

УДК 541.136.2

О. А. Джамбек, О. І. Джамбек

Одеський національний університет, проблемна
науково-дослідницька лабораторія паливних елементів,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

ГАЗОДИФУЗІЙНІ ЕЛЕКТРОДИ З КИСНЕВОЮ ДЕПОЛЯРИЗАЦІЄЮ НА ОСНОВІ ЗМІШАНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ

З метою підвищення стабільності газодифузійних електродів з кисневою деполяризацією в умовах циклічного навантаження розглянута можливість використання змішаних каталізаторів на основі NiCo_2O_4 та MnO_2 . Визначена електрохімічна активність та стабільність електродів з двох- та трьох-шаровими каталітично активними масами, виготовленими на основі чистих та змішаних каталізаторів. Випробування у напівелементі показали підвищену ЕХА та незначну швидкість зростання поляризації електродів з каталізатором, який одержано простим механічним змішуванням NiCo_2O_4 та MnO_2 у співвідношенні 1:1.

Ключові слова: газодифузійний електрод, киснева деполяризація, каталізатор, циклування

Циклування газодифузійних електродів на основі нікель-кобальтового каталізатору виявило, що основною причиною зниження електрохімічних характеристик електродів є окислювально-відновні процеси самого каталізатору [1, 2]. В результаті протікання цих процесів поверхня каталізатору розрихлюється, шпінель переходить у рентгеноаморфну суміш простих оксидів, внаслідок чого різко зростає внутрішній опір електроду, як слід і поляризаційні втрати.

Одним із способів вирішення цієї проблеми є розділення процесів електровідновлення та електроокислювання кисню на різні електроди [2; 3], що зменшує питомі енергію та напруженість елементу.

Другим засобом підвищення стабільності при циклуванні є введення електропровідної добавки у позитивний електрод [4], однак електрохімічна активність при цьому значно знижується.

Ще одна можливість підвищення циклюємості позитивного електроду – використання змішаних каталізаторів, де процеси електровідновлення та електроокислювання відбуваються на двох різних каталізаторах.

Для випробувань була обрана пара каталізаторів, нікель-кобальтова шпінель та діоксид марганцю, які не містять благородні метали. Кожний з цих каталізаторів використовують в реакціях відновлення кисню.

Попередніми випробуваннями виявлено, що нікель-кобальтова шпінель більш стабільна в процесі електроокислювання, а діоксид марганцю – в процесі електровідновлення кисню.

З метою вибору способу виготовлення каталітично активного шару (далі – КАШ) та електродів проведено випробування 4 типів електродів.

У перших двох – КАШ складався з шарів чистих фобізованих шпінелі та MnO_2 з 15% (мас.) нефобізованої ацетиленової сажі як електропровідної добавки. Електроди відрізнялись розташуванням шарів відносно гідрозапорного шару (далі – ГЗШ).

У третього типу каталітично активний шар містить фобізований каталізатор, одержаний сумісним осадженням NiCo_2O_4 та MnO_2 (1:1) з 15% (мас.) нефобізованої сажі.

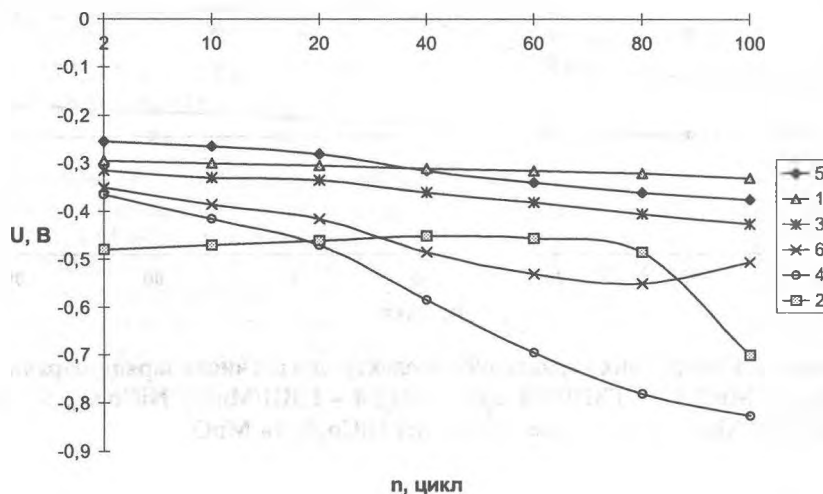
КАШ у четвертого типу електродів одержано на основі механічної суміші фобізованої шпінелі та диоксиду марганцю (1:1) з 15% нефобізованої ацетиленової сажі.

