НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ
імені В.І. ВЕРНАДСЬКОГО

КРАВЧЕНКО ОЛЕКСАНДР ВОЛОДИМИРОВИЧ

УДК 544.32

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ ПЛІВОК Fe-C

02.00.04 – фізична хімія

Автореферат дисертації

на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Київ – 2021

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Міжвідомчому відділенні електрохімічної енергетики НАН України

Науковий керівник: доктор хімічних наук, доцент
Першина Катерина Дмитрівна,
Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, завідувачка відділу хімічного та інформаційного аналізу

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Решетняк Олександр Володимирович,
Львівський національний університет імені Івана Франка МОН України , завідувач кафедри фізичної та колоїдної хімії

доктор хімічних наук, професор,
Барчій Ігор Євгенович,
ДВНЗ «Ужгородський національний університет» МОН України,завідувач кафедри неорганічної хімії

Захист дисертації відбудеться «24» вересня 2021 р. о 10^{00} годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.218.01 Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України за адресою: 03142, Київ – 142, просп. Палладіна, 32/34, конференц зал.

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України за адресою: 03142, Київ – 142, просп. Палладіна, 32/34 або на сайті Інституту за посиланням*: http://www.ionc.com.ua/disertazii_new/php.*

Автореферат розісланий «5» серпня 2021 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
кандидат хімічних наук Г.Г. Яремчук

Актуальність теми. Сучасним напрямком отримання електричної енергії є використання відпрацьованого тепла та дешевих екологічно безпечних матеріалів. Серед них особливе місце займає залізо, яке є основою сучасних залізо-повітряних акумуляторів, у яких на аноді відбуваються зміни ступеня окиснення заліза від Fe^0 до Fe^{II}/Fe^{III}, а на катоді – взаємодія Fe^0 з киснем повітря. Але до теперішнього часу не встановлено всі електродні реакції на залізному електроді внаслідок термічного твердотільного перетворення всередині поверхневих плівок і взаємодії з електролітом. При розряді хімічного джерела струму (ХДС) металічне залізо перетворюється на магнетит (Fe_3O_4), який під час зарядження оборотньо переходить у металічне залізо. Достатньо високий парціальний тиск кисню повітря сприяє утворенню товстої плівки магнетиту, яка з часом блокує роботу елементу. Цю проблему можна вирішити шляхом зниження тиску кисню до оптимальних значень, або за допомогою відновника обмежити перебіг окислювальної реакції.

Також відомо, що більшість електрохімічних процесів за участі заліза супроводжується тепловими явищами у фазах та на їх межах, внаслідок чого виникає електрорушійна сила (ЕРС), яка пов’язана з реалізацією ефектів Джоуля-Ленца, Пельтьє, Томсона, процесами сольватації, утворення та руйнування кристалічної гратки оксидів заліза. Наявність таких неізотермічних ефектів є фактором впливу на перебіг нерівноважних окисно-відновних реакцій за участю заліза. У цьому випадку зовнішня різниця температур є чинником, який може додатково впливати на електрохімічні процеси, тобто сприяє зміні ЕРС та густини іонного струму. Збільшення негативної ентальпії (екзотермічні реакції) та наявність високих значень позитивної ентропії є основними умовами отримання великих значень ЕРС таких систем. З огляду на те, що термодинамічні властивості будь-якого хімічного джерела струму та термогальванічного елементу визначаються, насамперед, термодинамікою реакцій на межі електрод/електроліт, варто враховувати й вплив електроліту. Відомо, що всі реакції окиснення заліза – екзотермічні, а відновлення – ендотермічні, що може бути чинником регулювання підсумкової ентальпії електрохімічної системи. Впливати на термодинамічні показники електрохімічної системи та змінювати її ЕРС можливо за рахунок використання композиційних плівок, які одночасно містять окисники (оксиди заліза Fe^{II} та Fe^{III} на поверхні металічного заліза) та відновник (карбон). Лужне середовище сприяє реалізації оборотних реакцій за участю кисню та гідрооксид іонів за рахунок утворення гідрооксидних шарів на поверхні металевого заліза з високими негативними значеннями ентальпії гідратації, а при концентрації лугу більш 0,1 М залізо утворює феррати, які є дуже сильними окисниками ($E° = +0,72$ В) й можуть впливати на збільшення електрохімічного діапазону потенціалів системи, особливо з використанням графітового аноду. Всі ці властивості роблять залізо-карбонові композиційні плівки дуже привабливими для використання в якості електродних композицій як в електрохімічних, так в термогальванічних системах. З огляду на це встановлення фізико-хімічних особливостей (факторів, що впливають на збільшення ентропії, ентальпії,

хімічних та електрохімічних потенціалів, а також умов реалізації оборотних процесів), що надають можливість багаторазового зарядження неізотермічних елементів на основі композиційних плівок Fe-C є актуальним завданням.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана згідно з планами науково-дослідної роботи Міжвідомчого відділення електрохімічної енергетики НАН України та Цільової програми фундаментальних досліджень Відділення хімії НАН України «Фундаментальні дослідження за пріоритетними напрямками хімії» Стратегія створення нових теплоенергоперетворюючих систем на основі заліза та його сполук, сірки та кисню ДР № 0117U000858 (2015-2021рр.).

Мета та завдання дослідження: Встановлення термодинамічних і кінетичних закономірностей перебігу редокс реакцій в елементах композиції та композиційних плівках Fe-C, що впливають на їх термоелектричні властивості.

Для досягнення мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- встановити термодинамічні та кінетичні параметри структурно-морфологічних та редокс - перетворень компонентів композиційних плівок Fe-C зі зміною температури у присутності кисню та домішок із низькою теплопровідністю;
- визначити оптимальні масові співвідношення Fe:C композиції з максимальними значеннями ентропії;
- дослідити вплив кисню на перебіг редокс реакцій та електрохімічних реакцій у залізо-графітових композиціях та плівках на їх основі;
- встановити вплив pH електроліту, концентрації лугу та редокс-домішок в електроліті на формування окисно-відновлювальних оборотних реакцій (циклів) і додаткових теплових ефектів за присутності окисника та відновника в електроліті;
- удосконалити метод виміру термоелектричних коефіцієнтів у термогальванічних системах на основі дисперсних систем [залізо – графіт] з використанням методів спектроскопії електрохімічного імпедансу;
- встановити вплив носія композиції на зміну ЕРС та густини струму;
- провести випробування тестових термогальванічних елементів на основі композиційних плівок Fe-C при різниці температур до 30 ^{0}.

Об'єкт дослідження: взаємозв'язок складу композиції із термодинамічними та кінетичним параметрами перебігу редокс - реакцій з киснем та термоелектричними властивостями електрохімічних систем на основі композиційних плівок Fe-C.

Предмет дослідження: залізо – карбонові композиції та плівки на їх основі.

Методи дослідження: рентгенофазовий аналіз - для визначення фазового складу суміші порошкового заліза у присутності та відсутності кисню, термогравіметрія - для визначення впливу температури та кисню на зміну ентропії та кінетики редокс - реакцій у залізо-карбонових сумішах,

калориметричні дослідження для визначення теплових ефектів перебігу редокс - реакцій у присутності кисню та термоізоляційних домішок, скануюча електронна мікроскопія – для визначення розмірів частинок заліза, їх форми та поверхневого розподілу елементів у плівках Fe-C, циклічна вольтамперометрія та спектроскопія електрохімічного імпедансу для визначення електрохімічних властивостей електродів на основі плівок Fe-C під дією кисню та електролітів, розрахунки термоелектричних коефіцієнтів, пряма потенціометрія для визначення зміни pH розчинів електролітів та їх редокс потенціалів. Для виготовлення макетних зразків у роботі використано метод напресування активної маси на сітку та метод прокатки для виготовлення композиційних плівок Fe-C; методи точкового зварювання та герметизації для - виготовлення термогальванічних комірок.

