

УДК 621.352.6

В. А. ГОРБУНОВА, Г. И. НОВИКОВ, Н. М. ГАМАНОВИЧ

О ПЕРСПЕКТИВНОМ ТОПЛИВЕ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

Рабочие характеристики высокотемпературных топливных элементов (ВТТЭ), используемых в области температур до 1200 К, определяются в основном электрохимическими и электрофизическими процессами в твердом оксидном электролите (наиболее распространен в конструкциях ВТТЭ электролит на основе стабилизированного кубического диоксида циркония) и на электродах [1].

Нами проведены исследования ряда экзоэргических процессов окисления газообразных топлив в ВТТЭ [2—6]. Эксперименты выполняли на сконструированной лабораторной установке, работающей в режиме топливного элемента на основе твердого электролита состава $0,9 \text{ ZrO}_2 \cdot 0,1 \text{ Y}_2\text{O}_3$ с платиновыми электродами [6]. Определенные разности потенциалов E_z , напряжения и силы тока в ВТТЭ, а также термодинамически рассчитанные разности потенциалов E_T приведены по видам топлив в таблице (измерения проводили, как правило, при внешнем нагрузочном сопротивлении $R_{\text{н}} = 1000 \text{ Ом}$). Тот факт, что по некоторым видам топлив экспериментальные значения E_z несколько выше теоретически рассчитанных, можно объяснить протеканием в ВТТЭ наряду с основными и некоторых побочных окислительно-восстановительных процессов.

Некоторые характеристики окислительно-восстановительных процессов в ВТТЭ

Топливо/окислитель	Т, К	E_z , В	E_T , В	U , В	I , мА
Этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ /кислород	770	1,184	0,55	0,50	0,40
	870		0,85	0,75	0,68
	970	1,200	1,45	1,40	1,16
	1070		1,73	1,65	1,48
	1170		2,05	1,95	1,90
Аммиак NH_3 /кислород	770		0,35	0,25	0,25
	870		0,90	0,80	0,73
	970	1,22	1,50	1,40	1,40
	1070		1,80	1,50	1,55
	1170	1,24	1,95	1,80	1,65
Спирто-аммиачная смесь $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{NH}_3$ /кислород	770		0,20	0,15	0,15
	870	1,19	0,50	0,45	0,40
	970		1,45	1,30	1,25
	1070	1,20	1,80	1,70	1,55
	1170		2,00	1,80	1,70
CH_4 /воздух ($R_{\text{н}} = 2200 \text{ Ом}$)	1170	1,03		1,02—1,15	0,47—0,52
Топочные газы, образующиеся при сжигании антрацита (CO , CO_2 , H_2)/кислород	1170	2,00	1,05		
Топочные газы, образующиеся при сжигании антрацита (CO , CO_2 , H_2)/воздух	1170	1,36	0,96		

Наиболее перспективным, по-видимому, следует считать использование в качестве топлива для ВТТЭ топочных газов (высокоэнтальпийной смеси на основе CO и H_2), образующихся при сжигании антрацита во влажной воздушной или кислородной среде [5, 7]. Данный вариант ВТТЭ наиболее технологичен, так как размещение топливного элемента в горячей турбулизованной зоне топочной камеры конструктивно упрощает и интенсифицирует

теплопровод и диффузию реагентов к элементу, не требуя использования автономных систем его термостатирования (при 900—1100 °С), а также подготовки и подачи топлива и окислителя к электродам. Возможность встраивания ВТТЭ в промышленные энерготехнологические схемы (например, использование топочных газов, образующихся при сжигании углей, мазута и т. д.) позволит также повысить эффективность и экологичность этих схем за счет каталитического доокисления токсичных газовых примесей (СО и др.).

В целом электрические параметры исследованных нами топливных элементов (в том числе невысокие значения силы тока и удельной мощности) не дают пока возможности перейти к их практическому внедрению. Для улучшения функциональных характеристик элементов необходимо решить следующие проблемы. Снижение общего электросопротивления ВТТЭ является условием повышения его эффективности. Основное внимание в данном направлении уделяется получению электролитных и электродных слоев с хорошими электрофизическими параметрами, прежде всего с высокой удельной электропроводностью [1]. Для формирования газоплотных электролитных слоев с повышенной проводимостью целесообразно использовать микронные и субмикронные (0,1—0,5 мкм) неагломерированные легкоспекающиеся порошки на основе ZrO_2 , получаемые современными методами керамической технологии, в том числе аэрозольным, плазмохимическим и др. [8—10].

