



ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

Софронков А.Н., Васильева М.Г.

Одесский государственный экологический университет
(г. Одесса, Украина)

Калинчак В.В.

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

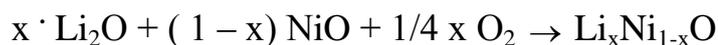
Гавдзик А., Гайда С.

Ополевицкий университет
(г. Ополье, Польша)

Перспектива создания высокотемпературного электрохимического генератора, несомненно, актуальна. Открывается возможность избежать тех трудностей, которые возникают при разработке топливных элементов с водным электролитом. Уменьшаются поляризационные потери из-за образования пероксида водорода на кислородном электроде /1/ и удается избежать ограничений, накладываемых кинетическими закономерностями. Поэтому не случайно предлагается использовать высокотемпературные топливные элементы в качестве резервного источника питания на космических кораблях /2/.

Нами исследован высокотемпературный топливный элемент, содержащий в качестве топливного электрода платину, а также сплавы Ni-Ti, Ni-Fe.

В качестве кислородного (воздушного) электрода использовали твердый раствор $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$, полученный путем пропитки оксида никеля водным раствором уксуснокислого лития с последующим разложением при температуре 873 К в течение 6 часов.



Поляризационные кривые снимали по общепринятой методике /3/. Kontakтами для токосъема использовали медные трубы, служащие для подвода топливной и окисной смеси газов.

Топливный элемент получали путем пропитки металлокерамического (никелевого) электрода водным раствором гексахлороплатиновой кислоты ($\text{H}_4\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), с последующим разложением соединения при температуре (523+5) К. Электрод на основе сплавов Ni-Ti, Ni-Fe получали двойко: электроосаждением из электролита на электроде и путем напыления в вакууме сплава, полученного металлургическим путем в индукционной печи в аундовых тиглях. Условия электроосаждения и составы электролитов для нанесения сплавов Ni-Ti, Ni-Fe: $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 100 г/л; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 120 г/л; натрия цитрат – $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ – 45 г/л; $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 70 г/л; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 15 г/л; пирофосфата калия $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – 250 г/л. рН электролита 5-7, температура электроокисления - (293 ± 1) К, плотность тока осаждения $i =$



$(200 \pm 10) \text{ A/m}^2$ Ni-Ti : $\text{TiSO}_4 - 25 \text{ г/л}$; $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 25 \text{ г/л}$; $(\text{NH}_4)\text{SO}_4 - 15 \text{ г/л}$; $\text{NaH}_2\text{PO}_4 - 10 \text{ г/л}$; $\text{NaF} - 25 \text{ г/л}$; глюкоза – 10 г/л, натрия цитрат – 30 г/л.

Фазовый состав катализаторов определяли рентгенографически (рентгеновская установка ДРОН-2, на нефилтрованном $\text{Fe}_{K\alpha, \beta}$ излучении, напряжение на трубке – 60 кВ; $i=10 \text{ } \mu\text{A}$). Идентификацию рентгенограмм осуществляли с помощью Американской рентгеновской картотеки общества испытания материалов (ASTM) /4/.

Электролитом служила эвтектика следующего состава: безводные $\text{Na}_2\text{CO}_3 - 32 \%$; $\text{Li}_2\text{CO}_3 - 32 \%$; $\text{TiO}_2 - 8 \%$; кальциевое стекло – 8 %; $\text{MgO} - 20\%$ [5].

Электролит подвергался предварительной обработке, заключающейся в следующем: оксид магния, оксид титана, карбонаты щелочных металлов и кальциевое стекло тщательно перемешивали в шаровой мельнице и обжигали при температуре 1173 К для обеспечения полного перемешивания материалов и удаления адсорбционной воды. Обожженный материал вновь дробили и опять подвергали обжигу.

Нами установлены следующие характеристики электролита: температура плавления — $(775 \pm 5) \text{ K}$, плотность – $(2,15 \pm 0,05) \cdot 10 \text{ кг/м}^3$. Зависимость электропроводности указанного электролита от температуры представлена на рис.1.

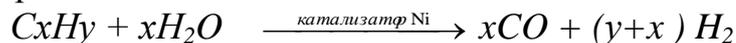
Применение такого пастообразного электролита, как показали наши дальнейшие исследования, препятствует внедрению расплава карбоната в электроды.