Наукова новизна отриманих результатів. В роботі вперше:

Встановлено взаємозв'язок термодинамічних параметрів (ентропії та ентальпії) редокс реакцій зі складом сумішей, хімічною природою електроліту, електрохімічними та термоелектричними властивостями неізотермічних систем на основі композиційних плівок Fe-C. Дослідженнями термічних ефектів редокс реакцій композиційних плівок в електролітних системах з різним значенням pH та в умовах сповільнення відділення теплоти встановлено вплив температури та наявності кисню повітря на обмеження температурного діапазону перебігу екзотермічних реакцій, зміни підсумкового езотермічного ефекту та ЕРС .

Доведено, що присутність кисню повітря обмежує перебіг екзотермічних реакцій у температурному діапазоні до 30 ^{0}, тоді як нагрівання в інертній атмосфері розширює діапазон екзотермічних реакцій до 140^0. Для підвищення негативного значення вільної енергії Гіббса та підвищення ЕРС елементів на основі композиційних плівок Fe-C запропоновано використання герметичних комірок, які обмежують доступ вільного кисню до зони редокс - реакції.

Розрахунками зміни ентропії у відкритих та герметичних системах з урахуванням pH електроліту доведено, що наявність зовнішнього кисню призводить до негативних значень ентропії, герметичні зразки мають позитивні значення ентропії, а збільшення ЕРС елементів симбатно змінюється із вмістом заліза та підвищенням позитивної ентропії системи.

Визначено хімічні чинники (компонентний склад плівки та наявність редокс - активних комплексних сполук у складі електроліту), що можуть значно змінювати потенціал поверхні електроду на основі композиційних плівок Fe-C та впливати на ентропійні показники редокс - реакцій на межі розподілу електрод/електроліт. Показано, що поява відновників в електроліті може бути додатковим чинником впливу на швидкість редокс - перетворень та підвищення ентропійних показників.

Експериментально доведено, що залізо-карбонова плівка складається з шарів графіту з включеннями частинок заліза у міжшаровий простір, поверхня цих частинок також має тонкий шар (до 100 нм) оксидів з

домішками карбону до 23 мас.%, що забезпечує безпосередній контакт окисника та відновника та запобігає утворенню товстого шару оксидів заліза на поверхні, який гальмує перебіг редокс реакцій за участю Fe^0 та призводить до втрати термоелектричних властивостей плівки.

Удосконалено метод вимірювання температурних коефіцієнтів у термогальванічних елементах in-situ з використанням спектроскопії електрохімічного імпедансу. За допомогою низькочастотної складової спектрів імпедансу в координатах Боде дозволяє отримати значення термоелектричних коефіцієнтів і розрахувати долю термоелектричних явищ у підсумковому збільшенні ЕРС, що становить 48% від загального вкладу електрохімічних та термоелектричних явищ.

Практичне значення одержаних результатів. Уперше з використанням композиційних плівок Fe-C одержані термогальванічні елементи дискової конструкції з питомою потужністю 0,63 Вт/г, які здатні заряджуватися у температурному діапазоні до 50 ^{0}. Встановлено, що саме у лужному середовищі доцільно експлуатувати композиційні плівки Fe-C у якості електродів для термогальванічних елементів. Отримано низку елементів на основі композиційних плівок Fe-C з різними носіями композиції, в яких значення потужності перевищує у десять разів аналогічне значення для відомих термогальванічних і комерційних термоелектричних елементів, досліджено вплив носія композиції на термоелектричні та електрохімічні показники.

Особистий внесок здобувача. Постановка задач, інтерпретація результатів досліджень та їх узагальнення здійснено спільно з науковим керівником - д. х. н. Першиною К.Д. Всі експериментальні дані, що включено до дисертаційної роботи, одержані безпосередньо автором. Дисертант особисто виконав експериментальну роботу щодо виготовлення електродів; приготування електролітів, зібрання зразків ТГЕ та кисневих комірок, проаналізував дані скануючої електронної мікроскопії, термічного аналізу, циклічної вольтамперометрії, провів та узагальнив обробку одержаних експериментальних даних, дослідив електрохімічну активність електродних систем, провів кінетичні вимірювання у широкому температурно-концентраційному діапазоні.

Рентгеноструктурні та термогравіметричні дослідження проведено в інституті хімії поверхні ім. О. О. Чуйка спільно з Ю. І. Горніковим. Дослідження з використанням скануючої електронної мікроскопії проведено на базі центру колективного користування НТУ КПІ ім. І. Сікорського, вольтамперні дослідження проведено за участі к.х.н. Потапенко О. В. (Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України).

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи представлені та обговорені на Міжнародній науково-практичній конференції «Перспективи розвитку сучасної науки». – Львів – 2-4 грудня, 2016; Українській конференції з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», 27-29 березня 2017.– Вінниця; XI Українській конференції з

міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», 27-29 березня 2018.– Вінниця; VII Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології . 11-13 квітня 2018 р., м. Київ; VIII Українському з'їзді з електрохімії та VI Науково-практичному семінарі студентів, аспірантів і молодих учених «Прикладні аспекти електрохімічного аналізу», присвячені 100-річчю Національної академії наук України. - Львів, 4–7 червня 2018 р. **9**th International Conference "Materials Science and Condensed Matter Physics", 25–28 September 2018, Chisinau, Republic of Moldova. 5th International Meeting "Clusters and nanostructured Materials", 22-26 October, 2018, Uzhgorod, Ukraine.

Публікації. За темою дисертації опубліковано 5 статей у фахових виданнях (1 стаття входить до бази Scopus); 13 тез доповідей на вітчизняних та міжнародних конференціях, із них 9 англомовних.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається з анотації, вступу, п'яти розділів, висновків і переліку використаних джерел (184 найменувань). Дисертація викладена на 160 сторінках друкованого тексту, містить 33 таблиці та 52 рисунки.

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано її мету та задачі, визначено наукове та практичне значення одержаних результатів.

У першому розділі проаналізовано літературні джерела стосовно фізико-хімічних, електрохімічних і термоелектричних властивостей основних типів матеріалів для термоелектричних пристроїв, термодинамічні та кінетичні умови формування хімічного та електрохімічного потенціалів, термоЕРС у термогальванічних системах у присутності електролітів та редокс - активних сполук. Розглянуто основні структурні та термоелектрохімічні властивості заліза та його оксидів, вплив ступеню дисперсності на формування цих властивостей, а також основні технологічні прийоми отримання термоелектричних матеріалів та елементів на їх основі. Обговорено фізико-хімічні методи дослідження термоелектрохімічних систем. На підставі аналізу літератури обґрунтовано вибір предмету та об'єктів дослідження, сформульовано основні завдання дослідження.

У другому розділі наведено перелік використаних реактивів, методики вибору матеріалів електродних композицій, виготовлення плівок та електродів, підбору електролітів та виготовлення термогальванічних елементів, методи контролю фізико-хімічних властивостей компонентів електродних композицій та контролю термоелектричних та електрохімічних показників. Описано обладнання, методи та розрахункові методики для встановлення термохімічної поведінки, зміни морфології поверхні та складу плівок, компонентного та фазового складу сумішей для композицій, вимірювання кінетичних параметрів і термоелектричних коефіцієнтів термоелектрохімічних систем. Наведені методики калориметричних досліджень впливу кисню й теплоізоляційних домішок на теплові ефекти окисно-відновних реакцій, на термоелектричні та електрохімічні властивості систем, що досліджувались. Описані методи використання циклічної

вольтамперометрії та спектроскопії електрохімічного імпедансу для оцінювання електрохімічних та термоелектричних властивостей композиційних плівок та елементів на їх основі . Також наведено методики вимірів швидкості реакцій окиснення та зміни опору в тонких плівках композиційних сумішей Fe-C у присутності кисню повітря.

