

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
МІЖВІДОМЧЕ ВІДДІЛЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ ЕНЕРГЕТИКИ
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ
ІМ. В.І.ВЕРНАДСЬКОГО**

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

КРАВЧЕНКО ОЛЕКСАНДР ВОЛОДИМИРОВИЧ

УДК 544.32

**ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ
ПЛІВОК Fe-C**

Спеціальність 02.00.04 – «Фізична хімія»

10 – «Природничі науки», 102 – «Хімія»

Подано на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук.

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідні джерела.


_____ Кравченко О. В.

Науковий керівник: Першина Катерина Дмитрівна, доктор хімічних наук,
доцент

Київ

2021

АНОТАЦІЯ

Кравченко О. В. Термоелектричні властивості композиційних плівок Fe-C – кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 «Фізична хімія». – Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України, Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ, 2021.

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 $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$, а на катоді – взаємодія Fe^0 з киснем повітря. Але до теперішнього часу не встановлено всі електродні реакції на залізному електроді внаслідок термічного твердотілого 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 оборотно переходить у металічне залізо. Достатньо високий парціальний тиск кисню повітря сприяє утворенню товстої плівки магнетиту, яка з часом блокує роботу елемента. Цю проблему можна вирішити шляхом зниження тиску кисню до оптимальних значень, або за допомогою відновника обмежити перебіг окислювальної реакції.

Згідно з основною ідеєю роботи, на формування кінцевих фізико-хімічних та термоелектричних властивостей заліза/залізооксидних систем значний вплив має композиційний склад електродів, який зумовлює термодинамічні характеристики системи, відповідає за утворення термоелектричних ефектів та взаємодію з електролітами.

Метою роботи є встановлення термодинамічних і кінетичних закономірностей перебігу редокс реакцій в елементах композиції та

композиційних плівках Fe-C, що впливають на їх термоелектричні властивості.

В роботі використано: рентгенофазовий аналіз (РФА) – для визначення фазового складу композиції плівок за присутності та відсутності кисню; термогравіметрія (ТГА) – для визначення впливу температури та наявності кисню на фазовий склад суміші порошкове залізо, графіт та вермікуліт; скануюча електронна мікроскопія (SEM) – для визначення розміру частинок заліза, їхньої форми та поверхневого розподілу елементів; циклічна вольтамперометрія (ЦВА) та спектроскопія електрохімічного імпедансу (CEI) для визначення електрохімічних властивостей електродів, впливу кисню та складу електролітів на електрохімічні властивості термогальванічної системи; оцінка електропровідності ТГЕ та розрахунки термоелектричних коефіцієнтів; пряма потенціометрія для визначення зміни рН розчинів електролітів та їхніх редокс-потенціалів. Для виготовлення дослідних зразків використовували метод напресування активної маси на сітку та метод прокату для виготовлення електродів на основі порошкового заліза; методи точкового зварювання та герметизації для виготовлення термогальванічних комірок.

Комплексом фізико-хімічних методів (ТГА, РФА, ЦВА, SEM та CEI) доведено обмеження перебігу окислювальних реакцій на стадії утворення FeO за присутності кисню та формування структури ядро – оболонка на поверхні часточок заліза, яка є головним фактором зниження потужності неізотермічних систем.

Фізико-хімічні умови створення градієнтів температури в суміші залізо – графіт – вермікуліт (теплоізолятор) є залежними від наявності кисню в системі. А залізо та його метастабільні сполуки регулюють здійснення окисної екзотермічної реакції у температурному діапазоні $19 \div 80$ °C з утворенням окисної плівки на поверхні часточок заліза та призводить до зміни морфології поверхні з утворенням шаруватих структур.

Встановлені кінетичні закономірності реакцій окиснення заліза дозволили отримати оптимальні співвідношення інгредієнтів композицій з максимальними температурними градієнтами для отримання плівок. Кінетичний аналіз редокс-реакцій суміші за присутності електроліту встановив можливість існування двох дифузійних потоків: зовнішньої дифузії кисню до поверхні активованого вугілля через шар повітря, що збіднений киснем, та внутрішньої дифузії кисню до поверхні часточок заліза. Такий розподіл є головною причиною гальмування сумарної редокс-реакції та знижує коефіцієнт виділення тепла. Аналіз цієї моделі показав шляхи підвищення градієнту тепловиділення, а саме – введення в об'єм системи інертного носія, що має велику адсорбційну ємність до кисню, зумовлену слабкими поверхневими взаємодіями. Досліджено вплив домішок на формування теплових властивостей систем на основі порошкового заліза. Встановлено залежність ефективності тепловіддачі і кінетики нагріву від природи домішки і розведення. Зміна природи спирту, яка характеризується збільшенням кількості гідроксильних груп у молекулі, монотонно знижує значення рН його водного розчину. Відносно низькі значення рН розчинів пропіленгліколю пришвидшують корозію заліза за одночасної присутності іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} з підвищенням ефективності тепловиділення в 2 рази відносно тестової системи, і формує умови для локального розігріву в місці контакту розчину з порошком заліза.

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, що запобігає утворенню товстого шару оксидів заліза на поверхні, який гальмує перебіг редокс реакцій за участю Fe^0 та призводить до втрати термоелектричних властивостей плівки.

Електрохімічними дослідженнями (спектроскопією електрохімічного імпедансу та вольт-амперометричними дослідженнями) доведено, що зміна лужності розчинів електролітів, концентрації лугу та наявності домішок солей з відновлювальними властивостями впливає на зміну ентропії в 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 розведені розчини – велику позитивну ентропію (від 1000 до 7790 ДжМ/К), яка є одним з основних факторів формування термоелектричних властивостей в електрохімічних системах й обумовлює збільшення ЕРС при зовнішньому тепловому навантаженні.

Комплексом електрохімічних методів (ЦВА та СЕІ) досліджено електрохімічні властивості композицій в тепло- та масообмінних явищах, пов'язаних з утворенням термогальванічних елементів, та доведено вплив кисню на формування здатності до перетворювання тепла в електрику. Стабільна робоча зона електродів на основі композиційних плівок у 19 М-лужному розчині за ВАХ за низьких ступенів зсуву ($1-5 \text{ мВ с}^{-1}$) в присутності кисню має однакову величину ($E = 1,28 \text{ В}$). ЦВА дослідження довели можливість утворення під час циклування полімерного мікродисперсного шару гідрооксиду на поверхні часточок заліза в лужних середовищах, що має складну структуру і складається з внутрішнього компактного безводного шару FeO_x та зовнішнього мікродисперсного гідратованого шару загального вигляду $\text{FeO}_a (\text{OH})_b (\text{OH}_2)_c$. Така структура починає генеруватися при $-0,23 \text{ В}$ відносно НВЕ. Максимальна товщина плівки отримується при $-0,9-1,0 \text{ В}$. Зміни діапазону потенціалів залежать від концентрації лугу в електроліті. На підставі цих досліджень вперше розроблено електродні композиційні плівки Fe-C, що дозволяють отримувати неізотермічні системи з питомою потужністю $0,63 \text{ Вт/г}$ і визначено їхні основні фізико-хімічні та електрохімічні показники. Встановлено вплив складу електроліту на електрохімічні та термоелектричні показники неізотермічних систем на основі порошкового заліза. Показано,

що отримання високих значень зарядової ємності 80–100 мА/г у таких системах є можливим у водному розчині 5 М NaOH і пов'язано з властивостями частинок заліза утворювати полімерні гідрооксидні шари на поверхні часточок заліза в дуже лужному середовищі ($\text{pH} > 10$).

Аналіз значень напруги розімкненого ланцюга та кінетичних залежностей розігріву встановив, що введення у склад електроліту алюмосилікату значно знижує значення напруги розімкненого ланцюга, швидкість та максимальну температуру розігріву, що пов'язано з високою в'язкістю розчину електроліту з домішками алюмосилікату, а також із великим значенням питомого теплового опору. Встановлено вплив масових співвідношень порошкового заліза та графітової компоненти композиційних електродів на їхні електрохімічні властивості та температурні коефіцієнти, що зумовлюють утворення температурних градієнтів у гальванічній системі. Найбільш ефективним є масове співвідношення $\text{Fe}:\text{C} = 2:1$.

Визначено вплив носія композиції на електрохімічні показники композиційного електрода. У композитів на сталевому носії визначають збільшення питомої ємності з 1,2 Ф/г до 13,5 Ф/г у нейтральному середовищі, та з 12,2 Ф/г до 87,9 Ф/г у лужному середовищі відносно нікелевого носія. Таким чином, зміна носія композиції призводить до зміни механізмів окисно-відновлювальних електродних реакцій.

Удосконалено метод вимірювання температурних коефіцієнтів в термогальванічних елементах із використанням спектроскопії електрохімічного імпедансу.

Ключові слова: композиційна плівка, залізо, графіт, алюмосилікат, тепловий ефект, оксиди заліза, провідність, ентальпія, ентропія, електрорушійна сила.

SUMMARY

Kravchenko O.V. Thermoelectric properties of Fe-C composite films – Manuscript, Thesis for the degree of a candidate of chemical sciences in the specialty 02.00.04 – Physical Chemistry. –Joint department of Electrochemical Energy Systems of the Ukrainian National Academy of Sciences, VI. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the Ukrainian National Academy of Sciences. Kyiv, 2021.

The modern trends of the obtaining electricity is the use of waste heat and cheap environmentally friendly materials. Among these materials, iron occupies a special place, which is the basis of modern iron-air batteries, in which the anode undergoes changes in the degree of oxidation of iron from Fe⁰ to Fe^{II} / Fe^{III}, and at the cathode - the interaction of Fe⁰ with oxygen. However, to date, not all electrode reactions have been established at the iron electrode due to thermal solid-state transformation inside the surface films and interaction with the electrolyte. During the discharge of a chemical current source (CDS), metallic iron is converted to magnetite (Fe₃O₄), which is reversibly converted to metallic iron during charging. The formation of too thick a film of magnetite in the presence of a sufficiently high partial pressure of oxygen in the air is a factor that eventually blocks the operation of the element. This suggests two ways to solve this problem: 1 - reducing the oxygen pressure to optimal values, 2 - using a reducing agent to limit the oxidative reaction.

According to the main idea of work on the formation of the final physicochemical and thermoelectric properties of iron / iron oxide systems, the composition of the electrodes has a significant influence, which determines the thermodynamic characteristics of the system, is responsible for thermoelectric effects and interaction with electrolytes.

The aim of the work is to establish the influence of temperature and electric field on physicochemical processes and thermoelectric effects in non-isothermal systems based on powdered iron, aluminosilicate and graphite.

During work were used: X-ray phase analysis (X-ray diffraction) to determine the phase composition of a mixture of powdered iron in the presence and absence of oxygen, thermogravimetry (TGA) – to determine the effect of temperature and oxygen on the phase composition of a mixture of powdered iron, graphite and vermiculite, scanning electron microscopy (SEM) – to determine the size of iron particles, their shape and surface distribution of elements, cyclic voltammetry (CVA) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to determine the electrochemical properties of electrodes, the influence of oxygen and electrolyte composition on electrochemical properties of thermo galvanic system. thermoelectric coefficients, direct potentiometry to determine the change in pH of electrolyte solutions and their redox potentials. For the production of prototypes, the method of pressing the active mass on the grid and the method of rolling for the manufacture of electrodes based on powdered iron were used; methods of spot welding and sealing for the manufacture of thermo galvanic cells.

A set of physicochemical methods (TGA, X-ray diffraction, CVA, CEM and SEI) proves the limitation of oxidative reactions at the stage of FeO formation in the presence of oxygen and the formation of the nucleus-shell structure on the surface of iron particles.

Physico-chemical conditions for the creation of temperature gradients in the mixture of iron powder - graphite - vermiculite (heat insulator) are dependent on the presence of oxygen in the system. And iron and its metastable compounds regulate the oxidative exothermic reaction in the temperature range of $19 \div 80^{\circ} \text{C}$ with the formation of an oxide film on the surface of iron particles and leads to a change in surface morphology with the formation of layered structures. The established kinetic regularities of powder iron oxidation reactions allowed to obtain the optimal ratios of ingredients of mixtures with maximum temperature gradients to obtain the main components of the active mass of the electrodes. Kinetic analysis of redox reactions of the mixture in the presence of electrolyte established the possibility of two diffusion flows: external diffusion of oxygen to the surface of activated carbon through a layer of oxygen-depleted air and internal

diffusion of oxygen to the surface of iron particles. This distribution is the main reason for the inhibition of the total redox reaction and reduces the heat dissipation coefficient. The analysis of this model showed ways to increase the heat gradient, namely, the introduction into the volume of the inert carrier system, which has a large adsorption capacity of oxygen due to weak surface interactions. The influence of impurities of polyhydric alcohols on the formation of thermal properties of systems based on powdered iron has been studied. The dependence of heat transfer efficiency and heating kinetics on the nature of alcohol and dilution is established. Changing the nature of alcohol, which is characterized by an increase in the number of hydroxyl groups in the molecule, monotonically reduces the pH of its aqueous solution. Relatively low pH values of the propylene glycol solutions accelerate the corrosion of iron in the simultaneous presence of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions with increasing heat efficiency by 2 times relative to the test system, and creates conditions for local heating at the point of contact of the solution with iron powder.

It is experimentally proved that the iron-carbon film consists of graphite layers with inclusions of iron particles in the interlayer space, the surface of these particles also has a thin layer (up to 100 nm) of oxides with carbon impurities up to 23 wt.%, which provides direct contact of oxidant and reducing agent and prevents the formation of a thick layer of iron oxides on the surface, which inhibits the redox reactions involving FeO and leads to the loss of thermoelectric properties of the film.

A set of electrochemical methods (CVA and SEI) investigated the electrochemical properties of compositions based on powdered iron in heat and mass transfer phenomena associated with the formation of thermogalvanic elements and proved the effect of oxygen on the formation of the ability to convert heat into electricity. The stable working zone of powdered iron electrodes in 19M alkaline solution by I – V characteristics at low shear rates ($1\text{--}5 \text{ mV s}^{-1}$) in the presence of oxygen has the same value ($E = 1.28 \text{ V}$). CVA studies have shown the possibility of the formation during cycling of a polymer microdisperse layer of hydroxide on the surface of iron particles in alkaline media, which has a complex

structure and consists of an inner compact anhydrous layer of FeO_x and an outer microdispersed hydrated layer of $\text{FeO}_a(\text{OH})_b(\text{OH}_2)_c$. This structure begins to be generated at -0.23 V relative to the NHE. The maximum film thickness is obtained at -0.9 – 1.0 V. Changes in the range of potentials depend on the concentration of alkali in the electrolyte. Based on these studies, electrode compositions based on powdered iron were developed for the first time, which allow to obtain non-isothermal systems with a specific power of 0.63 W / h and their main physicochemical and electrochemical parameters were determined. based on powdered iron. It is shown that obtaining high values of charge capacity of 80 – 100 mA / g in such systems is possible in an aqueous solution of 5 M NaOH and is associated with the ability of iron particles to form polymer hydroxide layers on the surface of iron particles in highly alkaline medium ($\text{pH} > 10$).

Analysis of open circuit voltage values and kinetic dependences of heating revealed that the introduction of aluminosilicate electrolyte significantly reduces the open circuit voltage value, speed and maximum heating temperature due to the high viscosity of the electrolyte solution with aluminosilicate impurities, and specific thermal resistance. The influence of mass ratios of powdered iron and graphite component of composite electrodes on their electrochemical properties and temperature coefficients that cause the formation of temperature gradients in the galvanic system is established. The most effective is the mass ratio of $\text{Fe: C} = 2: 1$.

The influence of the composition carrier on the electrochemical parameters of the composite electrode is determined. Thus, the change of the carrier composition leads to a change in the mechanisms of redox electrode reactions.

The method of measuring temperature coefficients in thermogalvanic elements using electrochemical impedance spectroscopy has been improved.

Key words: composite film, iron, graphite, aluminosilicate, thermal effect, iron oxides, conductivity, enthalpy, entropy, electromotive force.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ 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. **Kravchenko A.**, Pantelejmonov R., Pershina K. Effect of electrolyte redox activity on thermoelectric properties of the Fe-Fe₃O₄-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. (*Особистий внесок здобувача: виготовлення активних мас електродів, електрохімічні та кінетичні дослідження та термоелектричні випробування, виготовлення термогальванічних комірок, участь у обговоренні результатів та написанні статей).*
7. **Kravchenko A. V.**, Pershina K. D. Thermochemical effects of the powdered iron – graphite – aluminosilicate 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. (*Особистий внесок здобувача: виготовлення сумішей, термоелектричні випробування, виготовлення*

термогальванічних комірок, участь у обговоренні результатів та написанні тез).

8. **Кравченко О. В.**, Першина К. Д. Фронтальне переміщення зони реакції в екзотермічній системі Fe/Fe₃O₄/C/NaCl // Матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції «Перспективи розвитку сучасної науки». Ч.1 Хімічні науки. – Львів. – 2–4 грудня, 2016. – С. 25–28. *(Особистий внесок здобувача: виготовлення систем, термоелектричні випробування, участь у обговоренні результатів та написанні тез, стендова доповідь).*

9. Пантелеймонов Р. А., **Кравченко О. В.**, Першина К. Д. Вплив домішок алюмосилікату на резистивні та теплові властивості електрохімічної системи Fe-Fe₃O₄-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. *(Особистий внесок здобувача: виготовлення електрохімічних систем, термоелектричні випробування, участь у обговоренні результатів та написанні тез).*

10. Potapenko O.V., **Kravchenko O.V.**, Pershina K. D. Electrochemical behavior of Fe-Fe₃O₄-NaOH-O₂ 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. *(Особистий внесок здобувача: виготовлення електрохімічних систем, термоелектричні випробування, участь у обговоренні результатів та написанні тез).*

11. **Кравченко О. В.**, Першина К. Д. Вплив кисню на зміну коефіцієнтів Зеєбека в термогальванічній системі Fe-Fe₃O₄-C // Збірка тез доповідей VII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (11–13 квітня 2018 р., м. Київ). Укладач

Гайдай О. В. – 84 с. (*Особистий внесок здобувача: виготовлення електрохімічних систем, термоелектричні випробування, участь у обговоренні результатів та написанні тез, усна доповідь*).

12. Пантелеймонов Р. А., Кордиш О. М., **Кравченко О. В.**, Першина К. Д. Вплив складу електроліту на термоелектричну потужність електрохімічної системи Fe-Fe₃O₄-C // Збірка тез доповідей VII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (11–13 квітня 2018 р., м. Київ). Укладач Гайдай О. В. – 82 с. (*Особистий внесок здобувача: виготовлення електрохімічних систем, термоелектричні випробування, участь у обговоренні результатів та написанні тез, усна доповідь*).
13. **A. V. Kravchenko**, K. D. Pershina A contribution of the electrode's thermoelectric properties into power of thermogalvanic cells Fe|Fe₃O₄|redox electrolyte|Fe|Fe₃O₄. 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. (*Особистий внесок здобувача: виготовлення електрохімічних систем, термогальванічних елементів, термоелектричні випробування, участь у обговоренні результатів та написанні тез*).
14. **A. 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. (*Особистий внесок здобувача: виготовлення термогальванічних елементів, термогравіметричні та термоелектричні випробування, участь у обговоренні результатів та написанні тез*).
15. **Кравченко О. В.**, Першина К. Д. «Електрохімічна поведінка системи Fe/Fe₃O₄/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.. (*Особистий внесок здобувача: виготовлення електрохімічних систем, термоелектричні випробування, участь у обговоренні результатів та написанні тез, усна доповідь*).

16. **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. (*Особистий внесок здобувача: виготовлення електрохімічних систем, термоелектричні випробування, участь у обговоренні результатів та написанні тез, усна доповідь, диплом першого ступеня*).
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. *Особистий внесок здобувача: виготовлення електрохімічних систем, термоелектричні випробування, участь у обговоренні результатів та написанні тез, усна доповідь, диплом першого ступеня*).
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. *Особистий внесок здобувача: виготовлення електрохімічних систем, термоелектричні випробування, участь у обговоренні результатів та написанні тез, усна доповідь, диплом першого ступеня*).

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ	2
SUMMARY	7
СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ	11
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ	21
ВСТУП	22
РОЗДІЛ 1 ТЕРМОДИНАМІЧНІ ТА КІНЕТИЧНІ УМОВИ ФОРМУВАННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ В НЕІЗОТЕРМІЧНИХ СИСТЕМАХ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)	29
1.1. Термодинамічні та кінетичні умови появи термічних ефектів в термогальванічних системах	29
1.1.1. Термодинамічні умови генерації теплоти на межі розподілу електрод/електроліт	29
1.2. Взаємозв'язок флуктуації густини теплового потоку та теплопровідності	32
1.2.1. Масоперенесення в неізотермічних умовах	33
1.2.2. Стаціонарний стан термогальванічної комірки	34
1.3. Види транспортних властивостей в термогальванічних елементах	35
1.3.1. Урахування гомогенних хімічних реакцій для оцінки кількості транспортних властивостей термогальванічної системи	35
1.3.2. Урахування внутрішньої дифузії хімічних компонентів у відсутності електричного струму.	36
1.4. Види термоелектричних ефектів	37
1.4.1. Ефект Зеебеку	37
1.4.2. Ефект Томсона та Пельтьє	38
1.5. Електрохімічні особливості неізотермічних термогальванічних систем	40
1.5.1. Термогальванічні системи на основі сполук заліза	42
1.5.2. Вплив електролітів на потужність термокомірок	44
1.5.3. Термоелектричні властивості сумішей оксидів заліза	46

	17
1.5.4. Використання сепараторів для підвищення потужності термокомірок	48
1.5.5. Фактори обмеження енергетичної потужності термогальванічних елементів	49
1.5.6. Кінетика електродних реакцій термогальванічних комірок	52
Висновки з літогляду. Постановка завдань дослідження	56
РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	58
2.1. Виготовлення електродів	58
2.1.1. Вибір матеріалів електродної композиції	58
2.2. Виготовлення активної маси електродів	59
2.2.1. Отримання композиційної плівки	60
2.2.2. Напресування плівки на струмознімач.	60
2.3. Виготовлення графітових електродів	60
2.4. Виготовлення електролітів для термогальванічних елементів	60
2.5. Виготовлення термогальванічних елементів	61
2.5.1. Виготовлення елементів для вивчення впливу кисню на електрохімічні показники системи залізо-алюмосилікат -графіт	61
2.5.2. Виготовлення електрохімічної комірки для вивчення впливу кисню на перебіг редокс реакції в системах залізо- -графіт	61
2.6. Дослідження впливу багатоатомних спиртів на термічні ефекти в сумішах залізо – алюмосилікат	62
2.6.1. Виготовлення сумішей для дослідження термічних властивостей сумішей з порошковим залізом	62
2.6.2. Калориметричні вимірювання термічних ефектів	63
2.8. Скануюча електрона мікроскопія	64
2.9. Термогравіметричний аналіз	64
2.10. Рентгенографічні дослідження сумішей	66
2.11. Кінетичні дослідження	66
2.11.1. Кінетичні дослідження кінетичних ефектів	66

2.11.2. Кінетичні дослідження впливу кисню на термічні коефіцієнти екзотермічної реакції	67
2.12. Визначення рН фактору розчинів електролітів	67
2.13. Електрохімічні дослідження	68
2.13.1. Циклічна вольтамперометрія	68
2.13.2. Вимірювання спектрів електрохімічного імпедансу	68
2.13.3. Вимірювання напруги розімкненого ланцюгу	68
2.13.4. Вимірювання редокс потенціалу електролітів	69
2.14. Розрахунки термодинамічних та електрокінетичних показників термогальванічних елементів	69
2.15. Програмне забезпечення для обробки результатів вимірювань	72
2.15.1. Програмне забезпечення ZView	72
2.15.2. Програмне забезпечення SigmaPlot	73
Висновки до розділу 2	73

РОЗДІЛ 3. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ УМОВИ ВИНИКНЕННЯ ГРАДІЄНТІВ ТЕМПЕРАТУРИ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА, АЛЮМОСИЛКАТУ ТА КАРБОНУ

3.1. Термохімічні властивості суміші залізо - графіт - вермікуліт	75
3.1.1. Термохімічні властивості вермікуліту	75
3.1.2. Термохімічні властивості суміші залізо – вугілля	77
3.2. Зміна поверхневих властивостей заліза в складі сумішей вермікуліт – залізо – вугілля	81
3.3. Зміна фазового складу заліза під дією температури в умовах окислювальної реакції	84
3.4. Кінетичні закономірності утворення оксидів заліза на поверхні частинок заліза	86
3.4.1. Фронтальне переміщення зони реакції в екзотермічній системі Fe -Fe ₃ O ₄ - C	87
3.5. Вплив багатоатомних спиртів на термохімічну ефекти в	

	19
композиційних плівках Fe - C	92
Висновки до розділу 3	97
РОЗДІЛ 4. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА, АЛЮМОСИЛКАТІВ ТА ГРАФІТУ	98
4.1. Вплив кисню на формування провідності в композитах на основі заліза	98
4.2. Зміна термоелектричних параметрів композиційних електродів під впливом кисню	102
4.3. Умови зміни термоелектричних параметрів електродної композиції	103
4.3.1. Вплив концентрації заліза на термоелектричні параметри електродної композиції	104
4.3.2. Вплив концентрації карбону на термоелектричні параметри електродної композиції з залізом	104
4.4. Електрохімічні властивості композиційних плівок залізо - графіт в лужних електролітах	106
4.5. Вплив домішок алюмосилікату до електроліту на резистивні та теплові властивості електрохімічної системи Fe-C	107
4.6. Вплив редокс активності електроліту на термоелектричні властивості системи Fe-C	113
Висновки до розділу 4	118
РОЗДІЛ 5. ФАКТОРИ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА ПЕРЕТВОРЕННЯ ТЕПЛОВОЇ ЕНЕРГІЇ У КОМПОЗИЦІЙНИХ ПЛІВКАХ Fe-C	119
5.1. Електрохімічні властивості композиційних електродів в різному діапазоні pH	119
5.2. Вплив матеріалу проти електроду на електрохімічну стійкість композиційного електроду на основі плівки із заліза та графіту.	122
5.3. Вплив носія композиції на електрохімічні властивості електродів	124
5.4. Вклад термоелектричних властивостей композиційного електроду	

в присутності редокс електроліту та алюмосилікату у	
термоелектричну потужність неізотермічної системи	125
5.5. Модель виникнення термогальванічних ефектів в композиційних	
плівках залізо - графіт	127
Висновки до розділу 5	137
ВИСНОВКИ	139
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	141
ДОДАТОК А	161
ДОДАТОК Б	166
ДОДАТОК В	168

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

TGA – термогравіметричний аналіз;

TG – термогравіметричний;

DTA – диференціальний термічний аналіз;

DTG – диференціальна термічна гравіметрія

РФА – рентгенофазовий аналіз

ЦВА – циклічна вольтамперометрія

CEI – спектроскопія електрохімічного імпедансу

SEM – скануючи електронна мікроскопія

C_{DL} – ємність подвійного шару;

R_s – активний опір;

Z_{ER} – імпеданс електродної реакції;

C_{SL} – ємність поверхневого шару;

R_{SL} – активний опір поверхневого шару;

$C_{ME/SL}$ – ємність між поверхневим шаром та металом;

$R_{SL,e}$ – активний електронний опір поверхневого шару;

$R_{SL,ion}$ – активний іонний опір поверхневого шару;

$C_{SL/SOL}$ – ємність між поверхневим шаром та електролітом;

R_{SOL} – активний опір власне електроліту;

ВСТУП

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 $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$, а на катоді – взаємодія Fe^0 з киснем повітря. Але до теперішнього часу не встановлено всі електродні реакції на залізному електроді внаслідок термічного твердотілого 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 оборотно переходить у металічне залізо. Достатньо високий парціальний тиск кисню повітря сприяє утворенню товстої плівки магнетиту, яка з часом блокує роботу елемента. 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 ґратки 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 елемента 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 ($E^\circ = +0,72 \text{ В}$) 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 (2015-2021pp.).

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 рН 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 °.

Об'єкт дослідження: взаємозв'язок складу композиції із термодинамічними та кінетичними 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 в присутності та відсутності

кисню, термогравіметрія - для визначення впливу температури та кисню на зміну ентропії та кінетики редокс реакцій в залізо-карбоневих сумішах, калориметричні дослідження для визначення теплових ефектів перебігу редокс реакцій в присутності кисню та термоізоляційних домішок, скануюча та трансмісійна електронна мікроскопія – для визначення розміру частинок заліза, їх форми та поверхневого розподілу елементів в плівках Fe-C, циклічна вольтамперометрія та спектроскопія електрохімічного імпедансу для визначення електрохімічних властивостей електродів на основі плівок Fe-C під впливом кисню та електролітів, розрахунки термоелектричних коефіцієнтів, пряма потенціометрія для визначення зміни рН розчинів електролітів та їх редокс потенціалів. Для виготовлення макетних зразків в роботі використано метод напресування активної маси на сітку та метод прокату 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 рН та в умовах сповільнення відділення теплоти встановлено вплив температури та наявності кисню повітря на обмеження температурного діапазону перебігу екзотермічних реакцій, зміни підсумкового екзотермічного ефекту та ЕРС .

Доведено, що присутність кисню повітря обмежує перебіг екзотермічних реакцій у температурному діапазоні до 30 °, тоді як нагрівання в інертній атмосфері розширює діапазон екзотермічних реакцій до 140°. 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 рН 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 Бode 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 °. 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 КПП 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. 9th 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 англomовних.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається з анотації, вступу, п'яти розділів, висновків і переліку використаних джерел (187 найменувань). Дисертація викладена на 168 сторінках друкованого тексту, містить 32 таблиці та 52 рисунки.

РОЗДІЛ 1 ТЕРМОДИНАМІЧНІ ТА КІНЕТИЧНІ УМОВИ ФОРМУВАННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ В НЕІЗОТЕРМІЧНИХ СИСТЕМАХ (огляд літератури)

1.1. Термодинамічні та кінетичні умови появи термічних ефектів у термогальванічних системах

Останнім часом термогальванічне виробництво електричної енергії привертає все більше уваги завдяки його здатності перетворювати відпрацьоване тепло за наявності температурних градієнтів у потік електричного струму [1]. Це відбувається без рухомих механічних частин і досягається за допомогою зміни ентропії окислювально-відновлювальних реакцій, або термоелектричних ефектів Зеебека, Соре, Пельтьє та Томсона [2]. Основними сучасними напрямками досліджень цих явищ є максимізація вихідного струму шляхом створення нових термогальванічних комірок або термоелементів з урахуванням термодинамічних та кінетичних особливостей окислювально-відновних пар, розчинника, електродних матеріалів, розмірів та орієнтації електродів у цих комірках [3, 4]. Тому знання термодинамічних та кінетичних закономірностей, які мають місце в цих системах, є основою отримання нових ефективних систем для перетворення тепла в електрику.

1.1.1. Термодинамічні умови генерації теплоти на межі розподілу електрод/електроліт

Термодинамічні закономірності теплового балансу на межі розподілу електрод/електроліт на принципах незворотної термодинаміки з урахуванням багатокомпонентного транспорту речовини та тепла, які було модифіковано Гіршфельдером, Кертісом та Бердом, з точки зору теорії флуктуації [5]. Застосування цих рівнянь, особливо для електрохімічних систем, допомагає зрозуміти, що відбувається і які фізичні властивості можна виміряти, і

наскільки вони пов'язані з ефектом Соре, ефектом Дюфура, ефектом Зеєбека та ефектом Пельтьє. Згідно праць [6, 7], на межі розподілу електрод/електроліт, на якій немає накопичення продуктів реакції, заряду або енергії, рівняння енергетичного балансу виглядає як:

$$\left(\frac{1}{2}\rho v^2 + \rho\tilde{U} + p\right)v_y + q_y = \left(\frac{1}{2}\rho_I v_I^2 + \rho_I\tilde{U}_I + p_I\right)v_{Iy} + q_{Iy}, \quad (1.1)$$

де y – відстань від електрода в розчин, v – розміри поверхні, I позначає електродну фазу. Значенням кінетичної енергії нехтують завдяки її невеликій кількості. Тоді підсумковий енергетичний баланс має вигляд:

$$\sum_i \bar{H}_i N_{iy} + q'_y = \left[\sum_i \bar{H}_i N_{iy} + q'_y \right]_I. \quad (1.2)$$

А стехіометрія електродної реакції може бути записана як:

$$\sum_i s_i M_i^{z_i} \rightarrow n e^-, \quad (1.3)$$

де S_i – стехіометричні коефіцієнти. У разі одиночної електродної реакції та нехтування накопиченням на межі електрод/електроліт, густину потоку реагентів можна пов'язати з густиною струму:

для реагентів у розчині:

$$N_{iy} = -\frac{s_i}{nF} i_y; \quad (1.4)$$

для реагентів (у тому числі й нейтральних атомів) на поверхні електрода:

$$N_{iy} = \frac{s_i}{nF} i_y; \quad (1.5)$$

для електронів на поверхні електрода:

$$N_{iy} = -\frac{i_y}{F}. \quad (1.6)$$

З урахуванням цих рівнянь умови формування неізотермічних (за наявності незворотніх реакцій) властивостей з використанням хімічного потенціалу записують як:

$$\mu_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i. \quad (1.7)$$

Цей потенціал поверхні має фізичний сенс відхилення потенціалу електрода від його рівноважного потенціалу за зміни температури. Урахування цього потенціалу дає можливість отримати рівняння для зворотнього теплового ефекту на електроді:

$$\frac{F\pi}{T} = \left[-\bar{S}_{e^-} + R \sum_j \frac{c_j A_j^{e^-}}{c_T D_{j,e^-}} \right]_I + \sum_i \frac{s_i}{n} \left[\bar{S}_i - R \sum_j \frac{c_j A_j^i}{c_T D_{ij}} \right]_{\text{soln}} + \sum_i \frac{s_i}{n} \left[\bar{S}_i - R \sum_j \frac{c_j A_j^i}{c_T D_{ij}} \right]_I \quad (1.8)$$

Згідно праць Агара [8], Π є теплота Пельтьє для напівреакції, яка генерує струм I та пов'язана зі зміною ентропії та коефіцієнтом дифузії іонів. Наявність теплової дифузії змінює густину потоку речовини та утворює її флуктуації (ефект Дюфура). В ізотермічній комірці коефіцієнти теплової дифузії скасовуються.

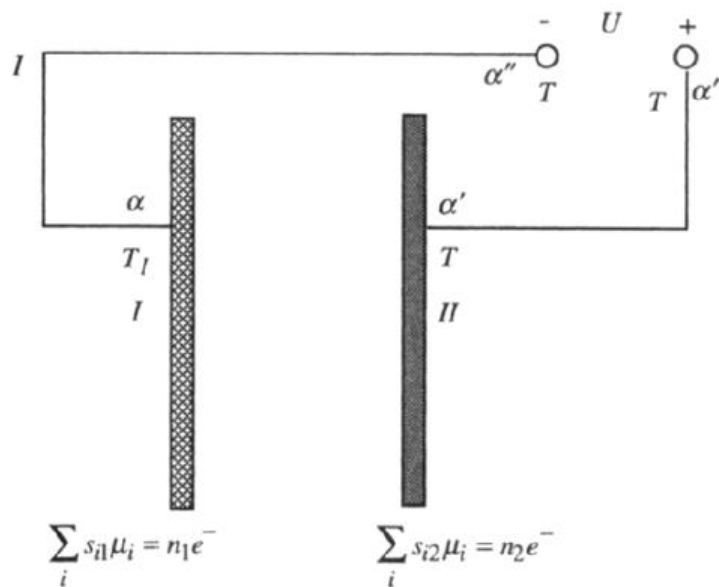


Рисунок 1.1 – Схема термогальванічної комірки. Електроди підтримуються за різних температур. Вимірювання потенціалу проводять за однієї температури. [7].

Такі теплові ефекти також існують й у не електрохімічних гетерогенних реакціях. Зміна густини потоку енергії Дюфура може виникати за наявності розподілу температури й в не електрохімічному реакторі. Однак

це явище зазвичай ігнорують. Також існує обмеження в практичному застосуванні розрахунків теплоти Пельтьє в термогальванічних елементах, які пов'язані з неможливістю визначення кількості тепла для однієї напівреакції електрохімічної комірки. Однак знак теплоти Пельтьє треба враховувати, тому що оборотне тепло утворюються у випадку, коли позитивний заряд накопичується біля поверхні електроду в розчині завдяки електродній реакції [7].

1.2. Взаємозв'язок флуктуації густини теплового потоку та теплопровідності

Для врахування впливу теплопровідності матеріалів комірки на флуктуацію густини теплового потоку використовують рівняння:

$$q = q' + \sum_i H_i J_i, \quad (1.9)$$

де J_i – молярна швидкість потоку щодо середньомасового. Тоді густина потоку Фур'є (провідність) та флуктуація густини Дюфура [9] дорівнює:

$$k'' = k - R/2 \sum_i i^2 \equiv \sum_j j^2 \equiv (c_i i - c_j j) / (c_i T D_{ij}) (A_j i)^2, \quad (1.10)$$

де k'' – термічна провідність у випадку, коли масоперенесення дорівнює нулю.

Для бінарного електроліту ця провідність має вигляд рівняння:

$$k'' = k - (z_+ + v_+ + Fc)^2 / \kappa T ((D_+ + T)/\rho_+ - (D_- + T)/\rho_-)^2 - (v D R c_+ c_-) / c_+ T^2 \sigma_+ T^2 \quad (1.11)$$

κ йона провідність, σ_T – коефіцієнт Соре:

$$\sigma_T = \frac{1}{DT(t_+ A_+ + t_- A_-)} \quad (1.12)$$

Таким чином густина теплового потоку є функцією термодинамічної рушійної сили, а коефіцієнт Соре еквівалентний дорівненню до нуля потоку маси. Це робить еквівалентними рівняння 1.10 та 1.12 і дає можливість урахування зміни фізичних властивостей системи. Більш того, згідно другого закону термодинаміки k'' ніколи не може бути негативною [7, 10].

1.2.1. Масоперенесення в неізотермічних умовах

Рушійна сила масоперенесення в неізотермічних розчинах пов'язана з хімічним потенціалом ($\nabla\mu_i$) та ентропією первинного стану системи:

$$\mathbf{d}_i = c_i \left(\nabla\mu_i + \bar{S}_i \nabla T - \frac{M_i}{\varrho} \nabla p \right), \quad (1.13)$$

без яких фізичний сенс рушійної сили неможливо ідентифікувати. Тоді фізичний сенс цієї сили є сила на одиницю об'єму, яка змушує рухатися різні компоненти системи відносно один одного у розчині електроліту. Урахування $\bar{S}_i \nabla T$ дає можливість комбінувати ентропійні зміни незалежно від первинного стану та формує фізичний сенс такої рушійної сили. Останній член рівняння є градієнтом тиску, який виникає в умовах дії гравітації або в умовах відцентрованої рівноваги. Під відцентрованою рівновагою мається на увазі рівновага у відсутності руху компонентів системи відносно один одного за наявності градієнту тиску. Ця рушійна сила входить у багатокомпонентне рівняння дифузії [5]:

$$\mathbf{d}_i = RT \sum_j \frac{c_i c_j}{c_T D_{ij}} \left[\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i + \left(\frac{D_j^T}{\varrho_j} - \frac{D_i^T}{\varrho_i} \right) \nabla \ln T \right] \quad (1.14)$$

При наближенні значення $\mathbf{d}_i$ до нуля, будь-то рівняння Гіббса – Дюема [7, 11], застосоване до визначення $\mathbf{d}_i$ у рівнянні 1, або механічний баланс (третій закон руху Ньютона), який вимагає, щоб $D_{ij} = D_{ji}$, кожної дії (або сила компоненту j , що діє на компонент i) існує рівна і протилежна реакція (або сила компонентів, що діють на компоненти j). Цей принцип вважають наслідком теорії взаємних відносин Онзагера. Рівняння 1.14 також вводить у теплову дифузію коефіцієнти D_T^i , які представляють ефект Соре в масоперенесенні, тобто вони показують, як градієнт температури може призвести до зміни густини потоку маси, або з часом до різниці концентрацій. Це лише відмінності D_T у формі, що показана у рівнянні 1.14.

