

УДК 541.135

Д.А.Ткаленко, докт.хим.наук (Национальный технический университет Украины "КПИ", Киев),
С.А.Кудря, докт.техн.наук, М.Д.Ткаленко, канд.хим.наук (Ин-т возобновляемой энергетики
НАН Украины, Киев), Ю.П.Вишневская, В.И.Будько, канд.техн.наук (Национальный технический
университет Украины "КПИ", Киев)

Транспортные стадии и топология токообразующих процессов в высокотемпературных топливных элементах

Показано, что топология катодного восстановления кислорода на пористых газодиффузионных электродах в гидроксидных расплавах существенно отличается от таковой для случая водных растворов электролитов. В гидроксидных расплавах на "трехфазной границе" газодиффузионного электрода максимальная локальная плотность катодного тока устанавливается в области мениска. Это обусловлено особенностями таких расплавов, в частности, их способностью абсорбировать кислород по химическому механизму с образованием пероксидных и надпероксидных соединений. Благодаря участию в катодном процессе высших кислородных соединений, даже на гладких (непористых) никелевых электродах могут устанавливаться токи плотностью до 70 мА/см², что может быть использовано при создании высокоэффективных электрохимических преобразователей энергии.

Доведено, що топологія катодного відновлення кисню на пористих газодифузійних електродах у гідроксидних розплавах істотно відрізняється від такої для випадку водних розчинів електролітів. У гідроксидних розплавах на "трифазній межі" газодифузійного електрода максимальна локальна густина катодного струму встановлюється в області мениска. Це зумовлено особливостями таких розплавів, зокрема, їх здатністю абсорбувати кисень за хімічним механізмом з утворенням пероксидних та надпероксидних сполук. Завдяки участі в катодному процесі вищих кисневих сполук, навіть на гладких (непористих) нікелевих електродах можуть встановлюватися струми густиною до 70 мА/см², що може бути використане при створенні високоефективних електрохімічних перетворювачів енергії.

В топливных элементах (электрохимических генераторах электрической энергии) в качестве окислителя целесообразно использовать кислород. Поэтому оптимизации процесса катодного восстановления кислорода в различных электролитах исследователями уделялось значительное внимание [1]. Этот процесс уже хорошо изучен как на микроуровне, так и на макроуровне применительно к топливным элементам, в которых в качестве электролитов используются водные растворы при комнатных или несколько повышенных температурах (до 100°C). Намного меньше информации имеется о протекании этого процесса в расплавленных электролитах. В частности, не изучена макрокинетика катодного восстановления кислорода на газодиффузионных пористых электродах в электролитах на основе расплавленных гидроксидов щелочных металлов. С учетом этого в данной работе рассмотрены особенности этого процесса в гидроксидных расплавах на пористых газодиффузионных электродах.

Для получения технически приемлемых плотностей тока в электрохимических генераторах

электрической энергии, использующих газообразное топливо или окислитель, применяются пористые электроды с развитой внутренней поверхностью. Идеализированная пора таких электродов и возможные пути протекания в ней катодного процесса изображены на рис. 1. Для примера взята реакция ионизации кислорода в растворе щелочи:

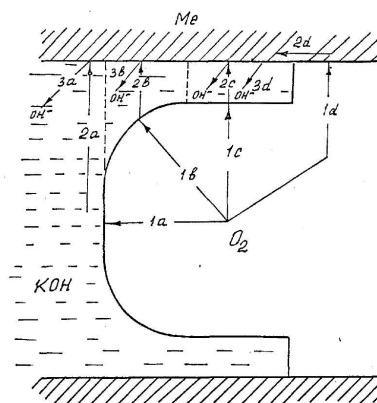


Рис. 1. Идеализированная пора газодиффузионного электрода и возможные пути доставки активного газа в зону реакции.

Как видно из рис. 1, процесс ионизации активного газа (в рассматриваемом случае – кислорода) может одновременно протекать по путям *a*, *b*, *c* и *d*, вклад каждого из которых в суммарную реакцию зависит от скорости соответствующих стадий. Повышение эффективности работы газодиффузионного электрода возможно только в том случае, если для данных конкретных условий установлен основной путь протекания процесса и определена роль каждой из стадий. Поэтому рассмотрению этих вопросов уделяется много внимания. Обширная и точная информация о протекании процессов в газодиффузионных электродах получена благодаря использованию метода моделирования отдельной поры таких электродов путем частичного погружения в электролит электрода простой геометрической формы.

