

УДК 541.131

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

Моделирование кислородного электрода высокотемпературных электрохимических генераторов энергии

Обоснована природа и механизм катодного восстановления кислорода в высокотемпературных электрохимических преобразователях энергии. Показано, что на кислородном (положительном) электроде источника тока может генерироваться ток плотностью в 100 раз выше, чем в водных растворах электролитов. Этот эффект объясняется участием в катодном процессе высших кислородных соединений щелочных металлов. Согласно предложенной схеме, роль высших кислородных соединений в катодном процессе сводится к переносу активного кислорода от границы раздела кислород/расплав к поверхности электрода. Такая схема положена в основу количественного анализа процесса катодного восстановления кислорода, который базируется на рассмотрении совокупности уравнений, отражающих как массоперенос, так и химические и электрохимические реакции в приэлектродном слое. С использованием модели удалось проследить за изменением ионного состава приэлектродного слоя электролита в условиях электролиза или генерирования энергии, а также получить расчетные вольт-амперные характеристики электрода.

Обґрунтована природа і механізм катодного відновлення кисню у високотемпературних електрохімічних перетворювачах енергії. Показано, що на кисневому (позитивному) електроді джерела струму може генеруватися струм густиною у 100 разів вищою, ніж у водних розчинах електролітів. Цей ефект пояснюється участю в катодному процесі вищих кисневих сполук лужних металів. Згідно із запропонованою схемою, роль вищих кисневих сполук у катодному процесі зводиться до перенесення активного кисню від межі розділу кисень/розплав до поверхні електрода. Така схема покладена в основу кількісного аналізу процесу катодного відновлення кисню, який базується на розгляді сукупності рівнянь, що відображають як масоперенос, так і хімічні та електрохімічні реакції у приелектродному шарі електроліту. З використанням моделі вдалося простежити за зміною іонного складу приелектродного шару в умовах електролізу та генерування енергії, а також отримати розрахункові вольт-амперні характеристики електрода.

Введение. Наиболее интересные работы по изучению кислородного электрода и протекающих на нем процессов катодного восстановления кислорода проводились в последние несколько десятилетий в связи с созданием электрохимических генераторов электрической энергии (топливных элементов) и источников тока с кислородной или воздушной деполяризацией [1]. Исследования кислородного электрода стимулировались также необходимостью уменьшения рабочего напряжения на электролизерах для получения водорода в связи с развитием концепции водородной энергетики [2]. Механизм и кинетика процессов на кислородном электроде изучались в основном в водных растворах электролитов. Намного меньше работ посвящено изучению кислородного электрода в электрохимических системах с ионными расплавами.

В водных щелочных растворах процесс катодного восстановления кислорода протекает в соответствии с реакцией [3]:



В таких средах процесс (1) является необратимым и характеризуется весьма низкой скоростью [4]. Для водных растворов КОН, например, при температуре 300 К на гладких никелевых электродах она составляет 0,06 мА/см², что обусловлено низкой растворимостью молекулярного кислорода (0,45·10⁻⁴ моль/л). Поэтому обычно для получения приемлемых плотностей катодного тока в реальных преобразователях энергии используются пористые газодиффузионные электроды с развитой поверхностью. В нитратных и галогенидных расплавленных электролитах, несмотря на высокие рабочие температуры (450...850 К), не были достигнуты высокие

плотности катодного тока, поскольку в них растворимость кислорода также небольшая (порядка $0,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л) и снижается по мере повышения температуры.

Аномально высокие плотности тока катодного восстановления кислорода были зарегистрированы в гидроксидных расплавах [5]. Этот факт трудно было связать с восстановлением физически растворенного молекулярного кислорода. Поэтому для объяснения этого факта нами была предложена схема восстановления кислорода, предполагающая химическое растворение кислорода в расплавах и участие в катодном процессе образующихся при таком растворении перекисных O_2^{2-} и надперекисных O_2^- ионов. Для обоснования такой схемы проведены термодинамические расчеты и проанализированы вольт-амперные характеристики, полученные в широком диапазоне температур в различных гидроксидных расплавах (KOH, NaOH, LiOH). Установлено, что концентрация активного кислорода в расплавах KOH ($5,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л) значительно выше, чем в расплаве NaOH ($0,026 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Аналогичным образом зависит от катионного состава расплава и плотность предельного катодного тока. Действительно, при переходе от расплава KOH к расплаву NaOH плотность катодного тока уменьшается примерно на два порядка.