Можна поставити питання, чому співвідношення D / ei не було спочатку визначено як коефіцієнт теплової дифузії, оскільки він має одиниці, до яких ми звикли при розрахунках коефіцієнтів дифузії, але встановлено, що вона має більш просту залежність у випадку композиції, де може бути прийнято, що коефіцієнт $Sore$ незалежний від складу до першого наближення. Для спрощення багатьох наступних рівнянь було введено скорочення:

$$A_j^i = \frac{D_j^T}{Q_j} - \frac{D_i^T}{Q_i} . \quad (1.15)$$

1.2.2. Стаціонарний стан термогальванічної комірки

У рідкій фазі стаціонарного стану термогальванічної комірки досягають у випадку виходу термічної дифузії в стаціонарний режим. У цьому випадку кінцева напруга розімкненого ланцюга такої комірки й буде відображати стаціонарний стан за певної різниці температур. Але в загальному вигляді він залежить насамперед від будови межі електрод/електроліт, хоча це не є достатньою умовою, тому що температура та профілі концентрації речовин, які беруть участь у редокс-перетвореннях, можуть змінюватися незалежно від відстані від межі редокс-перетворень. Це насамперед регламентується співвідношенням дифузії та теплоємності компонентів системи [7, 12]. Таким чином, у стаціонарному стані зміна густини дифузійного потоку повинна дорівнювати нулю, тоді багатоконпонентна дифузія стає:

$$\mathbf{d}_i = RT \sum_j \frac{c_i c_j}{c_T D_{ij}} A_j^i \nabla \ln T , \quad (1.17)$$

$$\nabla \mu_i = -\bar{S}_i \nabla T + R \sum_j \frac{c_j}{c_T D_{ij}} A_j^i \nabla T , \quad (1.18)$$

де передбачено, що ефекти, які виникли внаслідок зміни тиску, є незначними.

Рівняння 1.18 є основою для оцінки напруги розімкненого ланцюга, який визначають як підсумковий потенціал цієї системи, дає основу для розрахунків щодо матеріалів електродів та оцінювання відмінностей електрохімічних потенціалів у розчині. Таким чином, $FU_{2,1}$ можна записати як:

$$FU_{2,1} = F \int_{T_1}^T \xi_{\text{РБ}} dT + FU_{2,1}^I + \int_{T_1}^T \sum_i \frac{s_{i2}}{n_2} \left[\bar{S}_i - R \sum_j \frac{c_j A_j^i}{c_T D_{ij}} \right] dT. \quad (1.19)$$

Отже, для окремих електродних фаз коефіцієнти теплової дифузії можна не враховувати. Тому що кінцевий потенціал є функцією компонентного складу електроду та інтегральної різниці температури у комірці [7].

1.3. Види транспортних властивостей в термогальванічних елементах

При розгляді транспортних властивостей ТГЕ із точки зору термодинаміки за основу беруть кількість ступенів свободи в цій системі, тобто кількість термодинамічно незалежних компонентів (N_c).

1.3.1. Урахування гомогенних хімічних реакцій для оцінки кількості транспортних властивостей термогальванічної системи

У цьому випадку є одне обмеження: враховують наявність тільки гомогенних хімічних реакцій, що робить практично неможливим використання цього підходу до реальних термогальванічних систем, тому що більшість реакцій має гетерогенний характер та відбувається на поверхні електрода. По-друге, у розчині електроліту є фактори, які не можуть бути приєднаними до термодинамічно незалежних, а саме – мають певні

обмеження з електронейтральності. Наприклад, розчин бінарного електроліту містить аніони, катіони та розчинник. Тому кількість транспортних властивостей визначають кількістю інгредієнтів. Не враховуючи теплових ефектів, у системі є транспортні функції маси $M = \frac{1}{2}n(n-1)$ елемента типу D_{ij} для масообміну, де n – кількість компонентів.

1.3.2. Врахування внутрішньої дифузії хімічних компонентів за відсутності електричного струму

Це рівняння трансформується у рівняння $MD = \frac{1}{2}n_c(n_c-1)$ у випадках наявності внутрішньої дифузії хімічних компонентів за відсутності електричного струму. Для розчинів електролітів враховують транспорт іонів $ME = n_c$, коли $n > n_c$, який є основою електричної провідності k та корелює з числами перенесення йонів та їхньою рухливістю. В умовах, коли загальне число транспортних властивостей системи складає $n = n_c + 1$, теплові ефекти теж додають n теплових транспортних властивостей. До них належать загальна теплопровідність системи k та $n-1$ незалежних коефіцієнтів термічної дифузії D_i^T . Також враховують коефіцієнти Соре n_c-1 , які описують коливання концентрації компонентів електроліту в стаціонарному стані.

Для розчину електроліту існує додатковий термоелектричний транспорт, який зумовлений опором з іншим електропровідним матеріалом. Приклади розрахунків видів транспорту та їхньої кількості наведено у табл. 1.1.

Таблиця 1.1 – Транспортні властивості ТЕГ та їхня кількість [7]

п _c	п	зразок	М	MD	ME	T	TS	TE	Σп
1	1	діамант	0	0	0	1	0	0	1
1	2	Мідна проволока	1	0	1	1	0	1	3
2	2	Цукроза H ₂ O	1	1	0	1	1	0	3
2	3	H ₂ SO ₄ , H ₂ O	3	1	2	1	1	1	6
3	3	Етанол, Цукроза H ₂ O	3	3	0	1	2	0	6
3	4	CuSO ₄ , H ₂ SO ₄ , H ₂ O	6	3	3	1	2	1	10

T – термічна провідність, TS – коефіцієнт Соре, TE – термоелектричний коефіцієнт

1.4. Види термоелектричних ефектів

Найбільш відомі такі термоелектричні ефекти, як ефекти Пельтьє, Зеебека та Томсона. Ці ефекти виникають завдяки різній природі матеріалів електродів.

1.4.1. Ефект Зеебека

Ефект Зеебека виникає тоді, коли різниця температур існує між двома різними електричними провідниками або напівпровідниками, що створює напругу на двох матеріалах:

$$E = S(\sigma_2 - T_1) , \quad (1.20)$$

де E – напруга (потужність), S – коефіцієнт Зеебека, T_2 та T_1 – температура гарячого та холодного електрода відповідно.

Для термокомірок частіше використовують рівняння 1.21 для розрахунків коефіцієнтів Зеебека:

$$S = \frac{\partial V}{\partial T} = \frac{\Delta S_{B,A}}{nF}, \quad (1.21)$$

де V – потенціал електрода, T – температура, n – кількість електронів, що беруть участь у редокс-реакції, F – стала Фарадея та $\Delta S_{B,A}$ – ентропія електродної редокс-реакції.

Якщо на одному контакті відбувається виділення, а на іншому – поглинання тепла при протіканні електричного струму через ланцюг, складений з двох різнорідних напівпровідників, то виникає ефект Пельтьє [13,14].

1.4.2. Ефект Томсона та Пельтьє

Ефект Томсона схожий на явище Пельтьє, однак неоднорідність викликається не різницею хімічного складу, а різницею температур [14].

$$Q_{\tau}^S = \tau * j * \frac{dT}{dx}, \quad (1.22)$$

де Q_{τ}^S – теплота Томсона, яка виділяється (або поглинається) за одиницю часу в одиниці об'єму напівпровідника (питома теплова потужність);

j – густина струму; $\frac{dT}{dx}$ – градієнт температури вздовж зразка; τ – коефіцієнт Томсона, який залежить від природи напівпровідника і його температури.

Останнім часом було впроваджено нові термоелектричні ефекти, крім напівпровідникового ефекту Зеебека, наприклад, спіновий ефект Зеебека та

електрохімічний ефект Зеебека. Електрохімічний ефект Зеебека виникає в термоелектрохімічних системах, ТЕС, коли розчин, що містить окисновідновну пару, знаходиться під впливом температурного градієнта. Градієнт температури між електродами порушує рівновагу електрохімічного потенціалу між поверхнею електроліту та електродом, що призводить до протікання струму, коли ланцюг замкнуто. Цей ефект може спричинити значно вищі коефіцієнти Зеебека для окислювально-відновних електролітів [15].

Таким чином, для реалізації максимальної потужності перетворення тепла в електрику найбільше підходять пристрої, в яких знаходяться два типи напівпровідників (n- та p-типи), що можуть утворювати окремі термоелементи. У цьому випадку електричний потенціал буде зростати відповідно до різниці температур у замкненому ланцюгу. Цей ефект вимірюють коефіцієнтом Зеебека (S) [В / К]. Менша теплопровідність (β) [Вт/К] індукує більшу різницю в температурі, що сприяє збільшенню потужності, а більша електропровідність (σ) [1 / Ω] спрощує проходження потоку електронів [16]. Цю взаємозалежність матеріалів електродів визначають рівнянням (1.4):

$$ZT = \left(\frac{\delta S^2}{\beta} \right) T, \quad (1.23)$$

де T – абсолютна температура матеріалів у замкненому ланцюгу.

Таким чином, безрозмірний показник добротності (ZT) визначають рівнянням (1.4) як кількісну міру здатності перетворення енергії ТЕ матеріалів (p- і n-типу матеріалів):

$$ZT = \left(\frac{\sigma \cdot \alpha^2}{K_{elec} + K_{latt}} \right) \cdot T, \quad (1.24)$$

де " σ " – електропровідність (См/м), " α " – коефіцієнт термоелектрики або "Зеебека" (В/К), " T " – абсолютна температура (К), тоді як K_{elec} і K_{latt} – електронним та ґратковим внеском теплопровідності (Вт/м·К) матеріалу,

відповідно [17–20]. Тому загальну ефективність пристрою (η) у літературі [19, 20] виражено як:

$$\eta = \left(\frac{\Delta T}{T_h}\right) \cdot \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + \left(\frac{T_c}{T_h}\right)}. \quad (1.25)$$

Дослідники доклали інтенсивних зусиль, щоб досягти високих значень ZT через різні підходи [21] але найвище значення в сипучих матеріалах становить близько 1,4–1,6 [22], що все ще недостатньо для широкомасштабних промислових застосувань. Головним завданням, що перевищує значення ZT , є подолання взаємозалежності електронних та теплових властивостей матеріалів.

Таким чином, ефективність роботи системи буде прямо пропорційно залежати від провідності матеріалів та коефіцієнтів Зеєбека та зворотно залежить від теплопровідності. Це робить наступні умови для вибору електродних матеріалів – високі значення коефіцієнтів Зеєбека та провідності, та низька теплопровідність.

1.5. Електрохімічні особливості неізотермічних термогальванічних систем

Термогальванічні системи (або термокомірки) можна визначити як гальванічні системи, в яких температура не є рівномірною [7–12]. Вони є електрохімічним еквівалентом термоелектричних пристроїв, які перетворюють тепло безпосередньо на електрику. У цих системах два або більше електродів мають різну температуру. Ці електроди, необов'язково хімічно ідентичні або оборотні, контактують з електролітом, твердим або рідким, необов'язково однорідним за складом, а також із проникними мембранами або без них, що вкладаються в електроліт [7, 8]. Під час проходження струму через термогальванічні комірки речовина переноситься з одного електрода на інший внаслідок електрохімічних реакцій на поверхні

поділу електрода / електроліту та іонного транспортування в електроліті. У цьому відношенні термогальванічна комірка відрізняється від металевих термопар або загалом термоелектричних пристроїв, в яких не відбувається чиста передача речовини, а стан провідника залишається незмінним при протіканні струму [23]. Схему термогальванічної комірки можна записати як: $M(T_1) | \text{електрод}(T_1) | \text{електроліт}(T_1) | \text{електроліт}(T_2) | \text{електрод}(T_2) | M(T_1)$, де $T_2 > T_1$. Температура T_1 фіксується, а T_2 змінюється.

Із часом термоелемент піддають тепловій дифузії в електроліті (ефект Соре), який, як правило, концентрує більш концентрований електроліт у холодній області. Градієнт концентрації додатково змінює два електродні потенціали і комірка досягає нового стаціонарного стану (остаточне ЕРС). Утворення градієнту концентрації можна уникнути перемішуванням або конвекцією (поки тепловий градієнт не зруйнується), і він відсутній у випадку твердих електролітів, в яких тільки один вид іону є рухомим [24]. Таким чином, гарячий електрод є катодом, а $(dE / dT_2)_{T_1}$ -значення – позитивними. Тепловий коефіцієнт $(dE / dT)_{\text{термо}}$ – це термоелектрична потужність, яку інколи також позначають коефіцієнтом Зеєбека за аналогією з номенклатурою, яку використовують у термоелектричних явищах. Термоелектричну потужність вимірюють ТГЕ за значенням НРС розімкненого ланцюга ($I = 0$) [7].

Ефективність термогальванічних елементів пов'язано з ефективністю циклу Карно. Однак, оскільки теплові та електролітичні шляхи не розподілено, максимальна ефективність є лише частиною ефективності Карно. Це залежить від теплової та електричної провідності, а також від термоелектричної потужності (без навантаження). Під навантаженням поляризаційні ефекти значно зменшують вихідну потужність, яку можна отримати. Таким чином виникають явища розподілу речовин під дією температури, тобто поява дифузійних потенціалів, пов'язаних з ефектом Соре в неізотермічних умовах [7, 8, 24, 25]. Таке явище поділу речовин бінарної суміші під дією неоднорідного температурного поля відомо понад сто років і

воно має назву термодифузії, або ефекту Соре [7, 8, 17, 18, 24–26]. Особливо значного впливу цей ефект набуває в дисперсних системах, де спостерігають інтенсивний міграційний рух твердих часточок в неоднорідному температурному полі. Коефіцієнт Соре такого термодифузійного руху виявився на два-три порядки більшим рекордних значень S , відомих для молекулярних систем. [27]. Таким чином, поява в термоелектричних генераторах часточок, що мають свій власний поверхневий заряд, який формує неоднорідності тонкого шару противіонів на поверхні часточок, викликає підвищення їхньої рухливості та збільшує коефіцієнт термодифузії до 1000 разів.

У термокомірках транспортування іонів також здійснюється шляхом комбінування конвекції, міграції та термодифузії. Струмовий потік підтримується, якщо різниця температур зберігається. Термокомірки можуть мати додаткові переваги над звичайними твердотільними напівпровідниковими термоелектриками, тому що комірка може бути відформована до будь-якої геометрії джерела тепла. Ця універсальність усуває необхідність додаткового обладнання для передачі відпрацьованого тепла порівняно з органічним циклом Ренкіна або традиційними напівпровідниковими термоелектриками [18].

1.5.1. Термогальванічні системи на основі сполук заліза

Найчастіше застосовуваною системою в термогальванічних дослідженнях є водний розчин редокс-пари фери / фероціанід калію [2, 3, 28]. Ця система виграє за рахунок відносно високої розчинності окислювально-відновлювальної пари, доступності реагентів та високої залежності потенціалу комірки від температури (коефіцієнта Зеєбека) [2]. Незважаючи на те, що зазвичай ці реагенти застосовують у рідкій формі, останнім часом їх досліджували в низці гелеподібних середовищ [29–31]. Але такі пристрої, як правило, працюють із низьким діапазоном електрохімічної стійкості (≈ 150 мВ), хоча в них спостерігають значні електрокаталітичні ефекти, такі як 60-

кратне збільшення струму та вихідної потужності з термогальванічної комірки водного розчину фери / ферроціаніду при переході від електрода з гладенької нержавіючої сталі до Pt/Pt електрода [32]. Сучасні дослідження акцентують увагу на використанні наноматеріалів, значною мірою у вигляді графенових та вуглецевих нанотрубок [33]. Якщо про дослідження наночастинок на поверхні електрода в термогальванічних елементів є мало інформації, то застосування наночастинок в електролітних системах ТЕГ активно досліджують, особливо у вигляді нанофлюїдів. Хуан та ін. повідомили, що наночастинки магнетиту в диметилсульфоксиді піддають термодифузії за наявності градієнта температури, за якої генерується вимірюваний коефіцієнт Зеебека [34]. Також було продемонстровано, що додавання наночастинок магнетиту до водної фери / фероціанідної термогальванічної комірки збільшувало коефіцієнт Зеебека та її термогальванічну потужність [35]. В інших дослідженнях наночастинок глинозему до водних фери / фероціанідних термогальванічних систем було продемонстровано збільшення іонної провідності та зниження теплопровідності за незмінного коефіцієнта Зеебека [36]. Також є дані про отримання наночастинок золота (AuNP) [37–39] для їхнього використання у редокс-електрокаталізі [40]. Однак ефективна іммобілізація таких наночастинок на поверхнях електродів є складним завданням [41], і підготовка надійних систем часто вимагає прямого ковалентного зв'язку з поверхнею електрода, отримання композиційного матеріалу (наприклад, із застосуванням полімерів) [42] або застосування магнітних полів [41]. Це особливо складно реалізувати у термогальванічних елементах, враховуючи наявність великої конвекції [43]. Повідомлялося також про синтез AuNP всередині гелеподібних середовищ, таких як гелі агарози [44,45], плівки хітозану [46], у присутності молекулярних геляторів [47, 48] тощо. Хоча їх використовують для зондування та каталізу, вони мають перспективи використання в ТЕГ. Так дослідження *in situ* препарату AuNP в агарозних гідрогелях продемонстрували властивості провідності, що відповідають

формуванню мережі перколяції [49]. Було вперше досліджено поодинокі полі (акрилатні) суперабсорбентні сфери натрію (або гелю), що були змочені у водному фері / фероціаніді як сприятливому засобі для формування окремої термогальванічної комірки. Такі гель-термогальванічні системи показали наявність електрокаталізу, який підвищує енергетичні показники та дозволяє вирішити проблеми довгострокової стабільності внаслідок розчинення AuNP в окислювально-відновлювальному електроліті.

1.5.2. Вплив електролітів на потужність термокомірок

Використання різних електролітів, що мають редокс-активність, та аналіз ентропії їхніх реакцій дозволяє значно підвищити ефективність роботи термокомірок. У дослідженнях водних розчинів фері/фероціаніду калію показано, що вони мають одну з найвищих ентропій окислювально-відновних реакцій, близько $-180 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$ [50, 51]. Однак для термокомірок із водними розчинами фероціаніду калію та електродами з платини (Pt) було отримано ефективність роботи $<0,1\%$ за електричної потужності до 3 Вт/м^2 [52–56]. Низька ефективність та необхідність використання платинових електродів для досягнення кінетичної зворотності зменшили подальші дослідження таких термокомірок. У 2001 році у праці [57] продемонстрували швидку електродну кінетику з використанням фері/фероціаніду калію та електродів із багат шарових вуглецевих нанотрубок. Мотивовані цими результатами, Ху та ін. [58] показали, що вуглецеві нанотрубчасті електроди можна використовувати в термокомірках для підвищення ефективності перетворення енергії та потенційного зниження вартості цих електродів. Дослідження термокомірок на основі літій-інтеркальованих електродів із літійєвими солями та окислювально-відновних іонних рідин мають аналогічні показники перетворення температури в напругу до фері/фероціаніду калію з платиновими електродами, тобто мають низьку ефективність та не досить високу потужність [59–61].

Відомі інші електролітні системи (наприклад, $\text{Cu}|\text{CuSO}_4$ в $\text{H}_2\text{O}|\text{Cu}$ та $\text{Cu}|\text{CuSO}_4$ в $\text{H}_2\text{O} + 20\% \text{H}_2\text{SO}_4|\text{Cu}$), де вихідна потужність і напруга деяких термокомірок досягала 31 і 28 мВ, що відповідає потужності 0.03 і 0.25 мВ/см² відповідно. У таких системах внаслідок масоперенесення, що виникає, коли комірка працює під струмом, Cu розчиняється (окислюється) на холодному електроді і осідає на гарячому електроді, а отже, іони Cu^{2+} переносяться з холодного на гарячий електрод. Для безперервного отримання енергії з такої комірки необхідно змінити процес, тобто нагрівати холодний електрод і охолоджувати гарячий електрод за допомогою деяких механічних засобів. Зростання дендритів і втрата міді є основними проблемами використання цих елементів [55, 56]. Також відомі термогальванічні комірки, в яких два редокс-елементи є розчинними. У таких комірках відсутні постійні проблеми масоперенесення, пов'язані з осадженням металу; однак розрядна поведінка цих комірок показала, що концентраційна поляризація, тобто швидкість перенесення електроактивних часток $[\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ або $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]$ до електрода обмежує струм і, отже, вихідна потужність таких пристроїв була досить низькою <0.05 мВ/см² ($\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$) до <0.1 мВ/см² $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]$. Але в присутності йонів Феруму ця електролітна редокс-система зворотно обмінюється одним електроном на атом заліза і має велику ентропію реакції, що дає коефіцієнт Зеебека (> 1 мВ / К) і високий струм обміну, що робить її використання актуальним дотепер [53–57, 62–65]. Також використання полідентантних комплексних солей дозволяє зміщувати формальний потенціал у бажаний напрямок за рахунок вибору ліганда. Більше того, використання таких комплексів заліза може значно покращити стабільність електроліту на його основі порівняно з некомплексними солями. Особливо перспективним вважають використання комплексів при реалізації редокс-реакцій з напівпровідниками n-типу [66].

У деяких електролітних системах використовують явища концентрування та розведення розчинів за рахунок випарування та

конденсування розчинника. Найбільш відомим є елемент на основі водного розчину сірчаної кислоти, оскільки активність кислоти та води в розчинах сірчаної кислоти залежить у широких межах від складу електроліту, а також температури, така система є концентраційною коміркою, на яку накладається менший термогальванічний ефект. У ній можливо досягнути НРЛ 0.7-0.8 В та максимальну вихідну потужність, яка складає 17 мА/см² при 0,5 В [67].

Відомі термоелектричні елементи з високим значенням коефіцієнта Зеебека з газовими електродами та розплавленим електролітом солі карбонату літію за середньої температури 750 ° С. Було встановлено, що цей коефіцієнт, який становить 0,88 мВ К⁻¹, може бути додатково збільшений шляхом додавання порошку неорганічного оксиду до електроліту. Використовуючи теорію незворотної термодинаміки, можна виявити, що збільшення коефіцієнта Зеебека пояснюється зменшенням ентропії карбонатного іона при додаванні твердих частинок до карбонату лужного металу. Оксиди магнію, церію та алюмінату літію призводять до зменшення ентропії термогальванічної системи з 232 ± 12 до 200 ± 4 Дж К⁻¹ моль⁻¹, що має значення для проектування термоелектричних перетворювачів [68]. Таким чином, завдяки складу електроліту з домішками твердих часточок оксидної або карбонатної природи та використанню полідентантних комплексів заліза є можливим значно підвищити вихідну потужність термогальванічних систем шляхом зміни її ентропії.

1.5.3. Термоелектричні властивості сумішей оксидів заліза

Суміш оксидів заліза Fe₃O₄ є досить цікавим матеріалом з точки зору термоелектричних властивостей, тому що має особливості в електропровідності, яка залежить від температури і має декілька переходів Вервея (різка зміна провідності) за температур вище точки Кюрі: максимуми за 300 К та 360 К; мінімуми за 780 К та 800 К [69, 70]. Для низькотемпературної фази Fe₃O₄ виявлено анізотропію провідності, яка має

сильну залежність від напрямку магнітного поля. Мінімальна провідність Fe_3O_4 за високих температур корелює з температурою Кюрі та являє собою максимум у розсіюванні спін-розладу. Максимальну провідність Fe_3O_4 спостерігають за 300 К і 360 К і вона пов'язана з наявністю сильних динамічних електронно-решітчастих взаємодій, що регулюють рух електронів [71]. За температур, які нижче цих, Fe_3O_4 поводить себе як напівпровідник з енергією активації, яка зменшується зі зменшенням температури [72].

Подібні властивості спостерігають щодо теплопровідності Fe_3O_4 , яка також має анізотропію при накладенні зовнішнього електромагнітного поля [73, 74]. Це пов'язано з утворенням ланцюгових структур вздовж орієнтації зовнішнього магнітного поля, що призводить до того, що теплопровідність вздовж напрямку магнітного поля більша, ніж в інших напрямках [75]. Таким чином, наявність зовнішнього електромагнітного поля зумовлює підвищення теплопровідності завдяки можливості виникнення паралелі електромагнітного поля до температурного градієнта.

Велике значення у формуванні теплопровідності мають розміри часточок. Так, у роботі [76] розглянуто суспензію Fe_3O_4 в керосині з розміром часток 155 нм, де показано підвищення теплопровідності на 34% при об'ємній концентрації фракції Fe_3O_4 1%. Подальші дослідження встановили, що зі зменшенням розміру часточок теплопровідність Fe_3O_4 збільшується [77, 78]. А збільшення концентрації часточок у суспензії має зворотній ефект, тобто зменшує теплопровідність [79].

Таким чином, суміш оксидів заліза (FeO та Fe_2O_3) може бути використано як компоненти електродів теплоперетворюючих елементів завдяки можливості регулювання провідних та теплопровідних властивостей зміною їхньої концентрації та розміру часточок.

1.5.4. Використання сепараторів для підвищення потужності термокомірок

Переміщення іонів у межах конфігурації комірки являє собою складну комбінацію природної конвекції, міграції, термічної та хімічної дифузії. Існуюча однокамерна конфігурація елементів, яку застосовують практично, мало змінилася, тому збереження температурного градієнта між електродами є основним завданням, яке обмежує продуктивність ТЕГ, оскільки теплопровідність розчину електроліту неминуче зменшить різницю температур (ΔT). Рішенням є використання двокамерної установки, яка дозволяє підтримувати високий температурний градієнт, оскільки обидва відсіки відокремлені і легко підтримуються за різних температур. Типові стратегії збереження цілісності градієнту температури в "конфігурації комірки" включають у себе допоміжну систему охолодження на холодному боці електрода, що збільшує складність, вартість та об'ємність всієї системи. У роботі [58] підвищення ефективності ТГЕ введено сепаратор (мембрана з ПВДФ) та оптимізовано її положення у межах ТЕГ для підтримання температурного градієнта без потреби у допоміжній системі охолодження. Автори використовували комерційні скляні комірки та сепаратор «NOMEX HT4848» (на основі нейлону, фірми «DuPont»). У цих термоелементах між анодом і катодом було введено сепаратор. Це призвело до отримання високої густини струму та вихідної потужності $1,8 \text{ Вт/м}^2$, відповідну ефективність Карно 1,4%, високі швидкості переносу електронів між їхніми новими вуглецевими електродами з нанотрубок та електролітом. Однак, вплив різних сепараторів на тепловий градієнт та електрохімічні показники не було вивчено достеменно. На сьогодні відомо, що ідеальний сепаратор повинен бути пористим для того, щоб забезпечити іонне транспортування, але мати високотермічний супротив, щоб підтримувати великий температурний градієнт між електродами. Найбільш дослідженим є сепаратор з ПВДФ, оскільки це відмінний теплоізолятор і також хімічно стабільний полімер,

зокрема щодо редокс-перетворювань. Крім цього, плівки ПВДФ можна легко виготовити за допомогою нескладних методів, таких як фазова інверсія та електропінгінг. До того ж ПВДФ широко використовують у системах зберігання та перетворення енергії, таких як батареї та паливні елементи [80-82]. Наприклад, сепаратори з PVDF-со-гексафторпропілену (PVDF-HFP), затиснутий полі m-фенілензофталаміду (PMIA) між двома PVDF-шарами (PVDF / PMIA / PVDF) та зазором PVDF-шаром між двома полями (фталазінон-ефірсульфон-кетон) (PPESK) (PPESK / PVDF / PPESK) використовують для літій-іонних батарей. Також досліджено мембрани PVDF у паливних елементах та п'єзоелектричних пристроях [83, 84] Проте PVDF мембрани не було вивчено при використанні у ТЕГ [58, 83–87].

1.5.5. Фактори обмеження енергетичної потужності термогальванічних елементів

Одним з головних факторів обмеження енергетичної потужності є наявність іонної дифузії на холодному електроді. Виходячи з того, що максимальна середня густина потужності досягає майже половини потенціалу напруги розімкненого ланцюга, густина енергії та густина теплового потоку є середніми значеннями вздовж електродів. А густина струму частіше обмежується низькою іонною дифузією на холодному електроді. Внаслідок цього в ньому відбувається більше споживання електроліту та генерація окислених або/та відновлених речовин. За високої густини струму електроліт на холодному електроді вичерпується, а густина струму наближається до його граничної величини. Оборотноість електродів переводиться в малі надпотужні активації порівняно із загальним падінням потенціалу.

Природна конвекція стискає граничний дифузійний шар, тим самим збільшуючи густину іонного потоку на електродах і, в підсумку, густину потужності, як показано в табл. 1.2. Аналогічно ця рециркуляція електроліту

збільшує вхідний тепловий потік, необхідний для підтримання на гарячому електроді різниці температури між двома електродами.

Таблиця 1.2 – Густина потужності та теплового потоку з природною конвекцією або без неї в квадратній комірці 1 мм [88].

	З природною конвекцією	Без природної конвекції
Максимальна густина потужності (Вт/м ²)	4,61	0,56
Вхідна густина потоку тепла (Вт/м ²)	56,050	36,000
Відносна ефективність (%)	0,049	0,009

Для розмірів комірок (1-мм квадратна комірка) густина потужності збільшується в 8 разів через природну конвекцію. З іншого боку, завдяки природній конвекції вхідний тепловий потік на аноді лише в 1,5 рази вище. Збільшення густини потужності зумовлено низькими коефіцієнтами дифузії окисно-відновних реакцій порівняно з їхніми термодифузійми. Середній коефіцієнт дифузії (D) фері/фероціаніду калію становить $4 \cdot 10^{-10}$ м²/с, а їхня

теплова дифузія $\alpha = \frac{K_s}{\rho C_p}$ становить $1,4 \cdot 10^{-7}$ м²/с.

Різниця означає відсутність граничного шару температури та збільшення вхідного теплового потоку через природну конвекцію. Крім цього, ефекти плавучості зумовлені градієнтами температури, а не градієнтами концентрації (окислених плюс відновлених форм). Ефекти Соре та Дюфура у водних розчинах фері/фероціаніду калію було опущено, оскільки їхнє відношення до маси та транспортування тепла є відносно невеликими. Коефіцієнти теплопередачі фері/фероціаніду калію в водних розчинах становить близько 8.0 кДж/моль [89].

Перевірка наданих параметрів з експериментальними значеннями, про які повідомляють Ікешозі [89], Муа та Квікенден [90–92], підтвердила залежність струму короткого замикання від поділу електродів для

еквімолярного розчину фері/фероціаніду калію та підтримуючого електроліту. При розриві електродів понад 1 см електричний струм в основному обмежується омичним опором розчину, а розрахований струм короткого замикання цілком відповідає експериментальним значенням. Було виявлено більш високу перенапругу електричного струму при розподіленні по електроду площею 1 мм; тобто, коли транспорт здійснюється, головним чином, шляхом провідних та конвективних сил. Нижчі значення експериментальних струмів короткого замикання, ймовірно, пов'язаних із додатковими граничними шарами на бічних стінках циліндричної термокомірки, які не розглядають у 2D-моделі. Природну конвекцію можна уповільнити, розмістивши гарячий електрод над холодним електродом. У цьому випадку числа Шервуда та Нуссельта для квадратної термокомірки довжиною 1 мм узгоджують із результатами обчислень [89, 93].

Силу природної конвекції регулюють коефіцієнтом співвідношення сторін (висота/довжина) за фіксованої довжини (1 мм). За малих пропорцій конвекція теплоти і маси є невеликою ($Nu \rightarrow 1$ і $Sh \rightarrow 1$). При збільшенні довжини комірки теплопровідність зменшується, тому що оптимальне співвідношення сторін теж зменшується. За невеликої довжини комірки зменшення потужності та вхідної густини потоку тепла є лінійним, оскільки провідність та дифузійне масове перенесення є домінуючим. Точка перегину на 0,1 та 0,5 мм у кривій потужності та густині теплового потоку, відповідно, свідчить про стиснення граничних шарів через природну конвекцію. Ефективність збільшується на 0,1 мм через вторинний ефект температурних градієнтів при іонному перенесенні (первинний ефект – природна конвекція). Ефект природної конвекції до ефективності визначають співвідношенням теплової та іонної дифузії, $\frac{\alpha}{D}$ (число Льюїса). Коефіцієнти дифузії біля граничного шару холодного електроду слід розраховувати за допомогою числа Льюїсу, оскільки перевищення потенціалів катодної концентрації обмежує густину струму. Коли збільшується довжина комірки, градієнти

температури та середній коефіцієнт дифузії на перетині катода зменшуються. Таким чином, конвективні сили стають сильнішими при холодному електроді. Максимальна ефективність виявляється за довжини термокомірки 1 мм, оскільки довжина збільшується, падіння омичного потенціалу починає зменшувати наявну напругу комірки. Конвекція – це транспортування об'ємного розчину, який за електричною нейтральністю має нульовий заряд, тому будь-яка примусова або вільна конвекція не створить поділу зарядів між електродами і не зменшить омичного опору [88, 93].

На сьогодні головним завданням сучасних термогальванічних елементів є не тільки розроблення та синтез нових матеріалів, але й компонентні та конструкційні особливості термокомірок, що мають більш важливий вплив на ефективність роботи елементів, тобто створення умов для максимальних значень кінетичних параметрів електродних реакцій в умовах мінімальних температурних градієнтів.

Сокирко [94] описав аналітичне рішення для 1D-дифузійно-міграційного транспорту та 2D-дифузійно-конвективного транспорту в чисельному дослідженні термокомірки. В роботах [88, 55] показано, що конвекція має сильний вплив на ефективність роботи термокомірок, оскільки в розчинах із малою в'язкістю масові граничні шари тонші, ніж теплові межі шару [53, 88, 95]. Як наслідок, оптимальна конфігурація комірок полягає в тому, що використовують вертикальні електроди (паралельні до сили тяжіння) або холодні над гарячими електродами. Це було враховано при розгляді кінетики електродних реакцій ТГЕ.

1.5.6. Кінетика електродних реакцій термогальванічних комірок

Для оцінювання та розрахунку константи швидкості електродної реакції ТГЕ застосовують наступну форму рівняння Ареніуса [96]:

$$k = Z_e e^{\frac{E x_a}{RT}}, \quad (1.26)$$

де Z_e – передекспоненційний множник, а Ex_a – загальна енергія активації, яка відповідає експериментальним значенням;

та модель Батлера – Фольмера для визначення густини електричного струму на електродах [36]:

на аноді:

$$i_a = nFk^o \exp\left[\frac{Ex_a}{R}\left(\frac{1}{T^o} - \frac{1}{T_a}\right)\right] \left[C_B^g \exp\left(\frac{-nF(1-\theta)\xi_a}{RT_a}\right) - C_B^a \exp\left(\frac{-nF\theta\xi_a}{RT_a}\right) \right] \quad (1.27)$$

та катоді:

$$i_c = nFk^o \exp\left[\frac{Ex_a}{R}\left(\frac{1}{T^o} - \frac{1}{T_c}\right)\right] \left[C_B^c \exp\left(\frac{-nF(1-\theta)\xi_c}{RT_c}\right) - C_B^s \exp\left(\frac{-nF\theta\xi_c}{RT_c}\right) \right] \quad (1.28)$$

ξ -потенціал – це електродний потенціал відносно його рівноважного значення, який вважають надлишковим. Отже, на аноді і катоді надлишковими є:

$$\xi_a = E_a - E_a^{eq}, \quad (1.29)$$

$$\xi_c = E_c - E_c^{eq}. \quad (1.30)$$

Таким чином, рівняння (1.29) та (1.30) показують залежність струму обміну від концентрації редокс-компонентів на поверхні електродів та константи швидкості k^o електродної реакції. Два вклади визначають як активацію та концентраційну поляризацію. Перевищення потенціалу активації – це надлишковий потенціал, коли не з'являються опори масопереносу, тобто концентрація на поверхні така ж, як і в основному стані. Перевищення концентраційної поляризації фактично описує несумісність концентрації різних йонів на поверхні. Тоді інтегруюча діюча сила задовольняється умовою:

$$\int_a i_a dA = - \int_c i_c dA. \quad (1.31)$$

Ефект подвійного шару в електрохімічній кінетиці вимагає подальшого уточнення. Ефективна перенапряга, яку застосовують до кінетики електродних перетворень за рівняннями (1.27), (1.28) є нижчою, ніж

зазначено в цих рівняннях, оскільки частина різниці надпотенціалів розсіюється в дифузному шарі поруч із реакційною зоною. Проте, як зазначав Бокріс [97], за високих концентрацій (понад 0,1 М) дифузний шар настільки компактний, що більша частина міжфазного потенціалу впливає тільки на зону реакції. Таким чином дійсність рівнянь (1.27), (1.28), (1.29–1.31) зберігається для термокомірок.

Масоперенесення в термокомірці регулюється електричним струмом на електродах, який повинен підтримуватися потоком іонів у термокомірці. Густина цього іонного струму $\vec{N}_o$ оцінюють рухом окислених і відновлених речовин, а також протиіонів [94]:

Теплова дифузія, також відома як ефект Соре, являє собою іонний потік, керований тепловим градієнтом, як правило, від гарячого до холодного електрода [8, 25]. Рівняння Нернста – Ейнштейна використовують для опису мобільності іонів:

$$u_i = \frac{D_i F Z_i}{RT} . \quad (1.32)$$

Але ці підходи справедливі тільки для нескінченно розведених розчинів. У рамках цього наближення іон-іонними взаємодіями, в основному, нехтують, а значення активності стають еквівалентними концентраціям. Дифузію іонів за високих концентрацій визначають відхиленням від стану електричної нейтральності:

$$\frac{\nabla^2 \phi}{-F/\epsilon} = \sum Z_i C_i = 0 . \quad (1.33)$$

Це рівняння застосовують у випадку великого значення співвідношення F до ϵ у водних розчинах [6].

З урахуванням напрямку руху стехіометричне співвідношення у разі електродної реакції має вигляд:

$$\vec{N}_o \cdot \vec{n} = -\vec{N}_B \cdot \vec{n} , \quad (1.34)$$

де $\vec{n}$ – одиничний вектор, перпендикулярний до електрода.

У випадку електричного ізолювання $\vec{N}_i \cdot \vec{n} = 0$. За цих умов загальна кількість реагентів у комірці залишається постійною. Тоді стан матеріального балансу виражається як:

$$\int_T C_i dR_T = R_T C_i. \quad (1.35)$$

А безперервність реакції на електродах задовольняється рівновагою іонної та електронної густини струму:

$$i = \sum F(Z_B N_B + Z_O N_O) \cdot n. \quad (1.36)$$

У електролітах, які, як зазвичай, використовують у термокомірках, немає однорідних реакцій. Таким чином, у стаціонарному стані $\nabla \cdot \vec{N}_i = 0$.

Результуюча напруга в комірці [96]:

$$U_T = U_{OC} - \xi_a - \xi_c - \Delta\phi^S. \quad (1.37)$$

Рівняння збереження маси в стаціонарному стані:

$$\nabla \cdot (\rho \vec{u}) = 0. \quad (1.38)$$

У термокомірках варіації густини потоку електроліту зі зміною температури (β_{T_1}, β_{T_2}) мають наступну залежність [88, 98]:

$$\rho = \beta_{T_1} + \beta_{T_2} T - \beta_{T_3} T^2. \quad (1.39)$$

Зміни густини електролітів від їхньої концентрації не враховують, оскільки вони являють собою невеликий внесок порівняно з варіаціями температури [94].