Промышленная реализация ВТТЭ предполагает замену благородных металлов, используемых в электродах, более дешевыми материалами. Ими могут быть в первую очередь допированные манганиты и хромиты лантана (например, $La - Sr - Zr - Mn - Cr - O$ -системы [6]), которые при использовании в топливных ячейках обеспечивают напряжение и плотность тока, близкие к ВТТЭ с Pt-электродами [6, 11—13], имеют близкие к диоксидциркониевым электролитам значения КТР (около $9,0 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) и дают при контакте с ними стабильную непаассивирующуюся твердофазную границу.

Расширение трехфазной зоны электродной реакции (электролит — газ — электрод) также способствует повышению эффективности ВТТЭ. Используя современные керамические технологии, можно получать порошки с регулируемой пористостью, что позволит формировать электродные слои с распределенной структурой и хорошо развитой трехфазной границей, в результате чего удельные характеристики элементов могут быть, по-видимому, увеличены на несколько порядков [1]. В публикациях последних лет описаны многочисленные способы оптимизации структуры электродного слоя для ВТТЭ на основе твердых оксидных электролитов с помощью смешанных проводящих материалов [11, 12]. Так, в [13] предложена модель композиционного катода, образованного смесью частиц с электронной (собственно электродный материал) и ионной (собственно электролитный материал) проводимостью. Показано, что морфология электродов (размеры и структура частиц и их объемные доли в материале) оказывает сильное влияние на их сопротивление. Оптимальный состав тонких электродов соответствует достижению максимальной поверхности контакта между двумя фазами. При этом характерно создание активных электродов, выполненных на основе соединений типа легированных ABO_3 -перовскитов с электронной (n - или p -типа) проводимостью и дефектностью в A -положениях, в состав которых вводится (3—50 мас.%) $ZrO_2 - Y_2O_3$ -электролит с ионной проводимостью, что позволяет значительно расширить трехфазную зону электродной реакции без образования запирающих гетеропереход слоев типа $La_2Zr_2O_7$.

Таким образом, рассмотренные данные показывают, что совершенствование использованных ранее ВТТЭ на основе твердых оксидных электролитов с парообразными топливами [1—6] требует оптимизации как конструкции элемента, так и состава материалов электролитных и электродных слоев, токопроводов, и, как ожидается, позволит получить удельную мощность ВТТЭ порядка 1—2 Вт/см² [14].

Summary

Experimental data are presented of the processes of electrochemical oxidation of gaseous fuels based on CH_4 , NH_3 , C_2H_5OH and on products of partial burning (containing CO and H_2) of industrial carbon fuels in high-temperature solid electrolyte fuel cell (HTFC). Some problems of HTFC performance optimization are considered.

Литература

1. Мурыгин И. В. Электродные процессы в твердых электролитах. М., 1991.
2. Новиков Г. И., Гаманович Н. М. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. Вып. 7. С. 1098—1101.
3. Гаманович Н. М., Новиков Г. И. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. Вып. 7. С. 1198—1199.
4. Новиков Г. И., Гаманович Н. М. // Журн. прикл. химии. 1998. Вып. 11. С. 1911—1912.

5. Новиков Г. И., Гаманович Н. М. // Журн. прикл. химии. 1999 (в печати).
6. Гаманович Н. М., Новиков Г. И. // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. 1995. № 4. С. 5—7.
7. Tubular solid oxide fuel cell report from NTIS // Coal and Synfuels Technol. 1996. Vol. 17, N 24. С. 6.
8. Галахов А. В., Цибайло Е. В. // Огнеупоры и техническая керамика. 1997. № 6. С. 5—8.
9. Анненков Ю. М., Дедов Н. В., Соловьёв А. И. и др. // Стекло и керамика. 1995. № 8. С. 23—24.
10. Дедов Н. Г., Дорда Ф. А., Голошапов Р. Г. и др. // Стекло и керамика. 1995. № 12. С. 12—14.
11. Пат. 2079935, Россия.
12. Østergaard M. J. L., Clausen C., Bagger C., Mogensen M. // Electrochimica Acta. 1995. Vol. 40, N 12. P. 1971—1981.
13. Costamagna P. // Electrochimica Acta. 1998. Vol. 43, N 3—4. P. 375—394.
14. Fuel cell breakthrough doubles performance at lower cost // Advanced Ceramic Report. 1996, sept. P. 3—4.

Белорусский государственный технологический
университет

Поступила в редакцию
25.05.99