Изучение соотношения между плотностью предельного тока восстановления кислорода на никелевом электроде в расплавах KOH и количеством активного кислорода (выделившегося при растворении проб охлажденного гидроксида в воде) показало, что в рассмотренном интервале концентраций активного кислорода между ними существует практически прямая зависимость. Снижение содержания воды в расплаве и повышение парциального давления кислорода в газовой фазе, приводящее к увеличению содержания активного кислорода, способствуют повышению скорости катодного восстановления кислорода. Для расплава KOH, в котором в наименьшей степени проявляются структурные изменения, зависимость предельной плотности тока i (мА/см²) от температуры была представлена в координатах $\lg i - 1/T$. Энергия активации, вычисленная из наклона полученной прямой, оказалась равной

19,8 кДж/моль, что служит доказательством диффузионного режима исследуемого процесса [6].

В аналогичных условиях были получены катодные хронопотенциограммы $E - f(t)$. Построенные в результате их обработки графики $it^{0,5} - i$, где τ – переходное время, представляют собой прямые, практически параллельные оси абсцисс. Это, как известно [7], является признаком того, что скорость исследуемого процесса лимитируется стадией диффузии. Какая-либо замедленная химическая реакция хронопотенциометрическими измерениями обнаружена не была.

Интересно сравнить предельные катодные токи в гидроксидных расплавах и в водных растворах щелочей. При парциальном давлении кислорода, равном 20 кПа (воздушная атмосфера), в расплаве KOH концентрация активного кислорода составляет 0,058 моль/л, а плотность предельного тока – 70 мА/см². В 8,5 М растворе KOH при 298 К концентрация растворенного кислорода $0,45 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а плотность предельного тока – около 0,06 мА/см². Отношения между концентрацией кислорода и предельными плотностями тока в обоих случаях одного порядка. Таким образом, на гладких неактивированных никелевых электродах в расплавах были получены плотности тока восстановления кислорода на несколько порядков выше, чем в водных растворах гидроксидов. Вряд ли подобное различие можно объяснить на основе предположения об одинаковом механизме восстановления кислорода в гидроксидных растворах и расплавах.

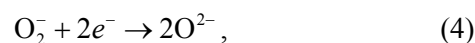
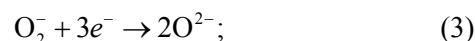
Комплекс полученных экспериментальных данных послужил основой для выработки новых представлений о природе и механизме катодного восстановления кислорода в гидроксидных расплавах. Нами сделано предположение, что при незначительной концентрации растворенного молекулярного кислорода значительные катодные токи в гидроксидных расплавах достигаются благодаря возникновению интенсивного диффузионного потока активного кислорода, содержащегося в надпероксидных и пероксидных соединениях щелочных металлов. В качестве дополнительного основания для такого предположения могут быть использованы результаты сопоставления плотностей предельного тока восстановления кислорода

в различных по катионному составу расплавах. Экспериментально полученные значения плотности тока на гладких погруженных в расплавы КОН и NaOH никелевых электродах равны 69 и 0,66 мА/см² соответственно. Таким образом, плотность тока в расплаве КОН более чем в 100 раз выше по сравнению с расплавом NaOH. В подобном же соотношении находятся и рассчитанные концентрации активного кислорода в расплавах КОН и NaOH. Все это свидетельствует о том, что при катодной поляризации инертного электрода в гидроксидных расплавах происходит восстановление активного кислорода, содержащегося в высших кислородных соединениях щелочных металлов.

Согласно предложенной схеме, роль высших кислородных соединений в катодном процессе сводится к переносу активного кислорода от границы раздела кислород/расплав к поверхности электрода. Такая схема может быть положена в основу количественного анализа процесса катодного восстановления кислорода, который базируется на рассмотрении совокупности уравнений, отражающих как массоперенос, так и химические и электрохимические реакции в приэлектродном слое. Такая совокупность уравнений представляет собой математическую модель электродного процесса, учитывающую связь между отдельными явлениями общего электродного процесса. С ее использованием можно проследить за изменением ионного состава приэлектродного слоя электролита в условиях электролиза или генерирования энергии, а также получить расчетные вольт-амперные характеристики электрода.