З урахуванням зміни густини електроліту в умовах гравітації ефективність перетворення у термокомірці можна оцінити відносною ефективністю щодо ефективності Карно:

$$\eta_r = \frac{n}{\Delta T / T_H}. \quad (1.40)$$

Вхідну теплоту можна представити різницею температури (ΔT) і ефективним коефіцієнтом теплопередачі, який залежить від теплопровідності

електроліту, товщини комірок та, в деяких випадках, природної або примусової конвекції. Оскільки електричний струм залежить від напруги комірки (на базі моделі Батлера – Фольмера), то максимальну потужність визначають шляхом оптимізації струму та напруги комірки. Електричний струм також залежить від ефективної площі поверхні електродів, ефективної дифузії іонів, константи електрокінетичної швидкості, товщини комірки та ефекту природної або примусової конвекції.

Висновки з літогляду. Постановка завдань дослідження

Аналіз літератури показав, що системи, які мають компоненти електродів із різним типом електропровідності (електронної, іонної або напівпровідної) та теплопровідності з електролітними системами, які здатні до редокс-реакцій, є перспективними для перетворення теплоти в електрику в умовах реалізації неізотермічних систем на їхній основі. Тому вивчення фізико-хімічних, термічних, електричних та термоелектричних властивостей композицій з залізом, графітом та алюмосилікатом, впливу їхнього складу й природи електроліту на їх термоелектричні властивості є актуальним.

Для вивчення цих властивостей треба вирішити наступні завдання:

- встановити термодинамічні та кінетичні параметри структурно-морфологічних та редокс перетворень компонентів композиційних плівок Fe-C зі зміною температури, в присутності кисню та домішок із низькою теплопровідністю;
- визначити масові співвідношення композиції з максимальним значеннями ентропії;
- дослідити вплив кисню на перебіг окисно-відновлювальних реакцій та електрохімічних реакцій в залізо-графітових композиціях та плівках на їх основі;
- встановити вплив рН електроліту, концентрації лугу та редокс домішок в електроліті на формування окисно-відновлювальних оборотних реакцій

(циклів) та додаткових теплових ефектів за присутності окисника та відновника в електроліті;

- удосконалити метод виміру термоелектричних коефіцієнтів в 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 °C.

РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для досягнення мети та виконання завдань дослідження необхідно було проводити експеримент у двох напрямках: 1 – дослідження кінетичних, морфологічних, термічних та електрохімічних властивостей складових композиції та композиційних електродів; 2 – дослідження електрохімічних та термоелектричних показників термогальванічних систем у герметичних умовах та за присутності кисню в повітрі, а також під впливом електроліту.

2.1. Виготовлення електродів

Першим етапом виготовлення електродів був вибір матеріалів для електродних композицій, що мають власні термохімічні властивості та здатні до екзотермічних хімічних та електрохімічних реакцій.

2.1.1. Вибір матеріалів електродної композиції

Основним компонентом електродної композиції було обрано порошок залізний марки ПЖР 3.200.28-30 із насипною щільністю від $2,7 \pm 0,2$ г/см³ та розміром часточок до 300 мкм (таблиця Б1 Додаток Б).

Наявність окисненої поверхні заліза утворює передумови для реалізації кількох термохімічних реакцій. Окислювальні реакції з киснем мають екзотермічний характер, а відновлювальні реакції диспропорціонування та реакції з карбоном та монооксидом карбону – ендотермічні (табл. Б2 Додаток Б). Підсумкові розрахунки основних мольних ентальпій реакцій заліза в цих системах $\Sigma \Delta H_{\text{екз.}} - \Sigma \Delta H_{\text{енд.}} = -1504 + 444,5 = 1059,5$ (кДж/М) дозволяють припустити, що наявність зовнішнього впливу температури має призводити до зсуву термодинамічної рівноваги, тобто може утворювати локальні зони з відповідним хімічним потенціалом. Таким чином, присутність карбону та порошкового заліза в електродній композиції утворює термодинамічні передумови для появи градієнтів температури на поверхні електрода за відсутності електричного навантаження [99].

Посилення цього ефекту можливо за рахунок введення напівпровідниковим домішок із низькою теплопровідністю [100]. Найбільш розповсюдженим є алюмосилікат із шаровою структурою Кам'яногогильного родовища України з теплопровідністю 0,05 Вт/м·К (табл. Б 3 Додаток Б).

Аналіз термодинамічних показників реакцій з киснем та карбоном встановив, що основним компонентом електродної композиції повинно бути порошкове залізо з домішками карбону в масовому співвідношенні приблизно 5:1, а для зниження теплопровідності у композиції можна використовувати шаруватий алюмосилікат.

В основу технології виготовлення електродів покладено технологію виготовлення електродів для літій-іонних акумуляторів стрічковим методом [102], яка складається з наступних етапів: виготовлення активної електродної маси → її гомогенізація з пластифікатором → прокатка стрічки → напрусування стрічки на сітку струмознімача.

2.2. Виготовлення активної маси електродів

Виготовлення активної електродної маси проводили з кількох композицій (табл. 2.1.).

Таблиця 2.1 – Склад композицій активних мас електродів, мас.%

№ складу	Залізо	Карбон *	Алюмосилікат	ПТФЕ
1	80–85	10–15	–	5
2	70–75	20–25	–	5
3	80–85	10–15	1–2	5
4	–	–	95	5

- Як домішки карбону було застосовано сажу та активоване вугілля БАУ-А.

Гомогенізацію активної маси проводили в два етапи: 1 – механічний, 2 – ультразвукове диспергування. Для полегшення гомогенізації пластифікатор політетрафторетилен (ПТФЕ) розчиняли в ацетоні з отриманням 1% розчину,

після чого проводили змішування інгредієнтів із порційним додаванням цього розчину.

2.2.1. Отримання композиційної плівки

Виготовлену масу пропускали через ручні валики діаметром 90 мм, товщиною передпідгину (400 Н/мм^2) 3.0 мм для отримання плівки товщиною 3,3 мм.

2.2.2. Напресування стрічки на струмознімач

Як струмознімачі випробували металеві сітки двох видів: сталеву та нікелеву. На ці сітки розміром $1-1,5 \text{ см}^2$ накладали стрічку з активної маси, після чого відбувалося пресування під тиском $1519,9 \cdot 10^3 \text{ Па}$ (рис. Б 1, 2 Додаток Б).

2.3. Виготовлення графітових електродів

Виготовлення графітових електродів проводили за технологією виготовлення електродів на основі порошкового заліза (см. п. 2.1.2.1–2.1.2.3.), але в активну масу залізо не вводили, а основними компонентами були активоване вугілля (95 мас.%) та пластифікатор ПТФЕ (5 мас.%).

2.4. Виготовлення електролітів для термогальванічних елементів

Розчини електролітів готували з гранул натрію гідроксиду («Вибір електролітів та їхній склад було зумовлено хімічними властивостями заліза. У кислому середовищі залізо активно реагує з компонентами електроліту, тому спостерігаємо активне руйнування електродів [103]. У зв'язку з цим як електроліти було використано електроліти, що мають нейтральне та лужне середовище (табл. 4, додаток 1). До цього ж лужне середовище сприяє утворенню комплексів заліза, які підвищують ефективність перебігу редокс-реакцій на поверхні залізного електрода [104, 105]. Розчинення NaOH проводили за значеннями його максимальної розчинності за 25°C згідно [106]. Сигма-Олдріч», 99,0% чистоти). Насичений розчин NaOH було

підготовлено у два етапи. На першій стадії 800 г NaOH розчиняли у прохолодній дистильованій воді, витримували за кімнатної температури упродовж 15 годин і декантували. Друга стадія: отриманий розчин титрували 0,1 М розчином HCl за присутності фенолфталеїну. Визначена концентрація NaOH становила 19 моль/л. Інші розчини NaOH отримували шляхом розбавлення 19 М розчину.

2.5. Виготовлення термогальванічних елементів

Збирання термогальванічних Fe/FeO•Fe₂O₃/C комірок проводили в двох режимах на повітрі та у герметичних боксах, а також у двох варіантах: герметичних та перфорованих, у габаритах 2016 та 2032 (рис. Б 3., Б 4.а, б, Додаток Б).

2.5.1. Виготовлення елементів для вивчення впливу кисню на електрохімічні показники системи залізо – алюмосилікат – графіт

Вплив градієнта температури редокс-реакцій за участі кисню в повітрі зміну електрохімічних властивостей досліджували у термоактивній системі, що складається з порошкового металічного заліза, графіту, порошку оксиду заліза й хлориду натрію (Fe/Fe₃O₄/C/NaCl). Експеримент проводили у зібраних елементах формату 2032. Елементи готували із суміші реагентів масою 0,8 г, яку було відпресовано під тиском 6 атм. в атмосфері аргону (без доступу кисню).

2.5.2. Виготовлення електрохімічної комірки для вивчення впливу кисню на перебіг редокс-реакції в системах залізо – графіт

Вплив кисню на перебіг електрохімічної реакції вивчали в 3-х електродній комірці (рис. Б 5, Додаток Б). Робочим електродом був електрод, виготовлений з порошкового заліза, який мав у складі: 80 мас. % – суміш FeO та Fe₃O₄; 10 мас. % – ацетиленова сажа та 10 мас. % – ПТФЕ (див. п. 2.1.2.);

вуглецевий електрод (див. п. 2.1.2.4.) був допоміжним електродом та Ag / AgCl – електродом порівняння.

Циклічні вольтампелограми (ЦВА) було записано в 0,1; 5 та 19 М-розчинах NaOH при розгортці потенціалу в 1–5 мВ/с. Експеримент складався з двох етапів: 1 – для уникнення пасивації заліза (іржі) та зменшення еволюції водню на поверхні електрода; під час зарядки було збільшено кількість пластифікатора та зменшено швидкість розгортки потенціалу; 2 – для встановлення впливу можливих процесів комплексоутворення циклування проводили в лужному середовищі в діапазоні потенціалів -1.4–0 В за НВЕ. Вимірювання проводили просто неба і без доступу кисню (аргон прокачували через розчин не менше 30 хвилин до експерименту та 1 бульбашку на секунду під час досліджу) в 3-електродній комірці. Розрядно-зарядні криві було отримано в гальваностатичному режимі при силі струму в 5 мА.

2.6. Дослідження впливу багатоатомних спиртів на термічні ефекти в сумішах піролізне залізо – алюмосилікат

2.6.1. Виготовлення сумішей для дослідження термічних властивостей сумішей з порошковим залізом

Для виготовлення саморозігріваючої суміші використано наступні матеріали: спучений вермикуліт Кам'яномогильного родовища, склад мас. %: SiO_2 – $43,0 \pm 5$; MgO – $21,0 \pm 3$; Al_2O_3 – $15,0 \pm 2,5$; Fe_2O_3 – $7,4 \pm 5$; K_2O – $6,8 \pm 4,5$; H_2O – $8,2 \pm 3,5$; TiO_2 – $1,5 \pm 0,02$; Cr_2O_3 – $0,3 \pm 0,02$; MnO – $0,2 \pm 0,03$; CaO – $0,9 \pm 0,05$; FeO – $0,8 \pm 0,2$; Na_2O – $0,3 \pm 0,08$; Cl^- – $0,2 \pm 0,05$; S – $0,07 \pm 0,0003$. Теплопровідність вермикуліту складає 0,05 Вт / м К. Порошок залізний марки ПЖР 3.200.28-30 за розміром частинок менший, ніж 0,045 мм, із насипною густиною від $2,7 \pm 0,2$ г / см³. Масова частка домішок у

порошковому залізі, %: С – 0,05; Si – 0,08; Mn – 0,20; S – 0,02; P – 0,02; O – 0,5. Активоване вугілля БАУ-А, кристалічний хлорид натрію (ч. д. а.).

Вихідні інгредієнти змішували в масовому співвідношенні 50:20:20:10 % у сухих герметичних боксах в атмосфері аргону (Universal 2440/750), із наступним пакуванням в герметичні пакети.

2.6.2. Калориметричні вимірювання термічних ефектів

Компоненти змішували у співвідношеннях, зазначених в таблиці 3, в двох режимах: із перемішуванням компонентів суміші (+) та без перемішування компонентів суміші (-).

Для вимірювання температури використовували контактний термометр марки WT-1 із температурним діапазоном -50 ... +300 °С та похибкою 0,01 °С. Експеримент проводили в обсязі зразка на повітрі. Вимірювання зупиняли при встановленні постійної температури навколишнього середовища. Площа контакту з нагрітою поверхнею становила – $2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$.

Розрахунок коефіцієнта конвективної тепловіддачі проводили з використанням рівнянь:

$$q = h_c A (T_s - T_a), \quad (2.1)$$

$$h_c = \frac{q}{A(T_s - T_a)} C_p, \quad (2.2)$$

де q – швидкість віддачі тепла в одиницю часу (W град/хв), A – площа поверхні (м^2), T_s – температура поверхні ($^{\circ}\text{C}$), T_a – температура повітря ($^{\circ}\text{C}$), C_p – питома теплоємність кДж/(кг·К), h_c – коефіцієнт конвективної тепловіддачі (таблиця Б 3, Додаток Б).

2.8. Скануюча електронна мікроскопія

Мікротекстуру зразків досліджували на скануючому електронному мікроскопі з високою роздільною здатністю «Mira 3 FESEM Tescan USA Inc.» на катоді з польовою емісією типу Шотткі і автоматичним виміром на зображенні. Аналітичний режим скануючого мікроскопу використовували для визначення зв'язку мікроструктури з локальними термічними реакціями за участю компонентів суміші.

2.9. Термогравіметричний аналіз

Термічний аналіз вихідного вермикуліту і саморозігріваючої суміші проводили на дериватографі q - 1500 D (Paulik – Erdey) в режимі лінійного нагрівання зі швидкістю $10 \text{ град} \cdot \text{хв}^{-1}$, в атмосфері повітря, в інтервалі температур 20–1000 °C. Вихідна наважка зразка становила 300 мг, чутливість вагів (ТГ) – 1 мг / под. Тигель – платиновий з кришкою. Склад компонента розраховували, виходячи із втрати маси проби в часі. Загальний час нагріву – 65 хв. Як інертну атмосферу використовували гелій, який попередньо зневоднювали за температури 130 °C над губчастим титаном. Вимірювання проводили в двох вимірювальних комірках: одну призначено для досліджуваного зразка, а інша – еталонна комірка з порожнім тиглем. Вимірюваною величиною була різниця температур між комірками зі зразком і еталоном в кожен момент часу. При розрахунках приймалося, що теплообмін між різними елементами вимірювальної системи здійснюється тільки за механізмом теплопровідності. Відповідно до рівняння теплопровідності, різниця температур, виміряна в двох точках в один момент часу, пропорційна величині теплового потоку між ними:

$$DSC_{ms} \sim \Delta T_{SmR} \sim \Phi_{SmR}. \quad (2.3)$$

Експеримент проводили в динамічному режимі за програмованої лінійної зміни температури нагрівача в атмосфері гелію та на повітрі. Для усунення слідів води гелій пропускали над нагрітим губчастим титаном. Експериментальний сигнал отримували у вигляді залежності від часу або від температури. Для вирішення більшості стандартних задач зручною координатою є температура зразка (T_R), оскільки лінійність $T_R(t)$ зберігається навіть за протікання в зразку екзо- або ендотермічних процесів (рис. Б6, Б 7 Додаток Б).

Типи ефекту (екзо- або ендотермічний) та точки перегину, що відповідають початку і кінцю перетворення, відзначали проведенням базисних ліній на кривих ДТА. Проектуванням цих точок на криву температури (T) визначали температуру початку і кінця перетворення. Справжню температуру хімічного перетворення визначали проектуванням вершини піку на кривій ДТА на криву T . За кривою ТГ визначали втрати маси (Δm) зразка в результаті його термічного розкладання і розраховували вміст домішок:

$$X = \frac{\mu_a \cdot \Delta m}{\mu_c}, \quad (2.4)$$

де X – чиста речовина, та μ_c – молекулярні маси чистої речовини та летючого продукту відповідно.

Використанням комбінованої функції Енштейна $C_p(T) = \sum i a_i C_E n$ сполук різної природи можна оптимізувати коефіцієнти ДСК для екстраполяції даних в температурний діапазон 173 – 298 К для оцінювання значень абсолютної стандартної ентропії з точністю 10-15% :

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_p(T)}{T} dt \quad (2.5)$$

Розрахунки енергії активації проводили графічно за рівнянням:

$$\ln \Delta t = -\frac{E}{RT} + C, \quad (2.6)$$

де Δt – глибина піку кривої ДТА, яка пропорційна константі швидкості фазового перетворення за температури T . Якщо $\ln \Delta t$ та $1/T$ прийняти як змінні, тоді:

$$\operatorname{tg} \varphi = -\frac{E_a}{R}, \quad (2.7)$$

де φ – кут нахилу прямий, R – універсальна газова постійна.

2.10. Рентгенографічні дослідження сумішей

Дифрактограми зразків реєстрували на дифрактометрі ДРОН-УМ1 у випромінюванні $\text{CoK}\alpha$ із графітовим монохроматором у відбитому пучку в інтервалі кутів дифракції 2θ 3–95 і 10–80 град для вихідного і нагрітого в печі дериватографа до 1000 °С відповідно.

2.11. Кінетичні дослідження

2.11.1. Кінетичні дослідження термічних ефектів

Дослідження проводились з використанням діатермічного калориметричного метода зі змінною температурою, який надає можливість вимірювання теплових ефектів по зміні температури калориметричної системи. Виходячі з того, $Q = \Delta T_x / \Delta T_{\text{кал}}$, теплові ефекти в системах, що змінюють свої електричні властивості при реакціях окиснення можна фіксувати за зміною опору, чи згідно закону Ому, напруги розімкненого ланцюгу (НРЛ). Тому додатково з вимірами температури проводили вимірювання НРЛ, а також розрахунки зниження концентрацію кисню в повітрі за даними температури повітря згідно довідникових даних. Калібрування системи проводили нагріванням електричним струмом (“Джоулевым” теплом). Кількість

енергії розраховували з використанням рівняння $Q = I^2 R \tau$ (Q- кількість енергії, Дж, I – сила струму, А, R – опір нагрівача, Ом, τ - час).

Кінетику екзотермічної реакції визначали з використанням пірометра «TROTEC TP7» із діапазоном вимірювання: від -50 °C до +1000 °C. Точність вимірювання $\pm 2,5$ °C від -50 °C до +20 °C; $\pm 1,0\%$ від показань за +21 °C – +300 °C ; $\pm 1,5\%$ – за +301 °C – +1000 °C. Крок виміру: 0,1 °C. Час відгуку: <150 мс.

2.11.2. Кінетичні дослідження впливу кисню на термічні коефіцієнти екзотермічної реакції

З метою проведення кінетичного аналізу для встановлення умов протікання екзотермічної реакції було взято композицію, що складається із: порошкове залізо – 50 мас. %, яке було отримане методом розпилення розплаву сталі водою високого тиску; слюда – 9 мас. %; хлорид натрію – 1 мас. %; вода – 15 мас. %; активоване вугілля – 25 мас. %. Кінетичні параметри визначали двома методами: 1 – за зміною електричної напруги поверхні композиції на повітрі; 2 – за кількістю кисню повітря, що міститься в повітрі за заданої температури. Вимір електричної напруги поверхні композиції проводили на саморобній установці (рис.8 додаток 1). Точність виміру $\pm 0,001$ В.

2.12. Визначення рН-фактора розчинів електролітів

Визначення фактора рН водно-спиртових сумішей проводили з використанням лабораторного іономіра І-160 М, хлор-срібного (ЕВЛ-1МЗ.1) і скляного (ЕС-1) електродів.

2.13. Електрохімічні дослідження

2.13.1. Циклічна вольтамперометрія

Електрохімічні дослідження (циклічні роботи в гальваностатичних та потенціодинамічних режимах) проводили на електрохімічному модулі «Autolab 30 PGSTAT301N Metrohm Autolab», використовуючи 3-електродні та 2-електродні комірки. Для контролю впливу кисню експерименти проводили в інертній атмосфері (Ar) і в контакті з повітрям (див. Розділ 2.1.4.2.).

2.13.2. Вимірювання спектрів електрохімічного імпедансу

Електрохімічні виміри проводили в двоелектродній комірці на електрохімічному модулі «Autolab-30» моделі «Pgstat302n Metrohm Autolab», оснащеному модулем «FRA» (Frequency Response Analyzer) в інтервалі частот 10^{-2} – 10^6 Гц. Управління модулем здійснювали за допомогою програми Autolab 4.9 за стандартною процедурою з подальшим обробленням у пакеті Zview 2.0. Виміри проводили в двох режимах: 1 – в герметичному; 2 – за присутності кисню повітря. Контакт із повітрям здійснювали упродовж 20 хвилин у комірках з перфорованими кришками, закритим герметичним покриттям, що знімається. Для забезпечення необхідного інтервалу температур упродовж циклування використовували електромеханічний середньотемпературний термостат (Україна), в якому температуру підтримували з точністю $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

2.13.3. Вимірювання напруги розімкненого ланцюга

Напругу розімкненого ланцюга (НРЛ) елементів визначали трьома методами:

- 1) із застосуванням високоомного вольтметра марки «DT-832»;
- 2) на електрохімічному модулі «PGSTAT302N Metrohm Autolab»;
- 3) на потенціостаті «ПІ-50».

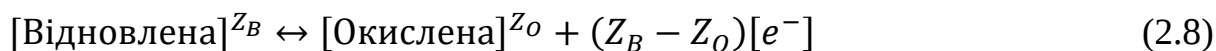
Забезпечення необхідного інтервалу температур впродовж вимірювання здійснювали за допомогою одностороннього нагріву на електричному відкритому термостаті, в якому температуру підтримували з точністю $\pm 2^{\circ}\text{C}$.

2.13.4. Вимірювання редокс-потенціалу електролітів

Вимірювання редокс-потенціалу електролітів здійснювали з використанням «ORP-Meter (ORP-200) HM Digital» із калібруванням по 0,1 М водним розчином $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

2.14. Розрахунки термодинамічних та електрокінетичних показників термогальванічних елементів

Термодинамічні обчислювання ефективності термогальванічної системи здійснюють з урахуванням редокс-реакцій на електродах:



Редокс-реакції на електроді термодинамічно збалансовані:

$$\Delta G_{rx}^o = \Delta H_{rx}^o - T^o S_{rx}^o \quad (2.9)$$

Стандартний електродний потенціал щодо стандартного водневого електрода та стандартна реакція вільної енергії пов'язані між собою:

$$E^o = \frac{-\Delta G_{rx}^o}{nF} \quad (2.10)$$

Концентрації продуктів реакції на поверхні електрода змінюють потенціал електрода за рівнянням Нернста. Тому потенціал електродів за будь-якої температури:

$$E = E^o + (T - T^o) \frac{\Delta S_{rx}^o}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_B}{C_O} \quad (2.11)$$

Тоді ентальпію та ентропію реакції можна вважати постійною в діапазоні температур водних розчинів.

Для кінетичних розрахунків використовують наступні рівняння:

Для константи швидкості електродної реакції застосовують таку форму рівняння Ареніуса:

$$k = Z_e e^{-\frac{E_{x_a}}{RT}}, \quad (2.12)$$

де Z_e – передекспоненційний множник, а E_{x_a} – загальна енергія активації, яка відповідає експериментальним значенням.

Підсумкове рівняння Батлера – Фольмера для визначення густини електричного струму на електродах має вигляд:

$$j_a = nFk^o \exp\left[\frac{E_{x_a}}{R}\left(\frac{1}{T^o} - \frac{1}{T_a}\right)\right] \left[C_o^a \exp\left(\frac{-nF(1-\theta)\xi_a}{RT_a}\right) - C_B^a \exp\left(\frac{-nF\theta\xi_a}{RT_a}\right) \right] \quad (2.13)$$

З його використанням розраховують надлишковий ξ -потенціал – електродний потенціал відносно його рівноважного значення. Отже, на аноді і катоді є надлишковими:

$$\xi_a = E_a - E_a^{eq} \quad (2.14)$$

$$\xi_c = E_c - E_c^{eq} \quad (2.15)$$

Ці рівняння показують залежність струму обміну від концентрації редокс-компонентів на поверхні електродів та константи швидкості k^o електродної реакції. Два вклади визначають як активацію та концентраційну поляризацію. Перевищення потенціалу активації – це надлишковий потенціал, коли не з'являються опори масопереносу, тобто концентрація на поверхні така сама, як і в основному стані. Перевищення концентраційної поляризації фактично описує несумісність концентрації різних йонів на поверхні. Тоді інтегруюча діюча сила задовольняється умовою:

$$\int_a^0 j_a dA = - \int_c^0 j_c dA \quad (2.16)$$

Ефект подвійного шару в електрохімічній кінетиці вимагає подальшого уточнення. Ефективна перенапряга, яку застосовують до кінетики електродних перетворень за рівняннями 2.14, 2.15, є нижчою, ніж зазначено в цих рівняннях, оскільки частина різниці надпотенціалів розсіюється в

дифузному шарі поруч із реакційною зоною. Проте за високих концентрацій (вище 0,1 М) дифузний шар настільки компактний, що більша частина міжфазного потенціалу впливає тільки на зону реакції. Таким чином, дійсність рівнянь 2.14, 2.15 та 2.16 зберігається для термокомірок [97].

Масоперенесення: електричний струм на електродах повинен підтримуватися потоком іонів у термокомірці. Густина іонного струму $\vec{N}_O$ оцінюють за рухом окислених і відновлених речовин, а також протиіонів:

$$\vec{N}_O = \underbrace{-D_O \nabla C_O}_{\text{дифузія}} - \underbrace{Z_O u_O F C_O \nabla \Phi}_{\text{міграція}} - \underbrace{\frac{Q_O}{RT^2} D_O C_O \nabla T}_{\text{термодифузія}} + \underbrace{C_O \vec{u}}_{\text{конвекція}} \quad (2.17a)$$

$$\vec{N}_B = -D_B \nabla C_B - Z_B u_B F C_B \nabla \Phi - \frac{Q_B}{RT^2} D_B C_B \nabla T + C_B \vec{u} \quad (2.17b)$$

$$\vec{N}_{Cl} = 0 = -D_{Cl} \nabla C_{Cl} - Z_{Cl} u_{Cl} F C_{Cl} \nabla \Phi - \frac{Q_{Cl}}{RT^2} D_{Cl} C_{Cl} \nabla T + C_{Cl} \vec{u} \quad (2.17c)$$

У електролітах, які зазвичай використовують у термокомірках, немає однорідних реакцій. Таким чином, у стаціонарному стані $\nabla \cdot \vec{N}_i = 0$, а результуюча напруга в комірці:

$$V_T = V_{OC} - \xi_a - \xi_c - \Delta \Phi^s \quad (2.18)$$

Рівняння збереження маси в стаціонарному стані:

$$\nabla - (\rho \vec{u}) = 0 \quad (2.19)$$

Зміни густини електролітів від їхньої концентрації електролітів не враховують, оскільки вони являють собою невеликий внесок порівняно з варіаціями температури.

Ефективність перетворення термокомірки оцінюють таким чином:

$$\eta[\%] = \frac{\text{Максимум електричної потужності}}{\text{Вхідне тепло}} (100) = \frac{V_O I_O}{h_e \nabla T} (100) \quad (2.20)$$

У роботі [107] запропоновано оригінальний розрахунковий метод, який ґрунтується на наступних припущеннях: у процесі роботи ТГЭ падіння напруги є функцією двох опорів омичного опору (R) системи і опору ефекту Зеебека; повний омичний опір включає внутрішні електричні опори

термоелектричного матеріалу (R_i) і металевих контактів (R_m) і контактних опорів (R_c); передбачається, що усі термоелектричні коефіцієнти (TE) і теплові властивості незалежні від температури. Тоді імпеданс системи матиме наступний вигляд:

$$Z = R + \frac{S[T_L - T_0]}{I}, \quad (2.21)$$

де R – повний омичний опір ТГЕ; S – коефіцієнт Зеебека; $T_L - T_0$ – зміна температури на краях елемента з частотою; I – сила струму.

За малих збурень змінного струму виникає стан стійкої теплової рівноваги, за якого $T_L - T_0 \rightarrow T_i$, тоді:

$$R_{TE} = \frac{S^2 T_i L}{\lambda_{TE} A}, \quad (2.22)$$

де R_{TE} – омичний опір термоелектричного матеріалу, S – коефіцієнт Зеебека, A – площа поверхні електроду (1 см^2), L – довжина металевого контакту, λ_{TE} – теплопровідність термоелектричного матеріалу.

Також встановлено, що ємність елементів, яку визначено на низьких частотах, є функцією безпосередньо термічного процесу. Таким чином, знаючи ємність елементів на низьких частотах та імпеданс термогальванічного елемента, можна розрахувати коефіцієнти Зеебека в зібраному ТГЕ і оцінити ефективність їхньої роботи.

2.15. Програмне забезпечення для оброблення результатів вимірювань

2.15.1. Програмне забезпечення ZView

ZView забезпечує всю необхідну гнучкість детального аналізу спектрів імпедансу, включаючи підгонку з використанням еквівалентних схем, що є дуже потужною та інтуїтивно-зрозумілою опцією. Це дозволяє

інтерпретувати спектри імпедансу з використанням параметрів осередку, таких як швидкість дифузії, опір і т. п. Формати запису даних Боде, комплексний і 3D-формат дозволяють експортувати дані в будь-яку програму Windows для подальшого аналізу.

2.15.2. Програмне забезпечення SigmaPlot

SigmaPlot є одним із найвідоміших пакетів для аналізу даних. Відштовхуючись від простої електронної таблиці, він дозволяє створювати високоякісні наукові графіки і виконувати комплексний аналіз даних.

SigmaPlot має понад 100 2D- і 3D-графіків, його легко налаштовувати і публікувати, він є вражаючою візитною картою. Але SigmaPlot присвячено не тільки надходженню даних: 50 статистичних тестів та інтеграції Excel свідчать про його аналітичні потужності.

Чудовою особливістю SigmaPlot є його інтеграція з офісного пакету: доступ до XLS електронних таблиць і експорт результатів презентацій PowerPoint він здійснює надзвичайно просто.

Майстри «крок за кроком» також є цінним ресурсом для аналізу експериментальних даних. SigmaPlot дозволяє використовувати макроси, написані на Visual Basic.

Висновки до розділу 2

Для дослідження впливу температури та електричного струму на фізико-хімічні та темоелектричні властивості композицій залізо –графіт, алюмосилікат, крім фізико-хімічних методів було використано низку електрохімічних методів та інших оригінальних методів, які об'єднують можливості одночасного виміру термодинамічних та кінетичних параметрів систем, які досліджувались. Встановлення теплових ефектів та кінетичні досліджень дозволили провести розрахунки зміни ентальпії та ентропії досліджуваних систем, а також встановити вплив редокс компонентів, які

впливають на утворення термоелектричних властивостей композиційних плівок Fe-C.

Експериментальні дані базуються на результатах, отриманих з використанням сучасних взаємодоповнюючих експериментальних методів дослідження: хімічний аналіз; скануючи електронна мікроскопія, рентгенофазовий аналіз; термогравіметрія; непряма калориметрія, кінетичні методи, віскозиметрія; циклічна вольтамперометрія; спектроскопія електрохімічного імпедансу.

Отримані різними методами експериментальні результати узгоджуються між собою і підтверджуються багаторазовим відтворенням.

РОЗДІЛ 3. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ УМОВИ ВИНИКНЕННЯ ГРАДІЄНТІВ ТЕМПЕРАТУРИ В КОМПОЗИЦІЙНИХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА ТА КАРБОНУ

Зміна теплопровідних властивостей складових композиту є однією з умов підвищення температурного розподілу в композиційних плівках та матеріалах [16–18]. Природні алюмосилікати мають високий питомий тепловий опір, що обмежує їхнє застосування у якості складових композиційних матеріалів для перетворення тепла в електрику [22, 24, 27]. Проте цей недолік усувається введенням в алюмосилікатну матрицю добавок на основі сталевих і вуглецевих волокон, сталеві стружки і графіту, або вуглецевих часток із добавками лужного шлаку як зв'язуючого [108]. Ефективність роботи таких систем визначають порогом перколяції, що забезпечує безперервний контакт компонентів системи в матриці. Для реалізації максимальної потужності перетворення тепла в електрику необхідна наявність контакту двох типів напівпровідників (n- та p-типи), що можуть утворювати окремі термоелементи. Тому вивчення систем, в яких водночас присутні теплоізолятори та напівпровідники, є необхідним завданням для спрямованого корегування потужності перетворення тепла в електрику.

3.1. Термохімічні властивості суміші порошкове залізо – графіт

Один із прийомів, що дозволяє підвищити ефективність перетворення тепла в електрику, є використання вермикуліту як алюмосилікатної матриці. Тому його термічні властивості мають суттєве значення для подальшого формування термоелектричних властивостей систем.

3.1.1. Термохімічні властивості вермикуліту

Вермикуліт – це природний алюмосилікат (слюда) з крайньою мірою гідратації, в кристалічній ґратці, в якій іони лужних металів заміщуються

водою, будучи продуктом низькотемпературних гідротермальних процесів при вивітрюванні магнезійно-залізистої слюди. Процес гідратації первинної слюди при переході у вермикуліт полягає в заміні іонів калію молекулами води, в шар яких втягуються обмінні іони двовалентних металів (частіше усього Mg^{2+}) [109, 110]. Між пакетами утворюється шар гідрату, що складається з гідратованих іонів металів і молекул води у вільному стані. Отримані докази того, що речовина в міжшаровому просторі вермикуліту має впорядковану будову [109].

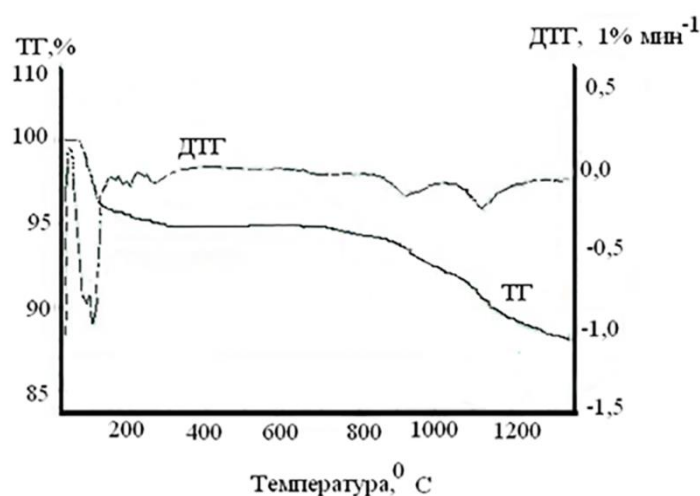


Рисунок 3.1 – Термограма природного вермикуліту [110]

Молекули води і катіони в міжшаровому просторі займають певне положення. Повне перетворення мінералу у більшості випадків не доходить до кінця, а утворюються гідрослюди або певний тип розташування шарів вермикуліту і гідратованої слюди. Така структура саме й формує необхідні теплоізоляційні властивості мінералу [111–114]. Відомо, що практично усі термічні ефекти у таких структурах пов'язані з виділенням води і знаходяться в інтервалі температур до $200^{\circ}C$ (рис. 3.1). Вміст адсорбційної води складає 4 ма. %, а міжпакетної – до 1 мас. %. На кривій ДТГ спостерігається ефект в

інтервалі температур 800–900 °С, зумовлений втратою кристалізаційної води, що входить в у молекулярну структуру мінералу. Ефекти за 710– 780 °С і 810–840 °С належать до реакцій дегідроксилування [110]. Після 900°С проходить стадійне руйнування зневодненої структури мінералу.

3.1.2. Термохімічні властивості суміші вермікуліт –залізо – карбон

Термогравіметричні дослідження суміші вермікуліт –залізо – активоване вугілля встановили різницю в термохімічній поведінці вермікуліту та його суміші з залізом та карбоном. Термограма суміші (рис. Б 6 Додаток Б) відрізняється від термограми вермікуліту, зокрема, відсутні сильно виражені термічні ефекти в температурній області до 460°С (рис. Б 6 Додаток Б, табл. 3.1), що дає підставу припустити відсутність кристалізаційної води в структурі мінералу. Незначне збільшення маси в температурному діапазоні до 200 °С (табл. 3.1) може бути пов'язано з утворенням поверхневих комплексів кисню і води на вугіллі, а наявність плато в температурному діапазоні до 460 °С зумовлено збагаченням активованого вугілля киснем і хімічною взаємодією з адсорбованою водою. У результаті на поверхні активованого вугілля проходить ендотермічне утворення зворотних поверхневих комплексів кисню з вугіллям [115–117]. Відповідно до даних авторів [118], цей процес можна спостерігати в температурному інтервалі до 475°С. Наявність парів води до 200°С ініціює відновні реакції і утворення воденьвмісних поверхневих комплексів. Поява таких комплексів інгібує реакції окислення вугілля [115, 117, 118–121], що і викликає стабільність термічної поведінки досліджуваної системи в широкому температурному діапазоні і зникнення ефектів, пов'язаних з адсорбційною водою. Незначні термічні ефекти на ділянці температур 50–100 °С також можуть бути пов'язані з утворенням вюститно-магнетитових котунів, поверхня яких відновлюється за температури 50–200 °С із

маленькою швидкістю [122, 123]. Відсутність ефектів у температурному діапазоні 200–460 °С також може бути пов'язаною з реакціями диспропорціювання вюститу та магентиту, які мають зворотний характер і призводять до утворення конгломератів. Відповідно до даних авторів [124], із підвищенням температури такі конгломерати містять $\text{FeO} = 26,4 \%$ та мають міру відновлення в два рази нижчу, ніж Fe_2O_3 . Подальше збільшення маси зразка зумовлено початком утворення магнетиту з подальшим переходом його в гематит.

Таблиця 3.1 – Кінетичні параметри термогравіметричного аналізу суміші вермикуліт – залізо – вугілля за присутності повітря

Ступінь перетворення зразка від 19 до 25 °С	0,2%
Швидкість зміни маси зразка від 19 до 25 °С	0,18 мг/хв
Ступінь перетворення зразка від 25 до 200 °С	1,22%
Швидкість зміни маси зразка від 25 до 200 °С	0,19 мг/хв
Ступінь перетворення зразка від 200 до 460 °С	$\approx 0\%$
Швидкість зміни маси зразка від 200 до 460 °С	$\approx 0\%$
Ступінь перетворення зразка від 460 до 593 °С	12,13%
Швидкість зміни маси зразка від 460 до 593 °С	0,31 мг/хв
Ступінь перетворення зразка від 593 до 987 °С	19,4%
Швидкість зміни маси зразка від 593 до 987 °С	1,41 мг/хв
Остаточна маса зразка після нагрівання до 987 °С	350,54 мг

Відповідно до даних авторів [124], із підвищенням температури такі конгломерати містять $\text{FeO} = 26,4 \%$ та мають міру відновлення в два рази нижчу, ніж Fe_2O_3 . Подальше збільшення маси зразка зумовлено початком утворення магнетиту з подальшим переходом його в гематит. Це підтверджується наявністю двох екзотермічних реакцій в області 580 °С (перша екзотермічна реакція) і 790 °С (друга екзотермічна реакція), які

відбуваються за участю сполук заліза з різним ступенем окиснення [125]. Наявність кількох ділянок із різною швидкістю дозволяє припустити стадійність окиснення заліза, а також велику вірогідність співіснування заліза у мінімум трьох ступенях окиснення Fe^0 , Fe^{2+} , Fe^{3+} , а також вплив кисню на формування термохімічних властивостей цієї системи. Термохімічні зміни в інертних умовах (атмосфери He) (рис. Б 7 Додаток Б) досліджуваних об'єктів показали, що залізо та його метастабільні сполуки регулюють здійснення окислювальної екзотермічної реакції (табл. 3.2) у діапазоні температур (19–80 °C) (рис. 3.2 а). Без кисню швидкість зміни маси та ступінь перетворення зразків у 1,5 та 9 разів більше, ніж в атмосфері повітря в інтервалі температур 19–200 °C (табл. 3.2). Тим більше, що максимальне значення змін енергії знаходиться в діапазоні температур до 120 °C (рис. 3.2 б). Отже, система сама може забезпечувати себе окислювачем наступним чином: $\text{Fe} \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$).