Металлокерамические электроды получали путем прессования порошкообразного никеля (размеры частиц порошка никеля $130 \cdot 10^{-6} \text{ м}$) в специальной прессформе при давлении $4,9 \cdot 10^6 \text{ н/м}^2$.

Для равномерного распределения по всей площади использовали каучуковую прокладку /5/. Толщина элемента после прессования спекания составляла $(5,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-3} \text{ м}$.

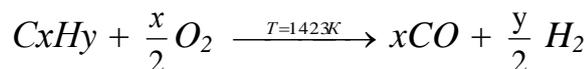
Исследовали электроокисление газовой смеси ($\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2$) с различным процентным составом.

Применяемая для электроокисления смесь газов представляет собой моделированную топливную смесь, полученную при каталитическом паровом реформинге углеводородного топлива



В результате этого экзотермического процесса генерируется смесь газов, имеющих большее теплосодержание, чем исходные продукты.

Топливную смесь можно получить и иным путем:



Последняя реакция не требует катализатора /6/.

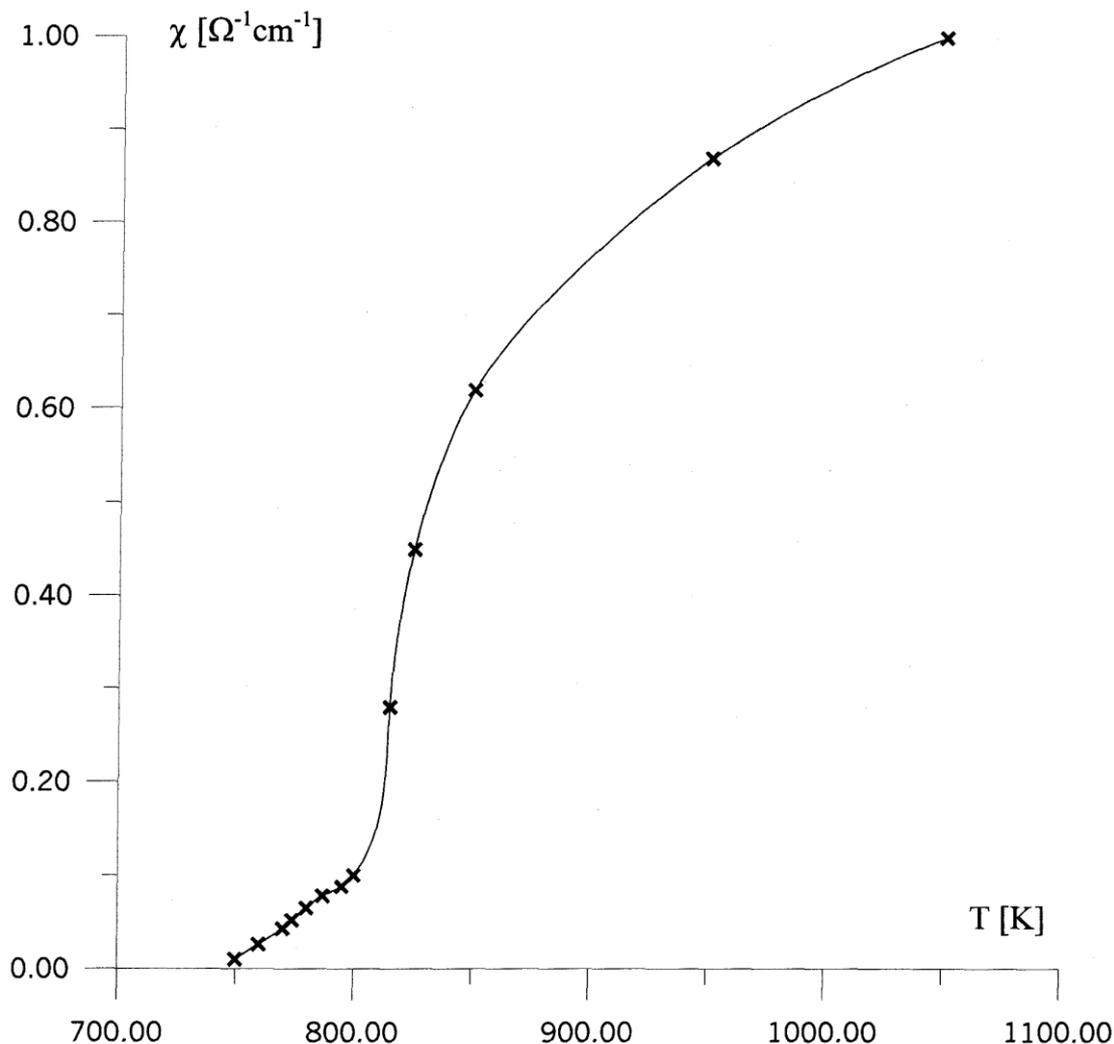
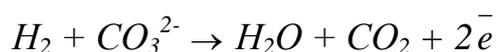
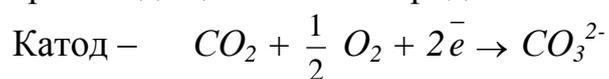