Одной из главных предпосылок, положенных в основу разрабатываемой математической модели, было предположение о том, что электродные процессы в ионных расплавах не ограничиваются стадией переноса электронов и что, следовательно, в используемых режимах поляризации на границе электрод/расплав устанавливается электродное равновесие. Это позволило для характеристики состояния электрода и его приэлектродного слоя использовать соответствующие уравнения Нернста и составленные модели рассматривать как равновесные или макрокинетические. При составлении модели предполага-

лось также, что токообразующими процессами на кислородном электроде являются такие реакции:



стандартные потенциалы которых обозначим как E_1^0 , E_2^0 и E_3^0 соответственно.

Совокупность процессов, происходящих в прикатодном слое кислородного электрода в условиях установившегося режима, можно описать четырьмя уравнениями. Первое из этих уравнений:

$$\frac{\partial [\text{O}^{2-}]}{\partial x} + 2 \frac{\partial [\text{O}_2^{2-}]}{\partial x} + 2 \frac{\partial [\text{O}_2^-]}{\partial x} = 0, \quad (5)$$

в котором x – расстояние от поверхности электрода – отражает то обстоятельство, что общий диффузионный поток кислорода в составе всех анионов равен нулю (здесь и далее принимается, что коэффициенты диффузии всех анионов примерно равны). Второе уравнение, включающее все участвующие в катодном процессе заряженные частицы:

$$2 \frac{\partial [\text{O}^{2-}]}{\partial x} + 2 \frac{\partial [\text{O}_2^{2-}]}{\partial x} + \frac{\partial [\text{O}_2^-]}{\partial x} = -\frac{i}{FD}, \quad (6)$$

описывает перенос заряда. В нем влияние миграции не учитывается, поскольку в расплавах концентрация ионов фона значительно превышает концентрацию исследуемых частиц (ионов O_2^{2-} и O_2^-). Два последующих уравнения:

$$E = E_1^0 - \frac{2,3RT}{F} \lg \frac{[\text{O}_2^{2-}]}{[\text{O}_2^-]}; \quad (7)$$

$$E = E_2^0 - \frac{2,3RT}{3F} \lg \frac{[\text{O}^{2-}]^2}{[\text{O}_2^-]}; \quad (8)$$

представляют собой уравнения Нернста для окислительно-восстановительных систем (2) и (3) и определяют соотношение концентраций ионов кислорода на границе раздела электрод/расплав при различных значениях потенциала.

Интегрирование уравнений (5) и (6) в пределах от 0 до δ , где δ – толщина диффузионного слоя, дает:

$$i_d = \frac{3FD[\text{O}_2^-]}{\delta}; \quad (9)$$

$$2[\text{O}^{2-}] + 2[\text{O}_2^{2-}] + [\text{O}_2^-] = 2P + 2\Pi + \Gamma - i \cdot 2,82 \cdot 10^{-6}, \quad (10)$$

где $\Gamma = [\text{O}_2]^0$; $\Pi = [\text{O}_2^{2-}]^0$ и $P = [\text{O}^{2-}]^0$ – концентрации соответствующих ионов в объеме расплава. Величину δ/FD можно оценить с использованием выражения:

$$[\text{O}^{2-}] + 2[\text{O}_2^{2-}] + 2[\text{O}_2^-] = P + 2\Pi + 2\Gamma, \quad (11)$$

определяющего плотность предельного катодного тока процесса на кислородном электроде в рассматриваемом интервале температур. Если принять, что плотность предельного тока составляет 80 mA/cm^2 , $\Gamma = 76 \cdot 10^{-6} \text{ моль/см}^3$, а $D = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, то величина δ/FD должна составлять $2,82 \cdot 10^{-6} \text{ моль/см} \cdot \text{mA}$, а уравнение (10) примет вид:

$$2[\text{O}^{2-}] + 2[\text{O}_2^{2-}] + [\text{O}_2^-] = 2P + 2\Pi + \Gamma - \frac{i\delta}{FD}. \quad (12)$$