Сущность этого метода состоит в измерении тока во время постепенного перемещения электрода простой геометрической формы (проволока, пластинка, трубка) из электролита в газовую фазу при постоянном значении потенциала. Метод исследования частично погруженных электродов предоставляет возможность изучения кинетики электродных процессов в условиях интенсивного диффузионного потока ионизируемого газа; он позволяет сравнить каталитическую активность различных электродов и установить основную зону реакции (топологию токообразующего процесса). На основании исследований и анализа зависимостей величины тока от температуры, потенциала и положения электрода, частично погруженного в водный раствор электролита, исследователи пришли к следующим выводам:

1. Поверхность электролита высотой несколько миллиметров над мениском покрыта тонкой пленкой электролита, "трехфазной границы" как таковой не существует.
2. Процесс протекает на небольшом участке электрода в верхнем крае мениска и в непосредственно примыкающей к нему части пленки (путь *c*). На этом участке плотность тока сравнительно велика.
3. Процесс состоит из диффузии газа через верхний край мениска и примыкающую пленку и последующей ионизации газа в

этой узкой зоне электродной поверхности.

4. Вклад диффузии газа через объем электролита (путь *a*) в общий ток составляет не более 3%.
5. Диффузия газа по несмоченной поверхности, допускаемая Юсти [2], не имеет места.

Соотношение токов, генерируемых пленкой и верхним краем мениска, зависит от поляризации электрода (его потенциала), температуры и сопротивления электролита. В связи с разработкой проблемы создания высокотемпературных топливных элементов были проведены исследования процесса восстановления кислорода на частично погруженных платиновом, палладиевом и серебряном электродах в расплавах карбонатов щелочных металлов при температурах 600-800°C [3, 4]. Установлено, что характер зависимости величины тока от длины выступающей над поверхностью расплава части электрода такой же, как и в случае водных растворов электролитов, и что основной вклад в токообразующий процесс также вносит поверхность электрода, покрытая пленкой электролита. Сведения, относящиеся к ионизации газов на частично погруженных электродах в гидроксидных расплавах, в литературе отсутствуют. Нами впервые было проведено исследование процесса катодного восстановления кислорода на частично погруженных электродах в расплавах КОН, NaOH и КОН – NaOH эвтектического состава.

На рис. 2 и 3 представлены кривые $I - l$, отражающие зависимость тока восстановления кислорода I на частично погруженном никелевом электроде от степени его погружения l в расплавах КОН и NaOH соответственно ($t = 427^\circ\text{C}$). Кривые 1 на всех рисунках получены в атмосфере кислорода, кривые 2 – в воздушной атмосфере. Кривые 2* являются производными от расположенных с ними на одном рисунке кривых 2 и отражают распределение плотности тока по высоте частично погруженного никелевого электрода. Значение плотности тока в каждой точке поверхности электрода определялось по формуле:

$$il = i_0 + (\Delta I/S), \quad (2)$$

выведенной в результате рассмотрения картины перераспределения плотности тока на поверхности электрода при подъеме его на каждый последующий миллиметр. В этой формуле il – плот-

ность тока на произвольном уровне I ; i_0 – плотность тока на уровне $l = 30$ (30 – высота исследуемого электрода в мм); S – поверхность части электрода высотой 1 мм; ΔI – изменение интегрального тока при подъеме электрода на один миллиметр.

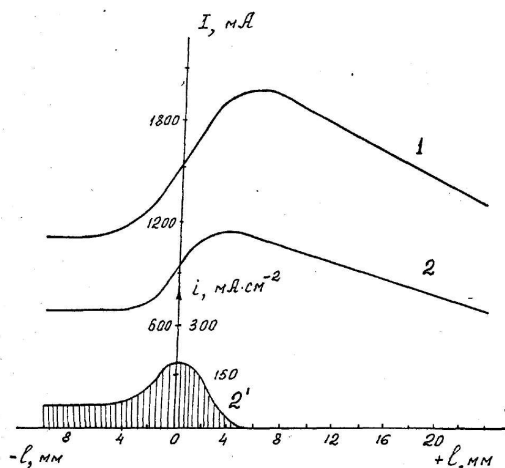


Рис. 2. Кривые $I-l$, полученные в расплаве КОН. Содержание воды 0,3%. Температура 420°C.