Рисунок 1. Зависимость электропроводности полупроводящего электролита от температуры

В качестве окислителя использовали смесь газов CO_2 – 67% и O_2 – 33 %, а в другой серии экспериментов – воздух. Необходимость добавки (CO_2) связана с реакциями, происходящими на электродах.

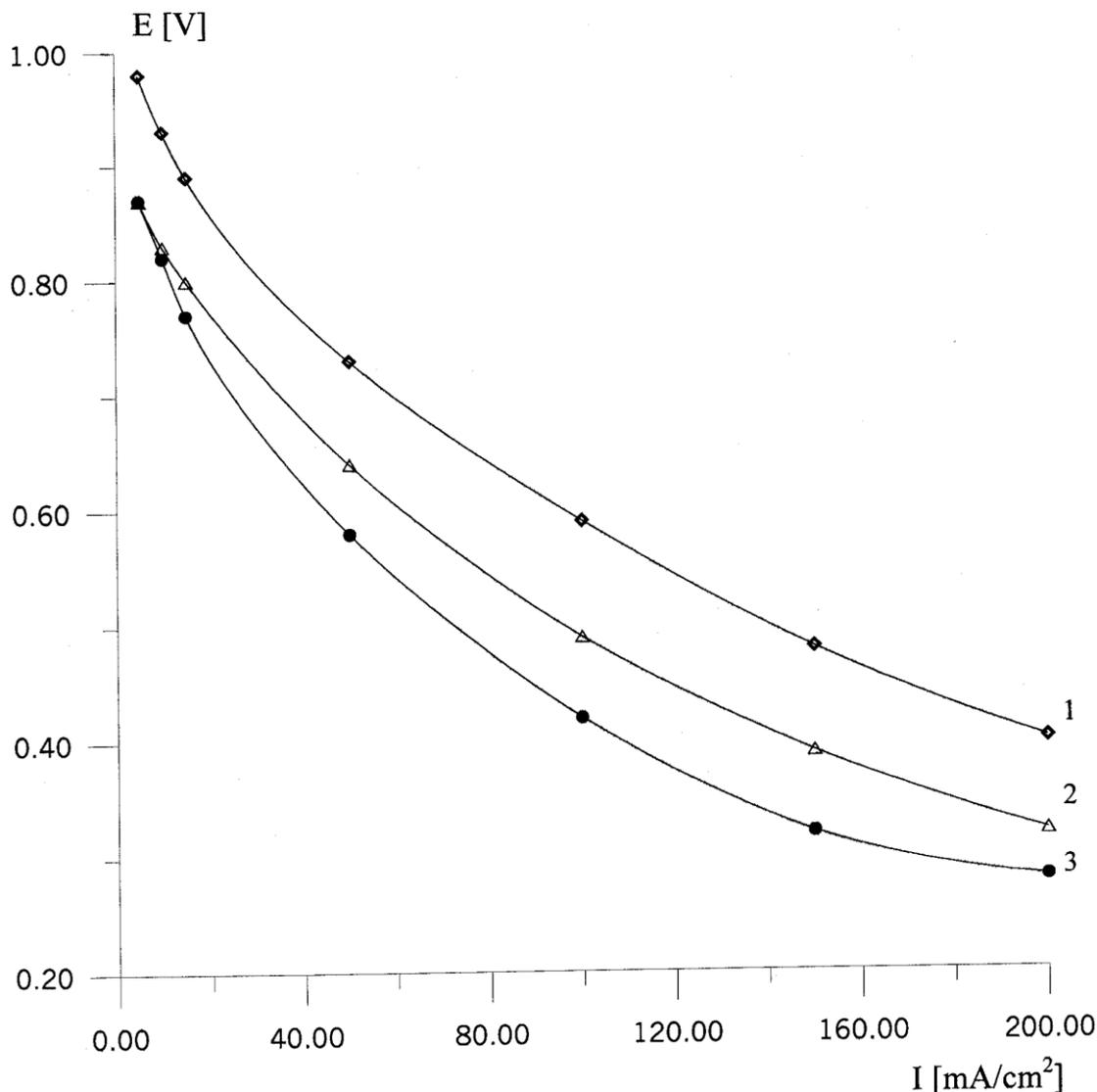


Энергоустановка для исследования электроокисления газовых смесей включала в себя электрохимический генератор, газометры с топливной и окислительной смесью, реометры. Газоотводные трубки служили одновременно в качестве электрических контактов. Электрохимический генератор помещали в специальную электропечь, разогрев которой



контролировали термопарой. При температуре разогрева 473К начинали подавать газ, состав которого контролировали с помощью газоанализатора, скорость подачи газа определяли реометром. Ввиду того, что скорость электроокисления топлива в элементе сильно зависела от скорости пропускания газовой смеси, все измерения производили в зависимости от скорости пропускания газовой смеси. Измерения производили при $V = 5$ мл/сек.

Поляризационные кривые снимали по общепринятой методике [7]. Типичные поляризационные кривые для исследуемых катализаторов при температуре 973 К приведены на рис.2.



Риунок.2. Зависимость скорости электроокисления газовой смеси на катализаторах: 1) Pt; 2) Ni-Ti; 3) Ni-Fe.

Электродвижущая сила, рассчитанная на основании равновесного состава топливного газа, равна



$$E = E_0 + 0,992 \cdot 10^{-4} T \log \frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2} \cdot P_{CO_2}^k}{P_{H_2O} \cdot P_{CO_2}^A}$$

Где $P^k_{CO_2}$ и $P^A_{CO_2}$ - парциальные давления (CO_2) на катоде и аноде.

Скорость электроокисления газовой смеси с ростом температуры возрастает. Этот эффект наблюдали для всех исследуемых катализаторов.