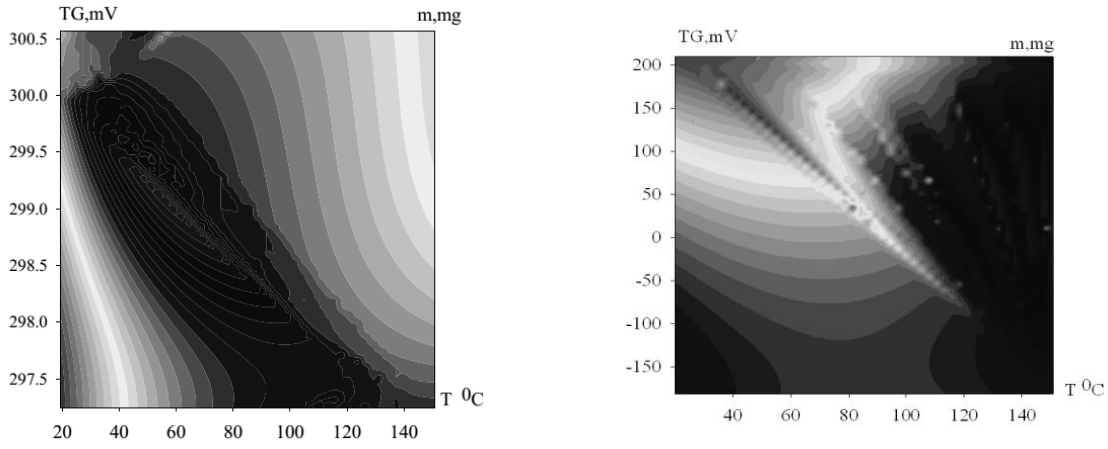
У третьому розділі розглянуто фізико-хімічні умови зміни ентальпії у композиціях на основі сумішей Fe-C. РФА - дослідженнями встановлено, що у діапазоні температур 20 – 120^{0}C основною фазою у вихідній суміші є залізо Fe^0 та його оксид Fe_3O_4, а після нагрівання до 500^{0}C - α-Fe_2O_3. Внесення теплоізоляційної домішки алюмосилікату не змінює фазовий склад залізовмісної компоненти (табл. 1).

Таблиця 1 – Фазовий склад заліза у сумішах за різних температур

Зразок	Фазовий склад	№ картки JCPDS	Температура, К
Вихідний	Fe Fe_3O_4 (магнетит) C (d=3.32 A)	87–721 88–315 77–22	298
Після нагрівання	a-Fe_2O_3 гематит	79–1741	1273

Наявність Fe_3O_4 створює передумови для отримання великих значень ентальпії у реакціях з киснем, а також обмежує кількість можливих редокс – реакцій заліза. Підсумкове значення зміни ентальпії в такий системі складає (згідно з довідникових даних) $\Sigma\ \Delta H_{екз.} - \Sigma\ \Delta H_{енд.} = -5421{,}3$ (кДж/М).

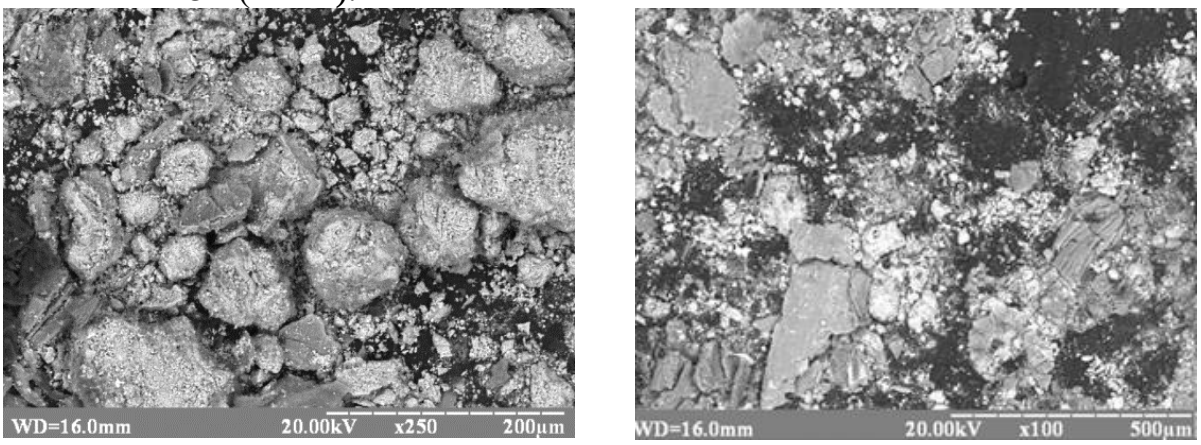
На підставі аналізу термогравіометрічних і калориметричних досліджень встановлено, що підсумкова зміна ентальпії суміші [залізо-графіт] має нижчі значення відносно теоретично розрахованих: $\Sigma\ \Delta H_{екз} - \Sigma\ \Delta H_{енд.} = -1504 + 444{,}5 = -1059{,}5$ (кДж/М). Присутність кисню повітря обмежує перебіг екзотермічних реакцій в температурному діапазоні до 30 ^{0}C (рис.1 а), тоді як нагрівання в інертній атмосфері (Не) розширює діапазон екзотермічних реакцій до 140^{0}C зі значним збільшенням підсумкового езотермічного ефекту (рис. 1,б). Таким чином, використання герметичних систем може бути фактором збільшення негативного значення вільної енергії Гіббса.



а б

Рисунок 1 – Екзо – та ендотермічні ефекти для зразків сумішей з піролізним залізом у присутності кисню (а) та в атмосфері гелію (б).

Кінетичними дослідженнями ступеню перетворення заліза у присутності графіту та алюмосилікату встановлено, що наявність кисню уповільнює швидкість перетворення заліза на 67 % (0,27 мг/хв в інертній атмосфері; 0,18 мг/хв. у присутності кисню) у температурному діапазоні від 19 ^{0}C до 165^{0}C. СЕМ дослідженнями показано можливість утворення шаруватих структур заліза, що за своїм виглядом відповідають мінералу вюститу (FeO), тобто відповідають за утворення оксиду заліза зі ступенем окиснення Fe^{2+} (Рис.2).



а б

Рисунок 2 – СЕМ-мікрофотографії зразків: а- до контакту з киснем; б- після контакту з киснем

На підставі цих досліджень зроблене припущення, що при використанні суміші Fe-C у якості компонентів композиційної плівки при тривалому находженні на повітрі можливе часткове відновлення магнетиту до вюститу: $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$. Подальші СЕМ - дослідження плівок товщиною 750-850 мкм, що були виготовлені з цієї суміші, показали, що частинки заліза достатньо рівномірно розподілені в об’ємі плівки і заходяться між шарами графіту, не контактуючи між собою (рис.3).

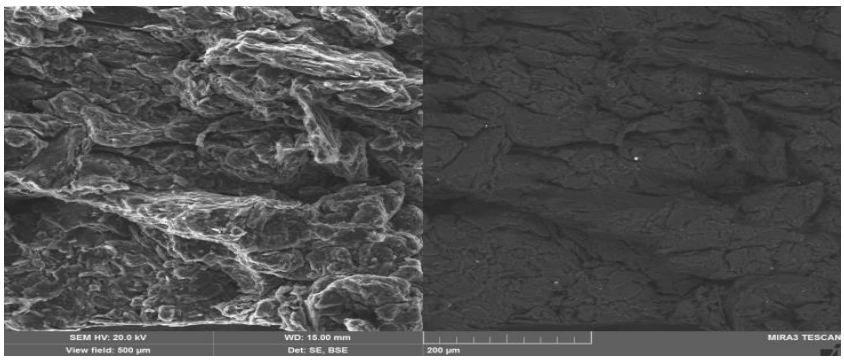


Рисунок 3 – СЕМ-мікрофотографія композиційної залізо - графітової плівки

Частинки заліза мають структуру ядро-оболонка, де ядро – залізо, оболонка – його оксиди (рис.4). За даних мікрозондового аналізу встановлено, що на поверхні частинок заліза також присутні частинки графіту, які, виходячи з розрахунків масових співвідношень, можуть бути в окисненій формі. Наявність окисненого графіту як на поверхні частинок, так і в об'ємі графіту може бути додатковим чинником впливу на редокс - перетворення всієї системи, завдяки здатності окисненого карбону до реакцій відновлення металів, що можуть значно змінювати потенціал поверхні електроду та впливати на ентропійні показники реакцій на межі розподілу електрод/електроліт (табл. 2, рис.4, 5).