Таблиця 3.2 – Дані термічних кінетичних вимірювань суміші залізо – карбон на повітрі та в інертній атмосфері

Повітря		
t, °C	α , %	$\bar{V}$, мг/хв
19–25	0,2	0,18
25–200	1,22	0,19
200–460	0	0
460–593	12,13	0,31
593–987	19,4	1,41
Остаточна маса зразка після нагрівання за 987 °C – 350,54 мг		
Інертна атмосфера		
20–165	1,84	0,27
165–330	0,5	0,08
330–550	0,77	0,09
550–650	0	0
650–971	5,64	0,43
Остаточна маса зразка після нагрівання за 987 °C – 269,84 мг		
α – ступінь перетворення зразка, $\bar{V}$ – швидкість зміни маси		

Дані ДТА в атмосфері повітря показали наявність двох екзотермічних реакцій, що протікають за участю сполук заліза із різним ступенем

окислення. Відповідно, окислення заліза відбувається в два етапи. Перший – утворення окисної плівки Fe_2O_3 на поверхні заліза, другий етап – окислення магнетиту. Дифузія кисню у плівці магнетиту призводить до перекристалізації, що може утворювати структуру Fe_2O_3 гематиту. Отже, наявність кисню блокує об'ємну екзотермічну реакцію через високу поверхневу активність метастабільних оксидів заліза. У цьому випадку формується стабільний поверхневий шар Fe_2O_3 , що значно зменшує температурний діапазон екзотермічної реакції (20–32 °C) (рис. 3.2).

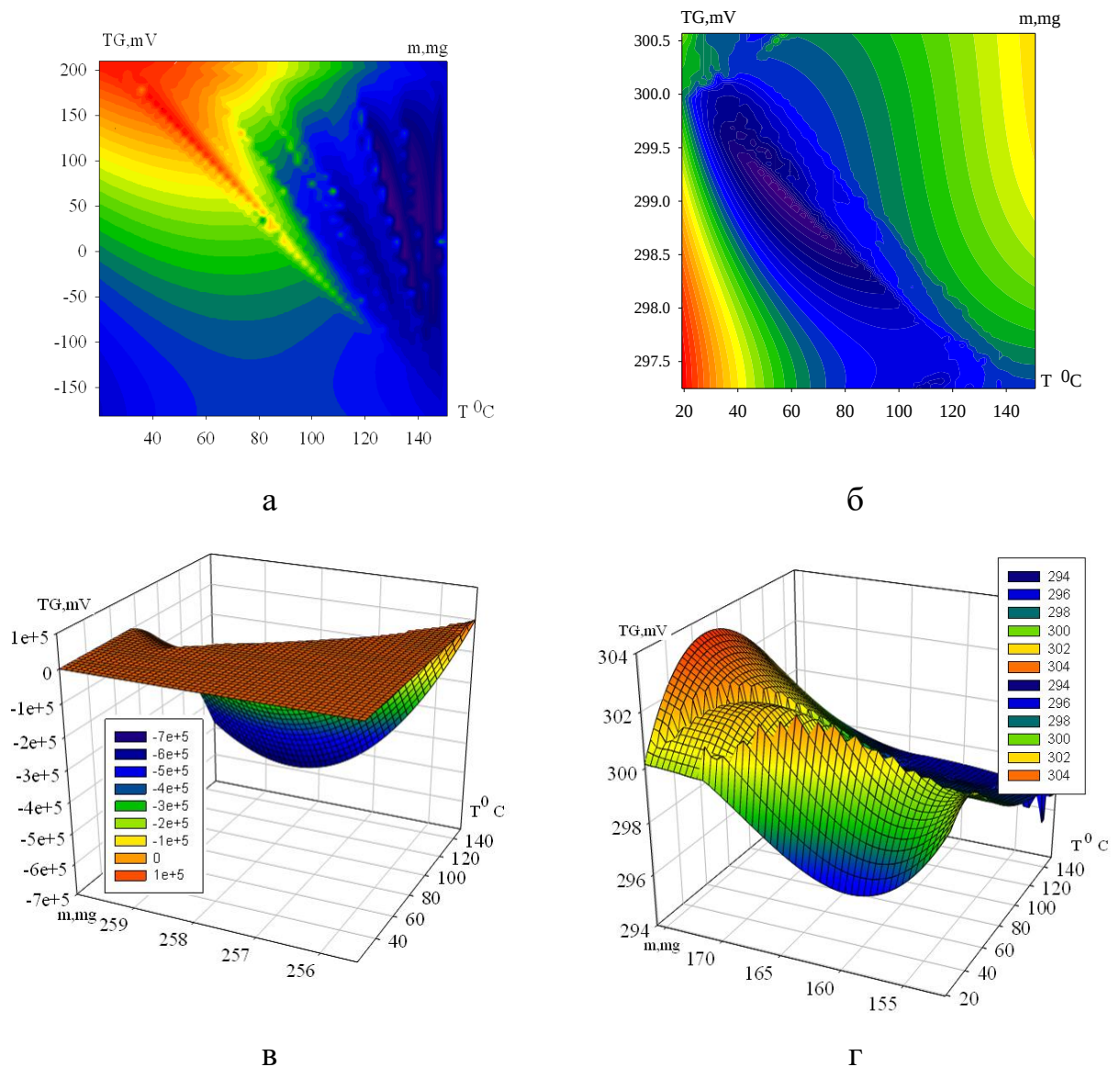


Рисунок 3.2 – Залежності зміни енергії суміші порошкове залізо – карбон від температури: а,в – в інертній атмосфері, б,г – на повітрі

3-D-діаграми залежності зміни маси зразків з часом, різниці температур зразка та еталона з часом та зміни температури (ДСК) добре демонструють наявність плато максимуму енергії в атмосфері гелію в інтервалі температур 19–200 °С (рис. 3.2 а, в) та втрати енергетичного потенціалу під час окислення киснем повітря (рис. 3.2 б, г), що вказує на зміну механізму окислювально-відновної реакції та каталітичної активності системи Fe – С. Також кінетичні зміни зазначають, що швидкість каталітичних реакцій залежить від концентрації окислювача (аналог тиску кисню). Отже, окиснення металів є головним регулюючим механізмом екзотермічної реакції. І в цьому випадку можна очікувати двох видів дифузії окислювача: міжкристалічної дифузії та дифузії через оксидний бар'єрний шар на поверхні металу [124]. Такі відмінності дифузії можуть бути основою для змін електрохімічних властивостей.

Таким чином, термохімічні зміни в інертних умовах (атмосфери He) досліджуваних об'єктів показали, що залізо та його метастабільні сполуки регулюють здійснення окислювальних екзотермічних реакцій у широкому діапазоні температур від 19 до 80 °С.

3.2. Зміна поверхневих властивостей заліза в складі сумішей вермикуліт – залізо – активоване вугілля

Присутність Fe^{2+} на поверхні часток порошкового заліза підтверджується даними мікрозондового аналізу поверхні часток заліза в досліджуваній суміші (табл. 3.3). Мікроаналіз поверхні суміші до контакту з повітрям і після тривалого окислення на повітрі (семи діб) показав суттєві відмінності не тільки в формі і розмірі конгломератів, а й у зміні вмісту сполук Fe^{2+} (рис. 3.4, 3.5, табл. 3.3, 3.4), що вказує на присутність вюститу. Вюстит має нестехіометричну будову з областю гомогенності від $\text{Fe}_{0,84}\text{O}$ до $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$ і кристалічну решітку за типом NaCl у діапазоні температур від 25–1424 °С [125]. За тривалого перебування на повітрі суміш містить Fe_3O_4 , FeO,

вермикуліт і графіт; також можлива реалізація часткового відновлення магнетиту до вюститу:



що, відповідно до досліджень [125], призводить до зникнення зернистих структур і появи шаруватих, які характерні для вюститу (рис. 3.5 а). Це припущення підтверджується результатами мікроаналізу поверхні (табл. 3.3). Вюстит є термодинамічно нестабільною сполукою за температур нижче 575 °С [27], тому має тенденцію до реакцій диспропорціювання з утворенням металевого заліза і суміші оксидів:



За присутності Cl^- іонів і води продукти такої реакції схильні до реакцій гідролізу з утворенням $\text{FeO}(\text{OH})$ та Fe_2O_3 [126].

Таблиця 3.3 – Склад поверхні вихідної суміші за даними мікрозондового аналізу

Елемент	Концентрація, %	Похибка, %	Ступень окиснення
Mg	26,86	5,71	2
Al	9,35	8,78	3
Si	13,23	3,30	4
Fe	50,55	4,21	2

Таблиця 3.4 – Склад суміші після тривалого контакту з повітрям за даними мікрозондового аналізу

Елемент	Концентрація, %	Похибка, %	Ступень окиснення
Mg	0,12	29,55	2
Al	0,02	82,88	3
Si	0,06	10,51	4
Fe	99,8	3,62	2

До контакту з киснем повітря в суміші спостерігаємо переважання конгломератів розміром 20–100 мкм із гладенько-зернистою поверхнею. Подібна поверхня є характерною для магнетитових котунів із високим вмістом вюститу [124–126]. Поверхнева структура має розмір зерна 0,1–1 мкм. Серед гладенько-зернистих конгломератів виявлено в незначній кількості (до 2% від загальної кількості) шаруваті структури (рис. 3.3), які за своєю формою і відстанню між шарами подібні до структури спученого вермикуліту. Мікроаналіз встановив наявність 50,55% сполук Fe^{2+} у досліджених зразках (табл. 3.4).

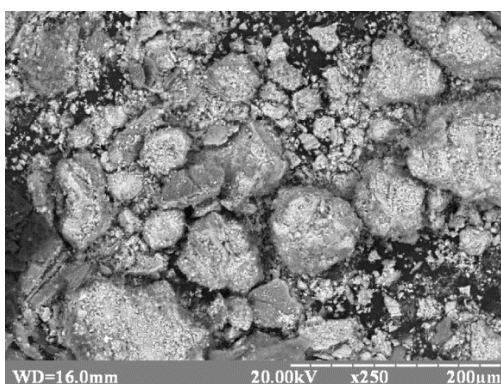
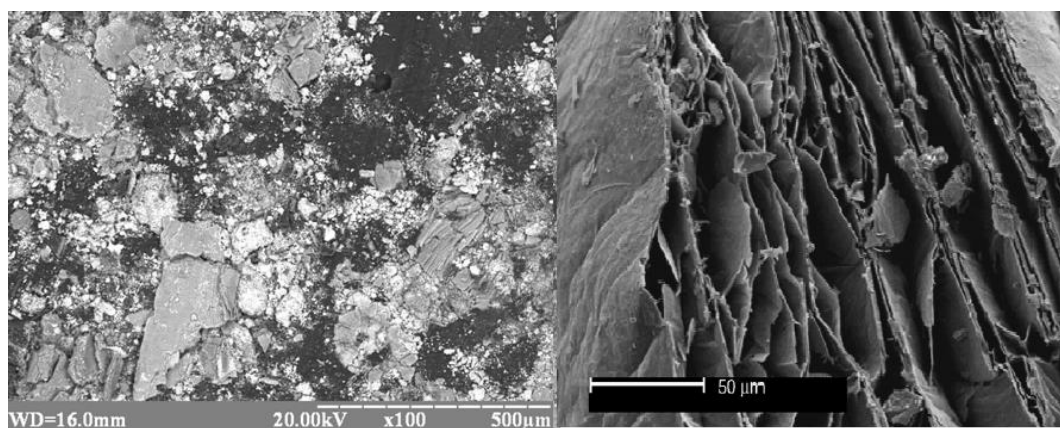


Рисунок 3.3 – Мікрофотографії суміші Fe – Fe_2O_3 – С – вермикуліт до контакту з повітрям



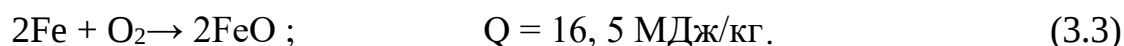
а

б

Рисунок 3.4 – Мікрофотографії: а – суміші Fe – Fe_2O_3 – С – вермикуліт після тривалого контакту з повітрям; б – спученого вермикуліту

Наявність спученого вермикуліту (рис. 3.4 б) посилює тенденцію до утворення шаруватих структур, які повторюють структуру вермикуліту (рис. 3.5 а). Морфологічна подібність поверхні вюститу та вермикуліту призводить

до формування в суміші стійких зон, що мають структуру спученого вермикуліту, але відповідають складу вюститу (табл. 3. 4). Таким чином, у присутності вермикуліту за температур до 100⁰С при окисленні порошкового заліза киснем повітря утворюються пористі шари, які зазвичай характеризують утворення плівок Fe₃O₄ [122]. За подальшого контакту з повітрям утворюються щільні шари, характерні для вюститу [125]. Наявність шаруватої матриці просторово локалізує дифузію катіонів заліза та кисню через щільний шар вюститу. А реакцію обмежено зоною порожнини вермикуліту:



Наявність дрібних пористих котунів вказують на зменшення вихідних розмірів часток заліза і вторинне утворення магнетиту в результаті реакції диспропорціювання оксидів Fe²⁺:



Результати термогравіметричного і мікрозондового аналізу дозволили припустити стадійність окислення порошкового заліза. Першу стадію пов'язано з утворенням плівки вюститу на поверхні частки заліза: Fe → FeO при контакті з киснем повітря. На другій стадії спостерігають часткове окислення вюститу до магнетиту з утворенням суміші оксидів на поверхні частинок заліза Fe₃O₄(FeO·Fe₂O₃).

3.3. Зміна фазового складу заліза під дією температури в умовах окислювальної реакції

Рентгенофазовий аналіз вихідної суміші (рис. 3.5., Табл. 3.5) підтвердив припущення щодо наявності стадійності перетворення заліза в широкому температурному діапазоні.

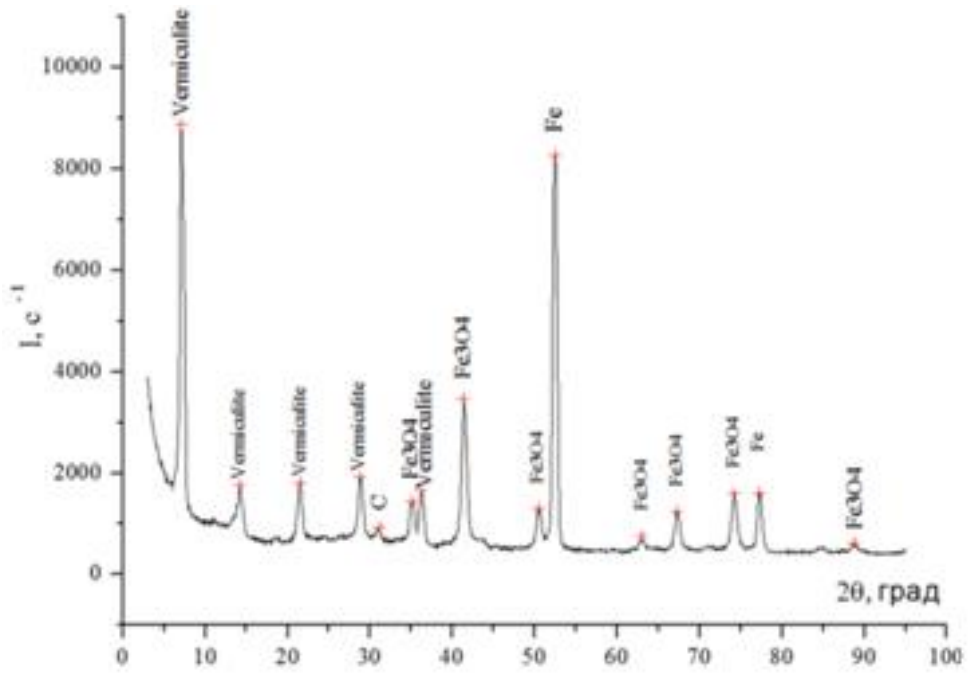


Рисунок 3.5 – Рентгенограма вихідного зразка суміші при температурі 25 °С

На рентгенограмі чітко видно піки чистого заліза поруч із піками суміші оксидів Fe_3O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), графіту і суміші оксидів заліза в оточенні вермикуліту.

Після нагрівання на повітрі у зразку можна знайти лише фазу $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – фазу гематиту (рис. 3.6, табл. 3.5).

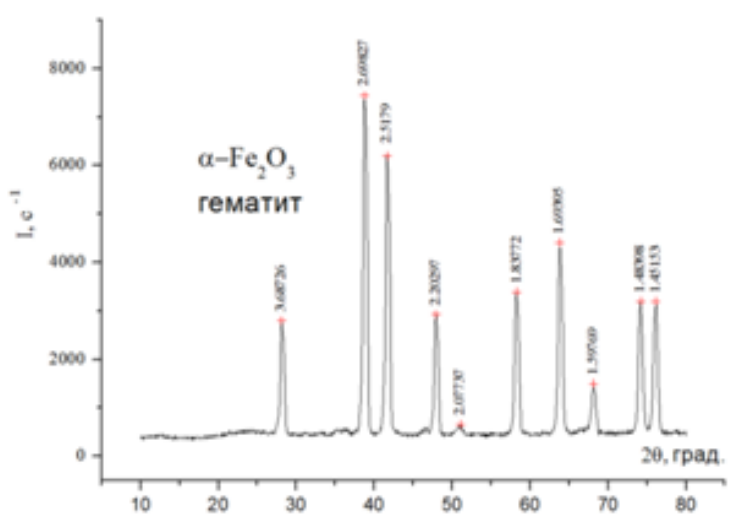


Рис. 3.6. Рентгенограма зразка суміші після нагрівання до 1000°С

Таблиця 3.5 – Фазовий склад сумішей за різних температур

Зразок	Фазовий склад	№ картки JCPDS	Температура, К
Вихідний	Fe Fe ₃ O ₄ (магнетит) C (d=3.32 Å)	87–721 88–315 77–22	298
Після нагрівання	α-Fe ₂ O ₃ гематит	79–1741	1273

Численними дослідженнями доведено [123–126], що утворення α -Fe₂O₃ – гематиту на повітрі відбувається через фазу магнетиту. Дифузія кисню в плівку магнетиту призводить до її рекристалізації, в результаті якої утворюється α -Fe₂O₃ – гематит. Однак у працях [125–126] зазначено, що швидкість реакції окислення лімітовано дифузією іонів заліза через пористу оксидну плівку. Таким чином, можна припустити, що регулятором перенесення окиснювача на оксидну плівку будуть іони Fe²⁺.

3.4. Кінетичні закономірності утворення оксидів заліза на поверхні часточок заліза

Тепловий ефект реакції (3.3) залежить від парціального тиску кисню. Отже, концентрація газоподібного окислювача на поверхні визначатиме швидкість протікання цієї реакції. І в умовах надлишку кисню дасть значне підвищення температури суміші (рис. 3.7). Утворення вюститу і його диспропорціонування (реакція 3.4) буде залежати від швидкості дифузії металевого заліза через шар вюститу. Це має призвести до незначного зниження температури і падіння швидкості реакції та безпосередньо пов'язано з обмеженням дифузії через плівку вюститу. Зростання товщини плівки вюститу призводить до загасання екзотермічної реакції.

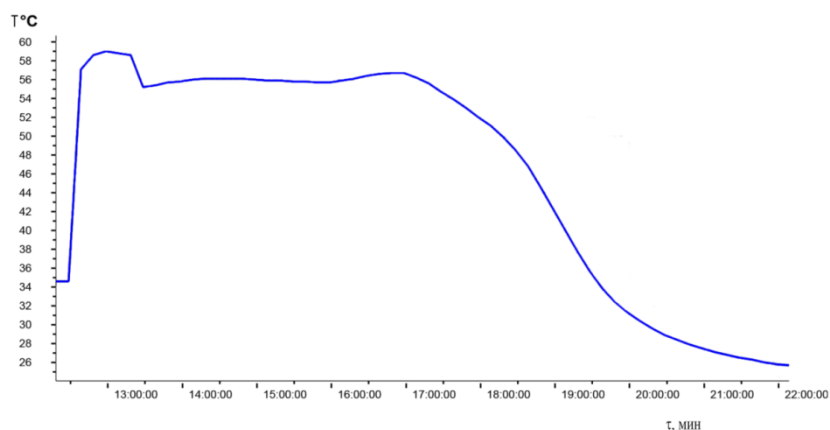


Рис. 3.7. Кінетика зміни тепловиділення в системі $\text{Fe} - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{C} - \text{вермикуліт}$

Ця кінетична залежність має 3 області (рис. 3.7): 1 – початкову, в якій спостерігають різке підвищення температури, тривалістю 75 хвилин; 2 – стаціонарну, з незначними коливаннями температури щодо середнього значення, тривалістю 210 хвилин; 3 – загасаючу, з монотонним зменшенням температури упродовж 300 хвилин.

Експериментально виявлені кінетичні закономірності підтверджують стадійність екзотермічної реакції за участю заліза та його оксидів. Тривалий стаціонарний стан характеризує наявність дифузійних обмежень у зоні присутності нестехіометричних оксидів $\text{Fe}_{0,84}\text{O} - \text{Fe}_{0,95}\text{O}$. Порівняльний аналіз часу загасання реакції і структурних змін компонентів суміші встановив, що зупинка реакції відбувається при формуванні шаруватої структури вюститу, яка співпадає за розмірами з порожнинами вермикуліту і становить 50 мкм (рис. 3.4).

3.4.1. Фронтальне переміщення зони реакції в екзотермічній системі $\text{Fe} - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{C}$

Відомо, що гетерогенні реакції включають в себе стадії різної фізичної природи, що локалізовані на поверхні поділу або в об'ємі фази і являють собою зазвичай нестационарні процеси [127]. Для проведення

розрахунку ефективності використання таких систем необхідно знати не лише масові співвідношення інгредієнтів та хімічний склад системи, але й її структурні елементи. І в цьому випадку найбільш інформаційним є кінетичний аналіз реакцій в цій системі.

Форма кривої залежності зміни температури від часу (рис. 3.8) у системі має вид параболи, що вказує на виконання степеневого закону у випадку утворення ядер фази твердого продукту [128]:

$$dN/dt = at^b, \quad (3.5),$$

де a і b – константи.

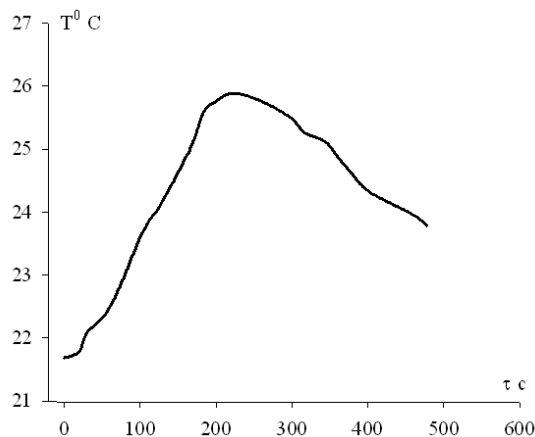


Рисунок 3.8 – Залежність зміни температури від часу в екзотермічній системі Fe – Fe₃O₄ – C

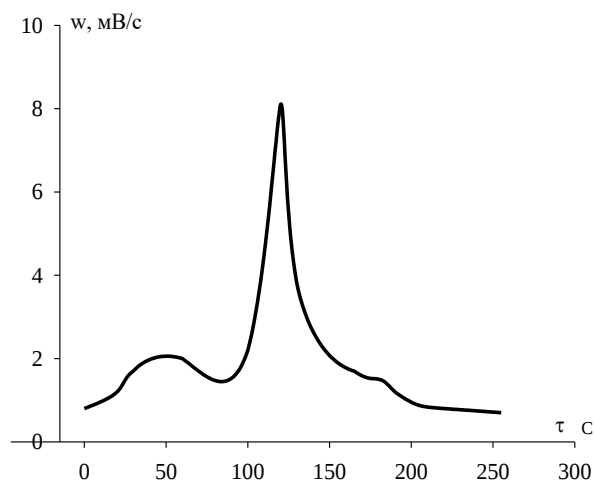


Рисунок 3.9 – Кінетичні залежності зміни НРЛ системи Fe – Fe₃O₄ – C

Кінетичні залежності швидкості зміни електричної напруги поверхні (рис. Б 8 Додаток Б, 3.9) та швидкості зміни концентрації кисню в

приповерхневому шарі (рис. 3.10) було використано для уточнення механізму протікання екзотермічної реакції за присутності кисню в повітрі.

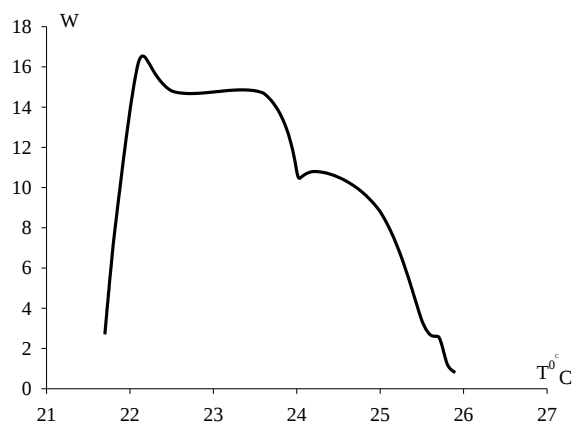


Рисунок 3.10 – Кінетичні залежності зміни концентрації кисню в повітрі від температури за розрахунками при атмосферному тиску повітря 101325 Па

Порівнюючи температурні кінетичні залежності швидкості зміни концентрації кисню та зміни потенціалу поверхні, можна стверджувати, що достатньо тривалий період активації (до 100–150 с) зумовлено лімітуванням стадії дифузії. Наявність двох областей з точками перегину (рис. 3.9) може вказувати на існування двох дифузійних потоків. Отже, можна запропонувати наступну послідовність протікання окислювальної реакції в системі $\text{Fe} - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{C}$: зовнішня дифузія кисню до поверхні активованого вугілля через шар повітря, збіднений киснем; внутрішня дифузія кисню до поверхні заліза (ядра твердого реагенту), і наступна хімічна реакція на поверхні. У цьому випадку можна говорити про реалізацію моделі з фронтальним переміщенням зони реакції. Відповідно до цієї моделі, хімічна реакція спочатку протікає на зовнішній поверхні частки, і до тих пір, поки зовнішній шар твердого реагенту повністю не перетвориться у відповідні тверді продукти реакції, більш глибокі шари не вступають у реакцію [129, 130]. Поступово зона хімічної реакції просувається всередину, залишаючи за собою твердий продукт реакції та інертну частину вихідної твердої

речовини, у цьому випадку оксид заліза зі структурою шпінелі [130] (рис. 3.11).

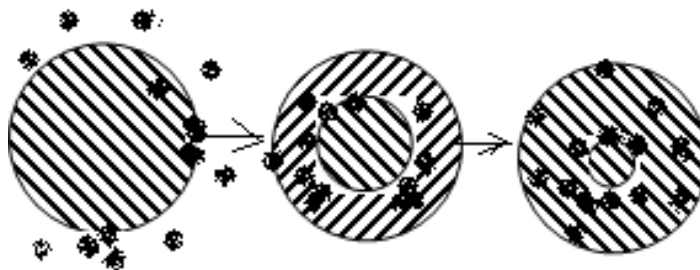


Рисунок 3.11 – Схема фронтального переміщення зони реакції в екзотермічній системі Fe – Fe₃O₄ – C

Всі ці стадії можна вважати ланцюжком послідовних опорів, що гальмують сумарну реакцію, що, своєю чергою, різко знижує коефіцієнт використання тепла, що виділяється. Тобто, реакція утворення нестехіометричних оксидів Fe²⁺ є регулятором тепловиділення в процесі екзотермічної реакції Fe – Fe₂O₃ – C – вермикуліт. Наявність вермикуліту в масовому співвідношенні 50 % формує шаруваті структури. Показано, що шарувата матриця обмежує дифузію катіонів заліза і кисню через шар вюстититу і призводить до локалізації реакційного простору зоною одиничної порожнини вермикуліту. Екзотермічна реакція протікає стадійно і має три стадії: початкову, стаціонарну і стадію загасання. Початкова стадія регулюється концентрацією кисню. Стаціонарна стадія – здатністю FeO до реакцій диспропорціювання за присутності металевого заліза та відновника, стадія загасання залежить від товщини оксидної плівки, яка обмежується елементарною порожниною вермикуліту і складає 50 мкм. Таким чином, наявність шаруватої структури є однією з умов регулювання ступеню теплоутворення всієї системи. На підставі цих досліджень зроблене припущення, що при використанні суміші Fe-C у якості компонентів композиційної плівки при тривалому знаходженні на повітрі можливе часткове відновлення магнетиту до вюстититу: Fe₃O₄ → 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.3.12) й мають структуру ядро-оболонка, де ядро – залізо, оболонка – його оксиди (рис.3.13, 3.14).

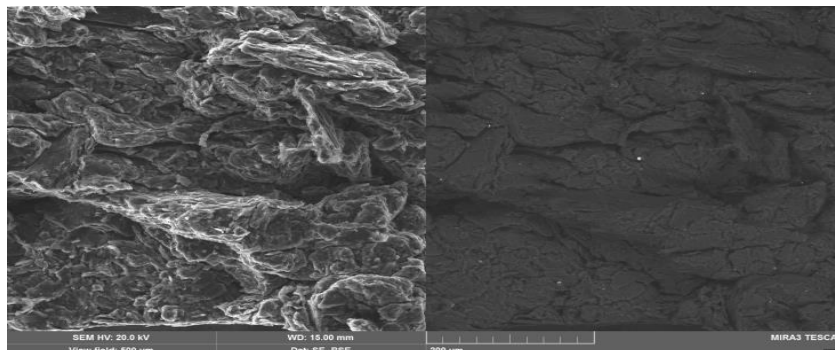


Рисунок 3.12 – СЕМ- мікрофотографія композиційної залізо - графітової плівки

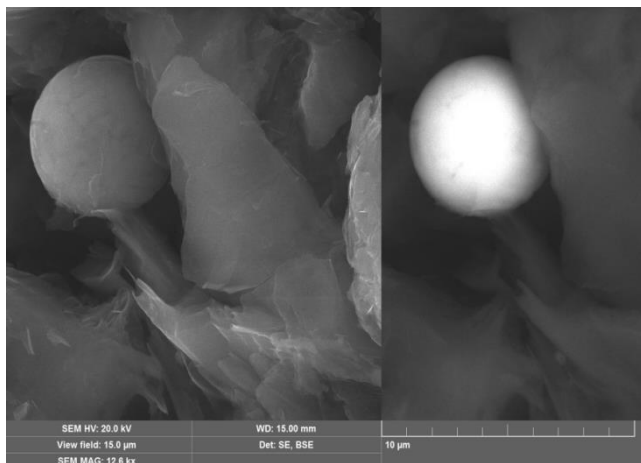


Рисунок 3.13 – Поверхнева структура частинок заліза

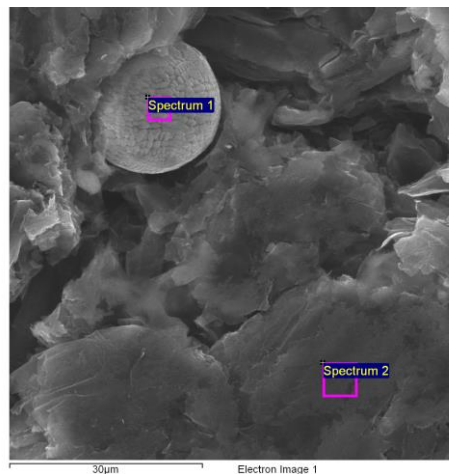


Рисунок 3.14 – Області сканування компонентного складу композиту

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. 3.6, рис. 3.13, 3.14).

Таблиця 3.6 – 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 $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ можна досягти таких значень ентальпії: $\Delta H = - 853$ кДж/М, а при реалізації реакції диспропорціонування $4\text{FeO} \rightarrow \text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ 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.

3.5. Вплив багатоатомних спиртів на термохімічну поведінку систем на основі заліза

Багатоатомні спирти, зокрема гліцерин, етиленгліколь і пропіленгліколь широко використовують як основу рідин у системах конвективної теплопередачі [131]. Зазвичай етиленгліколь або пропіленгліколь, змішаний з водою в різних обсягах, використовують для зниження температури замерзання теплоносія [132]. Однак в останнє десятиліття системи на основі багатоатомних спиртів стали використовувати в композитних рідинах, що містять дисперговані твердофазні домішки (SiO_2 , Al_2O_3 , CuO , металеві

порошки тощо) для збільшення коефіцієнта конвективної теплопередачі. Введення незначних кількостей таких домішок від 0,3 об. % до 3 об. % здатне збільшити теплопровідність рідини від 40 % до 75 % [131, 133–135]. Залізо і його оксиди займають особливе місце, оскільки вони не тільки мають здатність до саморозігріву, але й мають магнітні й напівпровідникові властивості, що зумовлюють появу в них неадіабатичних процесів при нагріванні та ініціацію структурної еволюції сполук заліза [136–138]. Наявність подібних властивостей зумовлює і їхню електрохімічну активність в умовах присутності редокс-пар і границі контакту оксидів заліза з різним ступенем окислення і типом провідності [139–140]. Але в разі електрохімічної системи співвідношення багатоатомних спиртів щодо металевої і метал оксидної фаз мають суттєві відмінності: спирти повинні бути домішками, а не основними компонентами системи, які покращують конвективну тепловіддачу і підвищують ефективність роботи системи в цілому за рахунок утворення кислот Бренстеда – Лоурі [141, 142]. Таким чином, вплив малих домішок багатоатомних спиртів на термохімічну активність і зміна коефіцієнта конвективної тепловіддачі систем на основі заліза і його оксидів є необхідним фактором, який дозволяє підвищити термічну ефективність не тільки таких систем, але й отримати необхідні параметри для створення більш ефективних електрохімічних пристроїв для перетворення енергії.

Вивчення термічної активності систем (табл. 3.6) встановило залежність коефіцієнта конвективної тепловіддачі від концентрації і природи багатоатомного спирту (табл. 3.7). Аналіз результатів експерименту виявив наявність кореляції значень h_c , теплопровідності і теплоємності водно-спиртової суміші від розведення розчинів спиртів. При зниженні концентрації $C_3H_8O_2$ до 8 об. % спостерігають монотонне підвищення цих параметрів. Максимальні значення коефіцієнта теплопередачі в 2 рази перевищують значення зразка без добавок спиртів. Однак після подальшого розведення коефіцієнт конвективної теплопередачі починає знижуватися. У

разі $C_3H_8O_3$ ефект розведення виражений слабо. Отже, ефект розведення зумовлений підвищенням кількості води (табл. 3.7), яка ініціює екзотермічну реакцію, а пропіленгліколь обмежує області реалізації реакції.

Таблиця 3.7 – Залежність ефективності тепловіддачі від концентрації і природи багатоатомного спирту

Спирт	W [спирту], %	Час досягнення тах темпе- ратури, хв	Час утримання тах темпе- ратури, хв	Коефіцієн т конвектив- ної тепло- передачі, h	Ср водно- спиртово ї суміші кДж/(кг· К)	Теплопро- відність водно- спиртової суміші Вт/(м·К)
$C_3H_8O_2$	11	0	0	1858	3,58	0,394
$C_3H_8O_2$	10	2	4	4 108	3,62	—
$C_3H_8O_2$	9	3	6	5 506	3,77	—
$C_3H_8O_2$	8	3	3	5 946	3,95	—
$C_3H_8O_2$	7	8	5	5 538	3,98	—
$C_3H_8O_3$	19	2	3	2 704	2,47	0,279
$C_3H_8O_3$	17	2	5	3 084	2,53	—
без спирту	0	8	12	2 880	—	—

Кінетичні дослідження зразків підтвердили наявність залежності швидкості теплопередачі від розведення, а також встановили складний характер кінетики тепловіддачі зі зниженням концентрації спиртів, що характеризує появою двох і більше максимумів (рис. 3.15, 3.16). Наявність двох піків (зразки з гліцерином) зазвичай є характерними для систем за участі ініціатора екзотермічної реакції, яким часто виступає вода [143]. Підвищення кількості піків (зразка з пропіленгліколем) вказує на можливість формування локальних просторово розділених областей екзотермічної реакції, які ускладнюють дифузійний масоперенос окиснювача [144].

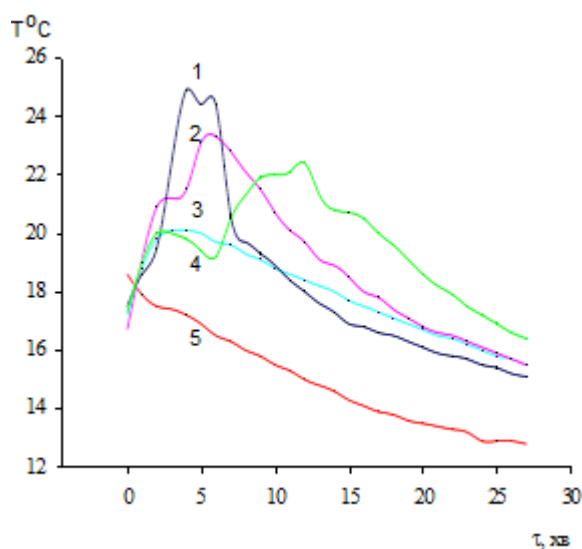


Рисунок 3.15 – Кінетичні криві тепловіддачі в системі з пропіленгліколем: 1 – зразок № 4; 2 – зразок № 3; 3 – зразок № 2; 4 – зразок № 5; 5 – зразок № 1 (табл. 3.6).

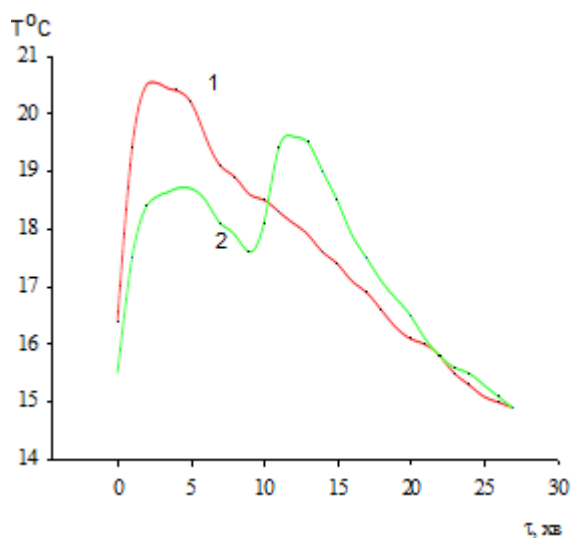


Рисунок 3.16 – Кінетичні криві тепловіддачі в системі з гліцерином: 1 – зразок № 6; 2 – зразок № 7 (табл. 3.6)

Експериментально зафіксована зміна рН водних розчинів гліцерину і пропіленгліколю, що підтверджує зниження рН у результаті взаємодії спиртів з водою (рис. 3.17). Виявлено, що розчини пропіленгліколю мають більш кисле середовище, ніж розчини гліцерину і з розведенням кислотність

середовища монотонно знижується, а в розчинах гліцерину, починаючи з концентрації 15 мас., відсоток рН залишається незмінним. Таким чином, підвищення концентрації іонів водню є визначальним фактором появи локальних областей в системах з пропіленгліколем, пов'язаних із прискоренням корозії заліза за одночасної присутності іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} і продуктів окислення пропіленгліколю на повітрі (гліколевої і мурашиної кислоти).