Процентный состав топливной смеси существенным образом сказывается на э.д.с. элемента, причем во всех случаях и на всех исследуемых катализаторах потенциал ниже на смеси, чем на чистом водороде и тем меньше, чем меньше количество водорода в смеси. При электроокислении газовой смеси ($CO + CO_2$) при концентрации $CO = 70\%$ и больше, на электродах изготовленных из сплавов $Ni-Ti$, $Ni-Fe$ наблюдали отложение сажи за счет смещения равновесия реакции $2CO \rightarrow 2C + O_2$ вправо. Все исследуемые элементы позволяли снимать с электрода плотность тока порядка $10 - 20$ mA/cm^2 , при этом э.д.с. составляла $0,85-1,08V$. Э.д.с. элемента использующего в качестве катализатора топливного электрода платину выше, чем при использовании сплавов исследуемых металлов.

Применение пастообразного электролита позволило во всех проводимых опытах избежать выхода элемента из строя за счет короткого замыкания между электродами. При использовании воздуха вместо смеси ($O_2 + CO_2$) заметных изменений характеристик элемента не наблюдали. На применяемом топливе, окислителе ($O_2 + CO_2$) и платины в качестве катализатора с использованием пастообразного электролита, элемент проработал 3000 часов, без видимых изменений характеристик элемента.

ЛИТЕРАТУРА

1. К.Феттер, Электрохимическая кинетика.- М.,Химия,-1967,-856с.
2. С.О.Pettic, I.Trachtenberg, В.Н. Barbce, Power Syst. Space Flight, Acad.Press.,-1963.-p.269-278.
3. В.Фильштих, Топливные элементы.-М.,Мир.-1967.-856с.
4. Американская рентгеновская картотека общества испытания материалов (ASTM), 1957.
5. Авторское свидетельство СССР, №972980 (авт. А.Н.Софронков и др.)
6. А.Гавдзик, С.Гайда, Н.Юрчук, А.Софронков. //Журнал прикладной химии.- т.74.- в.6.- 2001, с. 1034-1035.
7. Химические вещества из угля (Сб. статей под ред. Ю.Фальбе) М.,Химия.-1980, 613с.
8. Ю.Юсти, М.Пилькун, В.Шайбе, А.Винзель. Высокотемпературный водородный диффузионный электрод.- М.,ИЛ.-1962.-296с.