Таблиця 2 – Склад поверхні композиційної плівки, мас.%

Спектр	C	O	F	Al	Si	Cr	Mn	Fe
Спектр 1	23.21	48.83		0.14	0.34	0.58	0.67	26.23
Спектр 2	96.44	2.79	0.77					
Max.	96.44	48.83	0.77	0.14	0.34	0.58	0.67	26.23
Min.	23.21	2.79	0.77	0.14	0.34	0.58	0.67	26.23

Таким чином, при відсутності контакту частинок заліза з киснем повітря загальний внесок у зміну термодинамічних показників (ентропії, ентальпії та вільної енергії Гіббса) у плівках Fe-C здійснюють оксидні шари на поверхні частинок заліза та карбону. При відновленні магнетиту $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ можна досягти таких значень ентальпії: $\Delta H = -853$ кДж/М, а при реалізації реакції диспропорціонювання $4FeO \rightarrow Fe + Fe_3O_4$ кількість теплоти значно підвищується ($\Delta H = -4529{,}1$ кДж/М). Це дає підстави для використання композиційних плівок Fe-C в електрохімічних системах, які будуть чутливими ще й до зміни зовнішньої температури в залежності від наявності кисню. При контакті з киснем повітря ці ефекти будуть значно меншими.

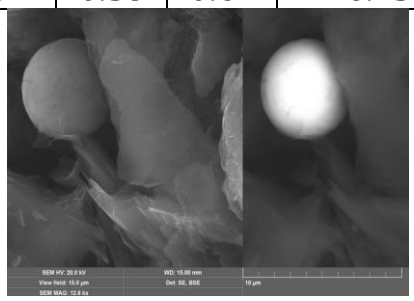


Рисунок 4 – Поверхнева структура частинок заліза

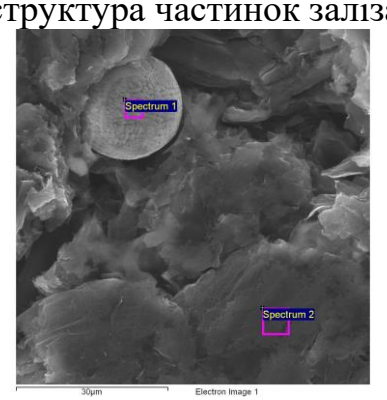


Рисунок 5 – Області сканування компонентного складу композиту

У четвертому розділі комплексом електрохімічних методів (ЦВА та СЕІ) досліджено електрохімічні властивості композиційних плівок Fe-C, що пов'язані з утворенням термогальванічних елементів, та доведено вплив кисню на здатність до перетворення тепла на електрику. ЦВА дослідження довели, що концентрація лугу в електроліті значно впливає на діапазон потенціалів окиснення та відновлення заліза на композиційному електроді. Встановлено потенціал катодних реакцій, який відповідає реакціям відновлення оксиду заліза(III) з утворенням гідрооксиду заліза(II) (- 0,56 В). Анодна реакція за отриманим значеннями потенціалу (+0,72 В) відповідає окисненню гідрооксиду заліза(III) з утворенням феррат- іону (FeO_4^{2-}) , який є сильним окисником.

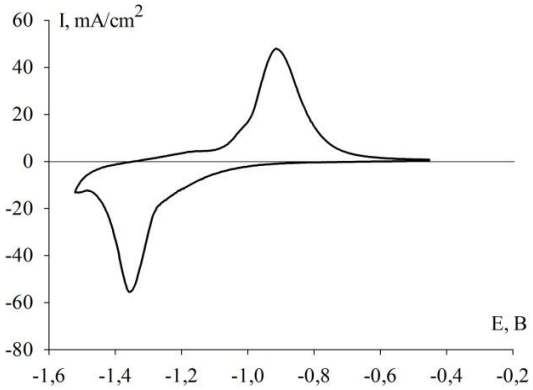


Рисунок 6 – ЦВА композиційного електроду у лужному 5 М розчині NaOH, швидкість розгортки потенціалу 1мВ/с (повітря)

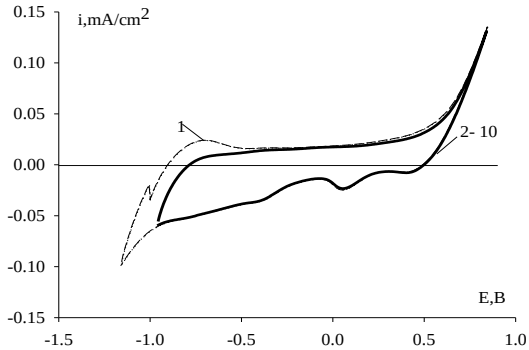


Рисунок 7 – ЦВА композиційного електроду, що полярізований відносно графіту, 5 М NaOH, швидкість розгортки потенціалу 50 мВ/с

При проведенні циклування у відкритій комірці у присутності кисню повітря підсумковий діапазон потенціалів зменшується на 0,4 В (рис. 6.), що може бути пов’язано з обмеженням анодної реакції присутністю кисню. В інертній атмосфері при поляризації композиційного електроду відносно графітового (рис.7.) діапазон електрохімічного вікна співпадає з розрахунковим значенням Σ E = 1,48 В за рівняннями реакцій:

$$3Fe(OH)_2 + 2OH^- \Leftrightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O + 2\,e^- \quad E^0 = -\,0{,}76\ В, \qquad (5)$$

$$FeO_4^{2-} + 4\,H_2O + 3e \rightarrow Fe(OH)_3 + 5\,OH^- \quad E^0 = +\,0{,}72\ В, \qquad (6)$$

Стабільна робоча зона композиційних плівок Fe-C у 19 М лужному розчині за при низькій швидкості розгортки потенціалів (1-5 мВс$^{-1}$) у присутності кисню має однакову величину (E = 1,28 В) (рис.8, 9). Отримані результати добре співвідносяться з потенціалом залізо-повітряного акумулятора (E= 0,80 В). У інертній атмосфері значення E зменшується до 0,9 В. Отже, внесок кисню у формування електрорушійної сили становить 0,38 В.

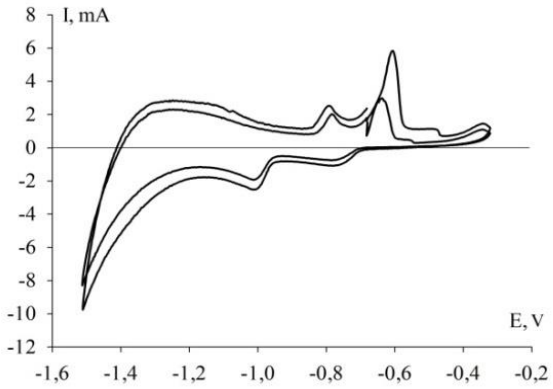


Рисунок 8 – ВАХ електроду порошкового заліза в 19 М NaOH при швидкості сканування потенціалу мВс$^{-1}$ (відкрите повітря)

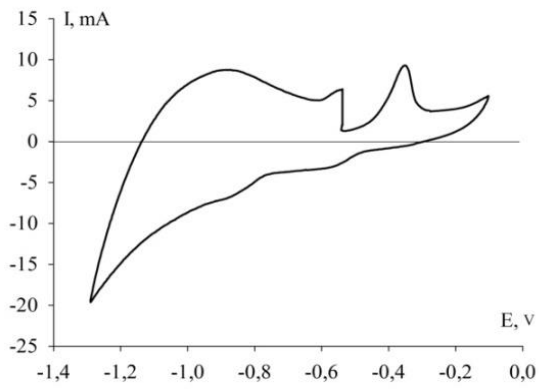


Рисунок 9 – ВАХ електроду порошкового заліза в 19М NaOH при швидкості сканування потенціалу 5 мВс$^{-1}$ (інертна атмосфера)

При внесенні редокс - компонентів (комплексні солі заліза з окиснювальними та відновлювальними властивостями) до лужного електроліту встановлено вплив відновника на збільшення ЕРС термогальванічного елементу при нагріванні (табл. 3, рис.10), що узгоджується зі збільшенням температурного коефіцієнту, яке є показником збільшення ентропії системи за рахунок збільшення термодифузійної компоненти. Таким чином, наявність додаткового відновника в електроліті збільшує ентропію системи.