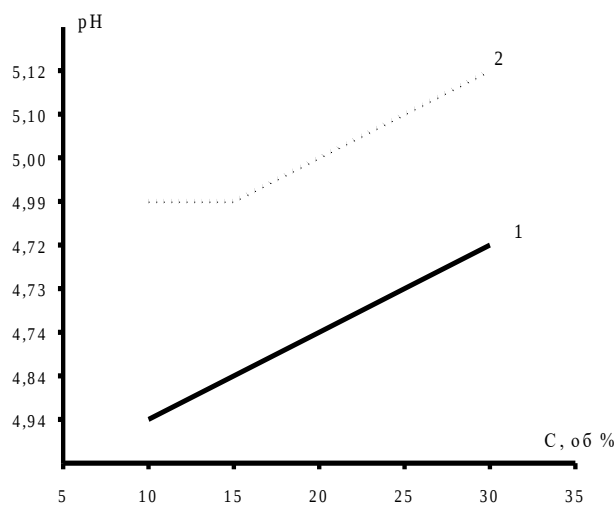


Рисунок 3.17 – Кислотність водних розчинів: 1 – пропіленгліколю; 2 – гліцерину

У цьому випадку спостерігають підвищення тепловиділення в 3 рази [148]. Отже, застосування пропіленгліколю як незначних добавок створює умови для локального розігріву в місці контакту розчину з залізом і формування тангенціального градієнта температури [149].

Дослідження впливу домішок багатоатомних спиртів у екзотермічній системі на основі заліза встановили залежність ефективності тепловіддачі і кінетики нагріву від природи спирту і розведення. Аналіз експериментальних даних показав, що вода є ініціатором екзотермічної реакції, а гліцерин на відміну від пропіленгліколю здійснює незначний вплив на ефективність протікання екзотермічної реакції. Зміна природи спирту, яка характеризується збільшенням кількості гідроксильних груп у молекулі, монотонно знижує значення рН його водного розчину. Відносно низькі

значення рН розчинів пропіленгліколю пришвидшують корозію заліза за одночасної присутності іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} з підвищенням ефективності тепловиділення в 2 рази відносно тестової системи, і формує умови для локального розігріву в місці контакту розчину з порошком заліза. Домішки пропіленгліколю можна використовувати в термогальванічних елементах на основі заліза для стабілізації тангенціального градієнта температури.

Висновки до розділу 3.

Дослідженнями доведено, що присутність кисню повітря обмежує перебіг екзотермічних реакцій в температурному діапазоні до 30° , інертна атмосфера розширює діапазон екзотермічних реакцій до 140° зі збільшенням підсумкового екзотермічного ефекту на порядок. Для підвищення негативного значення вільної енергії Гіббса композиційних плівок Fe-C доречно обмежувати доступ вільного кисню до зони редокс - реакції.

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 .

Встановлено вплив лужності та складу електроліту на тепло відділення систем з композиційними плівками та формування їх температурних градієнтів.

РОЗДІЛ 4. ЕЛЕКТРИЧНІ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙ НИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ FE-C

Відомо, що зміна температури електрохімічної системи супроводжується появою тепло- та масообмінних явищ, пов'язаних з утворенням неізотермічних термогальванічних явищ [7, 8–16]. Особливий інтерес викликають системи на основі заліза і його сполук через їхню низьку вартість, доступність та екологічну безпеку, а також здатність до комплексоутворення [28, 51–53]. Тому випробування композицій як електродів, що містять залізо, залежно від різноманітних зовнішніх редокс-умов та складу є необхідним завданням для створення неізотермічних термогальванічних високоефективних систем.

4.1. Вплив кисню на формування провідності в композитах на основі заліза

Для встановлення зміни провідних властивостей компонентів композиції було вивчено електрохімічну поведінку системи $\text{Fe} - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{C}$ за екзотермічної окислювально-відновної реакції з киснем із використанням спектроскопії електрохімічного імпедансу. Використовували два типи зразків: герметичні та перфоровані (див. Розділ 2, п. 2.1.4). При моделюванні спектрів електрохімічного імпедансу зразків під час окислювально-відновної реакції за контакту з киснем повітря було виявлено утворення нової фази з низькою провідністю, яка характеризується появою елементу постійної фази (CPE) в еквівалентній схемі спектра. Контакт системи $\text{Fe} - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{C}$ із киснем призводить до підвищення температури зразків на 5°C , а також створює умови для формування нової фази з високими значеннями імпедансу (збільшення на три порядки) і зниження ємності шунтованого конденсатора – на 2 порядки. Провідні властивості нових оксидних фаз визначали з використанням рівняння Мотта – Шотткі, що пов'язує зміну ємності шару просторового заряду з прикладеним потенціалом. Аналіз спектрів імпедансу

встановив, що в герметичній комірці відбувається утворення електрохімічної системи з відносно низьким активним і реактивним опором ($Z' < 100 \text{ Ом}$, $Z'' < -50 \text{ Ом}$), яку можна описати моделлю, що складається з шунтованого конденсатора в області високих частот, послідовно сполученого з резистором. Подібна еквівалентна схема характерна для систем, що утворюють подвійний електричний шар (ПЕШ) із дифузійною областю. Розрахункова ємність модельного конденсатора склала $42,5 \text{ нФ/г}$ в умовах високої провідності системи (рис. 4.1, 4.2; табл. 4.1).

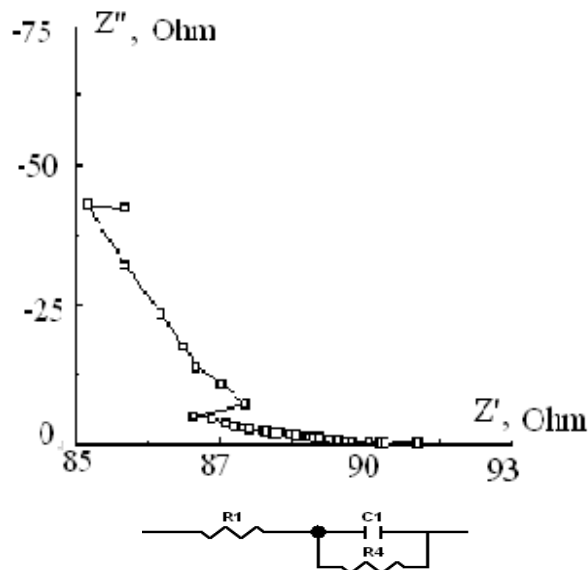


Рисунок 4.1 – Спектр імпедансу системи $\text{Fe} - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{C}$ у герметичній комірці

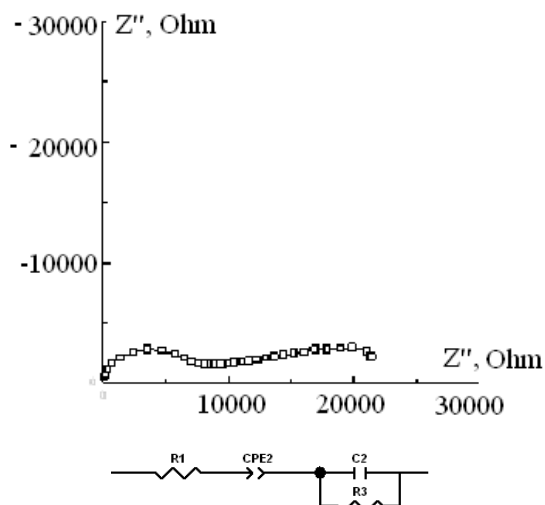


Рисунок 4.2 – Спектр імпедансу системи $\text{Fe} - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{C}$ за контакту з киснем повітря

Таблиця 4.1 – Значення елементів еквівалентних схем зразків

Зразок	С, Ф	Похибка, %	СРЕ	Похибка, %
Інертний	$42,5 \cdot 10^{-9}$	2,04	СРЕ – Р – 0,3	8,1
Повітряний	$1,07 \cdot 10^{-10}$	5,4	СРЕ – Т – $2,5 \cdot 10^{-6}$	19,7

Згідно з дослідженнями, проведеними в [4], при окисленні заліза можливе утворення тонких плівок Fe_3O_4 або $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ з шпінелеподібною структурою. Зростання цих плівок є чинником, що контролює дифузію і міграцію структурних іонних дефектів. Зміна швидкості руху цих дефектів впливає на утворення ПЕШ і значення його ємності, яка, згідно рівняння Мотта – Шотткі, впливає на різницю потенціалів у напівпровідниковій системі:

$$1/C^2 = 2/\varepsilon\varepsilon_0 eN_D(E - E_{fb} - kT/e), \quad (4.1)$$

де ε – діелектрична проникність середовища, ε_0 – діелектрична проникність вакууму, N_D – щільність донорних вакансій, E_{fb} – потенціал плоских зон, E – поляризаційний потенціал, k – константа Больцмана, T – абсолютна температура.

Відповідно до цього рівняння, різниця між поляризаційним потенціалом і потенціалом плоских зон напівпровідникової компоненти повинна збільшитися на 0,05 В за підвищення температури на 5 °С при дотриманні умов постійності діелектричної проникності середовища. Експериментально встановлено, що в досліджуваній системі різниця потенціалів зростає на 0,1 В за підвищення температури на 5 °С. Це узгоджується з припущенням про формування складної напівпровідникової системи на поверхні часток заліза, що складається з оксидів заліза з різним ступенем окиснення, які мають різні значення діелектричної проникності.

Таким чином, дослідження спектрів імпедансу системи $\text{Fe} - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{C}$ в інертних зразках і за доступу кисню повітря встановило появу нової фази у

перфорованих зразках, яка на 3 порядки підвищує як активний, так і реактивний опір, а також змінює механізм провідності досліджуваної системи при контакті з киснем повітря.

Аналіз отриманих результатів дозволив передбачити, що в умовах доступу кисню через певні канали є можливим формування нової системи, що володіє іншими електрохімічними властивостями. У випадку тонкого шару (плівки) імовірність появи такої системи виникнення градієнтів температури можливо очікувати не лише в горизонтальному напрямі, але й у вертикальному (рис. 4.3).



Рисунок 4.3 – Схема формування температурних градієнтів у системі Fe – Fe₃O₄ – C

Порівняльний аналіз результатів експерименту з наявними літературними даними показав, що в результаті взаємодії часток заліза з киснем повітря в умовах екзотермічної редокс-реакції на поверхні металу утворюються стійкі оксиди, що формують нову фазу з напівпровідниковими властивостями. Формування нової електрохімічної системи можливе лише в умовах об'ємного розподілу градієнта температури.

Таким чином, існує наявність взаємозв'язку між підвищенням температури, зміною сумарного потенціалу і формуванням оксидів заліза з різними складами на поверхні часток заліза, а формування нової

електрохімічної системи можливе за просторового розподілу температурного градієнта.

4.2. Зміна термоелектричних параметрів композиційних електродів під впливом кисню

Вимірювання НРЦ зібраних елементів виявило наявність електрорушійної сили (ЕРС) у всіх зразках, що визначається відмінністю НРЦ від нульових значень (табл. 4.2). Беручи до уваги конструкційні особливості елемента, який складається з провідних матеріалів (залізо і графіт) і напівпровідних (оксиди заліза), а також має постійну температуру ($20 \pm 1^\circ\text{C}$) вимірювань, електрорушійна сила (ЕРС), що виникає в замкнутому ланцюзі, є наслідком термо-ЕРС у місцях контакту матеріалів із різним типом провідності. Тому, знаючи зміну температури суміші Fe – Fe₃O₄ за присутності електроліту, можна розрахувати коефіцієнт Зеєбека в невеликому інтервалі температур із застосуванням рівняння:

$$S = \frac{\Delta E}{T_2 - T_1}, \quad (4.2)$$

де E – значення НРЛ (В), S – коефіцієнт Зеєбека (В / К), T₁ – вихідна температура суміші, T₂ – температура суміші після контакту з електролітом і киснем повітря.

Таблиця 4.2 – Значення коефіцієнтів Зеєбека з урахуванням екзотермічних ефектів суміші Fe – Fe₃O₄ при контакті з електролітом і киснем повітря

Маса Fe, мг	[NaOH], М/л	Умови експерименту	НРЛ, В	ΔT , К	S, мВ/К
0,1481	19	- O ₂	0,04±0,01	18,6	3,9±0,5
0,1406	19	- O ₂	0,03±0,01	6,2	1,5±0,5
0,1518	19	+ O ₂	0,08±0,01	20,6	4,8±0,5
0,1441	19	+ O ₂	0,03±0,01	20,6	2,1±0,5

Дослідження складу поверхні катода показало наявність у катодній масі суміші оксидів заліза (табл. 4.3), що передбачає здійснення реакцій диспропорціювання, які мають власні термічні ефекти та призводять до зміни температури на $T_i = 24\text{ }^{\circ}\text{C}$ за рахунок реалізації екзотермічних реакцій за участю Fe^{2+} [див. Розділ 3].

Таблиця 4.3 – Склад суміші після тривалого контакту з повітрям за даними мікрозондового аналізу

Елемент	Концентрація, %	Похибка, %	Валентність
Mg	0,12	29,55	2
Al	0,02	82,88	3
Si	0,06	10,51	4
Fe	99,8	3,62	2

Таким чином, коефіцієнти Зеєбека залежать від маси заліза в електродній композиції і доступу кисню до реакційної системи. Наявність кисню призводить до зниження значень коефіцієнтів Зеєбека.

4.3. Умови зміни термоелектричних параметрів електродної композиції

Для композиційних матеріалів велике значення мають співвідношення компонентів композиції. Тому для керованої зміни термоелектричних параметрів композиційних електродів було проведено дослідження зміни співвідношення основних інгредієнтів (заліза та карбону) на зміну коефіцієнтів Зеєбека та термо-ЕРС.

4.3.1. Вплив концентрації заліза на термоелектричні параметри електродної композиції

Суміш оксидів заліза є сумішшю напівпровідників n- і р-типів, в умовах екзотермічної реакції здатних формувати градієнти температури. Отже, до цих систем є можливим застосування моделі появи теплообмінника в системі термогальванічного елемента. В цьому випадку характеристичні значення термоелектричних показників зміщуються в низькочастотну область спектрів імпедансу, що характеризується максимумом зсуву фазового кута. Суміш оксидів заліза є сумішшю напівпровідників n- і р-типів, які в умовах екзотермічної реакції здатні формувати градієнти температури. З огляду на те, що опір термоелектричного матеріалу вимірюється в області низьких частот, було проведено розрахунки коефіцієнтів Зеєбека за рівнянням 4.2 з експериментальних спектрів імпедансу в області частот 10^1 – 10^{-1} Гц (рис. В1–В4 Додаток В, таблиця 4.4).

Таблиця 4.4 – Значення розрахункових параметрів коефіцієнтів Зеєбека зразків із різним вмістом заліза за спектрами імпедансу

Маса Fe, мг	$Z_0 - R_0$, ом	2π , град	i_0 , А	S, мВ/К
0,1406	0,4	160	$0,039 \pm 0,001$	$2,5 \pm 0,001$
0,1481	1,1	190	$0,081 \pm 0,001$	$3,8 \pm 0,001$
0,1518	0,6	160	$0,25 \pm 0,001$	$5,9 \pm 0,001$

Таким чином, підвищення концентрації заліза призводить до підвищення термоелектричних коефіцієнтів та створює певні передумови для реалізації неізотермічних термогальванічних перетворень.

4.3.2. Вплив концентрації карбону на термоелектричні параметри електродної композиції з порошковим залізом

Висока відновлювальна активність карбону та його оксидів може створювати додаткові передумови для виникнення термічних градієнтів в

обсязі композитів. Тому було проведено експерименти зі встановлення впливу концентрації карбонової компоненти на зміну термо-ЕРС.

Таблиця 4.5 – Залежність значень напруги термо-ЕРС від співвідношення залізної та карбонової компоненти за теплового навантаження в 30 °С

№ зразка	m(Fe), г	m(C), г	m(сум), г	НРЛ, В
1	0,106	0,046	0,054	0,1
2	0,1492	0,0560	–	0,27
3	0,1586	0,0542	–	0,59

Збільшення концентрації карбону на виникнення термо-ЕРС не має такого впливу, як збільшення концентрації заліза (табл. 4.5). Однак є залежність термо-ЕРС від масового співвідношення залізної та карбонової компоненти, при якому оптимальним масовим співвідношенням було 3:1 (3 частини заліза та одна частина карбону).

Таблиця 4.6 – . 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

Але для отримання максимального значення залишкової напруги розімкненого ланцюга після теплового навантаження (тобто за 30 хв після нагрівання) необхідно збільшувати концентрацію карбонової компоненти до досягнення масового співвідношення 1 до 2 (табл. 4.6).

Таким чином, експериментально встановлено залежність термо-ЕРС від співвідношення заліза та карбону в електродних композиціях. Для отримання високих значень термо-ЕРС під час нагрівання композиція повинна

складатися з 3-х масових частин порошкового заліза та 1-ї масової частини карбону. А для отримання високих показників остаточної термо-ЕРС потрібно збільшення частки вуглецю, вона повинна бути в 2 рази меншою за масу заліза.

4.4. Вплив домішок алюмосилікату до електроліту на резистивні та теплові властивості електрохімічної системи $\text{Fe} - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{C} - \text{NaOH}$

У розділі 3 було встановлено вплив лужності електроліту та термоізоляційних домішок на термодинамічні показники композицій. Тому були проведені окремі випробування зібраних елементів з плівковими електродами в умовах накладення зовнішнього потенціалу, який дорівнював розрахунковому ЕРС ($1,48 \pm 0,02$ В) системи $\text{Fe} - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{C} - \text{NaOH}$. Експеримент проводився для встановлення значень теплоти, що відділялась в цьому випадку та впливу розігрівання на значення ЕРС. Як елементи резистивного нагрівання використовували елементи з $\text{Fe} - \text{Fe}_3\text{O}_4$ -катодом, графітовим анодом і 5 М-розчину NaOH із добавками і без добавок алюмосилікату у якості теплоізоляційної домішки (табл. 4.7).

Таблиця 4.7 – Склад і напруга розімкненого ланцюга (НРЛ) систем із лужними електролітами

№	Система	маса Fe, г	НРЦ, В	$T_{\text{макс}}^{\circ}\text{C}$
1	$\text{Fe} - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{C} - \text{NaOH} +$ алюмосилікат	0,106	0,149	49,8
2	$\text{Fe} - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{C} - \text{NaOH}$	0,1492	0,25	67,7
3	$\text{Fe} - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{C} - \text{NaOH}$	0,1586	0,59	50,7

Аналіз значень напруги розімкненого ланцюга та кінетичних залежностей розігріву (рис. 4.4) встановив, що введення до складу електроліту алюмосилікату значно знижує значення напруги розімкненого ланцюга, швидкість та максимальну температуру розігріву (табл. 4.7), що пов'язано з високою густиною розчину електроліту з домішками

алюмосилікату, а також із великим значенням питомого теплового опору. Підвищення концентрації заліза в сумішах, навпаки, призводить до значного збільшення напруги розімкненого ланцюга. Але за резистивного нагрівання при 1,5 В найбільшу температуру нагріву з великою швидкістю було отримано у зразку № 2, який не містить алюмосилікату та має середнє значення концентрації заліза (рис. 4.4). Однак тривалість збереження показників НРЛ була тільки у зразків (№1), що містили алюмосилікат (рис. 4.4).

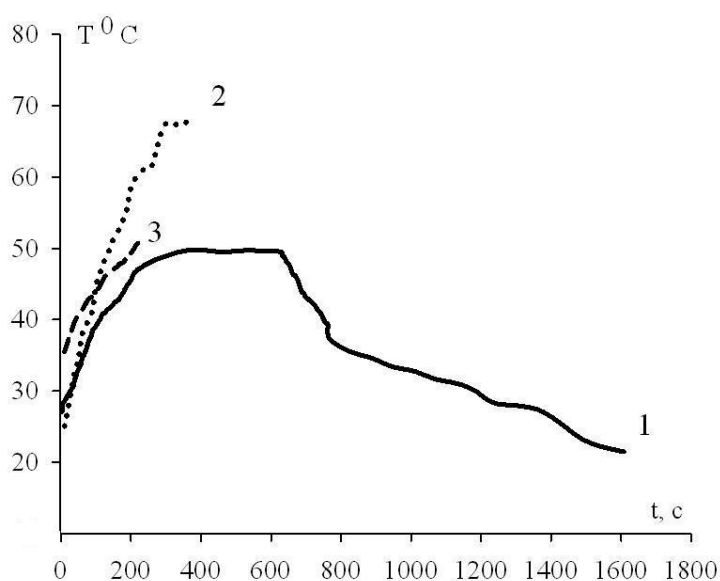


Рисунок 4.4 – Кінетичні залежності зміни температури систем Fe – Fe₃O₄ – C – NaOH із лужними електролітами (нумерація згідно табл. 4.7)

Таким чином, домішки алюмосилікату в електроліт стримують розігрів суміші та знижують значення напруги розімкненого ланцюга в елементах, але сприяють тривалому збереженню показників НРЛ за резистивного нагрівання.

4.5. Електрохімічні властивості системи залізо – графіт у лужних електролітах

Упродовж тривалого часу значних наукових зусиль докладали до синтезу, проектування та характеристики реакції виділення кисню на

залізних анодних матеріалах із метою досягнення корисних швидкостей виділення активного кисню за мінімально можливого потенціалу з метою оптимізації загального процесу електролізу [150]. З іншого боку, залізо є привабливим металом для хімічних джерел струму через низьку вартість, простоту окислення та здатність до циклування, а також можливість вторинного електроосадження заліза з водних розчинів. Діапазон потенціалів електрохімічної стійкості такої комірки із заліза складає 1,28 В, він трохи нижчий, ніж у залізо-оксидних нікелевих системах, які мають потенціал 1,41 В. Проте заміна нікелю на електрод, який може використовувати кисень повітря та збільшити густину енергії до 100%, є дуже привабливим, тому що негативний залізний електрод у поєднанні зі зменшенням розмірів та виділенням кисню на інертному позитивному електроді з каталітичним покриттям утворюють хімічне джерело струму на основі перебігу редокс-реакцій заліза з киснем [151]. Однак у всіх цих випадках як робочі електроди використовували товсту полікристалічну залізну фольгу або товсту пластину з різною геометричною площею [152–156]. Але добре відомо, що основні електрокаталітичні ефекти залежать від реальної площі поверхні електродів [157]. Збільшення цієї площі є одним із головних завдань ефективності електродних окислювально-відновних реакцій. Таким чином, використання дрібних часток заліза є одним із рішень цієї проблеми [158]. У цьому випадку формування структури ядро – оболонка відбувається під час будь-яких реакцій окислення поверхні порошкового заліза [159]. Варто зазначити, що окислення часток заліза дуже залежить від таких параметрів, як: температура, час пасивації, парціальний тиск кисню, розмір часток заліза та поверхневий стан заліза. Ці параметри впливають на товщину та склад оксидного шару. Зазвичай оксидним шаром є або магнетит (Fe_3O_4), або суміш магнетиту та магеміту ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [160, 161]. Товсті шари оксиду заліза можуть містити кілька оксидних шарів, тобто Fe ; FeO ; Fe_3O_4 ; Fe_2O_3 [162]. Також Fe_3O_4 і $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ мають схожу кристалічну структуру шпінелі з лише невеликою різницею в константах кристалічної ґратки. Під час окислення іонний струм

безпосередньо пов'язаний з кількістю дефектів оксидної плівки, тобто вакансіями кисню та катіону, транспорт яких відбувається під впливом електростатичного поля. Згідно моделі точкових дефектів Макдональда (PDM), ці вакансії утворюються в результаті елементарних реакцій генерації вакансії та її знищення на межі метал / оксидна плівка та на межі плівка / розчин [161, 163–165]. Тоді основним параметром опису транспортних властивостей кисневих вакансій та катіонних вакансій, а отже, кінетики зростання плівки є здатність до дифузії вакансії (D_o), яка відображається у рівнянні Нернста – Планка для поточної та часової залежності концентрації вакансії. Концентрація вакансії може досягати 10^{21} см^{-3} , якщо вважати, що дефекти виконують роль допантів; вакансії кисню та катіони, що вказують відповідно на n-тип та p-типи провідності [161, 162]. Таке локальне поєднання поверхні двох типів напівпровідників повинно призвести до появи нових електрохімічних властивостей межі електрод / електроліт. Таким чином, наявність окислювачів (зокрема, O_2) та відновників (наприклад, вуглецю) заліза та оксидів заліза може виявитися регулятором структури поверхні, зміни типів носіїв зарядів та електропровідності.

Експеримент встановив стабільну область роботи композиційних електродів на основі порошкового заліза в лужному 19 М-розчині NaOH. За даними ЦВА, за низької швидкості розгортки потенціалу (1–5 мВ / с) за присутності кисню діапазон електрохімічної стабільності системи має значення ($E = 1,28 \text{ В}$) (рис. В5, В6, Додаток В). Отримані результати добре співвідносяться з діапазоном електрохімічної стабільності залізо – повітряного ХДС [151]. В інертній атмосфері його значення зменшується до 0,9 В. Отже, внесок реакції кисню в утворення електрорушійної сили дорівнює 0,38 В.

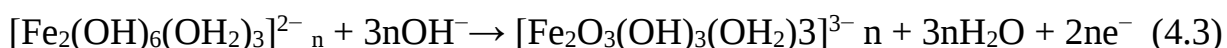
Таким чином, наявність кисню змінює режим катодної та анодної гілок кривої ЦВА. На ЦВА кривій на відкритому повітрі є два основних піки: на анодній гілці за -0,56 В і -0,88 В і два піки на катодній гілці за -0,76 В і -0,88 В. В інертній атмосфері анодна гілка також має два піки за -0,56 В і -0,23В. У

катодній гілці піки не спостерігають. Згідно стандартних потенціалів електродних реакцій у водних середовищах [166], у системі можуть відбуватися наступні реакції в присутності кисню та в інертній атмосфері (табл. 4.8).

Таблиця 4.8 – Стандартні потенціали електродних реакцій заліза [166]

№	Електродні реакції просто неба	Стандарт-ний потенціал з НВЕ, V	№	Електродні реакції в інертній атмосфері	Стандарт-ний потенціал з НВЕ, В
1	$\text{Fe(OH)}_3 + e \rightarrow \text{Fe(OH)}_2 + \text{OH}^-$	-0,56	5	$\text{Fe(OH)}_3 + e \rightarrow \text{Fe(OH)}_2 + \text{OH}^-$	-0,56
2	$\text{Fe(OH)}_2 \rightarrow \text{FeOOH} + \text{H}_2\text{O} + e$	-0,56	6	$\text{Fe(OH)}_2 \rightarrow \text{FeOOH} + \text{H}_2\text{O} + e$	-0,56
3	$\text{O}_2(\text{g}) + e \rightarrow \text{O}_2^-$	-0,563	7	$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + e \rightarrow \text{OH}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-$	-0,245
4	$\text{FeCO}_3 + 2e \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}_3^-$	-0,756		$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Fe}^0$	-0,44

Останніми дослідженнями електрохімічної поведінки полікристалічної залізної фольги [156, 167] було доведено, що під час циклування на поверхні заліза в лужному середовищі спостерігають утворення лужного мікродисперсійного шару водного оксиду заліза згідно реакції:



Реакція (4.3) ініціює утворення плівок водного оксиду заліза на межі оксид / розчин. Цей інтерфейс має складну структуру і складається з внутрішнього компактного безводного шару MO_x та зовнішнього мікродисперсного водного шару загального виду $\text{MO}_a(\text{OH})_b(\text{OH}_2)_c$ [167]. Така структура починає генеруватися за -0,23 В відносно НВЕ. Плівка максимальної

товщини утворюється за $-0,9$ – $1,0$ В. Зміни діапазону потенціалів залежать від концентрації лугу [156]. Таким чином, на межі композиція / лужний розчин електроліту утворюються гідратовані шари оксиду заліза під час циклування.

Аналогічні результати було отримано й у нашому дослідженні. Зміна концентрації лугу в розчині зменшила потенціали в катодній області (рис. В7, В8 Додаток В). Максимальну зміну потенціалу до -1 В було отримано в розчині 19 М при збільшенні швидкості розгортки потенціалу у 10 разів (рис. В9 Додаток В). У цьому випадку залишається пік за $-0,44$ В. Такий потенціал характерний для реакції відновлення заліза ступенем окиснення $+2$ (табл. 4.8).

Зниження концентрації лугу призводить до втрати деяких піків на катодних та анодних гілках ЦВА. Це свідчить про здатність поверхні електроду до зворотної адсорбції продуктів електрохімічної реакції води [168]. Але в 5 М-розчині з'являється пік у $-1,35$ В, що може бути пов'язано з реакціями виділення водню. Так, на композиційній плівці Fe-C утворюються умови до відновлення заліза за присутності вуглецю та водню. У цьому випадку сполуки заліза не можуть отримати високий ступінь окиснення [156].

Порівняння кривих ЦВА за різних швидкостей розгортки потенціалу показує, що вони мають певну межу потенціалу (рис. 4.9–4.15). Цю межу можна пов'язати з частковим зменшенням шару компактного оксиду. І, вочевидь, полегшує перебудову окиснених форм металу на поверхні, залишаючи її в дещо порушеному стані. За подальшого повторного окиснення під час циклування частково зменшеної металевої поверхні компактний шар відновлюється, але зовнішня частка компактної плівки присутня в більш диспергованій формі, яка за подальшого відновлення може вбудовуватися у зовнішній гідратований шар [156]. У цьому випадку електрохімічна реакція обмежується утворенням зовнішнього шару гідратованого оксиду заліза (табл. 4.8). Таким чином, якщо значення верхньої межі анодного потенціалу збільшується, зменшення шару компактного

оксиду на поверхні металу ускладнюється. Така поведінка повинна призвести до зменшення поверхневого заряду та ефективної ємності. Згідно з даними ЦВА, максимум ємності заряду оксидного шару отримується в 5 М-розчині NaOH (рис. 4.12). Питома ємність такої електрохімічної системи становить 80–100 мАг / г, що узгоджується з результатами, які описано в літературі для залізо-кисневих акумуляторів [150]. Подальше циклування призводить до зменшення питомої ємності електрода. Отже, питома ємність електрохімічної системи є функцією утворення оксидного шару на поверхні електрода (рис. 4.5).

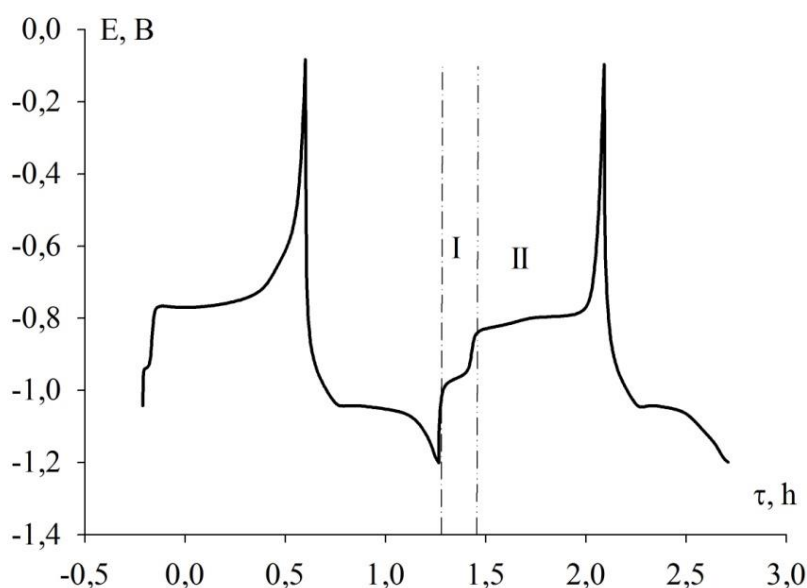


Рисунок 4.5 – Заряд-розрядні криві композиційного електрода у розчині 5 М NaOH

Після окислення вміст Fe^{2+} на поверхні збільшився до 99,8% (таблиця 4.9). Таким чином, вся поверхня часток заліза покрита FeO . FeO є термодинамічно нестійким та за температури нижче $575\text{ }^{\circ}\text{C}$ має схильність до диспропорціювання з утворенням суміші оксидів та заліза зі ступенем окиснення 0. Таке залізо дуже реакційно здатне та легко гідролізується у водних середовищах до $\text{FeO}(\text{OH})$ та Fe_2O_3 . Таким чином, кисень встановлює

умови для здійснення реакції (2) (таблиця 4.8) та ініціює утворення плівок водного оксиду на поверхні композиційного електрода.

Таблиця 4.9 – Кількість сполук заліза та їхній ступінь окислення на поверхні композиційного електрода до та після окислення за даними мікроаналізу

До окиснення		Після окиснення	
Концентрація, мас. %	Ступінь окиснення	Концентрація, мас. %	Ступінь окиснення
50,55±4,21	+ 2	99,8±3,62	+2
49,55±4,21	0	0,2±3,62	0

Отже, присутність кисню обмежує перебіг редокс-реакції на рівні 2 електронного перенесення та створює умови для газовідділення у водних електролітах, що є фактором обмеження питомої ємності електрохімічних систем на основі порошкового заліза та графіту.

4.6. Вплив редокс-активності електроліту на термоелектричні властивості системи Fe – Fe₃O₄ – C

Низькотемпературне перетворення відпрацьованого тепла в електроенергію є сучасною потребою, сприяючи зменшенню викидів газу в атмосферу та підвищенню енергоефективності різних виробничих видів діяльності. Основу таких перетворювачів складають ТГЕ. Роботу таких елементів засновано на балансі іонної провідності та окислювально-відновних реакцій електродів під час зміни температури [11–20]. Є кілька способів підвищення ефективності таких пристроїв. Один із них – стиснення дифузійної зони з використанням складних електролітів з високою окислювально-відновлювальною активністю та здатністю утворювати комплексні сполуки з елементами електродної маси. З іншого боку, електроди на основі FeO, Fe₂O₃ і Fe₃O₄ можна використовувати як анод і катод в термогальванічних системах [28]. У цьому випадку склад електроліту може грати головну роль у зміні термо- та електрохімічних властивостей

усієї системи [4]. Тому встановлення залежності термоелектричної активності складу електродної композиції Fe – Fe₃O₄ – C від окислювально-відновних властивостей електроліту є актуальним завданням для отримання систем із високою потужністю та ступенем перетворення тепла в електрику. Для визначення впливу складу електроліту на термоелектричну потужність використовували наступні електроліти (табл. 4.10).

З урахуванням впливу кисню на перебіг електрохімічних редокс-реакцій випробування проводили на зразках дискової конструкції в габаритах 20x16, які містили два симетричні електроди на основі Fe – Fe₃O₄ – C. Катодну масу та сепаратор перед упаковкою попередньо вимочували у електроліті. Температуру вимірювали за допомогою пірометра «TROTEC Tr7» із діапазоном вимірювань: від -50 ° C до + 1000 °C. Для забезпечення умов вимірювання температури з точністю до ± 1 °C використовували електромеханічний температурний термостат (Україна). НРЛ елементів визначали за допомогою високоомного вольтметра. Спектри електрохімічного імпедансу вимірювали в двоелектродній комірці електрохімічного модуля «PGSTAT302N Metrohm Autolab».

Таблиця 4.10 – Склад електролітів для неізотермічних термогальванічних систем на основі Fe – Fe₃O₄ – C

№	Склад електроліту	Концентрація, М	Вміст NaOH, %	Вміст комплексної солі, %
1	NaOH + H ₂ O	5	100	–
2	K ₃ [Fe (CN) ₆]+ H ₂ O	0,25	–	100
3	K ₄ [Fe (CN) ₆]+ H ₂ O	0,25	–	100
4	NaOH + K ₃ [Fe (CN) ₆]	5:0,25	50	50
5	NaOH + K ₄ [Fe (CN) ₆]	5:0,25	50	50

Вимірюванням НРЛ оцінювали здатність до заряджання зразків під час теплового впливу. Отримані результати встановили, що монотонне підвищення НРЛ спостерігали лише у зразках № 4 та № 5 (табл. 4.9, рис. 4.6).

У зразку № 4 підвищення НРЛ починалося з температури понад 45 °С, а у зразку № 5 – із температурою 20 °С. У цьому випадку до складу електролітів крім NaOH було додано комплексні солі $K_3[Fe(CN)_6]$ та $K_4[Fe(CN)_6]$, які мають певну редокс-активність.

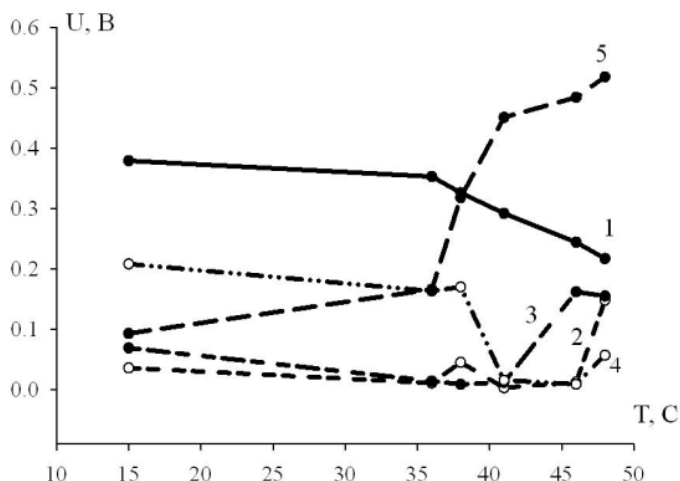


Рисунок 4.6 – Зміна НРЛ зразків під впливом температури (нумерація згідно табл. 4.10)

Таблиця 4.11 – Ймовірні реакції електролітних систем із компонентами композиції

№	Рівняння	№	Рівняння
1	$Fe^{2+} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^+ + H^+$	5	$Fe(CN)_6^{-4} \rightarrow Fe(CN)_6^{-3} + e$
2	$Fe^{2+} + 2 H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2(aq) + 2 H^+$	6	$Fe(OH)_2 + 2e \rightarrow Fe^0 + 2OH^-$
3	$4Fe^{2+} + 3[Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	7	$Fe(OH)_3 + e \rightarrow Fe(OH)_2 + OH^-$
4	$Fe(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Fe(OH)_4]$	8	$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe^0$

Таку різницю електрохімічної поведінки може бути пов'язано з окислювально-відновними властивостями складних солей. Добре відомо, що $K_3[Fe(CN)_6]$ є дуже сильним окислювачем у лужних середовищах, а оксиди заліза мають схильність до утворення гідроксидів та гідроксо-фаз за

присутності лугу. Отже, ймовірність участі $\text{Fe}(\text{OH})_2$ та $\text{Fe}(\text{OH})_3$ у хімічних перетвореннях є високою. Враховуючи реалізацію гідролізу гідроксо-фаз, можна запропонувати такий перебіг наступних реакцій у зразках (табл. 4.11). У реакції (3) іон Fe^{2+} окислюється до Fe^{3+} з утворенням нерозчинної комплексної солі. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ має слабкі амфотерні властивості і може реагувати з концентрованим лугом в інертній атмосфері при нагріванні (рівн. 4). $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{OH})_4]$ добре розчиняється у воді. Ще одна сіль $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ є відновлювальною речовиною (рівн. 5). Так, комплекси заліза (II) об'єднуються в суміш відновлювачів, а $\text{Fe}(\text{OH})_2$ може відновлюватися до FeO , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ до $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (рівн. 6, 7). Тепловий температурний коефіцієнт реакції (6) дорівнює $(dE_0/dT)_{\text{therm}} = -0,189 \text{ мВ/К}$ (екзотермічна реакція). Також у цьому перетворенні можлива окислювально-відновна реакція з $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (рівн. 7). Тепловий коефіцієнт цієї реакції становить $0,089 \text{ мВ/К}$. Також у цій системі можна реалізувати ендотермічні реакції (рівн. 8) із $(dE_0/dT)_{\text{therm}} = +0,052 \text{ мВ/К}$. Сума всіх теплових коефіцієнтів термічних реакцій складає $0,226 \text{ мВ/К}$. Таким чином, у діапазоні зміни температури на 30°C є можливим підвищення НРЛ лише до $6,78 \text{ мВ}$. Під час експерименту НРЛ піднялася значно більше (до 500 мВ).