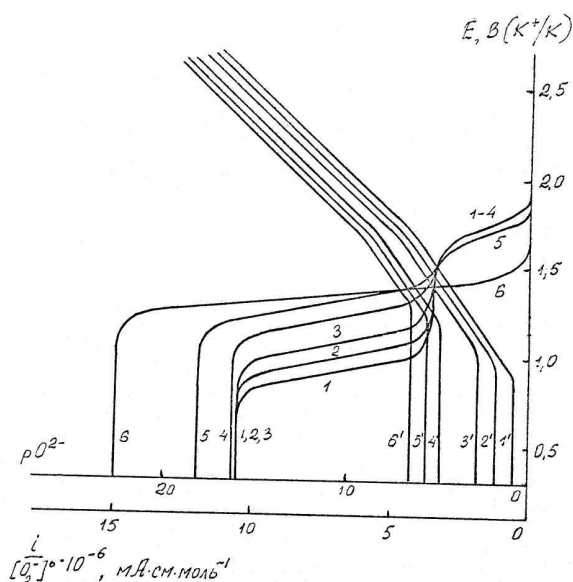


Рис. 1. Расчетные вольт-амперные характеристики (1-6) и динамические оксидопотенциограммы $E - p[\text{O}^{2-}]^S$ (1'-6') для расплава КОН с содержанием ионов O_2^- , моль/см³: 1-1' – 10^{-3} ; 2-2' – 10^{-4} ; 3-3' – 10^{-5} ; 4-4' – 10^{-7} ; 5-5' – 10^{-8} ; 6-6' – 10^{-10} . Температура 700 К. Содержание ионов O^{2-} и O_2^{2-} : 10^{-10} и $0,15 \cdot 10^{-6}$ моль/см³ соответственно.

Путем решения системы уравнений (5)–(8) с использованием ЭВМ при выбранных значениях потенциала и различном содержании ионов O^{2-} , O_2^{2-} и O_2^- в объеме расплава определялись концентрации этих ионов на границе раздела в условиях прохождения катодного тока, а также величины плотности тока i . При этом вычислялись также величины $p[\text{O}^{2-}]^S = -\lg [\text{O}^{2-}]^S$, характеризующие основность расплава в непосредственной

близости к поверхности электрода. Наличие данных о плотности тока и $p[\text{O}^{2-}]^S$ позволило для каждого из рассмотренных случаев построить теоретические поляризационные кривые, а также графики $E - p[\text{O}^{2-}]^S$, отражающие взаимосвязь между потенциалом и основностью приэлектродного слоя электролита (динамические оксидопотенциограммы).

Для построения указанных зависимостей для расплава КОН использовались значения $E_1^0 = 1,73 \text{ В}$, $E_2^0 = 1,16 \text{ В}$ относительно электрода K^+/K . Содержание ионов O_2^- варьировалось в пределах $10^{-3} \dots 10^{-10}$ моль/см³, а ионов O^{2-} – в пределах $10^{-4} \dots 10^{-12}$ моль/см³. Результаты проведенных расчетов представлены на рис. 1 и 2.

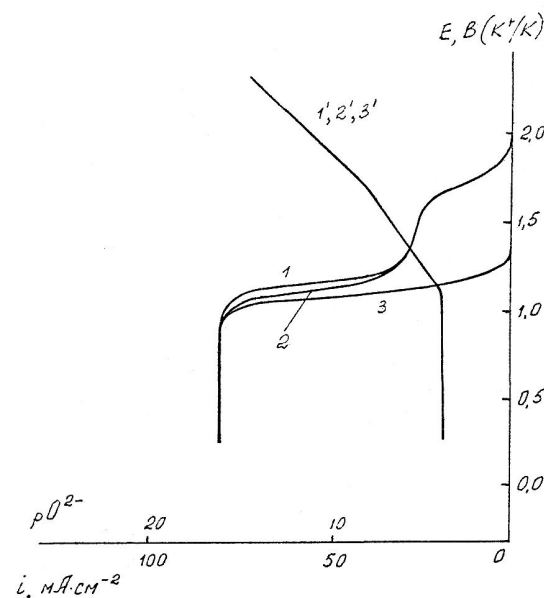


Рис. 2. Расчетные вольт-амперные характеристики (1-3) и динамические оксидопотенциограммы $E - p[\text{O}^{2-}]^S$ (1'-3'), полученные для расплава КОН с содержанием O_2^- , моль/см³: 1-1' – 10^{-12} ; 2-2' – 10^{-6} ; 3-3' – 10^{-4} . Температура 700 К. Содержание ионов O_2^- и O_2^{2-} : $76 \cdot 10^{-6}$ и $0,15 \cdot 10^{-6}$ моль/см³ соответственно.