Таблиця 3 – Склад електролітів

	Склад електроліту	Концентрація компонентів, М	Вміст NaOH, мас. %	Вміст комплексної солі, мас.%
1	$NaOH + H_2O$	5	100	-
2	$K_3[Fe(CN)_6] + H_2O$	0,25	-	100
3	$K_4[Fe(CN)_6] + H_2O$	0,25	-	100
4	$NaOH + K_3[Fe(CN)_6] + H_2O$	5:0,25	50	50
5	$NaOH + K_4[Fe(CN)_6] + H_2O$	5:0,25	50	50

Вимірами теплових ефектів при зовнішньому навантаженні, яке дорівнює максимальному значенню ЕРС системи (1,47 В) з використанням теплоізоляційних домішок в електроліті, а також за умови зміни вмісту заліза у композиції плівки, встановлено, що використання теплоізоляційних домішок (алюмосилікату) знижує ЕРС у 3 рази, але збільшує час її збереження у 8 разів. Це може бути обумовлене тим, що наявність алюмосилікату сповільнює тепловідділення та підтримує початкові значення ентропії протягом тривалого часу. Однак максимальне значення ЕРС отримане саме в елементах з максимальним вмістом заліза, що дає підставу для розрахунків зміни ентропії у зразках, які досліджувались, у залежності від вмісту заліза та наявності вільного кисню, тобто факторів, що впливають на збільшення частки термодифузії.

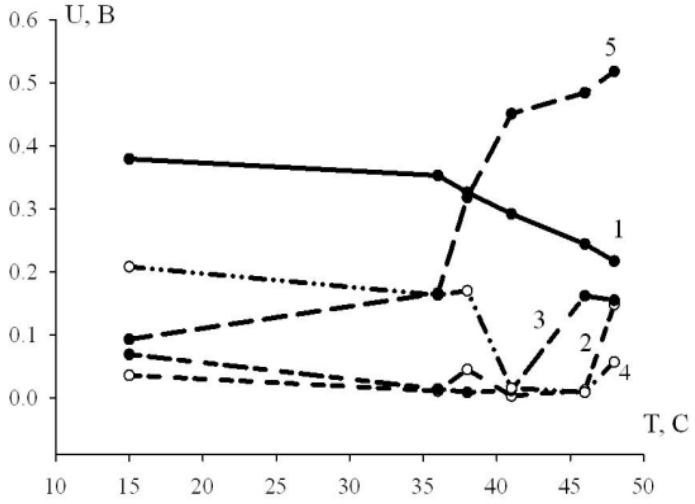


Рисунок 10 – Зміна напруги розімкненого ланцюга зразків під дією температури (нумерація зразків згідно таблиці 3)

Розрахунки проведені з використанням рівняння:

$$\Delta S = \frac{nF\Delta U}{\Delta T} - R\Delta(T \ln C_{OH^-}) \quad (7),$$

де: ΔU – зміна напруги разімкненого ланцюгу (НРЛ), n - кількість електронів редокс – реакції(обрано 2 за рівнянням реакції 5) F – стала Фарадея, ΔT – різниця температур (початкової та при навантаженні), R – універсальна газова стала.

Результати вимірів свідчать (табл. 4), що наявність зовнішнього кисню призводить до негативних значень ентропії, а герметичні зразки мають позитивні значення ΔS, при цьому збільшення вмісту залізі призводить до збільшення ентропії та НРЛ зразків. Таким чином, зростання ЕРС елементів симбатно залежить від вмісту заліза та підвищення ентропії системи.

Таблиця 4 – Значення ентропії та НРЛ у досліджуваних зразках

Fe, мг	[NaOH], М/л	Умови	НРЛ, В	ΔT, K	ΔS, Дж/М$^{-1}$К$^{-1}$
0,1406	19	- O_2	0,04±0,01	18,6	62,3
0,1481	19	- O_2	0,03±0,01	6,2	280,2
0,1518	19	+ O_2	0,08±0,01	20,6	-618,3
0,1441	19	+ O_2	0,08±0,01	20,6	-584,3
0,1060 + алюмосилікат	5	- O_2	0,15 ±0,01	29,8	1097,8
0,1402	5	- O_2	0,25±0,01	37,7	3272,6
0,1586	5	- O_2	0,59±0,01	30,7	7748,0

Це дозволяє припустити наявність додаткового впливу термелектричних явищ на поверхні композиційної плівки на збільшення ЕРС

елементу. Виміряні термоелектричні коефіцієнти з використанням двох різних методів при двох температурах (з використанням високоомного вольтметру та СЕІ) співпадають один до одного до другого знаку (Таблиця 5).

Таблиця 5 – Значення розрахункових параметрів спектрів імпедансу зразків з різним вмістом заліза.

Маса Fe, мг	Z_0-R_0, Ом	i_0, А	S, мВ/К	Si, мВ/К
0,1406	0,4	0,039±0,001	0,22±0,05	0,25±0,01
0,1481	1,1	0,081±0,001	0,31±0,05	0,38±0,01
0,1518	0,6	0,25±0,001	0,53±0,05	0,59±0,01

Використання спектроскопії електрохімічного імпедансу дозволяє здійснювати виміри термоелектричних коефіцієнтів у зібраних елементах без їхнього руйнування.

Експериментально доведено незначний вплив карбонової компоненти композиції відносно впливу заліза. Припущено, що наявність відновних властивостей карбону впливає на термелектричні властивості через регулювання товщини оксидної плівки на поверхні заліза. У цьому випадку велике значення має масове співвідношення залізної та карбонової компоненти. Експериментально знайдено, що оптимальне масове співвідношення Fe:C дорівнює 3:1(табл, 6).

Таблиця 6 – Залежність значень напруги термоЕРС від співвідношення залізної та карбонової компоненти при тепловому навантаженні в 30 ^{0}С

№ Зразка	m(Fe), г	m(C), г	Σm, г	НРЛ, В
1	0,106	0,046	0,152	0,1
2	0,1492	0,0560	0,2052	0,27
3	0,1586	0,0542	0,2128	0,59

Але для отримання максимального значення залишкової ЕРС (тривалого збереження зарядженого стану) після теплового навантаження (тобто за 30 хв. після нагрівання) необхідно збільшувати вміст карбонової компоненти до співвідношення 1:2 (табл. 7).

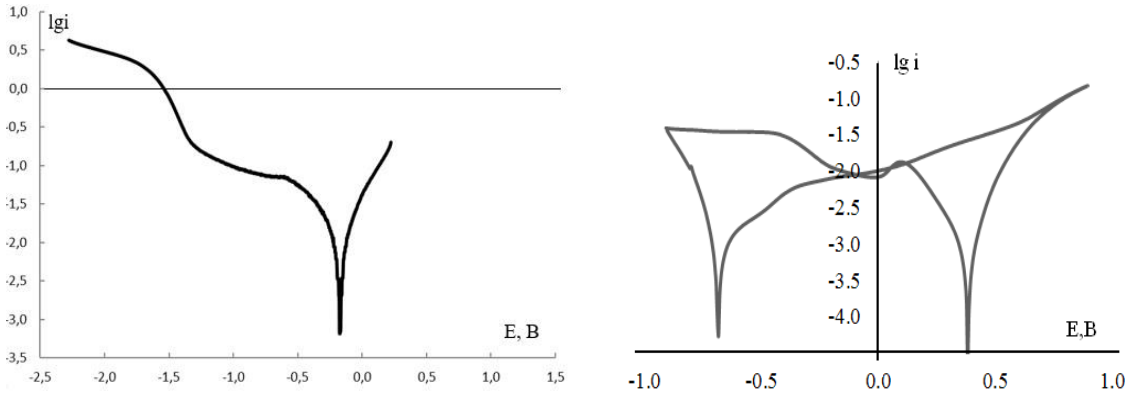
Таблиця 7 – Вплив складу композиції на залишкову термоЕРС

№	m(Fe), г	m(C), г	НРЛ, В	НРЛ $_т$, В
1	0,1481	0,0824	0.05	0,31
2	0,1406	0,0489	0.05	0,01
3	0,1518	0,0542	0.06	0,03
4	0,1441	0,0823	0.08	0,12

НРЛ$_т$ – остаточна напруга після теплового зарядження

В результаті експериментів встановлено взаємозв’язок між підвищенням температури, зміною сумарного потенціалу під формуванням шарів оксидів заліза на поверхні частинок заліза за участі карбону, а також умови зміни електрохімічних та термоелектричних параметрів електродної композиції при зміні вмісту її компонентів та складу електроліту, що впливають на зміну ентальпії електрохімічної системи завдяки реалізації додаткових редокс – реакцій та термодифузійних явищ.