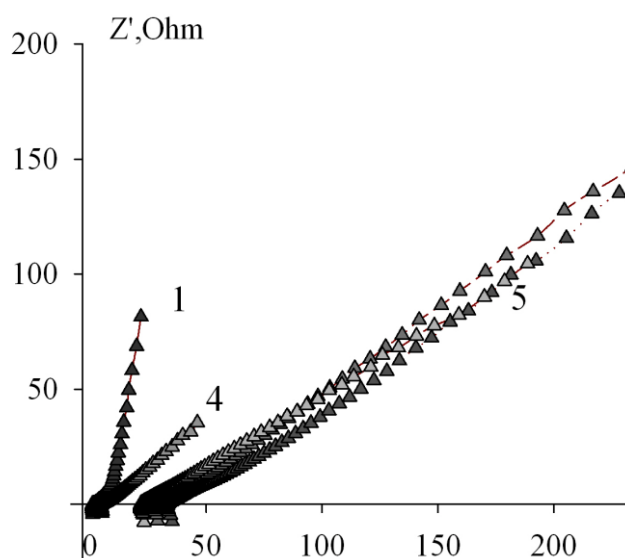


Рисунок 4.7 – Спектри електрохімічного імпедансу зразків (нумерація згідно табл. 4.10)

Дослідження зразків СЕІ (рис. 4.7) встановили відмінності в їхній електрохімічній поведінці. Наявність лугу призводить до поляризації електродів, кут нахилу в низькочастотній області спектру наближається до 90^0 . Відсутність лугу збільшує дифузію, кут нахилу низькочастотної області спектрів імпедансу знаходиться в межах 45^0 . Наявність окислювача зменшує поляризацію електродів. І лише наявність відновника в лужних середовищах збільшує диференціальну ємність і НРЛ. У цьому випадку це може бути зміною процесу масоперенесення через наявність струму теплової конвекції. Такий ефект є результатом формування прикордонних шарів із різною в'язкістю нерозчинних, малих розчинних та розчинних компонентів електролітів. Цей шар лежить в основі утворення широких теплових прикордонних шарів, які створюють додаткову терморушійну силу завдяки розподілу теплових потоків у середовищі з різною густиною. Усі ці зміни повинні змінювати ентропію цих систем. Для узагальнення проведених досліджень була розрахована ентропія усіх систем, що досліджувались. Розрахунки ентропії проведені з використанням рівняння з урахуванням лужності електролітів:

$$\Delta S = \frac{nF\Delta U}{\Delta T} - R\Delta(T \ln C_{\text{он-}}) , \quad (4.4)$$

де: ΔU – зміна напруги розімкненого 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. 4.12), 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 4.12 – Значення ентропії та НРЛ у досліджуваних зразках

Fe, мг	[NaOH] М/л	Умови	НРЛ, В	ΔT , К	ΔS Дж/М· °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

Висновки дот розділу 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.

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).

Розрахунками зміни ентропії у відкритих та герметичних системах з урахуванням фактору рН 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.

РОЗДІЛ 5. ФАКТОРИ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА ПЕРЕТВОРЕННЯ ТЕПЛОВОЇ ЕНЕРГІЇ У КОМПОЗИЦІЙНИХ ПЛІВКАХ Fe–C

Для виготовлення сучасних термогальванічних елементів велике значення має не тільки розроблення та синтез нових електродних матеріалів, але й компонентні та конструкційні особливості термокомірок, які створюють умови для отримання максимальних значень кінетичних параметрів електродних реакцій в умовах мінімальних температурних градієнтів [16–20, 53, 55]. Також велике значення мають складові електроліту, його рН, конструкційні особливості та механічні показники електродів, що дозволяють змінювати геометрію джерела струму та ефективність перетворення енергії [52, 53, 56]. Тому вивчення впливу складу електродів, їхнього розташування та геометрії термогальванічного елемента є важливим інструментом досягнення технологічних рішень для отримання ефективних теплоенергоперетворювачів.

5.1. Електрохімічні властивості композиційних електродів у різному діапазоні рН

Для встановлення впливу кислотності середовища композиційні плівки складу, який відповідає максимальним значенням коефіцієнту Зеебека (Розділ 4, табл. 4.2), випробували в електролітах із різними значеннями рН. Було обрано нейтральне середовище (1 М-водний розчин NaCl) та лужне (0,1 М-водний розчин NaOH). Кислі середовища не випробовували на підставі незворотного розчинення заліза та можливості активного відділення водню, що робить неможливим використання герметичних комірок. Вольт-амперні характеристики таких елементів у нейтральних та лужних середовищах мають значні відмінності в катодних та анодних формах хвиль. Також у них різні діапазони потенціалів електрохімічної стійкості (рис. 5.1). У нейтральному середовищі такий діапазон становить 0,5–0,75 В із наявністю поверхневого пасивування у діапазоні потенціалів $-0,76 \div + 1,9$ В відносно НВЕ (рис. 5.1 а). У лужному середовищі діапазон потенціалів

електрохімічної стійкості розширювався від -1,0 до + 1,4 В без наявності пасивації (рис. 5.2).

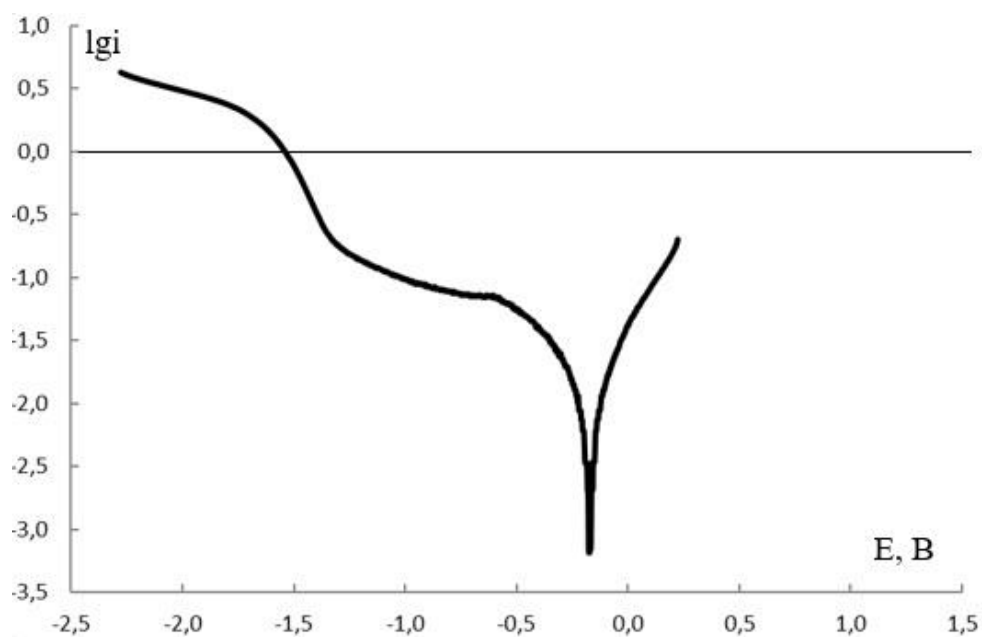


Рисунок 5.1 – Поляризаційні криві електрода залізного порошку в 1 М NaCl

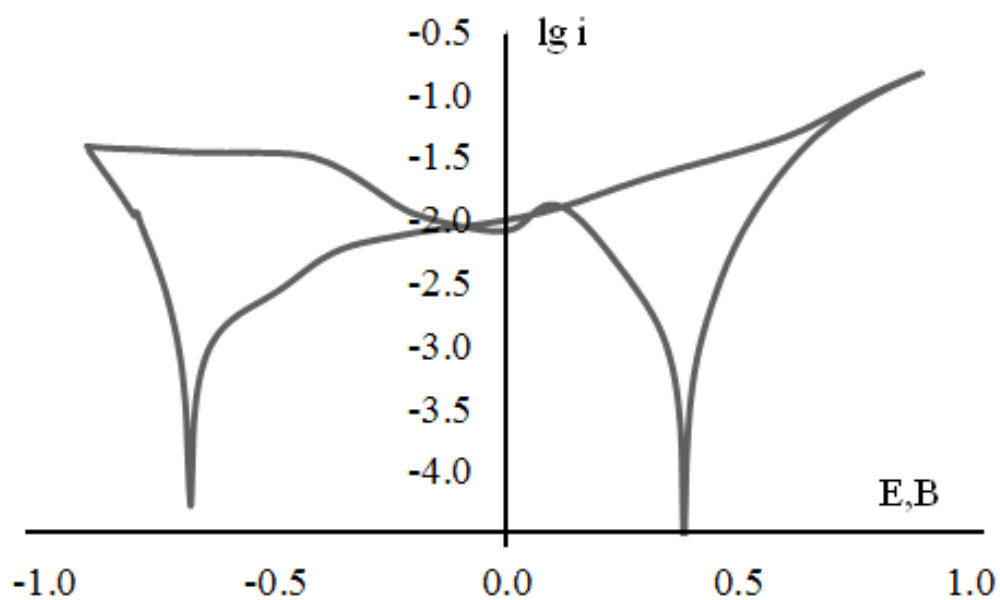


Рисунок 5.2 – Поляризаційні криві електрода залізного порошку в 0,1 М NaOH

За логарифмічними залежностями зміни струмів було зазначено відмінності в електрохімічній поведінці електродів. Згідно з рівняннями Тафеля композитні електроди мають лише один нульовий потенціал при $-0,173$ В із подальшим розчиненням у широкому діапазоні потенціалів від $-0,5$ В до $-2,29$ В у нейтральному середовищі, але в лужних середовищах така система мала два нульових потенціали при $-0,68$ В і $+0,35$ В із діапазоном пасивації між $-0,23$ ÷ $-0,88$ В. Використовуючи теорію змішаних потенціалів, яка базується на незалежності часткових анодних і катодних реакцій, було запропоновано, що водночас на поверхні композитного електроду відбувається понад одна електрохімічна реакція. У всіх областях (катодній та анодній) електрод має тенденцію до поверхневого розчинення заліза. Отже, композитний електрод не може мати достатньої рушійної сили для зворотних окислювально-відновних реакцій, якщо рН розчину не є достатньо лужним. Також він може бути зневоднений з утворенням оксиду заліза без високих концентрацій кисню та вільних катіонних вакансій. У цьому випадку зникає здатність термоелектричного перетворення матеріалу. У лужному середовищі наявність двох нульових потенціалів, які симетрично розташовані на катодній та анодній гілках, дозволяє припустити наявність зворотних реакцій. Це дає підставу для використання лужних електролітів у хімічних джерелах струму з цими електродами. Циклування електродів у лужних електролітах із різними концентраціями лугу встановили залежність питомої ємності від концентрації лугу (табл. 5.1), яка збільшується зі збільшенням концентрації. Питома ємність електроду порошкове залізо / 5 М-розчину NaOH / С складає $80\text{--}100$ мАгод / г і узгоджується з результатами, описаними для існуючих залізо-повітряних батарей [151]. Подальше циклування призводить до зменшення питомої ємності електрода. Отже, питома потужність електрохімічної системи є функцією зарядної ємності шарів оксидів заліза, яка формується в лужному середовищі.

Таблиця 5.1 – Питомі ємності електроду за різних концентрацій NaOH

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

5.2. Вплив матеріалу протиелектрода на електрохімічну стійкість композиційних плівок Fe–C

Для встановлення електрохімічної стійкості композиційних плівок Fe–C було проведено циклування електродів, які було поляризовано відносно Pt-електрода та графітового електрода. Циклування проводили в межах від 10 до 50 циклів та встановили, що за присутності Pt-електрода діапазон електрохімічної стійкості складає 0,88 В, що є класичним результатом для залізовмісних електрохімічних систем [166]; також на перших циклах відхилення спостерігають тільки в анодній області ЦВА. За подальшого циклування вони зникають (рис. 5.3).

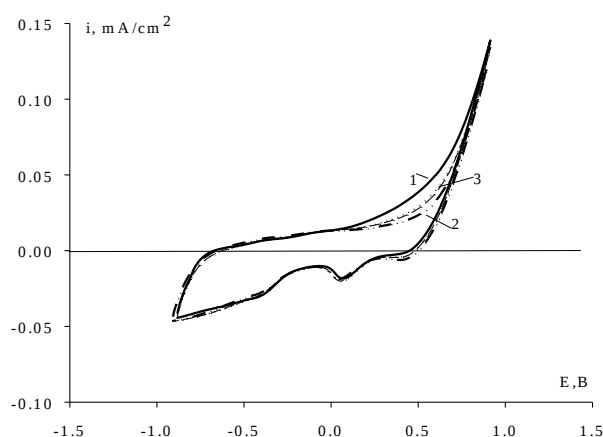


Рисунок 5.3 – ЦВА композитного електрода, який поляризований відносно Pt-електрода, 5 М NaOH, швидкість розгортки потенціалу 50 мВ/с

Це дає підставу припустити, що на перших циклах на поверхні електрода утворюється захисний шар, який запобігає подальшому руйнуванню електрода.

За поляризації та циклування відносно графітового електрода діапазон електрохімічної стійкості складає 1,65 В, що удвічі більше за систему з Pt-електродом. Також відхилення на ЦВА кривих спостерігають тільки на першому циклі і в катодній області потенціалів (рис. 5.4). При використанні платини друге плато відновлення (рис. 5.3) має конкурувати з ефектом паразитичного водню ($E = -0,83$ В відносно НВЕ). У випадку поляризації відносно графіту не спостерігають зміни діапазонів потенціалів, але перший цикл є циклом формування нової поверхні, яка не змінюється впродовж подальшого циклування (рис. 5.4). Таким чином, використання графітового протиелектрода дає можливість розширити діапазон потенціалів електрохімічної стійкості композиційної плівки та робить її роботу більш стабільною.

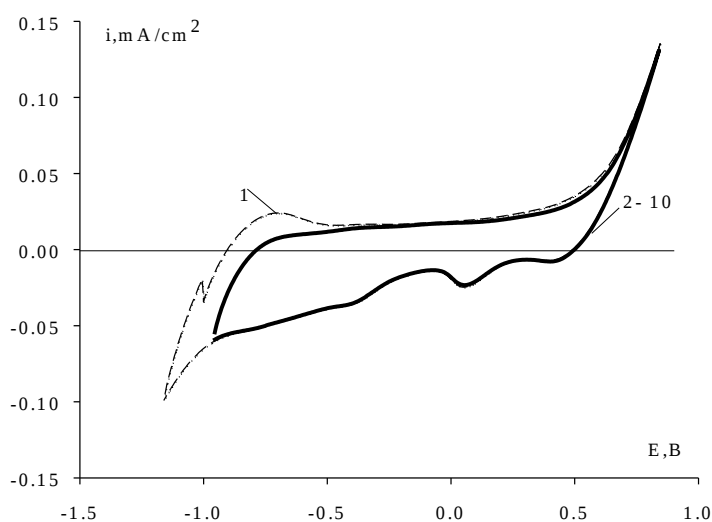


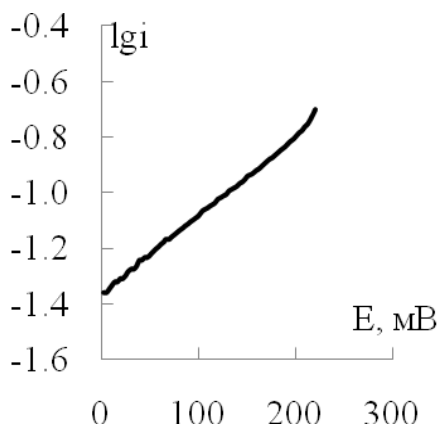
Рисунок 5.4 – ЦВА композитного електрода, який поляризований відносно графітового електрода, 5 М NaOH, швидкість розгортки потенціалу 50 мВ/с

Таким чином, для отримання стабільно працюючих, із високою потужністю термогальванічних систем як протиелектродів треба використовувати або

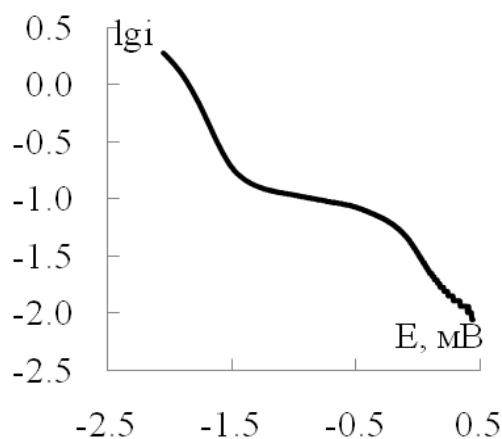
симетричні електроди (обидва композиційні, або електроди з графіту), використання платини не є доцільним.

5.3. Вплив носія композиції на електрохімічні властивості електродів

Зміна носія композиції призводить до зміни механізмів окисно-відновлювальних реакцій за рахунок зсуву стаціонарних потенціалів електродної системи. У випадку сталеві сітки механізм реакції не змінюється впродовж всього діапазону потенціалів (рис. 5.5 а), є тільки один кут нахилу поляризаційної кривої, яка повністю розташована в анодній області потенціалів.



а



б

Рисунок 5.5 – Потенціостатичні поляризаційні криві композиційного електрода в 5 М NaOH: а – на сталевій сітці, б – на нікелевій сітці

На нікелевій сітці є три ділянки з різним кутом нахилу в катодній та анодній областях, що дає підставу для припущення складного характеру механізму електрохімічної реакції (рис. 5, 5б) у різних областях потенціалів. Тому для запобігання нестабільної роботи електроду доцільно використовувати як носія композиції – стальну сітку.

5.4. Вклад термоелектричних властивостей композиційного електрода за присутності редокс-електроліту та алюмосилікату в термоелектричну потужність неізотермічної системи

Упродовж багатьох років обчислення трьох параметрів: коефіцієнт Зеебека (S), електричну (r) та термопровідність (k) використовували для оцінки ефективності роботи ТГК [14, 15, 18–21]. Але сучасна концепція ТГК приділяє більше уваги неізотермічним коміркам, котрі значно підвищують ефективність за рахунок кількох ефектів, які пов'язані з формуванням суспензійних електролітних систем у вузькому, до 1 мм, приелектродному просторі та здатні утворювати температурні градієнти на поверхні електродів у вузьких діапазонах зміни зовнішньої температури (5–30 °C) [41, 169]. Отже, можна припустити можливість розрахунку впливу теплових ефектів на енергетичну ефективність $\text{Fe}|\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{редокс електроліт}$, бентоніт $|\text{Fe}|\text{Fe}_3\text{O}_4$ неізотермічних систем із використанням термодинамічних показників, а саме теплових коефіцієнтів окислювально-відновних реакцій за участю редокс-солей $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ та $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ та домішок алюмосилікатів (бентоніту). Для спрощення розрахунків досліджували системи тільки симетричними (однаковими за складом та розміром) композиційними електродами. Як електроліт використовували розчини комплексної солі у 0,1 % водної суспензії бентоніту та 5М-розчині NaOH . Всі термоелектричні параметри було розраховано з використанням значень активного опору, зсуву фазового кута та НРЛ за даними спектроскопії електрохімічного імпедансу та температури (табл. 5.2).

Таблиця 5.2 – Електропровідність (r) та коефіцієнт Зеєбека (S) неізотермічних термогальванічних систем за температури 30 °C.

Маса порошкового заліза в складі електродів, мг	r_0 , Ом ⁻¹	r , Ом ⁻¹	S , В/К
0,1518	0,02	0,38	0,0048
0,1481	0,02	0,91	0,0039
0,1441	0,03	0,96	0,0021
0,1406	0,04	1,1	0,0015

Під час експерименту НРЛ зразків піднялися до 500 мВ. Однак розрахункова сума усіх теплових коефіцієнтів окислювально-відновних реакцій становить $\Sigma = -0,226$ мВ/К. Таким чином, у температурному діапазоні 30° НРЛ має збільшуватися лише до 6,78 мВ (1,4% загальної електричної ефективності). Термоелектричний внесок (S) у середньому дорівнює 0,144 В у цьому діапазоні температур. Однак електропровідність у всіх зразках збільшилася у понад 10 разів. Отже, збільшення ефективності комірки не залежить тільки від термоелектричного вкладу композиції електрода, який з урахуванням термоелектричного внеску складових електродної композиції склав 28,8% загального поповнення ККД. Отже, залишкова частина ефективності перетворення теплової енергії залежить від таких факторів, як формування суспензійних складових, які утворюються завдяки алюмосилікату на межі електрода / електроліту, що й зумовило формування широких шарів, які мають відмінності в парціальному тиску, тобто утворюють самостійні термогальванічні системи з багаторазовим поширенням площі поверхні електрохімічної реакції.

5.5. Модель виникнення термогальванічних ефектів у системі залізо – графіт

Перші роботи з вивчення термогальванічних систем було зосереджено на встановленні теплових дифузійних потенціалів, які пов'язано з ефектом Соре в неізотермічних умовах [170]. У роботі [171] розроблено математичне наближення для перехідної відкритої теплової гальванічної системи, яка враховувала рівновагу теплової дифузії іонів. Пізніше дослідження було зосереджено на використанні різних окислювально-відновних електролітів та ентропійному аналізі їхніх реакцій з платиновими електродами. Вони показали, що водні розчини фері / ферроціаніду калію мають одну з найвищих ентропій ($-180 \text{ Дж. Моль}^{-1}\text{К}^{-1}$) окислювально-відновних реакцій. Однак ефективність цих систем була досить низькою $<0,1\%$ із максимальною електричною потужністю до $3 \text{ Вт} / \text{м}^2$ [172-175]. У 2001 році було продемонстровано швидку кінетику окислювально-відновних реакцій із застосуванням фері / ферроціаніду калію на електродах із багатопшарових вуглецевих нанотрубок (MWCNT) [175]. Це додатково підтвердило значний вплив матеріалів електроду та його структури на механізми окислювально-відновних реакцій та утворення градієнтів температури. Таким чином, у таких системах можна реалізувати не тільки ефект Соре, але й ефект Зеєбека, коли різниця температур існує між двома різними електричними провідниками або напівпровідниками, які здатні створювати напругу на двох матеріалах. З іншого боку, термогальванічний елемент можна розглядати як нормальне джерело струму, в якому ефективна напруга та електричний струм змінюються залежно від зовнішнього опору (r_{ext}). Тоді в такому джерелі транспорт іонів здійснюється за рахунок поєднання конвекції, міграції та теплової дифузії. Потік струму утворюється під час підтримки різниці температур [176]. При $r_{\text{ext}} \rightarrow 0$ струм $I \rightarrow I_0$ (I_0 струм короткого замикання), а при $r_{\text{ext}} \rightarrow \infty$, $I \rightarrow 0$ напруга навантаження $U \rightarrow U_0$ (напруга розімкненого

ланцюга U_0). У загальному випадку внутрішній опір r можна обчислити з другого рівняння Кірхгофа для замкненого контуру [176]:

$$r = U_0 / I - r_{ext} . \quad (5.1)$$

Враховуючи це, для встановлення природи зовнішнього та внутрішнього опору в таких системах стає можливим використання спектроскопії електрохімічного імпедансу (CEI) для отримання експрес-даних про термогальванічну активність системи загалом. А визначення природи виникнення термогальванічних ефектів у неізотермічних елементах із композитними електродами на основі порошкоподібного заліза та вуглецю є необхідним завданням для подальшого розвитку таких систем та підвищення їхньої ефективності.

Для експериментального випробування цих припущень було зроблено термогальванічні елементи з композиційними електродами в різних співвідношеннях заліза та графіту. Як залізну компоненту використовували порошок марки ФГД 3.200 із насипною щільністю 2.7 ± 0.2 та розміром часточок 100–300 мкм.

Елементи випробовували в інтервалі температур 15–45 °С. Спектри електрохімічного імпедансу було отримано в діапазоні частот 10^{-2} – 10^6 Гц у двоелектродній комірці (комірці диска) на електрохімічному модулі «PGSTAT302N Metrohm Autolab 30». НРЛ вимірювали з використанням високоомного вольтметра «DT-832».

Присутність форм заліза з окисненою поверхнею є передумовою для здійснення кількох термохімічних реакцій. Відповідно до термодинамічних властивостей сполук, характер реакцій окислення киснем є екзотермічним, реакції відновлення реалізують як диспропорційовані, а реакції з вуглецем та оксидом вуглецю є ендотермічними (табл. Б2 Додаток Б).

Підсумкові розрахунки основних молярних ентальпій реакцій заліза в цих системах 1059,5 (кДж / М) дозволяють припустити наявність зовнішнього впливу температури, яка змінює термодинамічну рівновагу і

утворює локальні зони з відповідним хімічним потенціалом. Таким чином, присутність вуглецю і заліза в складі плівок створює термодинамічні передумови для появи градієнтів температури на поверхні електрода за відсутності зовнішнього електричного навантаження [176, 178].

Елементний аналіз поверхні порошкового заліза визначив наявність на його поверхні суміші оксидів заліза [146]. Така суміш заліза та оксидів заліза являє собою суміш провідників, напівпровідників n- та p-типу, які за екзотермічної реакції здатні утворювати температурні градієнти та реалізовувати ефект Зеєбека. Отже, можна використовувати модель теплообмінника в системі термогальванічного елемента. У цьому випадку типові значення термоелектричних показників значно зміщуються до низькочастотного діапазону спектрів імпедансу і характеризуються максимальним зсувом фазового кута:

$$\varphi = \arctan(Z''/Z') \quad , \quad (5.2)$$

який корелює з $|Z|$:

$$\quad . \quad (5.3)$$

За значеннями $|Z|$ можна розрахувати параметр RI , падіння напруги за появи теплової потужності та зміни сили струму в умовах постійної зовнішньої температури:

$$i_0 = RI / (Z'(\omega) - Z'(0)) \quad A/L \quad , \quad (5.4)$$

$$V = RI + S(T_L - T_0) \quad (5.5)$$

$$T_L - T_0 \rightarrow -2\theta(0) \quad , \quad (5.6)$$

де $\theta(0)$ – максимальний зсув фазового кута у діапазоні низьких частот (діапазон фіксації теплової потужності), A – геометрична площа поверхні електрода, L – довжина електрода.

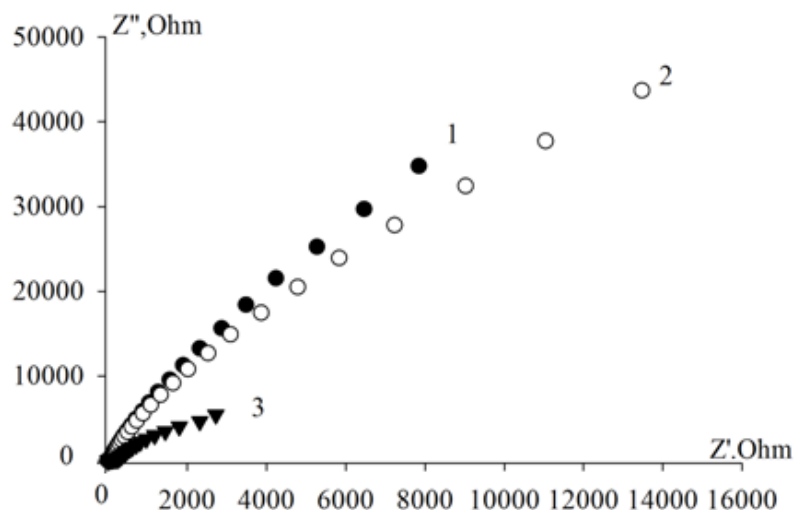
Тоді імпеданс у частотній області зазначатимуть як:

$$Z(j\omega) = R - \frac{S2\theta(\omega)}{i_0} \quad , \quad (5.7)$$

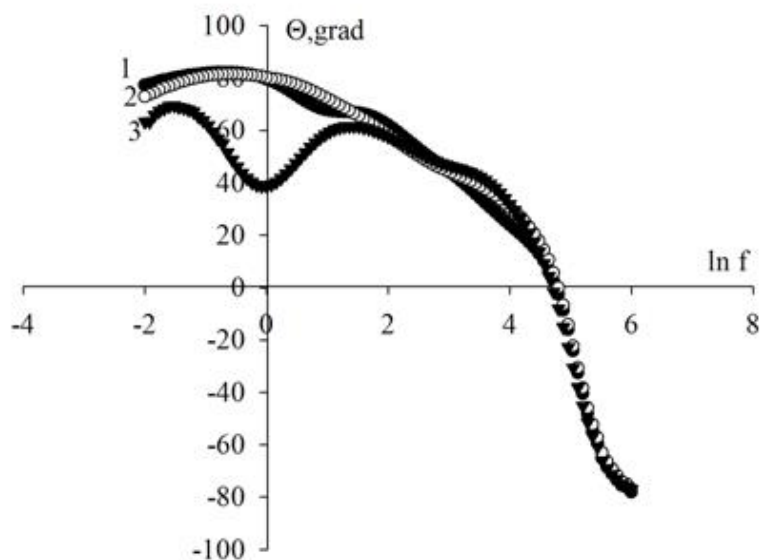
та коефіцієнт Зеєбека як:

$$S = \frac{(Z_0 - R_0)A}{2\theta L} . \quad (5.8)$$

У результаті вимірювань спектрів імпедансу зразків із різним вмістом заліза встановлено наявність таких зрушень (рис. 5.6 б), які фіксували лише на спектрах у координатах Бодє (рис. 5.6). Така відмінність добре відповідає рівнянням 5.4–5.7.



а



б

Рисунок 5.6 – СЕІ термогальванічних систем із різним вмістом заліза: а – СЕІ зразків у координатах Найквіста, б – СЕІ зразків у координатах Бодє.

Враховуючи, що опір термоелектричного матеріалу вимірювали в низькочастотному діапазоні, коефіцієнти Зеєбека розраховували за допомогою рівняння 5.8 зі спектрів експериментального опору в діапазоні частот 10^1 – 10^{-1} Гц. Обчислені значення коефіцієнта Зеєбека є найближчими до значень зразків у координатах Боде для композиційних метал-органічних плівок за кімнатної температури та для полімерних плівок [179, 180] (табл. 5.3). Нумерація зразків – згідно таблиці 5.4.

Таблиця 5.3 – Значення розрахованих параметрів за даними спектрів імпедансу зразків термогальванічних систем із різним вмістом заліза

Маса Fe, мг	$Z_{\bullet} - R_{\bullet}$, Ом	2π	i_0 , А	$ S $, $\mu\text{В/К}$
0.1406	0.4	160	0.039	2500
0.1481	1.1	190	0.081	3800
0.1518	0.6	160	0.250	5900

Таблиця 5.4 – Залежність значень напруги теплової ЕРС від співвідношення компонентів заліза і вуглецю за теплового навантаження 30 °С

№ зразка	m (Fe), г	m (C), г	m (загальна), г	НРЛ, В
1	0.106	0.046	0.054	0.1
2	0.1492	0.0560	–	0.27
3	0.1586	0.0542	–	0.59

Отже, підвищення концентрації заліза призводить до збільшення термоелектричних коефіцієнтів і створює певні передумови для реалізації термоелектричних перетворень. Висока відновлювальна активність вуглецю та його оксидів може створити додаткові передумови для появи теплових градієнтів в обсязі композитних плівок. Тому в наших експериментах було

прослідковано вплив концентрації вуглецю на зміну термо-ЕРС. Експериментально підтверджено, що підвищення концентрації вуглецю при виникненні теплової ЕРС не має такого ж ефекту, як збільшення концентрації заліза (таблиця 5.5).

За допомогою моделювання спектрів електрохімічного імпедансу цих систем було встановлено найбільш вірогідну еквівалентну модельну схему (рис. 5.7). Така схема дає можливість підтвердити природу зовнішнього опору: опір електроліту, опір ємності подвійного електричного шару (ПЕШ) і опір термодифузії, що формує дисперсію ємності.

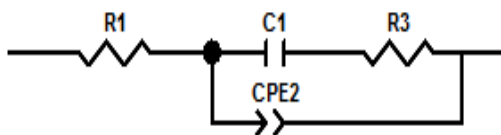


Рисунок 5.7 – Модельний еквівалентний електричний ланцюг ТГЕ з композитним електродом: R1 – опір електроліту, C1 – ємність ПЕШ, R3 – опір поверхневих структур електроду, CPE2 – елемент постійної фази, пов'язаний з дисперсією ємності

Ця електрохімічна модель добре узгоджується з експериментальними даними збільшення НРЛ. У зразках із максимальним значенням НРЛ значення опору елементу CPE-T (замкнутий цикл) є найвищим, а значення опору елементів C і CPE-P – найнижчим. Однак чіткої кореляції між значеннями цих елементів та НРЛ не спостерігають (табл. 5.5)

Таблиця 5.5 – Значення опору елементів модельного еквівалентного ланцюга термогальванічного елемента з композиційними електродами

Електрод*	НРЛ, В	С, Ом	СРЕ-Т, Ом	СРЕ-Р, Ом
1	0.1	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	0,87
2	0.27	$8 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	0,85
3	0.59	$2 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	0,64

* Нумерація згідно таблиці 5.4.

Для встановлення основних параметрів, які більш чітко відображають утворення термогальванічних властивостей, було розглянуто залежність розподілу ємності та її дисперсії в діапазоні частот 10^1 – 10^{-1} Гц, які розраховували за спектрами імпедансу відповідно до методики (Розділ 2). За отриманими розрахунками було встановлено співвідношення між збільшенням НРЛ, кількістю заліза та збільшенням дисперсії ємності зі зменшенням частоти вимірювання (рис. 5.8.). Відомо [181], що за високих концентрацій електролітів (вище 0,1 М) дифузійний шар настільки компактний, що більша частина міжфазного потенціалу впливає лише на реакційну зону.

Отже, фіксовані ефекти узагальнено і вони характеризують виникнення насамперед явищ теплової дифузії на межі електрода / електроліту у низькочастотному діапазоні вимірювань [182]. Подальші вимірювання СЕІ проводили за допомогою широкої частотної області 10^6 – 10^{-1} Гц для врахування можливого впливу інших термоелектричних ефектів (Пельтьє, Томсона та Соре) на параметри теплової дифузії. Було встановлено, що найбільш інформативний діапазон частот для цих умов знаходиться на високій частоті, а саме $1 - 6 \cdot 10^5$ Гц (рис. 5.9), що відповідає частоті вимірювання (0,1–1 МГц) провідності на поверхні тонких шарів напівпровідників під дією температури [182–184].

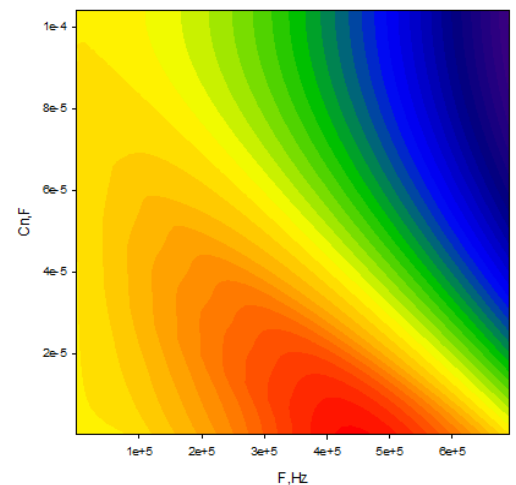
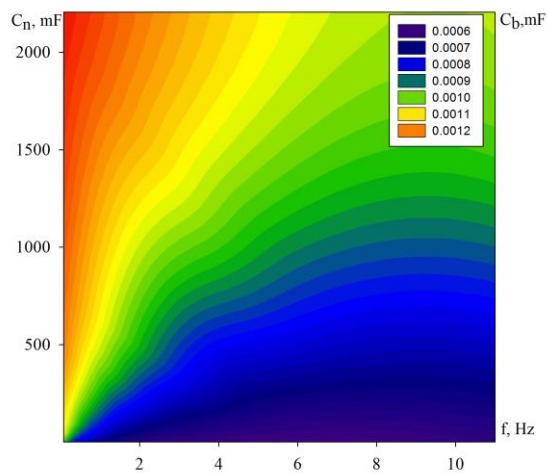
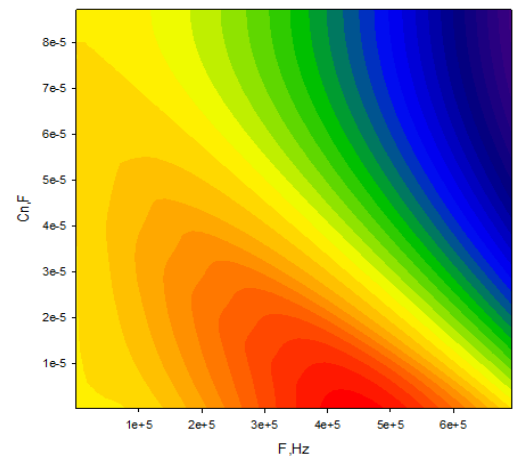
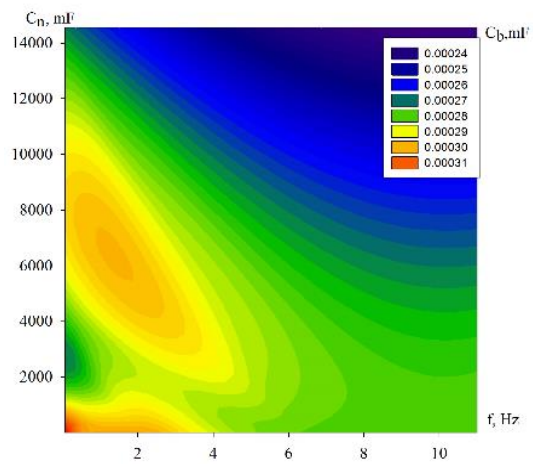
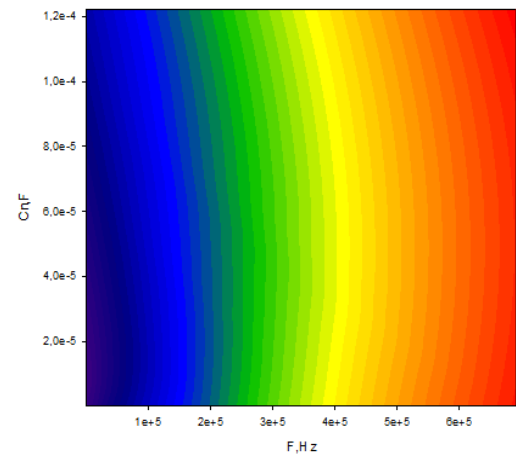
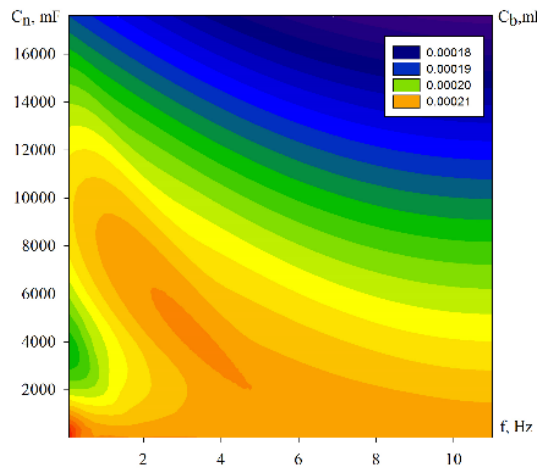


Рисунок 5.8 – Діаграми розподілу ємності та дисперсії ємності в діапазоні частот 10^1 - 10^{-1} Гц для композитних електродів. Нумерація згідно табл. 5.4.

