

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ СПИРТО-АММИАЧНЫХ СМЕСЕЙ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ТОПЛИВНОМ ЭЛЕМЕНТЕ С РАЗЛИЧНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

© Н.М.Гаманович, В.А.Горбунова, Г.И.Новиков

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Поступило в Редакцию 26 июля 2000 г.; после исправления в феврале 2001 г.

Исследован высокотемпературный топливный элемент с оксидноциркониевым электролитом и различными электродными материалами, эффективно работающий при 1070–1170 К на спирто-аммиачном топливе и воздушном окислителе.

Разработка и реализация на практике топливных элементов (ТЭ), в частности высокотемпературных (ВТТЭ), работающих при 1070–1370 К на основе твердого $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ (YSZ) электролита, для прямого получения из топлив электроэнергии с высоким КПД уже не одно десятилетие является актуальной научно-технической проблемой [1–3]. При этом следует отметить возрастающий (особенно в таких индустриальных странах, как США, Япония, ФРГ и др.) интерес к применению ТЭ и ВТТЭ для получения «экологически чистой» электроэнергии [3–6]. Так, в ФРГ в последние годы создан крупный исследовательский центр по проблемам ТЭ и начаты научно-исследовательские и проектно-конструкторские работы в этом направлении, ставящие задачей ввод в промышленную эксплуатацию ТЭ с КПД переработки топлива до 55% [7].

Совершенствование ВТТЭ на основе твердых оксидных электролитов с парообразными топливами требует оптимизации как конструкции элемента, так и состава материалов электролитных и электродных слоев, токоподводов. Все это позволит в дальнейшем получить удельную мощность ВТТЭ 1.5–2.0 Вт·см⁻² при генерации постоянного тока [8]. Близкий уровень удельной мощности (0.3–0.8 Вт·см⁻² при разности потенциалов на ячейке 1.0–1.2 В) уже достигнут в последние годы на ВТТЭ планарных и трубчатых конструкций и их модулях мощностью 1–100 кВт на H_2 , CH_4 и дизельном топливах в разработках ряда зарубежных фирм [5, 8–10].

Проведенные в последние годы исследования были направлены на поиск эффективных видов топлива для ВТТЭ, одним из которых оказались спирто-аммиачные смеси. Достаточно подробный термодинамический анализ процесса их электрохимического окисления в ВТТЭ дан в работе [11].

Кроме того, промышленная реализация ВТТЭ предполагает замену благородных металлов в электродах на более дешевые материалы. К настоящему времени разработан ряд различных материалов (катодных

и анодных) для ВТТЭ. Это в основном легированные щелочноземельными (в А-положении) и переходными металлами (в В-положении) манганиты, хромиты и кобальтиты редкоземельных элементов (РЗЭ) вида ABO_3 [3] и металлокерамические (керметные) анодные материалы (типа композитов никель-YSZ) [2, 12].

Экспериментальная часть

Главной составной частью используемого ВТТЭ являлась электрохимическая ячейка на основе твердого оксидного электролита состава $0.9\text{ZrO}_2+0.1\text{Y}_2\text{O}_3$ (YSZ). Электролитную основу этих ячеек изготавливали на специально разработанной лабораторной установке методом горячего шликерного литья под давлением [1, 4]. Ячейки имеют трубчатую форму и размеры (мм): диаметр – 10.0, длина рабочей (центральной) части – 10.0, толщина стенки в рабочей части – 0.35–0.40. На полученные таким образом электролитные ячейки после их обезжиривания в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ наносили катодные и анодные слои.

В данном исследовании использовали различные электроды: металлические (Pt), металлокерамические (на основе никеля) и керамические (на основе манганитов РЗЭ). Для получения стабильных слоев, близких к YSZ-электролиту по коэффициенту термического расширения, в электродную пасту на основе названных материалов вводили 10–35 мас% порошка YSZ. Эксперименты с электродами из Pt проводили для получения сравнительных характеристик ВТТЭ. Основной же объем работ выполнен с использованием более дешевых и эффективных электродов – анодных на основе (Ni-YSZ)-кермета и керамических катодных.

Для электрохимического окисления спирто-аммиачной смеси был изготовлен ВТТЭ с керметным анодом и катодом из допированного в А- и В-положениях манганита состава $\text{La}_{0.4}\text{Ln}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_{0.94}\text{Cr}_{0.04}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_3$ (где Ln – смесь легких РЗЭ). Данный состав достаточно экономичен (дешевле по сравнению с химичес-

ки очищенными соединениями лантана или других индивидуальных РЗЭ), так как его готовят с использованием смеси, получаемой в промышленности как полупродукт гидрометаллургической переработки РЗЭ-содержащих руд типа бастнезита [13, 14]. Известно, что существенное увеличение электрохимической активности электродов обеспечивается введением в их состав оксидов со смешанной проводимостью (кислородно-ионной и электронной), таких как CeO_2 , V_2O_5 , PrO_{2-x} , Bi_2O_3 [1]. Обычно такие оксиды вводят уже на этапе формирования электродного слоя на электролите [4]. В данном исследовании были синтезированы катодные материалы на основе манганитов смеси РЗЭ цериевой группы [13] с увеличенной (за счет ионов Рг и Се) кислородно-ионной проницаемостью.