В п’ятому розділі наведено результати практичного випробування розроблених композиційних плівок Fe-C на різних носіях зібраних елементів з композиційними електродами. Композиційні електроди апробовано в електролітах із різними значеннями pH середовища. ЦВА електроду в нейтральних і лужних середовищах мають значні відмінності (рис. 11 а, б). У розчинах з нейтральним значенням pH діапазон потенціалів електрохімічної стійкості становить 0,5 - 0,75 В з поверхневим пасивуванням у широкому діапазоні потенціалів - 0,76 ÷ + 1,9 В відносно НВЕ (рис. 11 а). У лужних середовищах цей діапазон розширюється до 1,2 - 1,4 В без будь-якої пасивації (рис. 11 б).



а б

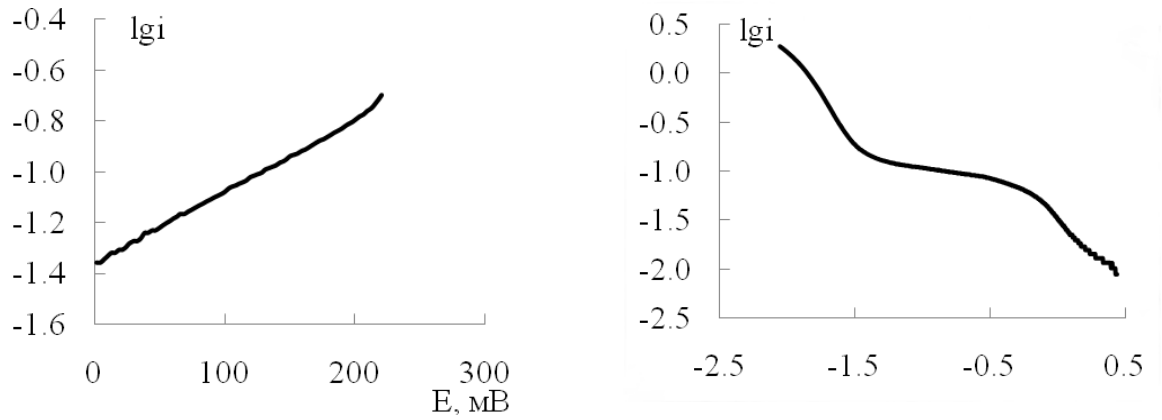
Рисунок 11 – Поляризаційні криві композиційного залізо- графітового електроду: а - 1 М NaCl; б - 0,1 М NaOH

Розраховані питомі ємності композиційного електроду в 5 М водному розчині NaOH, які у середньому становить 80-100 мАгод/г, добре узгоджується з результатами, описаними для існуючих залізо-повітряних акумуляторів (80 мАгод/г) (таблиця 8).

Таблиця 8 – Питомі ємності електроду при різних концентраціях NaOH

[NaOH], M	$Q_{cath.}$,mA•h	$Q_{anod.}$,mA•h	$Q_{anod}/Q_{cath.}$•100%
0,1	1,07	0,72	67,3
5	2,92	2,76	94,5
19	2,79	2,76	98,9

Зміна носія композиції(залізо/нікель) приводить до переміни механізмів окисно-відновних реакцій. У випадку сталевої сітки механізм реакції не змінюється впродовж усього діапазону потенціалів (рис. 12 а). На нікелевій сітці реакція має складний характер (рис.12 б) у різній області потенціалів. Тому, для запобігання нестабільної роботи електроду доцільно використовувати в якості носія композиції сталеву сітку.



а б

Рисунок 12 – Поляризаційні криві композиційного електроду в 5 М NaOH: а - на сталевій сітці, б - на нікелевій сітці

Випробування зібраних елементів з електродами на основі композиційних плівок Fe-C свідчать про їх високу термоелектричну активність. З використанням цих плівок одержані термогальванічні елементи дискової конструкції з питомою потужністю 0,63 Вт/г, що здатні заряджуватися при різниці температур до 50 ^{0}С. Отримані показники потужності перевищують показники сучасних комерційних термоелектриків. Встановлено умови експлуатації композиційних плівок Fe-C у якості електродів для термогальванічних елементів (табл. 9).

Таблиця 9 – Порівняльні термоелектричні параметри термогальванічних елементів з композиційними електродами та комерційних модулів Пельтьє

Термоелектрична система	Різниця температур Δ Т	Потужність Р, Вт	Маса, г	Питома потужність, Вт/г
ТЕГ з композиційним електродом	30	1,25	0,21	6,25
Модуль Пельтье	70	3,0	50	0,06

Узагальнення проведених досліджень дозволило розробити схему виникнення додаткової ЕРС у неізотермічному термогальванічному елементі на основі композиційної плівки Fe-C завдяки реалізації додаткових редокс перетворень за участі заліза та карбону та термодифузії в лужному електроліті, які значно підвищують позитивну ентропію системи (схема 1).

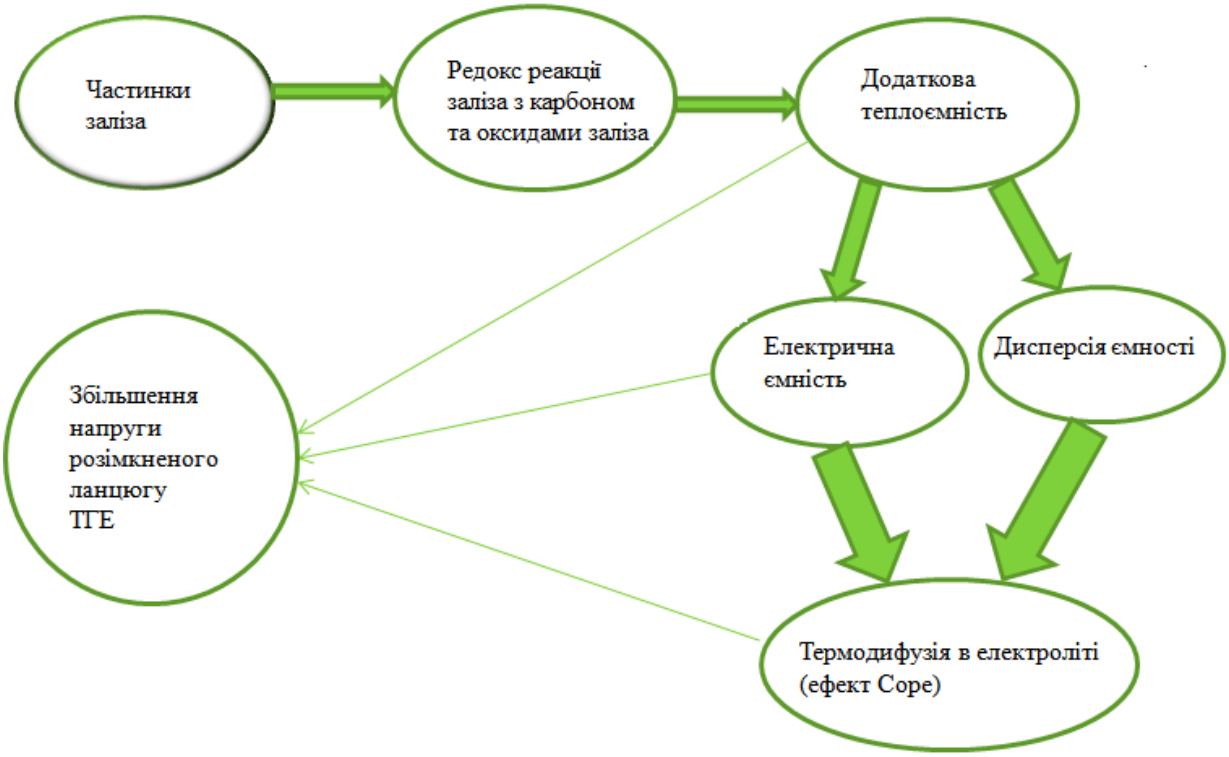


Схема 1 – Загальна схема винекнення додаткової ЕРС у неізотермічному термогальванічному елементі на основі композиційної плівки Fe-C.