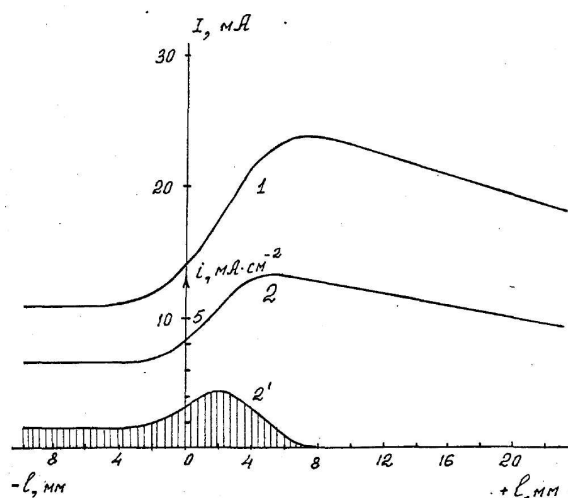
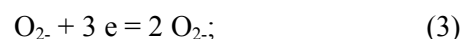


Рис. 3. Кривые $I-l$, полученные в расплаве NaOH. Содержание воды 0,3%. Температура 420°C.

Как видно, кривые $I-l$, полученные в расплавах КОН и NaOH, по форме подобны. Плотность катодного тока на никелевом электроде при всех значениях l в расплаве КОН при тех же условиях значительно выше, чем в расплаве NaOH. Во всех исследованных гидроксидных расплавах наблюдается увеличение катодного тока при замене воздушной атмосферы на кислородную.

Из кривых на рис. 2 также видно, что в расплаве КОН поверхность электрода с максимальной плотностью тока находится вблизи уровня $l = 0$. Именно здесь создаются благоприятные ус-

ловия для диффузии как кислорода, так и воды и, в конечном итоге, для интенсивного протекания катодного восстановления ионов O_2 и O_{22} , образующихся на границе раздела "газовая фаза/расплавленный электролит". Ниже этого уровня катодный процесс лимитируется доставкой активного кислорода (в составе ионов O_2 и O_{22}). Выше этого уровня процесс лимитируется доставкой из объема электролита воды, необходимой для нейтрализации оксидных ионов, которые образуются в результате электрохимических реакций [5]:



Доставка активного кислорода в зону реакции осуществляется посредством высших оксидных соединений по пути a и b (рис. 1). Из-за недостатка воды в пленке электролита над мениском ее вклад в общий ток незначительный. Различие между кривыми 1 и 2 (рис. 2) связано с тем, что концентрации надпероксидных и пероксидных ионов (O_{2-} и O_{22-} соответственно) в расплавах КОН, контактирующих с воздухом и чистым кислородом, различны.

Качественно подобная картина наблюдается в расплавах NaOH и КОН-NaOH (эвтектика) (рис. 3). Однако в этих расплавах значения плотностей тока на всех уровнях частично погруженного электрода значительно ниже, чем в расплаве КОН. Кроме того, по мере перехода от расплава КОН к КОН-NaOH и NaOH зона с максимальной плотностью тока перемещается в направлении к верхнему краю мениска. Последнее объясняется изменением соотношения скоростей диффузии кислорода и воды при переходе от одного расплава к другому. Так как в расплаве NaOH концентрация переносчиков кислорода, какими являются надпероксид и пероксид, низкая, оптимальные условия для восстановления кислорода (диффузионный поток воды в 2 раза больше диффузионного потока кислорода) достигаются у более тонкой части мениска.

Таким образом, установлено, что в гидроксидных расплавах наибольшие плотности тока восстановления кислорода на частично погруженных электродах достигаются не на поверхности электрода под пленкой электролита, как это

имеет место в водных растворах электролитов и в расплавах карбонатов, а в области мениска. Плотности тока восстановления кислорода в щелочных расплавах в зоне реакции на несколько порядков выше, чем в водных щелочных растворах. Это объясняется тем, что в гидроксидных расплавах, которые находятся в контакте с кислородом, образуются высшие окисные соединения щелочных металлов (ионов O_2 - и O_{22} -), выполняющих роль переносчиков кислорода [5].