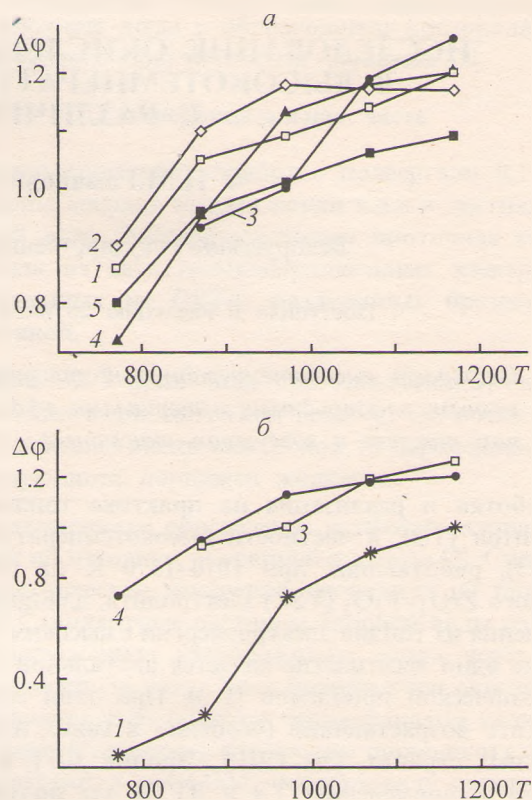
Синтез порошков катодного материала проводили изотермическим разложением (при 1170–1270 К) смеси нитратных солей, приготовленных с использованием промышленного гидрометаллургического полупродукта – нитратного раствора концентрацией по РЗЭ 300 (в расчете на сумму оксидов РЗЭ) и по свободной HNO_3 30 г·л⁻¹ [14]. Удельный расход катодного материала при нанесении на электролитную ячейку составлял 12.0 мг·см⁻², причем материал был композиционным и включал 10.0 мас% порошка YSZ.

Анод (топливный электрод) ВТТЭ готовили на основе никелево-циркониевого кермета Ni-YSZ, который получали различными способами. Удельный расход анодного материала составлял около 10.0 мг·см⁻².

Мелкодисперсные карбонильный никель (70 мас%) и шликерную массу YSZ (30 мас%) механически перемешивали и на основе этой смеси готовили электродную пасту (на 10%-ном растворе канифоли в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Вжигание этой пасты проводили в потоке гелия технической чистоты при 1550 К в течение 2.5 ч. После нанесения анода осуществляли вжигание катодного слоя при температуре 1420–1470 К на воздухе в течение 2.5 ч, приводившее одновременно к окислению анодного слоя никеля до оксида NiO_x .

Рабочий керметный электрод Ni-YSZ образовывался в результате восстановления фазы оксида никеля в слое NiO_x -YSZ высокотемпературной спирто-аммиачной смесью в процессе работы электрохимического ВТТЭ. Процесс восстановления Ni из NiO_x способствует созданию необходимой для работы ВТТЭ пористости анодного материала, а достаточно равномерное распределение дисперсных частиц YSZ в анодном кермете препятствует собирательной рекристаллизации частиц никеля при спекании и тем самым обеспечивает длительную электрохимическую активность топливного электрода [12].

В качестве токосъемов применяли платиновую проволоку толщиной 0.5 мм. Окислителем в ВТТЭ слу-



Зависимость разности потенциалов $\Delta\phi$ (В) для ВТТЭ, работающего на спирто-аммиачной смеси: спирте, аммиаке, от температуры T (К).

Цифры у кривых 1–5 (а), 3, 4 (б) – номера видов топлива в ВТТЭ в таблице.

б) 3, 4 – ВТТЭ с неплатиновыми электродами; 1 – спирто-аммиачная смесь в ВТТЭ с Pt-электродами [11].

жил кислород воздуха, подаваемого в катодное пространство (давление 10^5 Па).

На рисунке, а, б показаны полученные температурные зависимости параметров ВТТЭ. Ранее [11] были получены вольт-амперные характеристики электрохимического окисления спирто-аммиачной смеси в ВТТЭ на платиновых электродах (см. рисунок, б кривая 1). Максимальные значения разности потенциалов, напряжения и силы тока для ВТТЭ с платиновыми электродами при окислении спирто-аммиачной смеси: $\Delta\phi=1.0$ В, $V=0.9$ В, $I=0.85$ мА (при внешнем нагрузочном сопротивлении $R=1000$ Ом).