Как видно из рис. 1, на расчетных поляризационных кривых (вольт-амперных характеристиках) имеются две катодные волны, первую из которых можно отнести за счет процесса (2), а вторую – за счет процесса (4). Соотношение высот наблюдаемых волн соответствует количеству электричества, расходуемому на протекание процессов (2) и (4). По мере понижения содержания ионов O_2^- первая волна смещается в отрицательном, а вторая – в положительном направлении. При содержании ионов O_2^- порядка 10^{-10} моль/см³

обе волны сливаются в одну. При повышении содержания ионов O_2^{2-} до уровня, близкого к содержанию ионов O_2^- , наблюдается лишь незначительное смещение второй волны в область более отрицательных потенциалов (рис. 2). При дальнейшем повышении основности исходного расплава первая катодная волна исчезает. Суммарная высота обеих волн при $[O_2^-] = \text{const}$ во всех случаях остается неизменной и не зависящей от основности исследуемого расплава.

Общий вид зависимости вольт-амперных характеристик от содержания ионов O_2^- и O_2^{2-} и от основности расплава соответствует наблюдаемому на опыте [8]. Катодная поляризационная кривая 1 (рис. 3), полученная экспериментально для обезвоженного гидроксидного расплава, как по форме, так и по расположению волн подобна поляризационным кривым $i-E$ на рис. 1 и 2, полученным в результате модельных вычислений.

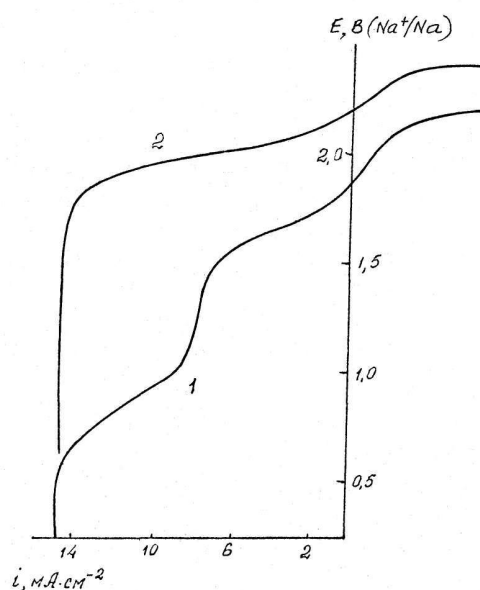


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики, полученные в обезвоженном расплаве $KOH - NaOH$ (1) и в таком же расплаве, содержащем $7 \cdot 10^{-2}$ моль/л воды (2). Построены по данным [8].

Выводы. Установленная в работе корреляция экспериментальных и расчетных данных свидетельствует о том, что разработанная макрокинети-

ческая модель кислородного электрода адекватно описывает катодные процессы, протекающие в гидроксидных расплавах, а в ее основу были положены верные представления о механизме и кинетике катодного восстановления кислорода в исследуемых расплавленных электролитах. Разработанная математическая модель позволяет проводить оптимизацию работы кислородного (положительного) электрода высокотемпературных химических источников тока (топливных элементов, электрохимических накопителей энергии). Предложенная схема катодного процесса позволяет объяснить тот факт, что в гидроксидных расплавах на гладких (непористых) электродах, не активированных дорогостоящими катализаторами (благородными металлами), скорость токообразующего катодного процесса на два порядка выше по сравнению с водными растворами электролитов. Это создает предпосылки для создания электрохимических преобразователей энергии с весьма высокой удельной мощностью.

1. Кошель М.Д. Теоретичні основи електрохімічної енергетики. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2002. – 430 с.
2. Козин Л.Ф., Волков С.В. Современная энергетика и экология. Проблемы и перспективы. – Киев: Наукова думка, 2006. – 774 с.
3. Антропов Л.И. Теоретична електрохімія. – Київ: Либідь, 1993. – 544 с.
4. Тарасевич, М.Р., Хрущева Е.И. Механизм и кинетика электровосстановления кислорода на металлических электродах // Кинетика сложных электрохимических реакций. – М., 1981. – С. 104–158.
5. Tkalenko M.D., Kokhanovskii I.N., Tkalenko D.A. Macrokinetics of the cathode processes in oxygen-containing molten salts // 55-th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (Korea, October, 2004). Abstracts. – P. 95–97.
6. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. – М.: Высшая школа, 1987. – 295 с.
7. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. – М.: Мир, 1974. – 554 с.
8. Goret J., Tremillon B. Proprietes chimiques et electrochimiques dans les hydroxydes alkaline fondues. 11. Systems oxydoreducteurs de l'oxygen // Bull. Soc. Chim. France. – 1966. – No.1. – P. 67–73.