У ***додатках*** наведено дані термогравіаметричного аналізу, ЦВА випробувань, креслення елементів та технологічні схеми виготовлення елементів.

Висновки

У дисертаційній роботі вирішено науково-практичну задачу стосовно умов підвищення ентропійних та зміни ентальпійних показників композиційних плівок на основі Fe-C, що впливають на фізико-хімічні та електрохімічні властивості термоелектричних систем на їх основі. Вперше:

1. Встановлено взаємозв’язок ентропії та ентальпії редокс реакцій складових сумішей від хімічної природи електроліту, електрохімічними та термоелектричними властивостями систем на основі композиційних плівок Fe-C. Показано вплив високих значень позитивної ентальпії на підвищення ЕРС електрохімічної системи на основі досліджуваних систем. При збільшенні значень ентропії у 100 разів, ЕРС системи збільшується у 10-15 разів.
2. Знайдено основні фактори впливу на збільшення позитивної ентропії у композиційних плівках: вміст залізної компоненти, присутність вільного кисню та масові співвідношення заліза до карбону. Визначено найбільш ефективну систему [залізо – графіт], яка відповідає масовим співвідношенням Fe:C = 3:1.

3. Експериментально доведено, що присутність кисню повітря обмежує перебіг екзотермічних реакцій в температурному діапазоні до 30 ^{0}, інертна атмосфера розширює діапазон екзотермічних реакцій до 140 ^{0} зі збільшенням підсумкового езотермічного ефекту на порядок. Для підвищення негативного значення вільної енергії Гіббса та підвищення ЕРС елементів на основі композиційних плівок Fe-C запропоновано використання герметичних комірок, які обмежують доступ вільного кисню до зони редокс - реакції.
4. Встановлено, що наявність відновників (графіту та його окиснених форм) на поверхні частинок заліза та солей з відновлювальними властивостями в складі електроліту впливає на редокс перетворення всієї системи та підвищує її позитивну ентропію на 2 порядки.
5. Показано, що композиційна плівка складається з шарів графіту з включеннями частинок заліза у міжшаровий простір, поверхня цих частинок також має тонкий шар (до 100 нм) оксидів з домішками карбону до 23 мас.%, що забезпечує безпосередній контакт окисника та відновника та запобігає утворенню товстого шару оксидів заліза на поверхні, який гальмує перебіг редокс реакцій за участю Fe^0 та призводить до втрати термоелектричних властивостей плівки.
6. Встановлено вплив концентрації лугу (NaOH) на зміну ентропії в неізотермічних системах із композиційними плівками Fe-C. Доведено, що сильно концентровані лужні розчини з високою в‘язкістю мають невелику негативну ентропію (від – 62 до - 681 ДжМ/К), а розведені розчини – велику позитивну ентропію (від 1000 до 7790 ДжМ/К).
7. Розрахунками зміни ентропії у відкритих та герметичних системах з урахуванням фактору pH електроліту доведено, що наявність зовнішнього кисню призводить до негативних значень ентропії, герметичні зразки мають позитивні значення ентропії, а збільшення ЕРС елементів симбатно залежить від вмісту заліза та підвищення позитивної ентропії системи.
8. Удосконалено метод вимірювання температурних коефіцієнтів композиційних плівок та термогальванічних елементів з використанням спектроскопії електрохімічного імпедансу, що значно спрощує виміри, які можна здійснювати у зібраних елементах без їхнього руйнування.

СПИСОК ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ,

***в яких опубліковані основні наукові результати дисертації*:**

1. **Кравченко А. В.**, Першина Е. Д. Термохимические и микроструктурные свойства смеси порошковое железо – графит – алюмосиликат// УХЖ. Т.83– № 6. – 2017 – С. 117–124. *(Особистий внесок здобувача: виготовлення сумішей, розшифровка РФА аналізу та розрахунки даних термогравіметричного аналізу, участь у обговоренні результатів та написанні статей).*

2. **Кравченко О. В**., Пантелеймонов Р. А., Першина К. Д. Термохімічна поведінка саморозігріваючих систем на основі порошкового заліза в присутності багатоатомних спиртів // Вісник НТУ «ХПІ».– Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 49 (1270). – С. 54–59. (*Особистий внесок здобувача: виготовлення сумішей, проведення кінетичних експериментів та оброблення результатів вимірювань, участь у обговоренні результатів та написанні статей).*

3. **Kravchenko O. V.**, Pershina K. D., Panteleymonov R. A., Potapenko O. V. Electrochemical Properties of Powder Iron/Carbon System in Basic Solution // Materialstoday Proceedings Vol. 6, Part 2. – 2019. – P. 65–72. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.076 (*Особистий внесок здобувача: виготовлення активних мас електродів, електрохімічні та кінетичні дослідження та випробування, участь у обговоренні результатів та написанні статей*).

4. Pershina K. D., **Kravchenko O. V.**, Shcherbatiuk I. M. The electrochemical facing of powder iron for thermogalvanic elements// Наукові вісті КПІ. – 2019. – Вип. 1. – P. 76–82. https://doi.org/10.20535/kpi-sn.2019.1.158840

   (*Особистий внесок здобувача: виготовлення активних мас та електродів, їхні електрохімічні та кінетичні дослідження, виготовлення термогальванічних комірок, участь у обговоренні результатів та написанні статей*).

5. Boichuk O., Pershina, K., Riabokin O., **Kravchenko A.**, Panteleimonov, R. Thermo-galvanic effects in a non-isothermal element based on the of iron-carbon compositional electrode and alkaline electrolyte. Ukrainian Chemistry Journal. – 86 (4). – 2020. – P. 108–117. https://doi.org/10.33609/2708-129X.86.4.2020.108-117 (*Особистий внесок здобувача: виготовлення активних мас електродів, електрохімічні та кінетичні дослідження та випробування, виготовлення термогальванічних комірок, участь у обговоренні результатів та написанні статей*).

***які засвідчують апробацію матеріалів дисертації*:**

6. **Кравченко О. В.**, Першина К. Д. Фронтальне переміщення зони реакції в екзотермічній системі $Fe/Fe_3O_4/C/NaCl$ // Матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції «Перспективи розвитку сучасної науки». Ч.1 Хімічні науки. – Львів. – 2–4 грудня, 2016. – С. 25–28 *(стендова доповідь.)*

7. **Кравченко О. В.**, Першина К. Д. «Електрохімічна поведінка системи $Fe/Fe_3O_4/C/NaCl$» / Promising Materials and Processes in Technical Electrochemistry: Monograph / V. Z. Barsukov, Yu.V. Borysenko, O. I. Buket, V. G. Khomenko; editor-in-chief V. Z. Barsukov. – Kyiv: KNUTD, 2016. – P. 140–142, 284 p *(стендова доповідь)*.

8. **Kravchenko A.V**., Pershina K. D. Thermochemical and electrochemical description of the Fe-C catalytic system // Promising materials and processes in applied electrochemistry: monograph. Editor-in-chief – prof. V. Z. Barsukov. – Kyiv, 2017. – P. 224–230 *(усна доповідь)*.

9. **Kravchenko A. V**., Pershina K. D. Thermochemical effects of the powdered iron – graphite –alumosilicate mixture in presence of oxygen// Сб. Тез 10 Української конференції з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», 27–29 березня 2017. – Вінниця. – С. 164; за ред. д. х. н. проф. Шендрика О. М. *(стендова доповідь)*.

10. Пантелеймонов Р. А., **Кравченко О. В.**, Першина К. Д. Вплив домішок алюмосилікату на резистивні та теплові властивості електрохімічної системи Fe-F_{e3O4}-C-NaOH // Зб. Тез XI Української конференції з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», 27–29 березня 2018.– Вінниця – С. 260; за ред. д. х. н. проф. Шендрика О. М. *(стендова доповідь)*.