С рассматриваемым в настоящей работе вопросом непосредственно связан вопрос доставки реагентов к месту реакции соответствующими переносчиками. Известно, что газодиффузионные электроды выполняют одновременно несколько функций, и поэтому возникают существенные трудности при выборе материала, при создании его оптимальной структуры и рациональной конструкции. В технологии подобные трудности преодолеваются разделением технологических функций одного аппарата между двумя или несколькими специализированными аппаратами. В случае ионизации газа стадия его абсорбции электролитом может в принципе осуществляться в отдельном аппарате, из которого насыщенный активным газом электролит подается внутрь пористого электрода. Такая организация процесса с технологической точки зрения имеет определенные преимущества, однако при использовании в качестве электролита водных растворов и карбонатных расплавов ее реализация не может быть эффективной из-за малой растворимости в них газов. Подобного рода технологические схемы и генераторы электрической энергии вполне осуществимы в случае использования гидроксидных расплавов, благодаря образованию в них пероксидных и надпероксидных соединений (растворению кислорода по химическому механизму). В рассматриваемом случае не обязательно использовать газодиффузионные электроды сложной конструкции. Действительно, как видно из рис. 2, в расплавах КОН на полностью погруженной части гладкого никелевого электрода достигаются плотности катодного тока порядка 70 mA/cm^2 , достаточные для создания источников тока с относительно высокими энергетическими характеристиками.

Следует также отметить, что высшие кислородные соединения как переносчики активного

газа отличаются от промежуточных веществ, которые обычно используются в редокс-системах топливных элементов, тем, что процессы их образования и отдачи кислорода протекают обратимо. В этом смысле процесс переноса кислорода высшими кислородными соединениями подобен переносу кислорода гемоглобином [6] и хелатными соединениями [7].

Выводы. В работе установлено, что топология катодного восстановления кислорода в гидроксидных расплавах существенно отличается от таковой для случая водных растворов электролитов. В гидроксидных расплавах на "трехфазной границе" газодиффузионного электрода максимальная локальная плотность катодного тока устанавливается в области мениска. Это обусловлено особенностями таких расплавов, в частности, их способностью абсорбировать кислород по химическому механизму с образованием пероксидных и надпероксидных соединений. Благодаря участию в катодном процессе высших кислородных соединений, даже на гладких (непористых) никелевых электродах могут устанавливаться токи плотностью до 70 mA/cm^2 , что может быть использовано при создании высокоэффективных электрохимических преобразователей энергии.

1. *Тарасевич М.Р.* Топливные элементы нового поколения // Автономная энергетика. Технический прогресс и экономика. – М.: НПП "Квант", 2009. – №26. – С. 27–32.
2. *Юсти Э., Винзель А.* Топливные элементы. – М.: Мир, 1964. – 480 с.
3. *Клевцов Л.П., Архипов Г.Г., Степанов Г.К.* Изучение ионизации кислорода на платиновом электроде, частично погруженном в расплавленный карбонатный электролит // Электрохимия. – 1965. – Т.1. – № 10. – С. 1304–1307.
4. *Паиков Ю.М., Тюриков Г.С.* Ионизация кислорода в смеси с CO_2 на электродах, частично погруженных в расплав карбонатов. Влияние состава электролита, температуры и природы металла на кинетику ионизации кислорода в расплавах карбонатов // Электрохимия. – 1969. – Т.5. – №9. – С. 1112–1116.
5. *Ткаленко Д.А.* Макрокинетика катодных процессов в гидроксидных и нитратных расплавах. – К.: Наукова думка, 1993. – 224 с.
6. *Remick B.J., Ang P.G.P., Sammells A.F.* On the feasibility of sulfur-iodine redox storage batteries // Electrochem.Soc. – 1980. – V. 127. – N 8. – P. 356–360.
7. *Коржуев П.А.* Гемоглобин. – М.: Наука, 1964. – 231 с.