեկը թող ողողվի թթվածնով, մյուսը՝ ջրածնով (նկ. 1): Դրա հետևանքով էլեկտրոդների վրա համապատասխանաբար կադսորբցվեն (կկաչեն մակերեսներին) ջրածնի և թթվածնի ատոմներ: Հայտնի է, որ ջրա-



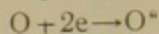
ծինը, որպես վերականգնիչ, հակում ունի էլեկտրոններ տալու, իսկ թթվածինը որպես օքսիդիչ՝ էլեկտրոններ ընդունելու: Այդ պատճառով ջրածնային էլեկտրոդի վրա ջրածնի ատոմները իրենց էլեկտրոնները կտան էլեկտրոդին, իսկ թթվածնային էլեկտրոդում, ընդհակառակն, էլեկտրոնները մետաղից կանցնեն թթվածնին: Դրա հետևանքով թթվածնի և ջրածնի ատոմները համապատասխանաբար կվերածվեն H^+ և $O^{''}$ իոնների և կանցնեն լուծույթ (էլեկտրոլիտ), ընդ որում ջրածնային էլեկտրոդը կլիցքավորվի բացասական լիցքով՝ ջրածնի ատոմներից ստացված էլեկտրոնների հաշվին, իսկ թթվածնային էլեկտրոդը, որից էլեկտրոններն անցել են թթվածնի ատոմներին, կլիցքավորվի դրականապես: Եվ, եթե այդ էլեկտրոդները միացվեն արտաքին հաղորդիչով, ապա ջրածնային էլեկտրոդից էլեկտրոնները կշարժվեն դեպի թթվածնայինը, ապառիվելով ջրածնի և թթվածնի իոնացման տեսական ընթացքը: Էլեկտրոլիտ անցած H^+ և $O^{''}$ իոնները կշարժվեն իրար հանդիման և միանալով կառաջացնեն ջուր՝ $2H^+ + O^{''} = H_2O$:

Այսպիսով, էլեմենտում տեղի են ունենում հետևյալ պրոցեսները.

ջրածնային էլեկտրոդի վրա՝



թթվածնային էլեկտրոդի վրա՝

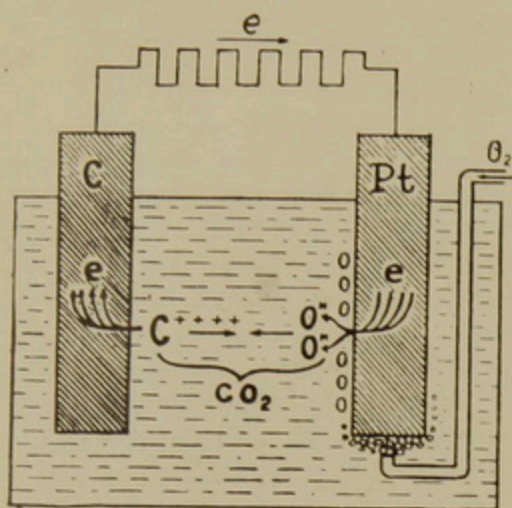


էլեկտրոլիտում՝ $2H^+ + O \rightarrow H_2O$

Գումարային պրոցեսը՝ $H_2 + O \rightarrow H_2O$:

Ջրածնից և թթվածնից ստացանք ջուր, որի շնորհիվ ջրածնային էլեկտրոդից տեղի ունեցավ էլեկտրոնների հոսք դեպի թթվածնային էլեկտրոդը: Այս սխեման իրենից ներկայացնում է ջրածնա-թթվածնային էլեմենտ, որի էլեկտրաշարժ ուժը կազմում է 1,23 վոլտ: Ելնելով ջրածնա-թթվածնային էլեմենտի աշխատանքի մեխանիզմից հեշտ է կռահել $H_2 + O \rightarrow H_2O$ զուտ քիմիական ռեակցիայի մեխանիզմը: Մենք տեսանք, որ ջրածինն իր էլեկտրոնը արտաքին հաղորդակով տալով թթվածնին վեր է ածվում դրական իոնի, իսկ թթվածինը՝ բացասական, այնուհետև անցնելով լուծույթ նրանք հանդիպում են և առաջացնում ջուր: Ուրեմն, զուտ քիմիական ռեակցիայի ժամանակ էլեկտրոնի անցումը ջրածնից թթվածնին տեղի է ունենում անմիջապես, երբ նրանց փոխազդեցության պահին այդ ատոմները գտնվում են միմյանց մոտ — ջրածինը էլեկտրոնները տալիս է հարևան թթվածնի ատոմին, որից հետո ստացված իոնները միանալով առաջացնում են ջուր:

Իսկ ի՞նչ է ներկայացնում էլեկտրոնի անցումը ջրածնից իր հարևան թթվածնի ատոմին: Դա հոսանք է, ավելի ճիշտ՝ միկրոհոսանք, որն առաջանում է տարածության տարբեր տեղամասերում, ունենալով տարբեր ուղղություններ: Ուստի այդ միկրոհոսանքների հանրահաշվական գումարը կլինի զրո, իսկ նրանց էլեկտրական էներգիան կվերածվի ջերմային էներգիայի: Այսպիսով, տվյալ ռեակցիայի քիմիական և էլեկտրաքիմիական մեխանիզմների մեջ սկզբունքային տարբերություն չկա: Տարբերությունը լոկ այն է, որ էլեկտրաքիմիական պրոցեսի դեպքում էլեկտրոնների անցումը ջրածնից թթվածնին տեղի է ունենում տարածականորեն



այս ռեակցիան տանել էլեմենտում այն էլ մինչև ածխի ոչ լրիվ այրումը՝ $C + O \rightarrow CO$ ($1000-2000^{\circ}C$) :

Լաբորատոր մասշտաբով գործող վառելանյութային էլեմենտներ

Զարածխային էլեմենտի իրականացման անհնարինությունը հիասթափեցնում է, բայց բոլորովին չի բացառում մյուս՝ հեղուկ և գազային վառելանյութերի (ջրածին, բնական գազ, նավթ, բենզին և այլն) էլեմենտների ստեղծման հնարավորությունը: Ներկայումս լաբորատոր մասշտաբով այդ էլեմենտները գործում են, և նրանց ուսումնասիրությունը խոստանում է տվյալ էլեմենտների գործնական կիրառությունը: Իրականացված էլեմենտներից առաջինը հանդիսանում է ջրածնա-թթվածնային էլեմենտը: Այս էլեմենտն ունի պարզ կառուցվածք: Նրա էլեկտրոդները պատրաստվում են ակտիվացրած ածխի և մետաղների (արծաթ, նիկել) նուրբ փաշուց, սեղմման և թրծման միջոցով (մետաղակերամիկական մեթոդ): Նման թիթեղները ունենում են որոշակի ծակոտկենություն և շատ ակտիվ մակերես, որն ապահովում է ջրածնի և թթվածնի իոնացման էլեկտրաքիմիական պրոցեսները: Այս ծակոտկեն էլեկտրոդների միջև եղած տարածությունը լցվում է կալիումի կամ նատրիումի հիդրօքսիդի ջրային լուծույթով, իսկ նրանց արտաքին մակերեսները չոր են և ողողվում են համապատասխանաբար ջրածնով և թթվածնով (կամ օդով): Գազերը դրսից ծակոտիներով դիֆուզվում են դեպի հիմքի հետ շփվող էլեկտրոդների մակերեսները և համապատասխանաբար վերածվում իոնների:

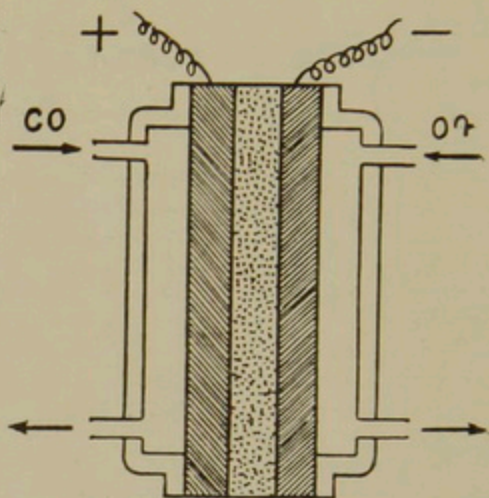
Նշված էլեմենտների աշխատանքի էֆեկտիվությունը կախված է էլեկտրոդային նյութի ակտիվությունից, նրանց ըստացման եղանակից: Այս հարցերի լայն ուսումնասիրությունը կատարվել է Օ-

մի ուղղությամբ. ընդ որում բոլոր ջրածնային ատոմները գտնվում են տարածության մի տեղում, թթվածնային ատոմները՝ մի այլ, իսկ որպես էլեկտրոդների փոխադրիչ ծառայում է մետաղական հաղորդիչը՝ էլեմենտի արտաքին դիմադրությունը:

Այժմ վերադառնանք ջրածնային էլեմենտին: Այն կարելի էր իրականացնել վերը նշված ջրածնա-թթվածնային էլեմենտի ձևով (նկ. 2) . եթե ածխածինը ընդունակ լիներ իոնանալու և անցնելու լուծույթ, ապա բացասական բևեռի վրա (ինչպես ջրածնային էլեկտրոդի դեպքում) կընթանար՝ $C \rightarrow C^{++++} + 4e$ ռեակցիան, իսկ թթվածնայինի վրա՝ $O_2 + 4e \rightarrow 2O^{--}$ ռեակցիան. գումարայինը կլինի՝ $C + O_2 \rightarrow C^{++++} + 2O^{--} \rightarrow CO_2$:

Այսպիսով էլեմենտում կընթանար ածխի այրման ռեակցիան, և կստացվեր հոսանք: Սակայն ամբողջ հարցը նրանումն է, որ ածխածինը չի իոնանում նույնիսկ շատ բարձր ջերմաստիճաններում (1000 և ավելի) այնպես, որ մինչև այժմ վերջնականապես չի հաջողվել իրականացնել այս ռեակցիայի էլեկտրաքիմիական ընթացքը: Գերմանական էլեկտրաքիմիկ Բաուերին է միայն հաջողվել (1937 թ.)