Рисунок 5.9 – Діаграми розподілу ємності та дисперсії ємності в діапазоні частот 10^5 Гц для композитних електродів. Нумерація згідно табл. 5.4.

Під впливом змінного струму є можливим локальне нагрівання напівпровідникових поверхневих структур із частотою струму. Це призводить до виникнення додаткової теплоємності:

$$d_p = \sqrt{D_f / \pi f}, \quad (5.9)$$

де f – частота періодичного розігрівання, D_f – коефіцієнт теплової дифузії, який пов'язаний з електричною ємністю за наступним рівнянням :

$$D_f = \Lambda_f / C_f, \quad (5.10)$$

Де Λ_f – термічна провідність, C_f – електрична ємність.

Таким чином, підвищення концентрації заліза призводить до збільшення кількості оксидних (напівпровідникових) структур, що збільшують додаткову теплоємність. Така теплоємність індукує електричну ємність та її диспергування. Тобто, це створює передумови для виникнення термоелектричних ефектів, особливо ефектів Соре у неізотермічному елементі.

Для встановлення ефективності роботи термогальванічного елемента було знято розрядно-зарядні криві при нагріві та охолодженні (рис. 5.10), які співпали з розряд-зарядними характеристиками, що наведені для ТЕГ на основі оксидів металів із $K_4[Fe(CN)_6]$ [185].

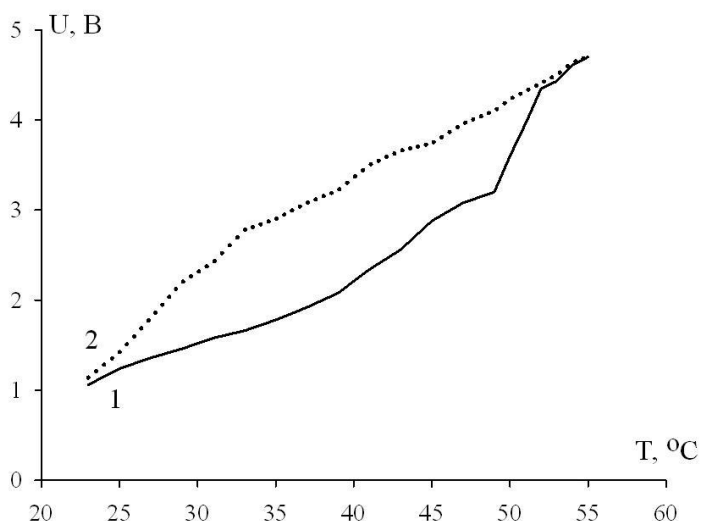


Рисунок 5.10 – Розрядно-зарядні криві зразків термогальванічної неізотермічної системи залізо – графіт – з $K_4[Fe(CN)_6]$ – алюмосилікат – NaOH за нагрівання від $15^{\circ}C$ до $55^{\circ}C$

Додаткове підтвердження ефективності отриманих систем було зроблено на основі порівняння питомої потужності неізотермічних систем та комерційних 40X80мм модулів Пельтьє фірми «Tec Thermoelectric Cooler Peltier Module Guangdong» (China) на основі термоелектричних матеріалів (табл. 5.7).

Таблиця 5.6 – Порівняльні термоелектричні параметри термогальванічних елементів із композиційними електродами та комерційними модулями Пельтьє

Термоелектрична система	Різниця температур ΔT	Потужність P , Вт	Маса, г	Питома потужність, Вт/г
ТЕГ з композиційним електродом	30	1,25	0,21	0,625
Модуль Пельтьє	67	3,0	50	0,06

На основі проведених досліджень запропонована загальна схема утворення напруги розімкненого ланцюгу в неізотермічному термогальванічному елементі (ТГЕ) на основі порошкового заліза (рис.5.11).

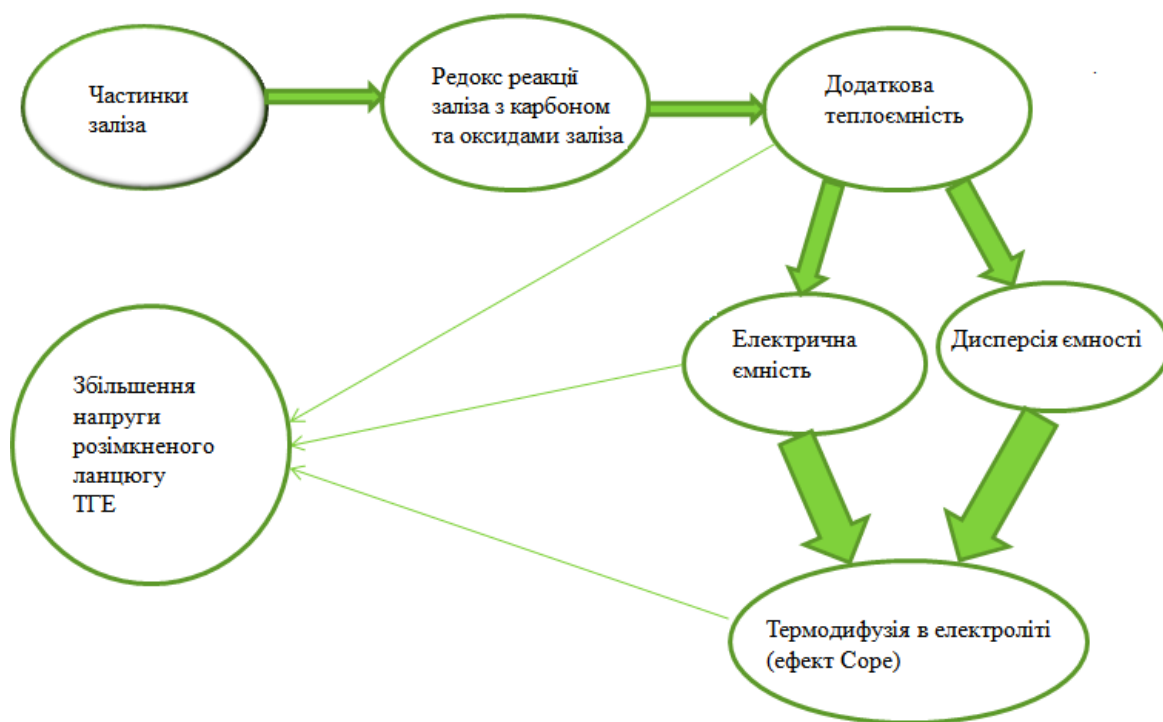


Рисунок 5.11 – Загальна схема утворення напруги розімкненого ланцюгу в неізотермічному термогальванічному елементі (ТГЕ) на основі порошкового заліза

Висновки до розділу 5

Неізотермічні термогальванічні системи на основі порошкового заліза та графіту є перспективними для створення теплоенергоперетворювачів при виконанні наступних умов: наявність лужного середовища або електроліту на основі лугу, обмеження доступу кисню в систему, використання носія композиції, який має залізо в своєму складі, наявність сольової компоненти з редокс-властивостями та дотримання оптимального співвідношення заліза до графіту. У випадку резистивного розігрівання до складу композиції

необхідно ввести алюмосилікат для збільшення часу стаціонарного режиму та утримання температурного режиму.

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.

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 $\text{Fe:C} = 3:1$.
3. Експериментально доведено, що присутність кисню повітря обмежує перебіг екзотермічних реакцій в температурному діапазоні до 30° , інертна атмосфера розширює діапазон екзотермічних реакцій до 140° зі збільшенням підсумкового екзотермічного 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 рН 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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Hu, R.; Cola, B. A.; Haram, N.; Barisci, J. N.; Lee, S.; Stoughton, S.; Baughman, R. H. Harvesting waste thermal energy using a carbon-nanotube-based thermo-electrochemical cell. *Nano letters*. **2010**, 10(3), 838–846.
2. Burrows, B. Discharge behavior of redox thermogalvanic cells. *Journal of The Electrochemical Society*. **1976**, 123(2), 154.
3. Gunawan, A.; Lin, C. H.; Buttry, D. A.; Mujica, V.; Taylor, R. A.; Prasher, R. S.; Phelan, P. E. Liquid thermoelectrics: review of recent and limited new data of thermogalvanic cell experiments. *Nanoscale and microscale thermophysical engineering*. **2013**, 17(4), 304–323.
4. Quickenden, T. I.; Mua, Y. A review of power generation in aqueous thermogalvanic cells. *Journal of The Electrochemical Society*. **1995**, 142(11), 3985–3994.
5. Hirschfelder, J. O.; Curtiss, C. F.; Bird, H. B. The Molecular Theory, of Gases and Liquids; John Wiley and Sons, Inc.: New York, **1954**; 718.
6. Newman, J. S. Electrochemical engineering; Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, **1991**; 560.
7. Newman, J. Thermoelectric effects in electrochemical systems. *Industrial & engineering chemistry research*. **1995**, 34(10), 3208–3216.
8. Agar, J. N. Thermogalvanic Cells in Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering. *Interscience Publishers: New York*. **1963**, 3, 31–121.
9. Mahdy, A. MHD non-Darcian free convection from a vertical wavy surface embedded in porous media in the presence of Soret and Dufour effect. *International Communications in Heat and Mass Transfer*. **2009**, 36(10), 1067–1074.

10. Mialdun, A.; Yasnou, V.; Shevtsova, V.; Königer, A.; Köhler, W.; Alonso de Mezquia, D.; Bou-Ali, M. M. A comprehensive study of diffusion, thermodiffusion, and Soret coefficients of water-isopropanol mixtures. *The Journal of chemical physics*. **2012**, 136(24), 244512.
11. Aliotta, F.; Gapiński, J.; Pochylski, M.; Ponterio, R. C.; Saija, F.; Salvato, G. Excess compressibility in binary liquid mixtures. *The Journal of chemical physics*. **2007**, 126(22), 224508.
12. Huang, B. T.; Roger, M.; Bonetti, M.; Salez, T. J.; Wiertel-Gasquet, C.; Dubois, E.; Nakamae, S. Thermoelectricity and thermodiffusion in charged colloids. *The Journal of chemical physics*. **2015**, 143(5), 054902.
13. Freeman, D. S.; Pelter, P. F.; Tye, F. L.; Wood, L. L. Screening of manganese dioxides for battery activity by thermogravimetric analysis. *Journal of Applied Electrochemistry*. **1971**, 1(2), 127–136.
14. Lee, H. The Thomson effect and the ideal equation on thermoelectric coolers. *Energy*. **2013**, 56, 61–69.
15. Uchida, K.; Takahashi, S.; Harii, K.; Ieda, J.; Koshibae, W.; Ando, K.; Saitoh, E. Observation of the spin Seebeck effect. *Nature*. **2008**, 455(7214), 778–781.
16. Yazawa, K.; Shakouri, A. Cost-efficiency trade-off and the design of thermoelectric power generators. *Environmental science & technology*. **2011**, 45(17), 7548–7553.
17. Snyder, G. J.; Toberer, E. S. Complex thermoelectric materials. *Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles from Nature Publishing Group*. **2011**, 101–110.
18. Tritt, T. M. Thermoelectric phenomena, materials, and applications. *Annual review of materials research*. **2011**, 41, 433–448.
19. Telkes, M. The Efficiency of Thermoelectric Generators. I. *Journal of Applied Physics*. **1947**, 18(12), 1116–1127.

20. Chasmar, R. P.; Stratton, R. The thermoelectric figure of merit and its relation to thermoelectric generators. *International journal of electronics*. **1959**, 7(1), 52–72.
21. Hicks, L. D.; Dresselhaus, M. S. Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor. *Physical review B*. **1993**, 47(24), 16631–16634.
22. Xie, W.; Wang, S.; Zhu, S.; He, J.; Tang, X.; Zhang, Q.; Tritt, T. M. High performance Bi₂Te₃ nanocomposites prepared by single-element-melt-spinning spark-plasma sintering. *Journal of Materials Science*. **2013**, 48(7), 2745–2760.
23. deBethune, A. J. Irreversible thermodynamics in electrochemistry. *Journal of The Electrochemical Society*. **1960**, 107(10), 829–842.
24. Michałek, G.; Urbaniak, M.; Bułka, B. R.; Domański, T.; Wysokiński, K. I. Local and nonlocal thermopower in three-terminal nanostructures. *Physical Review B*. **2016**, 93(23), 235440.
25. Tyrrell, H.J. Diffusion and heat flow in liquids. Butterworths, London, **1961**.
26. Astrain, D.; Vián, J. G.; Albizua, J. Computational model for refrigerators based on Peltier effect application. *Applied Thermal Engineering*. **2005**, 25(17–18), 3149–3162.
27. Морозов, К. И. Термодиффузия в дисперсных системах. Журнал экспериментальной и теоретической физики, **1999**, Т.115, №5, 1721–1726.
28. Alzahrani, H. A.; Buckingham, M. A.; Marken, F.; Aldous, L. Success and failure in the incorporation of gold nanoparticles inside ferri/ferrocyanide thermogalvanic cells. *Electrochemistry Communications*. **2019**, 102, 41–45.
29. Wu, J.; Black, J. J.; Aldous, L. Thermoelectrochemistry using conventional and novel gelled electrolytes in heat-to-current thermocells. *Electrochimica Acta*. **2017**, 225, 482–492.
30. Jin, L.; Greene, G. W.; MacFarlane, D. R.; Pringle, J. M. Redox-active quasi-solid-state electrolytes for thermal energy harvesting. *ACS Energy Letters*. **2016**, 1(4), 654–658.

31. Yang, P.; Liu, K.; Chen, Q.; Mo, X.; Zhou, Y.; Li, S.; Zhou, J. Wearable thermocells based on gel electrolytes for the utilization of body heat. *Angewandte Chemie*. **2016**, 128(39), 1222–12232.
32. Al Maimani, M.; Black, J. J.; Aldous, L. Achieving pseudo-‘n-type p-type’ in-series and parallel liquid thermoelectrics using all-iron thermoelectrochemical cells with opposite Seebeck coefficients. *Electrochemistry Communications*. **2016**, 72, 181–185.
33. Romano, M. S.; Razal, J. M.; Antiohos, D.; Wallace, G.; Chen, J. Nano-carbon electrodes for thermal energy harvesting. *Journal of nanoscience and nanotechnology*. **2015**, 15(1), 1–14.
34. Huang, B. T.; Roger, M.; Bonetti, M.; Salez, T. J.; Wiertel-Gasquet, C.; Dubois, E.; Nakamae, S. Thermoelectricity and thermodiffusion in charged colloids. *The Journal of chemical physics*. **2015**, 143(5), 054902.
35. Salez, T. J.; Huang, B. T.; Rietjens, M.; Bonetti, M.; Wiertel-Gasquet, C.; Roger, M.; Nakamae, S. Can charged colloidal particles increase the thermoelectric energy conversion efficiency?. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **2017**, 19(14), 9409–9416.
36. Liu, C.; Lee, H.; Chang, Y. H.; Feng, S. P. The study of electrical conductivity and diffusion behavior of water-based and ferro/ferricyanide-electrolyte-based alumina nanofluids. *Journal of colloid and interface science*. **2016**, 469, 17–24.
37. Polte, J.; Ahner, T. T.; Delissen, F.; Sokolov, S.; Emmerling, F.; Thünemann, A. F.; Kraehnert, R. Mechanism of gold nanoparticle formation in the classical citrate synthesis method derived from coupled in situ XANES and SAXS evaluation. *Journal of the American Chemical Society*. **2010**, 132(4), 1296–1301.
38. Merza, K. S.; Al-Attabi, H. D.; Abbas, Z. M.; Yusr, H. A. Comparative study on methods for preparation of gold nanoparticles. *Green and Sustainable Chemistry*. **2012**, 2(1), 26–28.

39. Saha, K.; Agasti, S. S.; Kim, C.; Li, X.; Rotello, V. M. Gold nanoparticles in chemical and biological sensing. *Chemical reviews*. **2012**, 112(5), 2739–2779.
40. Carregal-Romero, S.; Pérez-Juste, J.; Hervés, P.; Liz-Marzán, L. M.; Mulvaney, P. Colloidal gold-catalyzed reduction of ferrocyanate (III) by borohydride ions: a model system for redox catalysis. *Langmuir*. **2010**, 26(2), 1271–1277.
41. Bear, J. C.; McNaughten, P. D.; Jurkschat, K.; Crossley, A.; Aldous, L.; Compton, R. G.; Wildgoose, G. G. Synthesis and characterization of carbon nanotubes covalently functionalized with amphiphilic polymer coated superparamagnetic nanocrystals. *Journal of colloid and interface science*. **2012**, 383(1), 110–117.
42. Putzbach, W.; Ronkainen, N. J. Immobilization techniques in the fabrication of nanomaterial-based electrochemical biosensors: A review. *Sensors*. **2013**, 13(4), 4811–4840.
43. Gunawan, A.; Li, H.; Lin, C. H.; Buttry, D. A.; Mujica, V.; Taylor, R. A.; Phelan, P. E. The amplifying effect of natural convection on power generation of thermogalvanic cells. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. **2014**, 78, 423–434.
44. Lee, Y. F.; Nan, F. H.; Chen, M. J.; Wu, H. Y.; Ho, C. W.; Chen, Y. Y.; Huang, C. C. Detection and removal of mercury and lead ions by using gold nanoparticle-based gel membrane. *Analytical Methods*. **2012**, 4(6), 1709–1717.
45. Wang, X.; Egan, C. E.; Zhou, M.; Prince, K.; Mitchell, D. R.; Caruso, R. A. Effective gel for gold nanoparticle formation, support and metal oxide templating. *Chemical communications*. **2007**, 29, 3060–3062.
46. dos Santos, D. S.; Goulet, P. J.; Pieczonka, N. P.; Oliveira, O. N.; Aroca, R. F. Gold nanoparticle embedded, self-sustained chitosan films as substrates for surface-enhanced Raman scattering. *Langmuir*. **2004**, 20(23), 10273–10277.

47. Kumar, D. P. Synthesis of gold nanoparticles and nanoclusters in a supramolecular gel and their applications in catalytic reduction of p-nitrophenol to p-aminophenol and Hg (ii) sensing. *RSC advances*. **2014**, 4(85), 45449–45457.
48. Kimura, M.; Kobayashi, S.; Kuroda, T.; Hanabusa, K.; Shirai, H. Assembly of Gold Nanoparticles into Fibrous Aggregates Using Thiol-Terminated Gelators. *Advanced Materials*. **2004**, 16(4), 335–338.
49. Faoucher, E.; Nativo, P.; Black, K.; Claridge, J. B.; Gass, M.; Romani, S.; Brust, M. In situ preparation of network forming gold nanoparticles in agarose hydrogels. *Chemical communications*. **2009**, 43, 6661–6663.
50. Agar, J. N. The rate of attainment of Soret equilibrium. *Transactions of the Faraday Society*. **1960**, 56, 776–787.
51. Hupp, J. T.; Weaver, M. J. Solvent, ligand, and ionic charge effects on reaction entropies for simple transition-metal redox couples. *Inorganic chemistry*. **1984**, 23(22), 3639–3644.
52. Chum HL, Osteryoung RA Review of thermally regenerative electrochemical systems vol 1–2. U.S. Department of Energy, Washington, DC, **1981**, 332.
53. Ikeshoji, T. Thermoelectric conversion by thin-layer thermogalvanic cells with soluble redox couples. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. **1987**, 60(4), 1505–1514.
54. Mua, Y.; Quickenden, T. I. Power conversion efficiency, electrode separation, and overpotential in the ferricyanide/ferrocyanide thermogalvanic cell. *Journal of The Electrochemical Society*. **1996**, 143(8), 2558–2564.
55. Quickenden, T. I.; Mua, Y. A review of power generation in aqueous thermogalvanic cells. *Journal of The Electrochemical Society*. **1995**, 142(11), 3985–3994.
56. Quickenden, T. I.; Vernon, C. F. Thermogalvanic conversion of heat to electricity. *Solar Energy*. **1986**, 36(1), 63–72.

57. Nugent, J. M.; Santhanam, K. S. V.; Rubio, A. A.; Ajayan, P. M. Fast electron transfer kinetics on multiwalled carbon nanotube microbundle electrodes. *Nano letters*. **2001**, 1(2), 87–91.
58. Hu, R.; Cola, B. A.; Haram, N.; Barisci, J. N.; Lee, S.; Stoughton, S.; Gestos, A. M. E. d. Cruz, J. P. Ferraris, A. A. Zakhidov and R. H. Baughman. *Nano Lett.* **2010**, 10, 838–846.
59. Abraham, T. J.; MacFarlane, D. R.; Pringle, J. M. Seebeck coefficients in ionic liquids—prospects for thermo-electrochemical cells. *Chemical communications*. **2011**, 47(22), 6260–6262.
60. Hudak, N. S.; Amatucci, G. G. Energy harvesting and storage with lithium-ion thermogalvanic cells. *Journal of The Electrochemical Society*. **2011**, 158(5), A572.
61. Migita, T.; Tachikawa, N.; Katayama, Y.; Miura, T. Thermoelectromotive force of some redox couples in an amide-type room-temperature ionic liquid. *Electrochemistry*. **2009**, 77(8), 639–641.
62. Quickenden, T. I.; Mua, Y. A review of power generation in aqueous thermogalvanic cells. *Journal of The Electrochemical Society*. **1995**, 142(11), 3985.
63. Mua, Y.; Quickenden, T. I. Power conversion efficiency, electrode separation, and overpotential in the ferricyanide/ferrocyanide thermogalvanic cell. *Journal of The Electrochemical Society*. **1996**, 143(8), 2558.
64. Shindo, K.; Arakawa, M.; Hirai, T. Effect of non-graphitized carbon electrodes on the electrochemical characteristics of a thermocell with a Br₂/Br[−] redox couple. *Journal of power sources*. **1998**, 70(2), 228–234.
65. Hu, R.; Cola, B. A.; Haram, N.; Barisci, J. N.; Lee, S.; Stoughton, S.; Baughman, R. H. Harvesting waste thermal energy using a carbon-nanotube-based thermo-electrochemical cell. *Nano letters*. **2010**, 10(3), 838–846.
66. Chen, Y. W. D.; Santhanam, K. S. V.; Bard, A. J. Solution Redox Couples for Electrochemical Energy Storage: I. Iron (III)-Iron (II) Complexes with

- O-Phenanthroline and Related Ligands. *Journal of the Electrochemical Society*. **1981**, 128(7), 1460–1467.
67. Ludwig, F. A. U.S. Patent No. 4,810,596. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office, **1989**.
 68. Borset, M. T.; Kang, X.; Burheim, O. S.; Haarberg, G. M.; Xu, Q.; Kjelstrup, S. Seebeck coefficients of cells with lithium carbonate and gas electrodes. *Electrochimica Acta*. **2015**, 182(10), 699–706.
 69. Samara, G. A. Effect of pressure on the metal-nonmetal transition and conductivity of Fe_3O_4 . *Physical Review Letters*. **1968**, 21(12), 795.
 70. Miles, P. A.; Westphal, W. B.; Von Hippel, A. Dielectric spectroscopy of ferromagnetic semiconductors. *Reviews of Modern Physics*. **1957**, 29(3), 279.
 71. Srinivasan, G.; Srivastava, C. M. Electrical conductivity mechanism in zinc and copper substituted magnetite. *Physica status solidi (b)*. **1981**, 103(2), 665–671.
 72. Drabble, J. R.; Whyte, T. D.; Hooper, R. M. Electrical conductivity of magnetite at low temperatures. *Solid State Communications*. **1971**, 9(4), 275–278.
 73. Fu, H. L.; Gao, L. Theory for anisotropic thermal conductivity of magnetic nanofluids. *Physics Letters A*. **2011**, 375(41), 3588–3592.
 74. Nkurikiyimfura, I.; Wang, Y.; Pan, Z. Effect of chain-like magnetite nanoparticle aggregates on thermal conductivity of magnetic nanofluid in magnetic field. *Experimental Thermal and Fluid Science*. **2013**, 44, 607–612.
 75. Fang, X.; Xuan, Y.; Li, Q. Anisotropic thermal conductivity of magnetic fluids. *Progress in natural science*. **2009**, 19(2), 205–211.
 76. Yu, W.; Xie, H.; Chen, L.; Li, Y. Enhancement of thermal conductivity of kerosene-based Fe_3O_4 nanofluids prepared via phase-transfer method. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*. **2010**, 355(1–3), 109–113.

77. Nkurikiyimfura, I.; Wang, Y.; Pan, Z.; Hu, D. Enhancement of thermal conductivity of magnetic nanofluids in magnetic field. In *2011 International Conference on Materials for Renewable Energy & Environment*. **2011**, 2, 1333–1337.
78. Nkurikiyimfura, I.; Wang, Y.; Pan, Z. Heat transfer enhancement by magnetic nanofluids—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2013**, 21, 548–561.
79. Li, Q.; Xuan, Y.; Wang, J. Experimental investigations on transport properties of magnetic fluids. *Experimental Thermal and Fluid Science*. **2005**, 30(2), 109–116.
80. Pu, W.; He, X.; Wang, L.; Jiang, C.; Wan, C. Preparation of PVDF–HFP microporous membrane for Li-ion batteries by phase inversion. *Journal of membrane science*. **2006**, 272(1–2), 11–14.
81. Zhai, Y.; Wang, N.; Mao, X.; Si, Y.; Yu, J.; Al-Deyab, S. S.; Ding, B. Sandwich-structured PVdF/PMIA/PVdF nanofibrous separators with robust mechanical strength and thermal stability for lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*. **2014**, 2(35), 14511–14518.
82. Lu, C.; Qi, W.; Li, L.; Xu, J.; Chen, P.; Xu, R.; Yu, Q. Electrochemical performance and thermal property of electrospun PPESK/PVDF/PPESK composite separator for lithium-ion battery. *Journal of Applied Electrochemistry*. **2013**, 43(7), 711–720.
83. Shin, J.; Nho, Y. C.; seon Hwang, I.; Fei, G.; Kim, A. R.; Nahm, K. S. Irradiated PVdF-HFP–tin oxide composite membranes for the applications of direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*. **2010**, 350(1–2), 92–100.
84. Inan, T. Y.; Doğan, H.; Güngör, A. PVdF-HFP membranes for fuel cell applications: effects of doping agents and coating on the membrane's properties. *Ionics*. **2013**, 19(4), 629–641.

85. Pu, W.; He, X.; Wang, L.; Jiang, C.; Wan, C. Preparation of PVDF–HFP microporous membrane for Li-ion batteries by phase inversion. *Journal of membrane science*. **2006**, 272(1–2), 11–14.
86. Zhai, Y.; Wang, N.; Mao, X.; Si, Y.; Yu, J.; Al-Deyab, S. S.; Ding, B. Sandwich-structured PVdF/PMIA/PVdF nanofibrous separators with robust mechanical strength and thermal stability for lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*. **2014**, 2(35), 14511–14518.
87. Lu, C.; Qi, W.; Li, L.; Xu, J.; Chen, P.; Xu, R.; Yu, Q. Electrochemical performance and thermal property of electrospun PPESK/PVDF/PPESK composite separator for lithium-ion battery. *Journal of Applied Electrochemistry*. **2013**, 43(7), 711–720.
88. Ikeshoji, T.; Kimura, S.; de Nahui, F. N. B.; Yoneya, M. Computer analysis of natural convection in thin-layer thermocells with a soluble redox couple: Part 1. Method and the unsteady problem. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*. **1991**, 307(1–2), 29–45.
89. Breck, W. G.; Lin, J. Thermal diffusion studies with redox electrodes. Part 2.—Ferro-ferricyanide couple. *Transactions of the Faraday Society*. **1965**, 61, 1511–1515.
90. Mua, Y.; Quickenden, T. I. Power conversion efficiency, electrode separation, and overpotential in the ferricyanide/ferrocyanide thermogalvanic cell. *Journal of The Electrochemical Society*. **1996**, 143(8), 2558.
91. Quickenden, T. I.; Mua, Y. A review of power generation in aqueous thermogalvanic cells. *Journal of The Electrochemical Society*. **1995**, 142(11), 3985.
92. Quickenden, T. I.; Vernon, C. F. Thermogalvanic conversion of heat to electricity. *Solar Energy*. **1986**, 36(1), 63–72.
93. Salazar, P. F.; Kumar, S.; Cola, B. A. Nitrogen-and boron-doped carbon nanotube electrodes in a thermo-electrochemical cell. *Journal of The Electrochemical Society*. **2012**, 159(5), B483.

94. Sokirko, A. V. Theoretical study of thermogalvanic cells in steady state. *Electrochimica acta*. **1994**, 39(4), 597–609.
95. Ikeshoji, T.; de Nahui, F. N. B.; Kimura, S.; Yoneya, M. Computer analysis on natural convection in thin-layer thermocells with a soluble redox couple: Part 2. EI relation, electric power, heat flux and electrochemical heat pump. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*. **1991**, 312(1–2), 43–56.
96. Bard, A. J.; Faulkner, L. R. Fundamentals and applications. *Electrochemical methods*. **2001**, 2(482), 580–632.
97. Bockris, J. Modern electrochemistry: an introduction to an interdisciplinary area vol 2. Plenum Press, New York, **1973**.
98. Saraç, H.; Patrick, M. A.; Wragg, A. A. Physical properties of the ternary electrolyte potassium ferri-ferrocyanide in aqueous sodium hydroxide solution in the range 10–90 C. *Journal of applied electrochemistry*. **1993**, 23(1), 51–55.
99. Wijeratne, K.; Vagin, M.; Brooke, R.; Crispin, X. Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)-tosylate (PEDOT-Tos) electrodes in thermogalvanic cells. *Journal of Materials Chemistry A*. **2017**, 5(37), 19619–19625.
100. Wang, X. Q.; Mujumdar, A. S. Heat transfer characteristics of nanofluids: a review. *International journal of thermal sciences*. **2007**, 46(1), 1–19.
101. Мищенко, К.П.; Равдель, А. А. Краткий справочник физико-химических величин. – Л.: Химия, **1974**. – 200 .
102. Бродд, Р.Дж.; Тагава, К. Основы технологии производства литий-ионных аккумуляторов. *Электрохимическая энергетика*, **2004**, Т.4, №4, 195–207.
103. Zhao, X.; Xu, N.; Li, X.; Gong, Y.; Huang, K. Energy storage characteristics of a new rechargeable solid oxide iron–air battery. *Rsc Advances*. **2012**, 2(27), 10163–10166.

104. Xu, N.; Li, X.; Zhao, X.; Goodenough, J. B.; Huang, K. A novel solid oxide redox flow battery for grid energy storage. *Energy & Environmental Science*. **2011**, 4(12), 4942–4946.
105. Vassel, S.; Vassel, N. A hybrid of thermogalvanic and concentration galvanic cells as an effective device for converting low-potential heat energy into electricity. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. **2017**, 108, 2333–2337.
106. Нікольський, Б.П. Справочник химика. Т. 3. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. – М.-Л.: Химия, **1965**. – 1005.
107. García-Cañadas, J.; Min, G. Impedance spectroscopy models for the complete characterization of thermoelectric materials. *Journal of Applied Physics*. **2014**, 116(17), 174510.
108. Zhang, X.; Zhao, L. D. Thermoelectric materials: Energy conversion between heat and electricity. *Journal of Materiomics*. **2015**, 1(2), 92–105.
109. Котельников, Д. Д.; Конюхов, А. И. Глинистые минералы осадочных пород. – М.: Недра, **1986**. – 247.
110. Василовская, Н. Г.; Енджиевская, И. Г.; Слакова, О. В.; Баранова, Г. П. Теоретические аспекты процесса вспучивания вермикулита Татарского месторождения. Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии, **2012**, Т.5, №3, 294–300.
111. Chung, D. D. Composite materials: science and applications. Springer Science & Business Media, **2010**, 348.
112. Shenogina, N.; Shenogin, S.; Xue, L.; Keblinski, P. On the lack of thermal percolation in carbon nanotube composites. *Applied Physics Letters*. **2005**, 87(13), 133106.
113. Obori, M.; Nita, S.; Miura, A.; Shiomi, J. Onsite synthesis of thermally percolated nanocomposite for thermal interface material. *Journal of Applied Physics*. **2016**, 119(5), 055103.
114. Sahimi M. Application of Percolation Theory. CRC Press, **2003**, 276.

115. Walker, P.L.; Rusinko, F.; Austin, L.G. Gas reactions of carbon. *Advan. Catal.* **1959**, *11*, 133–221.
116. Smith, W. R.; Polley, M. H. The Oxidation of Graphitized Carbon Black. *The Journal of Physical Chemistry.* **1956**, *60*(5), 689–691.
117. Laine, N. R.; Vastola, F. J.; Walker Jr, P. L. The importance of active surface area in the carbon-oxygen reaction1, 2. *The Journal of physical chemistry.* **1963**, *67*(10), 2030–2034.
118. Puri, B. R. Surface complexes on carbons' in Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 6. Marcel Dekker: New York. **1970**.
119. Lussier, M. G.; Zhang, Z.; Miller, D. J. Characterizing rate inhibition in steam/hydrogen gasification via analysis of adsorbed hydrogen. *Carbon.* **1998**, *36*(9), 1361–1369.
120. Menéndez, J. A.; Phillips, J.; Xia, B.; Radovic, L. R. On the modification and characterization of chemical surface properties of activated carbon: in the search of carbons with stable basic properties. *Langmuir.* **1996**, *12*(18), 4404–4410.
121. Bansal, R. C.; Vastola, F. J.; Walker Jr, P. L. Influence of hydrogen chemisorption on the subsequent chemisorption of oxygen on activated graphon. *Carbon.* **1974**, *12*(3), 355–357.
122. Rabiei, A.; Mumm, D. R.; Hutchinson, J. W.; Schweinfest, R.; Rühle, M.; Evans, A. G. Microstructure, deformation and cracking characteristics of thermal spray ferrous coatings. *Materials Science and Engineering: A.* **1999**, *269*(1–2), 152–165.
123. Schmidt, E. R.; Vermaas, F. H. S. Differential thermal analysis and cell dimensions of some natural magnetites. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials.* **1955**, *40*(5-6), 422–431.
124. Кофстад, П. Высокотемпературное окисление металлов. – М: Мир, **1969**. – 392.
125. Smeltzer, W. W. The kinetics of wustite scale formation on iron. *Acta Metallurgica.* **1960**, *8*(6), 377–383.

126. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. Chemistry of the Elements (2nd ed.). Butterworth-Heinemann, **1997**, 1364.
127. Lyons, M. E.; Doyle, R. L. Oxygen evolution at oxidised iron electrodes: a tale of two slopes. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2012**, 7(10), 9488–9501.
128. Дельмон, Б. Кинетика гетерогенных реакций. – Москва: Мир, **1972**. – 556.
129. Bena, I.; Coppex, F.; Droz, M.; Rácz, Z. Front motion in an $A + B \rightarrow C$ type reaction-diffusion process: Effects of an electric field. *The Journal of chemical physics.* **2005**, 122(2), 024512.
130. Li, W. S.; Luo, J. L. Electrochemical investigations on formation and pitting susceptibility of passive films on iron and iron-based alloys. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2007**, 2(8), 627–665.
131. Wang, X. Q.; Mujumdar, A. S. Heat transfer characteristics of nanofluids: a review. *International journal of thermal sciences.* **2007**, 46(1), 1–19.
132. McQuiston, F. C.; Parker, J. D.; Spitler, J. D. Heating, ventilating, and air conditioning: analysis and design. John Wiley & Sons, **2004**. 641.
133. Pak, B. C.; Cho, Y. I. Hydrodynamic and heat transfer study of dispersed fluids with submicron metallic oxide particles. *Experimental Heat Transfer an International Journal.* **1998**, 11(2), 151–170.
134. Namburu, P. K.; Kulkarni, D. P.; Dandekar, A.; Das, D. K. Experimental investigation of viscosity and specific heat of silicon dioxide nanofluids. *Micro & Nano Letters.* **2007**, 2(3), 67–71.
135. Kwak, K. Y.; Kim, C. Y. Viscosity and thermal conductivity of copper oxide nanofluid dispersed in ethylene glycol. *Korea-Australia Rheology Journal.* **2005**, 17(2), 35–40.
136. Garimella, S. V.; Fleischer, A. S.; Murthy, J. Y.; Keshavarzi, A.; Prasher, R.; Patel, C.; Raad, P. E. Thermal challenges in next-generation electronic systems. *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies.* **2008**, 31(4), 801–815.

137. Lahiri, B. B.; Ranoo, S.; Philip, J. Uncertainties in the estimation of specific absorption rate during radiofrequency alternating magnetic field induced non-adiabatic heating of ferrofluids. *Journal of Physics D: Applied Physics*. **2017**, 50(45), 455005.
138. Aguilo-Aguayo, N.; Liu, Z.; Bertran, E.; Yang, J. Thermal-induced structural evolution of carbon-encapsulated iron nanoparticles generated by two different methods. *The Journal of Physical Chemistry*. **2013**, 117(37), 19167–19174.
139. Hardee, K. L.; Bard, A. J. Semiconductor electrodes: X. Photoelectrochemical behavior of several polycrystalline metal oxide electrodes in aqueous solutions. *Journal of the Electrochemical Society*. **1977**, 124(2), 215.
140. Tannhauser, D. S. Conductivity in iron oxides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. **1962**, 23(1–2), 25–34.
141. Armand, M.; Tarascon, J. M. Building better batteries. *Nature*. **2008**, 451(7179), 652–657.
142. Sundar, L. S.; Singh, M. K.; Sousa, A. C. Thermal conductivity of ethylene glycol and water mixture based Fe₃O₄ nanofluid. *International communications in heat and mass transfer*. **2013**, 49, 17–24.
143. Astankova, A. P.; Godymchuk, A. Y.; Gromov, A. A.; Il'in, A. P. The kinetics of self-heating in the reaction between aluminum nanopowder and liquid water. *Russian Journal of Physical Chemistry A, Focus on Chemistry*. **2008**, 82(11), 1913–1920.
144. Nordon, P. A model for the self-heating reaction of coal and char. *Fuel*. **1979**, 58(6), 456–464.
145. Brindley, G. W. Ethylene glycol and glycerol complexes of smectites and vermiculites. *Clay Minerals*. **1966**, 6(4), 237–259.
146. Кравченко, А. В. Микроструктура и термохимические свойства смеси порошковое железо – графит – алюмосілікат . У.Х.Ж., **2017**, Т.83, № 6, 117–124.

147. Sengwa, R. J.; Chaudhary, R.; Mehrotra, S. C. Dielectric behaviour of propylene glycol-water mixtures studied by time domain reflectometry. *Molecular Physics*. **2001**, 99(21), 1805–1812.
148. Jackson, J. D.; Miller, P. D.; Fink, F. W.; Boyd, W. K. Corrosion of materials by ethylene glycol-water Vol. 216. Defense Metals Information Center, Battelle Memorial Institute, **1965**, 29.
149. Kaluzhina, S. A.; Malygin, A. V.; Malygin, V.V. The thermal and thermogalvanic effects under the iron's corrosion in the solutions with different pH and anion's composition. *Pennington New Jersey USA*. **2002**, 13, 590–597.
150. Figueredo-Rodríguez, H. A.; McKerracher, R. D.; Insausti, M.; Luis, A. G.; de León, C. P.; Alegre, C.; Walsh, F. C. A rechargeable, aqueous iron air battery with nanostructured electrodes capable of high energy density operation. *Journal of The Electrochemical Society*. **2017**, 164(6), A1148.
151. McKerracher, R. D.; Ponce de Leon, C.; Wills, R. G. A.; Shah, A. A.; Walsh, F. C. A review of the iron–air secondary battery for energy storage. *ChemPlusChem*. **2015**, 80(2), 323–335.
152. Hang, B. T.; Eashira, M.; Watanabe, I.; Okada, S.; Yamaki, J. I.; Yoon, S. H.; Mochida, I. The effect of carbon species on the properties of Fe/C composite for metal–air battery anode. *Journal of power sources*. **2005**, 143(1–2), 256–264.
153. Ohi, J. Hydrogen energy cycle: an overview. *Journal of materials research*. **2005**, 20(12), 3180–3187.
154. Burke, L. D.; O'Sullivan, E. J. Oxygen gas evolution on hydrous oxides—an example of three-dimensional electrocatalysis?. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. **1981**, 117(1), 155–160.
155. Kalaigian, G. P.; Muralidharan, V. S.; Vasu, K. I. Triangular potential sweep voltammetric study of porous iron electrodes in alkali solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*. **1987**, 17(5), 1083–1092.