Предварительно на таком ВТТЭ были проведены процессы электрохимического окисления отдельных компонентов смеси – аммиака и этилового спирта. Пары аммиака и спирта получали путем нагревания 25%-ного водного раствора аммиака и 96%-ного этилового спирта. После осушения (от паров воды) пары спирта и аммиака поступали в анодное пространство ВТТЭ. Полученные значения разности потенциалов, напряжения и силы тока приведены в таблице. Как видно из данных таблицы, значения

Результаты измерения разности потенциалов $\Delta\phi$, напряжения V и силы тока I , полученные для ВТТЭ, работающего на спирто-аммиачных смесях
Нагрузочное сопротивление $R=1000 \text{ Ом}$

топлива	$T, \text{ K}$	$\Delta\phi, \text{ В}$	$V, \text{ В}$	$I, \text{ мА}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, газ-носитель – N_2				
1	770	0.86	0.67	0.70
	870	1.05	0.80	0.81
	970	1.09	0.82	0.86
	1070	1.14	0.87	0.90
	1170	1.20	0.92	0.96
NH_3				
2	770	0.90	0.70	0.75
	870	1.10	0.84	0.90
	970	1.18	0.90	0.95
	1070	1.17	0.90	0.95
	1170	1.17	0.84	0.90
$\text{NH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^*$				
3	870	0.93	0.70	0.75
	970	1.00	0.84	0.85
	1070	1.19	0.91	0.95
	1170	1.26	0.97	1.00
4	770	0.73	0.54	0.60
	870	0.95	0.72	0.76
	970	1.13	0.86	0.90
	1070	1.18	0.90	0.94
5	1170	1.20	0.91	0.95
	770	0.80	0.59	0.64
	870	0.96	0.73	0.76
	970	1.01	0.78	0.82
	1070	1.06	0.81	0.85
	1170	1.09	0.83	0.88

* Способ приготовления топлива: пропускание NH_3 над поверхностью спирта, нагретого до 300 (топливо № 3) и 315 К (№ 4); барботаж паров NH_3 через спирт при 293 К (№ 5).

параметров ВТТЭ, работающего отдельно на спирте и аммиаке, очень близки между собой.

Для электрохимического окисления спирто-аммиачной смеси использовали способы ее приготовления, обеспечивающие различную концентрацию компонентов в рабочей топливной смеси (см. таблицу). Окислителем служил кислород воздуха при атмосферном давлении. Значения разности потенциалов, напряжения и силы тока процесса окисления спирто-аммиачных смесей также приведены в таблице. Отметим, что зафиксированное значение I в практически важном случае работы ВТТЭ в цепи с внешним сопротивлением $R < 1000 \text{ Ом}$ (в пределе – коротко-

замкнутой цепи) достигает 0.3 А, что соответствует плотности тока $i = 0.1 \text{ А·см}^{-2}$.

Как видно из данных таблицы и рисунка, а, параметры ВТТЭ зависят от способа приготовления спирто-аммиачной смеси. Колебания значений этих параметров (разности потенциалов, напряжения и тока), вероятно, обусловлены изменением концентрации спирта в смеси.

Анализируя влияние электродных материалов ВТТЭ на эффективность электрохимического окисления спирто-аммиачной смеси (см. рисунок, б), можно сделать вывод о более высокой активности никель-керметного анода и манганитного катода (обеспечивающих $\Delta\phi = 1.26 \text{ В}$, $V = 0.97 \text{ В}$, $I = 1.0 \text{ мА}$) по сравнению с ВТТЭ с платиновыми электродами [11]. Это может быть связано как с увеличением электрохимической поляризации платинового катода в результате его поверхностного окисления до PtO_x , так и со спеканием зерен платины в процессе длительной работы ВТТЭ, приводящим к снижению пористости электродов [1, 3].

Выводы

1. Проведено экспериментальное определение электрохимических характеристик высокотемпературного топливного элемента трубчатого типа, работающего на спирто-аммиачных смесях с воздушным окислителем. Установлено влияние способа приготовления спирто-аммиачной смеси на электрохимические параметры элемента.

2. Оптимальные значения параметров высокотемпературного топливного элемента – разность потенциалов $\Delta\phi = 1.26 \text{ В}$, напряжение $V = 0.97 \text{ В}$ и сила тока $I = 1.0 \text{ мА}$ (при нагрузке $R = 1.0 \text{ кОм}$) – получены для смеси, приготовленной путем пропускания паров NH_3 над поверхностью этилового спирта, нагретого до температуры 300 К. Лучшие значения высокотемпературного топливного элемента на данном топливе получены при использовании керметного Ni-YSZ анода и катода из синтезированного нового материала $\text{La}_{0.4}\text{Ln}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_{0.94}\text{Cr}_{0.04}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_3$ (где Ln – смесь цериевых редкоземельных элементов, вводимая в виде промышленного гидрометаллургического продукта) при 1070–1170 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований РБ (грант № Х98-006).