Դավթյանի և Ս. Սպիրիդոնովի կողմից: Նրանց էլեմենտներում ջրածնի էլեկտրաքիմիական այրումը օդով հասցված է զգալի արագության: Այդ էլեմենտների էլեկտրաշարժ ուժը կազմում է 1 վոլտ՝ $30\text{--}50\text{ mA/սմ}^2$ հոսանքի խտության դեպքում: Առավել բարձր ճնշման էլեմենտ է ստեղծել անգլիացի գիտնական Բեկոնը: Նրա էլեմենտում ջրածնի և թթվածնի ճնշումը մոտ 50 մթնոլորտ է, էլեկտրոլիտի ջերմաստիճանը մոտ 200°C , էլեկտրաքիմիական պրոցեսի արագությունը 10 անգամ ավելի, քան նախորդ կոնստրուկցիաներում:



Իսկ հնարավոր չէ՝ արդյոք այս եղանակով իրականացնել հեղուկ և գազային վառելանյութերի էլեկտրաքիմիական այրումը: Հետապնդությունները ցույց են տալիս, որ դա հնարավոր է բարձր ջերմաստիճանում ($600\text{--}700^\circ\text{C}$), հատուկ ծակոտկեն էլեկտրոդների և հատուկ էլեկտրոլիտների դեպքում: Այսպես, պրոֆեսոր Օ. Դավթյանը առաջինը իրականացրեց CO -ի այրման էլեմենտը (նկ. 3): Այդ էլեմենտի դրական էլեկտրոդը իրենից ներկայացնում է երկաթի, նրա մագնիսական օքսիդի և շամոտի կավի փոշիներից սեղմած և թրծած ծակոտկեն թիթեղ, իսկ բացասական բևեռը նույն ծակոտկեն էլեկտրոդն է, առանց երկաթի մագնիսական օքսիդի: Էլեկտրոլիտը այստեղ պինդ (կարբոնատների և օքսիդների հալույթ) է, օժտված է բավարար էլեկտրահաղորդականությամբ, ընդ որում հոսանքը նրանում հաղորդվում է բացառապես թթվածնի իոններով: Նման էլեմենտի կատարելագործումից հետո Դանիել-Բեկը և Բրյուսը իրականացրել են բենզինի, բնական գազի, կերոսինի էլեկտրաքիմիական այրումը: Այդ էլեմենտներում լարումը կազմում է մոտ $0,8$ վոլտ, վառելանյութի ջերմատվության մոտ 60 տոկոսը վեր է ածվում էլեկտրաէներգիայի:

Վերջում խոսենք քարածխային էլե-

մենտների իրականացման ներկայումս, տարվող աշխատանքների մասին: Բանի որ առայժմ հնարավոր չէ ստեղծել ուղղակի աշխատող քարածխային էլեմենտ, ապա առաջադրվում են հետաքրքիր մեթոդներ՝ կողմնակի ձևով լուծելու քարածխի էլեկտրաքիմիական այրման պրոբլեմը: Այդ տեսակետից հետաքրքիր է ամերիկացի ինժեներ Գորինի առաջարկը: Դրա էությունը հետևյալն է. հատուկ գեներատորներում բարձր ջերմաստիճանի տակ, ջրային գոլորշիների և քարածխի փոխադեցությունից ստացվում է ջրային գազ՝ H_2 և CO : Բանի որ այս ռեակցիան էնդոթերմիկ է, ապա որոշ քանակությամբ քարածուխ այրելու և սիստեմի ջերմաստիճանը (700°C) պահպանելու համար ջրային գոլորշիների հետ մասամբ տրոփվում է նաև օդ: Այդ հարմարանքի վերին մասում տեղավորվում են նշված էլեմենտները, որոնք աշխատում են Դավթյանի մշակած էլեմենտի սկզբունքով: Ստացված ջրային գազը ողողում է էլեմենտների բացասական բևեռը, իսկ դրական բևեռներին տրվում է օդ: Այդպիսի վառելանյութային էլեմենտների մարտկոցում կընթանա CO -ի և ջրածնի այրումը և կստացվի էլեկտրաէներգիա: Ամբողջ հարմարանքում (Շարունակությունը՝ 48-րդ էջում)