156. Doyle, R. L.; Lyons, M. E. G. Kinetics and mechanistic aspects of the oxygen evolution reaction at hydrous iron oxide films in base. *Journal of The Electrochemical Society*. **2013**, *160*(2), H142–H154.
157. Horanyi, G. Heterogeneous catalysis and electrocatalysis. *Catalysis today*. **1994**, *19*(2), 285–311.
158. Schnur, S.; Groß, A. Challenges in the first-principles description of reactions in electrocatalysis. *Catalysis today*. **2011**, *165*(1), 129–137.
159. Martinez, A. I.; Garcia-Lobato, M. A.; Perry, D. L. Study of the properties of iron oxide nanostructures. *Research in Nanotechnology Developments*. **2009**, *19*, 184–193.
160. Kuhn, L. T.; Bojesen, A.; Timmermann, L.; Nielsen, M. M.; Mørup, S. Structural and magnetic properties of core-shell iron-iron oxide nanoparticles. *Journal of Physics: Condensed Matter*. **2002**, *14*(49), 13551.
161. Abd Elhamid, M. H.; Khader, M. M.; Mahgoub, A. E.; El Anadouli, B. E.; Ateya, B. G. Autocatalytic reduction of hematite with hydrogen under conditions of surface control: A vacancy-based mechanism. *Journal of solid state chemistry*. **1996**, *123*(2), 249–254.
162. Sanders, J. P.; Gallagher, P. K. Thermomagnetometric evidence of γ -Fe₂O₃ as an intermediate in the oxidation of magnetite. *Thermochimica acta*. **2003**, *406*(1–2), 241–243.
163. Macdonald, D. D. The point defect model for the passive state. *Journal of the Electrochemical Society*. **1992**, *139*(12), 3434–3449.
164. Macdonald, D. D. The history of the point defect model for the passive state: a brief review of film growth aspects. *Electrochimica Acta*. **2011**, *56*(4), 1761–1772.
165. Lee, Y. C.; Chueh, Y. L.; Hsieh, C. H.; Chang, M. T.; Chou, L. J.; Wang, Z. L.; Isoda, S. p-Type α -Fe₂O₃ Nanowires and their n-Type Transition in a Reductive Ambient. *Small*. **2007**, *3*(8), 1356–1361.
166. Сухотин, А.М. Справочник по электрохимии. – Л.: Химия, **1981**. – 488 .

167. Burke, L. D.; O'Sullivan, E. J. Oxygen gas evolution on hydrous oxides—an example of three-dimensional electrocatalysis?. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. **1981**, 117(1), 155–160.
168. Laviron, E. Influence of the adsorption of the depolarizer or of a product of the electrochemical reaction on polarographic currents: XVII. Theoretical study of a reversible surface reaction followed by a first order chemical reaction in linear potential sweep voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. **1972**, 35(1), 333–342.
169. Straughan, B.; Hutter, K. A priori bounds and structural stability for double-diffusive convection incorporating the Soret effect. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. **1999**, 455(1983), 767–777.
170. Malashetty, M. S.; Gaikwad, S. N.; Swamy, M. An analytical study of linear and non-linear double diffusive convection with Soret effect in couple stress liquids. *International journal of thermal sciences*. **2006**, 45(9), 897–907.
171. Burrows, B. Discharge behavior of redox thermogalvanic cells. *Journal of The Electrochemical Society*. **1976**, 123(2), 154.
172. Ikeshoji, T. Thermoelectric conversion by thin-layer thermogalvanic cells with soluble redox couples. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. **1987**, 60(4), 1505–1514.
173. Mua, Y.; Quickenden, T. I. Power conversion efficiency, electrode separation, and overpotential in the ferricyanide/ferrocyanide thermogalvanic cell. *Journal of The Electrochemical Society*. **1996**, 143(8), 2558–2564.
174. Nuwayhid, R. Y.; Moukalled, F.; Noueihed, N. On entropy generation in thermoelectric devices. *Energy conversion and management*. **2000**, 41(9), 891–914.
175. Hu, R.; Cola, B. A.; Haram, N.; Barisci, J. N.; Lee, S.; Stoughton, S.; ... Gestos, A. ME d. Cruz, JP Ferraris, AA Zakhidov and RH Baughman. *Nano Lett*. **2010**, 10, 838–846.

176. Sokirko, A. V. Theoretical study of thermogalvanic cells in steady state. *Electrochimica acta*. **1994**, 39(4), 597–609.
177. Xu, X.; Li, H.; Zhang, Q.; Hu, H.; Zhao, Z.; Li, J.; Li, J.; Qiao, Yu.; Gogotsi, Yu. Self-Sensing, Ultralight, and Conductive 3D Graphene/Iron Oxide Aerogel Elastomer Deformable in a Magnetic Field. *ACS Nano*. **2015**, 9(4), 3969–3977.
178. Trofimenko, N.E.; Ullmann, H. Oxygen stoichiometry and mixed ionic-electronic conductivity of $\text{Sr}_{1-a}\text{Ce}_a\text{Fe}_{1-b}\text{Co}_b\text{O}_{3-x}$ perovskite-type oxides. *Journal of the European Ceramic Society*. **2000**, 20(9), 1241–1250.
179. Erickson, K. J.; Leonard, F.; Stavila, V.; Foster, M. E; Spataru, C. D.; Jones, R. E.; Foley, B. M.; Hopkins, P. E.; Allendorf, M. D.; Talin, A. A. Thin Film Thermoelectric Metal–Organic Framework with High Seebeck Coefficient and Low Thermal Conductivity. *Adv. Mater.* **2015**, 27, 3453–3459.
180. Mateeva, N.; Niculescu, H.; Schlenoff, J. B.; Testardi, L. Correlation of Seebeck Coefficient and Electric Conductivity in Polyaniline and Polypyrrole. *Journal of Applied Physics*. **1998**, 8, 3111–3119.
181. Mulenko, S. A.; Gorbachuk, N. T.; Stefan, N. Laser synthesis of nanometric iron oxide films with high Seebeck coefficient and high thermoelectric figure of merit. *Lasers in Manufacturing and Materials Processing*. **2014**, 1(1-4), 21–35.
182. Regner, K. T.; Majumdar, S.; Malen, J. A. Instrumentation of broadband frequency domain thermoreflectance for measuring thermal conductivity accumulation functions. *Review of Scientific Instruments*. **2013**, 84(6), 064901.
183. Regner, K. T.; Sellan, D. P.; Su, Z.; Amon, C. H.; McGaughey, A. J.; Malen, J. A. Broadband phonon mean free path contributions to thermal conductivity measured using frequency domain thermo-reflectance. *Nature communications*. **2013**, 4(1), 1–7.
184. Koh, Y. K.; Cahill, D. G. Frequency dependence of the thermal conductivity of semiconductor alloys. *Physical Review B*. **2007**, 76(7), 075207.

185. Regner, K. T., Sellan, D. P., Su, Z., Amon, C. H., McGaughey, A. J., & Malen, J. A. Broadband phonon mean free path contributions to thermal conductivity measured using frequency domain thermo-reflectance. *Nature communications*. 2013. **4**(1): 1-7.
186. Koh, Y. K., Cahill, D. G. Frequency dependence of the thermal conductivity of semiconductor alloys. *Physical Review B*. 2007. **76**(7): 075207.

ДОДАТОК А
СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ 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 саморозігрівуючих 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. **Kravchenko A.**, Pantelejmonov R., Pershina K. Effect of electrolyte redox activity on thermoelectric properties of the Fe-Fe₃O₄-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. Гладисевський, О. В. Решетняк (ред.). – Львів: Дослідно-видавн. центр Наукового товариства ім. Шевченка. – 2018. – С. 294–296. *(Особистий внесок здобувача: виготовлення активних мас електродів, електрохімічні та кінетичні дослідження та термоелектричні випробування, виготовлення термогальванічних комірок, участь у обговоренні результатів та написанні статей).*
7. **Kravchenko A. V.**, Pershina K. D. Thermochemical effects of the powdered iron – graphite – aluminosilicate 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. (*Особистий внесок здобувача: виготовлення сумішей, термоелектричні випробування, виготовлення термогальванічних комірок, участь у обговоренні результатів та написанні тез*).

8. **Кравченко О. В.**, Першина К. Д. Фронтальне переміщення зони реакції в екзотермічній системі Fe/Fe₃O₄/C/NaCl // Матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції «Перспективи розвитку сучасної науки». Ч.1 Хімічні науки. – Львів. – 2–4 грудня, 2016. – С. 25–28. (*Особистий внесок здобувача: виготовлення систем, термоелектричні випробування, участь у обговоренні результатів та написанні тез, стендова доповідь*).
9. Пантелеймонов Р. А., **Кравченко О. В.**, Першина К. Д. Вплив домішок алюмосилікату на резистивні та теплові властивості електрохімічної системи Fe-Fe₃O₄-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. (*Особистий внесок здобувача: виготовлення електрохімічних систем, термоелектричні випробування, участь у обговоренні результатів та написанні тез*).
10. Potapenko O.V., **Kravchenko O.V.**, Pershina K. D. Electrochemical behavior of Fe-Fe₃O₄-NaOH-O₂ 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. (*Особистий внесок здобувача: виготовлення електрохімічних систем, термоелектричні випробування, участь у обговоренні результатів та написанні тез*).
11. **Кравченко О. В.**, Першина К. Д. Вплив кисню на зміну коефіцієнтів Зеєбека в термогальванічній системі Fe-Fe₃O₄-C // Збірка тез доповідей

VII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (11–13 квітня 2018 р., м. Київ). Укладач Гайдай О. В. – 84 с. *(Особистий внесок здобувача: виготовлення електрохімічних систем, термоелектричні випробування, участь у обговоренні результатів та написанні тез, усна доповідь).*

12. Пантелеймонов Р. А., Кордиш О. М., **Кравченко О. В.**, Першина К. Д. Вплив складу електроліту на термоелектричну потужність електрохімічної системи Fe-Fe₃O₄-C // Збірка тез доповідей VII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (11–13 квітня 2018 р., м. Київ). Укладач Гайдай О. В. – 82 с. *(Особистий внесок здобувача: виготовлення електрохімічних систем, термоелектричні випробування, участь у обговоренні результатів та написанні тез, усна доповідь).*

13. **A. V. Kravchenko**, K. D. Pershina A contribution of the electrode's thermoelectric properties into power of thermogalvanic cells Fe|Fe₃O₄|redox electrolyte|Fe|Fe₃O₄. 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. *(Особистий внесок здобувача: виготовлення електрохімічних систем, термогальванічних елементів, термоелектричні випробування, участь у обговоренні результатів та написанні тез).*

14. **A. 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. *(Особистий внесок здобувача: виготовлення термогальванічних елементів, термогравіметричні та термоелектричні випробування, участь у обговоренні результатів та написанні тез).*

15. **Кравченко О. В.**, Першина К. Д. «Електрохімічна поведінка системи Fe/Fe₃O₄/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.. (*Особистий внесок здобувача: виготовлення електрохімічних систем, термоелектричні випробування, участь у обговоренні результатів та написанні тез, усна доповідь*).
16. **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. (*Особистий внесок здобувача: виготовлення електрохімічних систем, термоелектричні випробування, участь у обговоренні результатів та написанні тез, усна доповідь, диплом першого ступеня*).
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. *Особистий внесок здобувача: виготовлення електрохімічних систем, термоелектричні випробування, участь у обговоренні результатів та написанні тез, усна доповідь, диплом першого ступеня*).
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. *Особистий внесок здобувача: виготовлення систем, термоелектричні випробування, написання тез, усна доповідь*).

ДОДАТОК Б

Таблиця Б 1 – Масова частка домішок у порошковому залізі, мас. %

C	Si	Mn	S	P	O
0,05	0,08	0,20	0,02	0,02	0,5

Таблиця Б 2 – Стандартні ентальпії редокс-реакцій з киснем та карбоном для заліза та його оксидів [101].

Рівняння реакції	ΔH , кДж/М	Рівняння реакції	ΔH , кДж/М
$2\text{Fe} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$	-824	$\text{FeO} + \text{C} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}$	+100
$2\text{FeO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$	-280	$\text{FeO} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$	+17
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe} = 3\text{FeO}$	+14,7	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$	+58
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe} = 4\text{FeO}$	+16,8	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2$	+38
$4\text{FeO} + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3$	-400	$2\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C} = 4\text{FeO} + \text{CO}_2$	+ 200

Таблиця Б 3 – Хімічний склад алюмосилікату, мас. %

SiO_2	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	H_2O	TiO_2
$43,0 \pm 5$	$21,0 \pm 3$	$15,0 \pm 2,5$	$7,4 \pm 5$	$6,8 \pm 4,5$	$8,2 \pm 3,5$	$1,5 \pm 0,02$
Cr_2O_3	MnO_2	CaO	FeO	Na_2O	Cl^-	S
$0,3 \pm 0,02$	$0,2 \pm 0,03$	$0,9 \pm 0,05$	$0,8 \pm 0,2$	$0,3 \pm 0,08$	$0,2 \pm 0,05$	$0,07 \pm 0,0003$

Таблиця Б 4 – Склад зразків з багатоатомними спиртами

№ зраз-ка	Fe, %	Верм и- куліт, %	Активов а-не вугілля, %	Na Cl, %	CO(NH ₂) ₂ , %	C ₃ H ₈ O ₂ , %	C ₃ H ₈ O ₃ , %	H ₂ O, %	Ре- жим
1	19	28	19	1	4	11	–	18	+
2	19	28	19	1	4	10	–	19	–
3	19	28	19	1	4	9	–	20	+
4	19	28	19	1	4	8	–	21	–
5	19	28	19	1	4	7	–	22	+
6	17	25	17	1	4	–	19	17	–
7	17	26	17	1	4	–	7	18	+

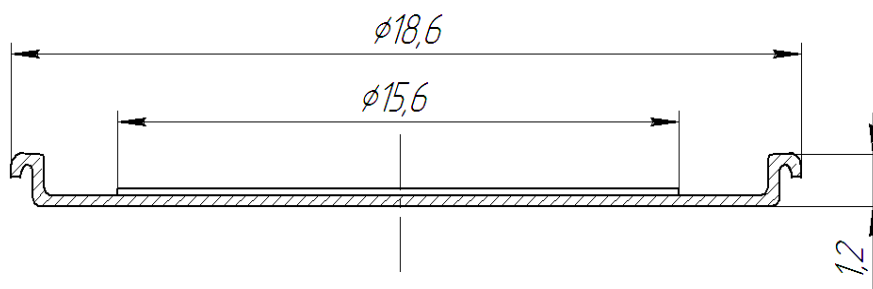


Рисунок Б 1 – Вигляд у розрізі: електрод з напресованою активною масою

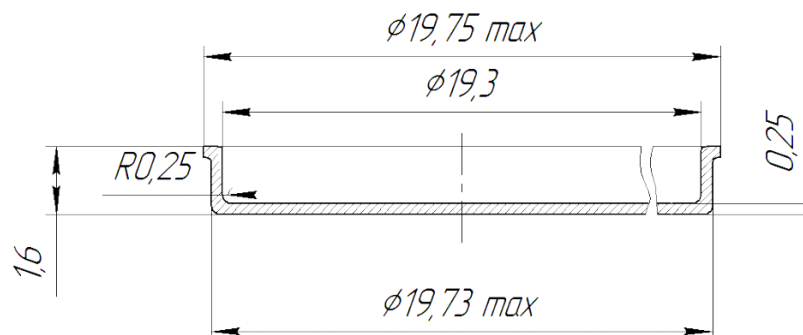


Рисунок Б 2 – Ескіз корпусу елемента CR2016

Таблиця Б 5 – Склад водних електролітів, М

№	NaCl	NaOH	$K_3[Fe(CN)_6]$	$K_4[Fe(CN)_6]$
1	0,1	—	—	—
2	—	0,1	—	—
3	—	5	—	—
4	—	19*	—	—
5	—	—	0,25	—
6	—	—	—	0,25
7	—	5	0,25	—
8	—	5	—	0,25

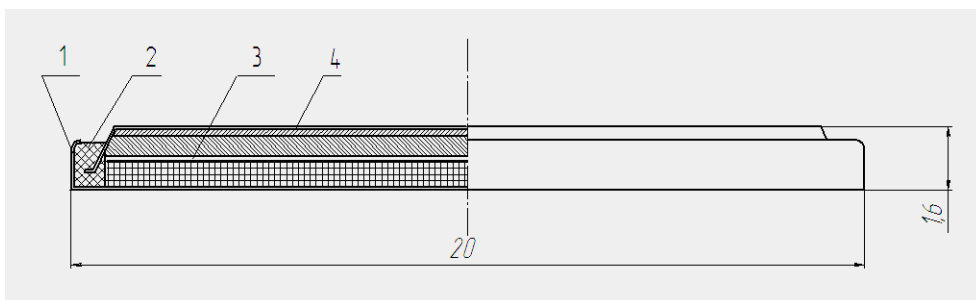


Рисунок Б 3 – Ескіз елемента CR2016 у зборі; 1 – корпус, 2 – діелектрична прокладка, 3 – сепаратор, 4 – кришка.

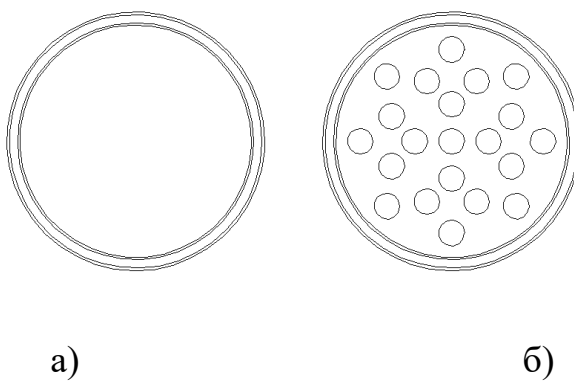


Рисунок Б 4 – Ескіз герметичного (а) та перфорованого (б) варіантів елементів CR2016

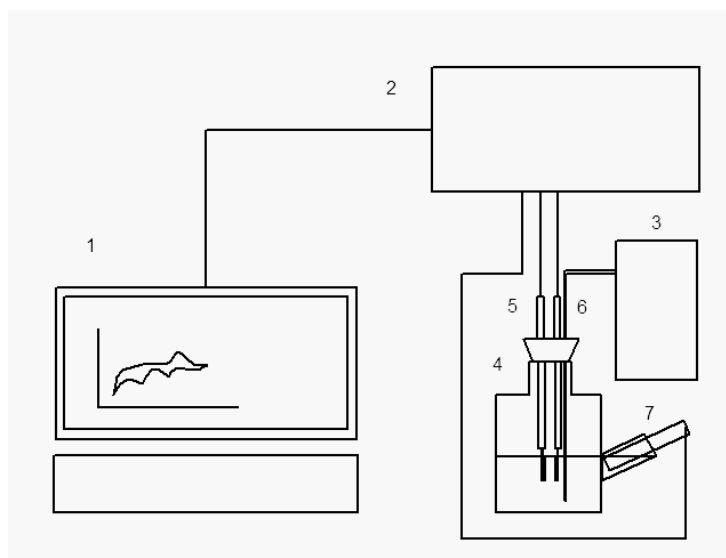


Рисунок Б 5 – Схематичне зображення лабораторної установки для зняття ВАК

1 – комп'ютер; 2 – потенціостат; 3 – резервуар з інертний газом; 4 – триелектродна комірка; 5 – допоміжний електрод; 6 – робочий електрод; 7 – електрод порівняння.

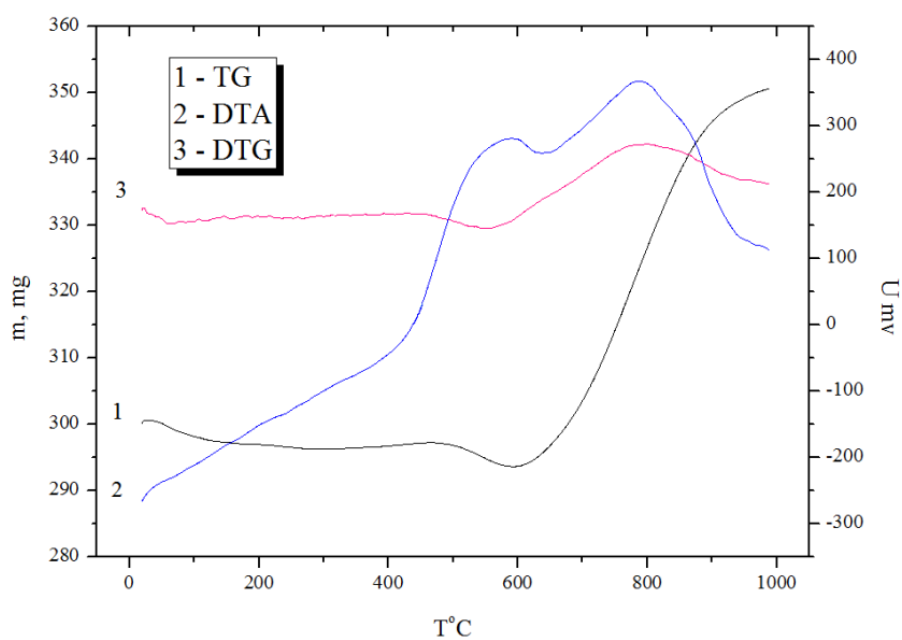


Рисунок Б 6 – Термограми зразків суміші Fe-C- вермікуліт на повітрі

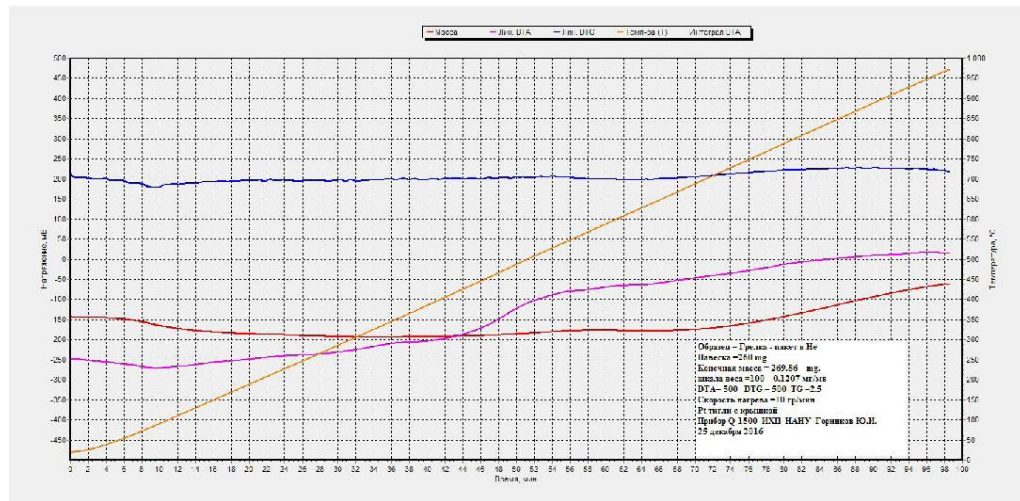


Рисунок Б 7 – Термограма зразків суміші Fe-C- вермікуліт в атмосфері гелію

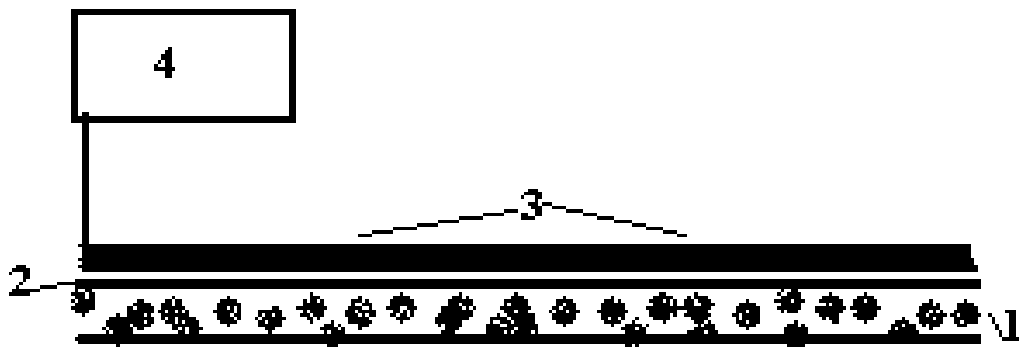


Рисунок Б 8 – Схема вимірювальної установки: 1 – композиція; 2 – мембрана; 3 – електрод; 4 – вольтметр

ДОДАТОК В

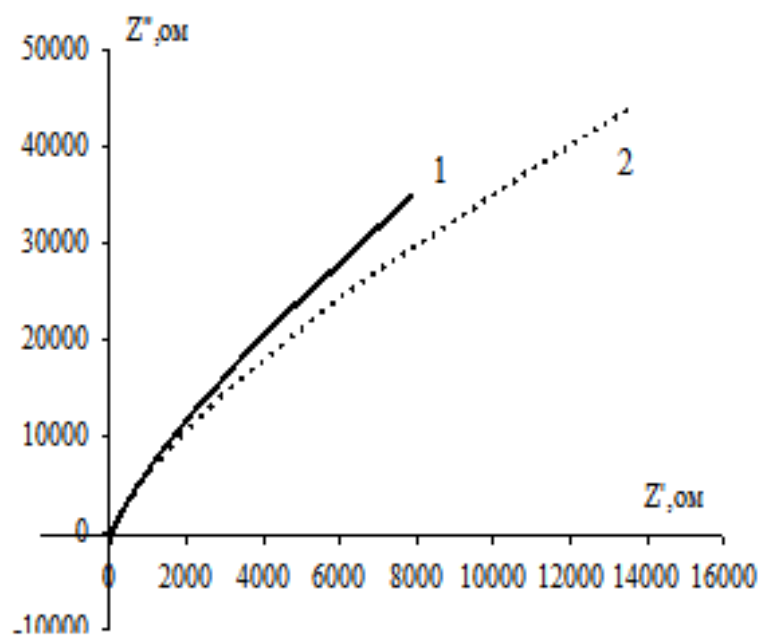


Рисунок В 1 – Спектри імпедансу в координатах Найквіста зразків 1 і 2

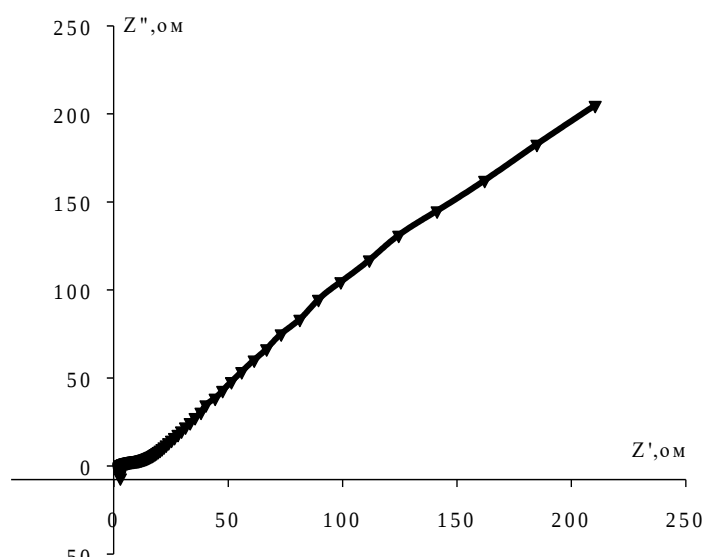


Рисунок В 2 – Спектри імпедансу в координатах Найквіста зразка 3

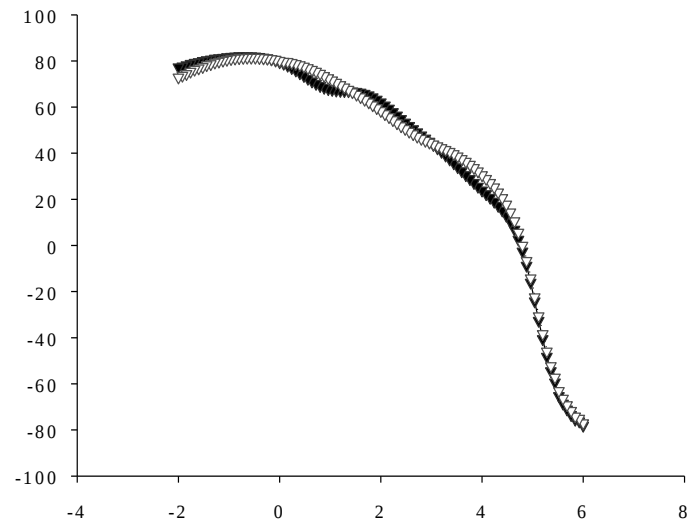


Рисунок В 3 – Спектри імпедансу в координатах Бодє зразків 1 і 2

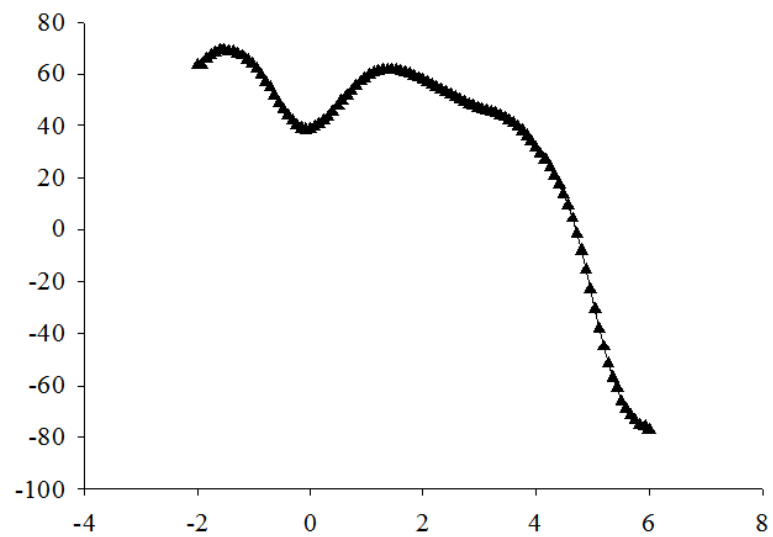


Рисунок В 4 – Спектри імпедансу в координатах Бодє зразка 3

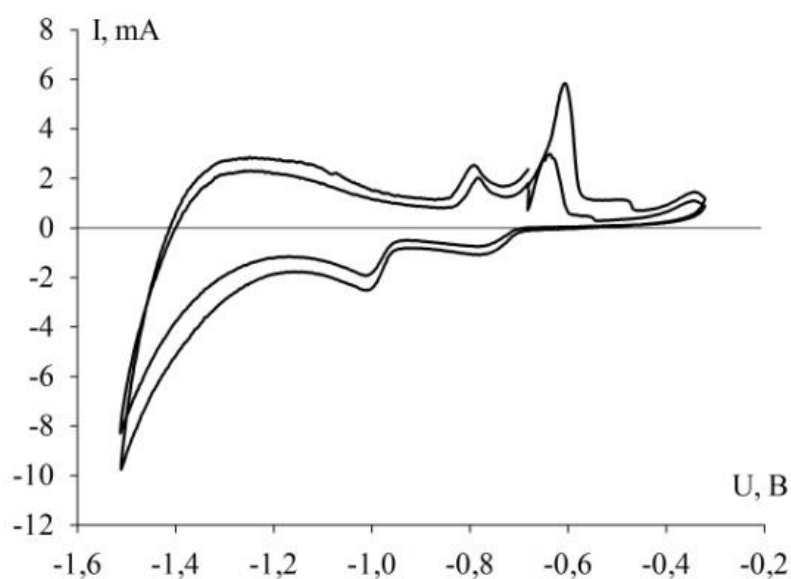


Рисунок В 5 – ЦВА композиційних електродів на основі порошкового заліза в лужному 19 М-розчині NaOH за швидкості розгортки потенціалу 1 мВ/с (на повітрі)

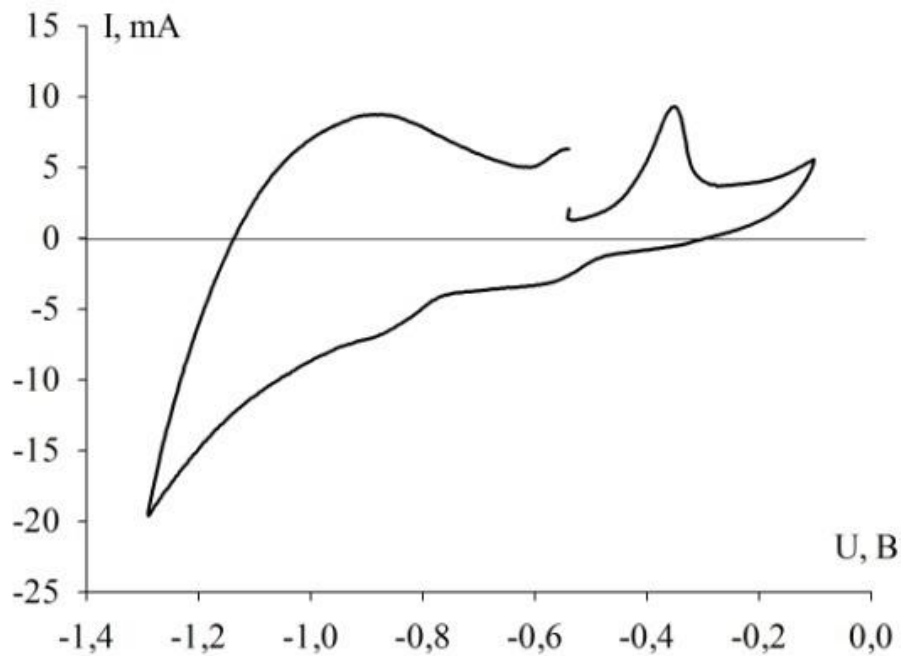


Рисунок В 6 – ЦВА композиційних електродів на основі порошкового заліза в лужному 19 М-розчині NaOH за швидкості розгортки потенціалу 5 мВ/с (інертна атмосфера)

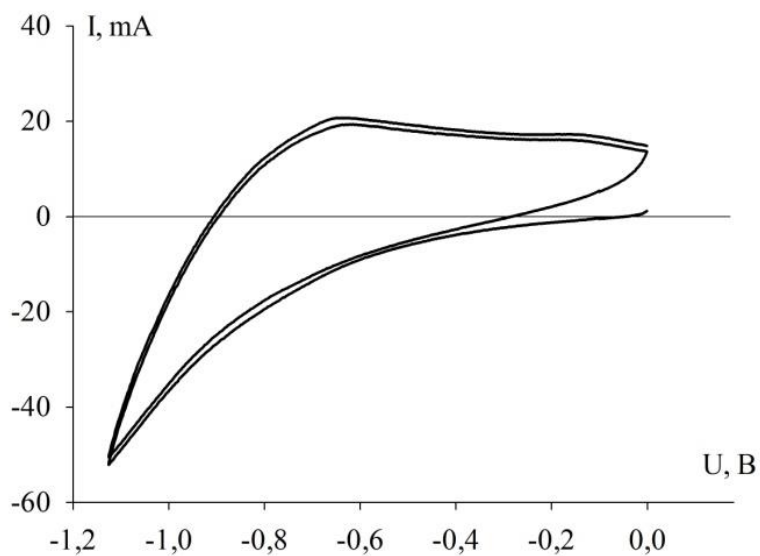


Рисунок В 7 – ЦВА композиційних електродів на основі порошкового заліза в лужному 0,1 М-розчині NaOH за швидкості розгортки потенціалу 5 мВ/с (повітря)

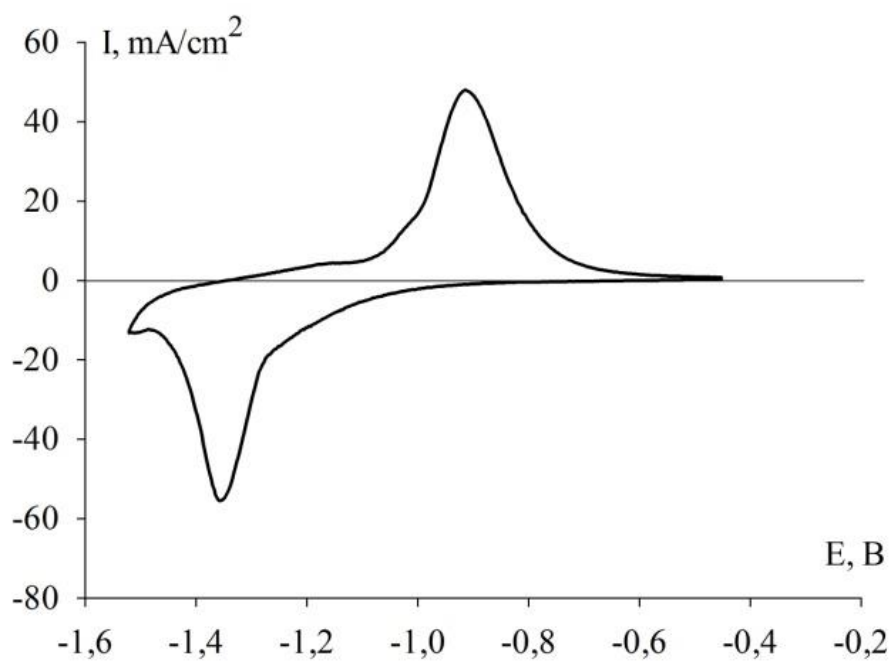


Рисунок В 8 – ЦВА композиційних електродів на основі порошкового заліза в лужному 5 М-розчині NaOH за швидкості розгортки потенціалу 1 мВ/с (повітря)

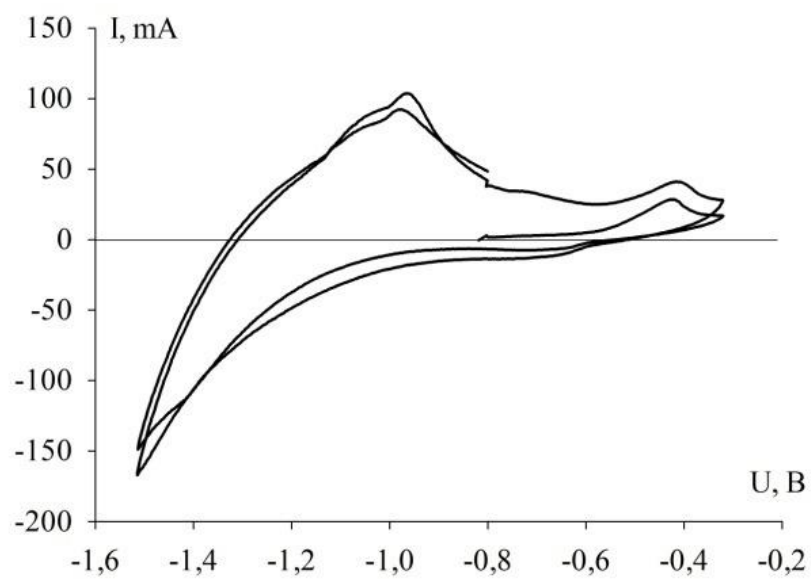


Рисунок В 9 – ЦВА композиційних електродів у лужному 19 М-розчині NaOH за швидкості розгортки потенціалу 50 мВ/с (повітря)