Список литературы

- [1] Високотемпературный электролиз газов / Под ред. М.В.Перфильева. М.: Наука, 1988. 232 с.
- [2] Мурыгин И.В. Электродные процессы в твердых электролитах. М.: Наука, 1991. 350 с.

- [3] Пальгугев С.Ф., Гильберман В.К., Земцов В.И. Высоко-температурные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств. М.: Наука, 1990. 197 с.
- [4] Гаманович Н.М., Новиков Г.И. // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. 1995. № 4. С. 5–7.
- [5] Hamnett A. // Phil. Trans. Roy. Soc. London. Ser. A. 1996. V. 354. N 1712. P. 1653–1669.
- [6] Аваков В.Б. // Рос. хім. журн. 1994. Т. 38. № 3. С. 15–20.
- [7] Наумович Е.Н., Хартон В.В., Вечер А.А. // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. статей НИИ ФХП БГУ. Минск: БГУ, 1998. С. 431–450.
- [8] Veziroglu T.N. // Proc. 13th World Hydrogen Energy Conf. June 12–15. 2000. Beijing, China. 2000. V. 1. P. 3–19.
- [9] Коровин Н.В. Электрохимическая энергетика. М.: Энергоатомиздат. 1991. 264 с.
- [10] Henne R.H., Lang M., Muller M. et al. // Ann. New York Acad. Sci. 1999. V. 891. P. 124–136.
- [11] Новиков Г.И., Гаманович Н.М. // ЖПХ. 1998. Т. 71. № 11. С. 1911–1912.
- [12] Fukui T., Ohara S., Mukai K. // Electrochem. a. Solid-State Lett. 1998. V. 1. N 3. P. 120–122.
- [13] Mori M. // Proc. 2nd Int. Fuel Cell Conf. February 5–8, 1996. Tokyo, 1996. P. 10–12.
- [14] Горбунов А.В. Плазмохимическая обработка растворов нитратов металлов II–III групп в электродуговом реакторе: Автореф. канд. дис. Минск, 1998. 23 с.

Журнал прикладной химии. 2001. Т. 74. Вып. 5

УДК 543.253:541.128.13

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКСАЛАТ-ИОНОВ НА ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

© Л.Г.Шайдарова, С.А.Зарипова, Л.Н.Тихонова,
Г.К.Будников, И.М.Фицев

Казанский государственный университет

Поступило в Редакцию 18 мая 2000 г.; после исправления в декабре 2000 г.

Изучена электрокаталитическая активность губчатого осмия, иммобилизованного в состав угольно-пастового электрода, по отношению к оксалат-ионам. Предложена методика электрокаталитического определения оксалат-ионов на химически модифицированном электроде на основе губчатого осмия в условиях проточно-инжекционного анализа.

Необходимость аналитического контроля оксалат-ионов объясняется биологической важностью этих соединений. Так, щавелевая кислота и ее соли играют значительную роль в организме человека [1–3]. С нарушением обмена оксалатов связаны многие заболевания. Поэтому для проведения клинической диагностики целесообразно использовать простые, экспрессные и точные методы анализа.

В аналитических лабораториях для определения оксалат-ионов чаще используют классические методы анализа – гравиметрию и титриметрию, а среди электрохимических методов иногда применяют метод потенциометрического титрования с ионоселективным или стеклянным электродом [4]. Методы вольтамперометрии для этих целей не нашли применения. Это связано с тем, что анионы, в том числе и оксалаты, окисляются или восстанавливаются на индикаторных электродах с высоким перенапряжением. Однако, как стало известно [5], эффекты перенапряжения могут быть снижены с помощью так называемых ре-

докс-медиаторов. Именно поэтому в последнее время возрос интерес к электрохимическим методам анализа, основанным на использовании химически модифицированных электродов (ХМЭ) с электрокаталитическими свойствами [6–8]. Эти электроды уже успешно используют для электрохимического детектирования широкого круга соединений, таких как кислород, пероксид водорода, анионы, спирты, альдегиды, углеводы, аминокислоты и др., в том числе и в системах проточного анализа [9].

Поиск новых редокс-медиаторов для ХМЭ и их использование в проточно-инжекционном анализе (ПИА) биологически важных соединений с целью автоматизации и повышения производительности определения является актуальным.

В настоящей работе изучена возможность электрокаталитического определения щавелевой кислоты и оксалат-ионов на угольно-пастовых электродах (УПЭ), модифицированных губчатым осмием, в условиях ПИА.