11. Potapenko O.V., **Kravchenko O.V**., Pershina K. D. Electrochemical behavior of Fe-Fe_3O_4-NaOH-O_2 energy storage electrode systems // Зб. Тез XI Української конференції з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», 27–29 березня 2018. – Вінниця – С. 196; за ред. д. х. н. проф. Шендрика О. М. *(стендова доповідь)*.

12. **Кравченко О. В.**, Першина К. Д. Вплив кисню на зміну коефіцієнтів Зеєбека в термогальванічний системі Fe-Fe_3O_4-C // Збірка тез доповідей VII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (11–13 квітня 2018 р., м. Київ – С. 84 .). Укладач Гайдай О. В. *(усна доповідь)*.

13. Пантелеймонов Р. А., Кордиш О. М., **Кравченко О. В**., Першина К. Д. Вплив складу електроліту на термоелектричну потужність електрохімічної системи Fe-Fe_3O_4-C // Збірка тез доповідей VII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (11–13 квітня 2018 р., м. Київ– С.82). Укладач Гайдай О. В. *(стендова доповідь)*.

14. **Kravchenko A**., Pantelejmonov R., Pershina K. Effect of electrolyte redox activity on thermoelectric properties of the Fe-Fe3O_4-C electrochemical system // Збірка наукових праць VIII Українського з'їзду з електрохімії та VI, присвячені 100-річчю Національної академії наук України (Львів, 4–7 червня 2018 р.). Ч. 2 / А. О. Омельчук, Р. Є. Гладишевський, О. В. Решетняк (ред.). – Львів: Дослідно-видавн. центр Наукового товариства ім. Шевченка. – 2018. – С. 294–296 *(стендова доповідь)*.

15. **A. V. Kravchenko**, K. D. Pershina A contribution of the electrode's thermoelectric properties into power of thermogalvanic cells Fe|Fe_3O_4|redox electrolyte|Fe|Fe_3O_4. Book of Abstracts of The 9th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics / by chair Leonid Kulyuk. – 25–28 September 2018, Chisinau, Republic of Moldova.– p. 18 *(стендова доповідь)*.

16. **O. Kravchenko**, R. Pantelejmonov, K.Pershina. Key Principles of Ferric Oxides Nanoparticles Surface Organization in Thermoelectrochemical Systems. Materials

of the 5th International Meeting “Clusters and nanostructured Materials”. – 2018. – Uzhgorod. – P. 306–308 *(стендова доповідь)*.

17. **Кравченко О. В**., Щербатюк І. М. Вплив кисню на термоелектричні властивості термогальванічних елементів на основі порошкового заліза та водних електролітів// Сб. Тез II Міжнародної (XII Української) наукової конференції «Хімічні проблеми сьогодення», 19–21 березня 2019. – Вінниця. – С. 248; за ред. д. х. н. проф. Шендрика О. М. *(стендова доповідь)*.

18. Бойчук О. В., Рябокінь О. А., **Кравченко О. В.**, Пантелеймонов Р. А., Першина К. Д. Електрохімічна модель неізотермічного симетричного термогальванічного елементу на основі залізо-карбонового композиційного електроду / Збірник тез XII Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання -2020"(ХКЧ’20), С. 119 *(стендова доповідь)*.

Анотація

Кравченко А.В. Термоелектричні властивості композиційних плівок Fe-C – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04.- фізична хімія. - Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ, 2021.

Робота присвячена отриманню термодинамічної інформації та кінетики редокс – реакцій у композиційних плівках Fe-C. Встановлено умови підвищення ентропійних та ентальпійних показників складових композиції і композиційних плівок.

Доведено взаємозв'язок ентропії та ентальпії окисних реакцій складових сумішей, хімічної природи електроліту, електрохімічних та термоелектричних властивостей неізотермічних систем на основі залізо-карбонових композиційних плівок.

Показано вплив високих значень позитивної ентальпії на підвищення ЕРС електрохімічної системи на основі композиційних плівок Fe-C. Наявність відновників (графіту і його окиснених форм) на поверхні частинок заліза та солей з відновними властивостями у складі електроліту впливає на окислювально-відновні перетворення всієї системи та підвищує ентропію на 2 порядки. Встановлено вплив концентрації лугу на зміну ентропії в неізотермічних системах з композиційними плівками Fe-C, сильно концентровані лужні розчини з високою в'язкістю мають невелику негативну ентропію (від - 62 до - 681 ДжМ/К), а розбавлені - велику позитивну ентропію (від 1000 до 7790 ДжМ/К).

Вимірами теплових ефектів при зовнішньому навантаженні в електрохімічних системах композиційними плівками встановлено, що використанням теплоізоляційних домішок в електроліті, знижує ЕРС у 3 рази відносно лужних електролітів, але збільшує час її збереження до 8 разів, що обумовлено уповільненням тепло відділення та зміни ентропії.

Ключові слова: композиційні плівки, залізо, графіт, ентропія, ентальпія, термогальванічний елемент

Аннотация

Кравченко А.В. Термоэлектрические свойства композиционных пленок Fe-C –Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04. - физическая химия. – Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев. - 2021.

Работа посвящена получению термодинамической информации композиционных пленок Fe-C. Установлены условия повышения энтропийных и энтальпийных показателей составляющих композиций и композиционных пленок.

Установлена взаимосвязь энтропии и энтальпии окислительных реакций составляющих смесей, химической природой электролита, электрохимическими и термоэлектрическими свойствами неизотермических систем на основе железа. Показано влияние высоких значений положительной энтальпии на повышение ЭДС электрохимической системы на основе композиционных пленок Fe-C.

Наличие в системе восстановителей (графита и его окисленных форм) на поверхности частиц железа и солей с восстановительными свойствами в составе электролита влияет на окислительно-восстановительные преобразования всей системы и повышает энтропию на 2 порядка. Установлено влияние концентрации щелочи на смену энтропии в неизотермических системах с композиционными пленками Fe-C, сильно концентрированные щелочные растворы с высокой вязкостью имеют небольшую отрицательную энтропию (от - 62 до - 681 ДжМ / К), а разбавленные растворы - большую положительную энтропию (от 1000 до 7790 ДжМ / К).

Измерениями тепловых эффектов при внешней нагрузке в электрохимических системах композиционными пленками установлено, что использованием теплоизоляционных примесей в электролите, снижает ЭДС в 3 раза относительно щелочных электролитов, но увеличивает время ее сохранения до 8 раз, что обусловлено замедлением теплоотделения и изменения энтропии.

Ключевые слова: композиционные пленки, железо, графит, энтропия, энтальпия, термогальванический элемент

Summary

Kravchenko OV Thermoelectric properties of Fe-C composite films - the Manuscript.

Thesis for the degree of a candidate of chemical sciences in the specialty 02.00.04 – Physical Chemistry. – VI. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2021.

The dissertation is devoted to obtaining thermodynamic information and kinetics of redox reactions in Fe-C composite films. The dissertation establishes the conditions for increasing the entropy and enthalpy parameters of the components of the Fe-C composition and composite films. The relationship between entropy and enthalpy of oxidative reactions of constituent mixtures, chemical nature of electrolyte, electrochemical and thermoelectric properties of non-isothermal systems based on iron-carbon composite films is proved.

The influence of high values of positive enthalpy on the increase of EMF of the electrochemical system based on Fe-C composite films is shown. The presence of reducing agents (graphite and its oxidized forms) on the surface of particles of iron and salts with reducing properties in the electrolyte affects the redox transformations of the entire system and increases the entropy by 2 orders of magnitude. The influence of alkali concentration on entropy change in non-isothermal systems with Fe-C composite films was established, highly concentrated alkaline solutions with high viscosity have low negative entropy (from - 62 to - 681 JM / K), and dilute solutions have high positive entropy (from 1000 to 7790 JM / k).

Measurements of thermal effects under external loading in electrochemical systems with composite films showed that the use of insulating impurities in the electrolyte reduces EMF by 3 times relative to alkaline electrolytes, but increases its retention time by 8 times due to slow heat separation and entropy change.

Keywords: composite films, iron, graphite, entropy, enthalpy, thermogalvanic element.