Електроди виготовлено сумісним пресуванням КАШ та ГЗШ (сітчастий струмовий колектор розташовано в ГЗШ) при 160 кг/см^2 з послідуною термообробкою при $365 \pm 3^\circ\text{C}$ на протязі 10 хвилин.

Визначення електрохімічної активності (далі – ЕХА) та стабільності при циклуванні здійснювали у напівелементі в умовах термостатування при 30°C в атмосфері кисню з примусовою циркуляцією.

Зіставлення розрядних характеристик електродів на основі чистих каталізаторів (криві 1,2, мал.1) показало, що найбільш високі електрохімічні характеристики та стабільність мають електроди з NiCo_2O_4 . Незначне поліпшення на перших 40 циклах розрядного потенціалу електродів, КАШ яких виготовлено на основі диоксиду марганцю, зумовлено повільним змочуванням КАШ при циклуванні. Подальше різке погіршення характеристик пов'язано з окислюванням MnO_2 і утворенням розчинних манганатів, які переходять в об'єм лужного електроліту.

Поведінка електродів з двохшаровими каталітично активними масами (криві 3,4, мал.1) зумовлена властивостями того шару, який розташовано поблизу межі КАШ/ГЗШ. Погіршення характеристик таких електродів викликано зменшенням кількості каталізатору в каталітично активному шарі в два рази (загальна маса каталізатору в електроді складає 1).

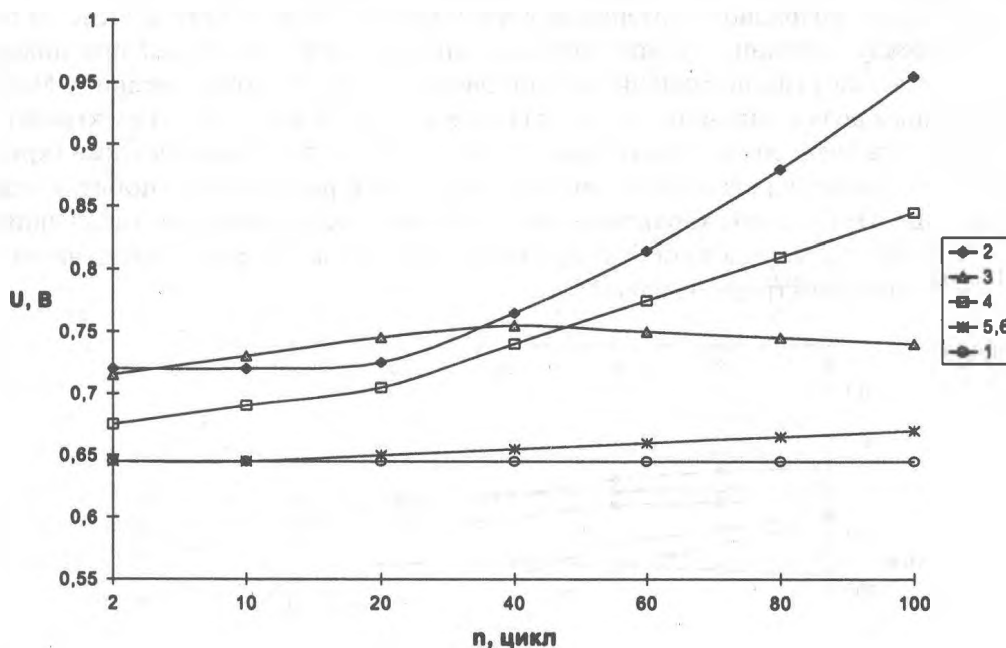


Мал. 1. Залежність розрядних характеристик електродів від числа заряд-розрядних циклів. 1 – NiCo_2O_4 ; 2 – MnO_2 ; 3 – ГЗШ/ NiCo_2O_4 / MnO_2 ; 4 – ГЗШ/ MnO_2 / NiCo_2O_4 ; 5 – механічна суміш NiCo_2O_4 та MnO_2 ; 6 – сумісне осадження NiCo_2O_4 та MnO_2

Характеристики електродів, КАШ яких виготовлено з суміші каталізаторів (NiCo_2O_4 : $\text{MnO}_2 = 1:1$), залежать від способу одержання змішаного каталізатору.

Найкращий каталізатор отримано простим механічним змішуванням (криві 5,6, мал.1). Очевидно, в процесі сумісного осадження при наявності MnO_2 формується менше частинок NiCo_2O_4 , що зумовлює зниження ЕХА електродів на основі такого каталізатору. Характерною особливістю змішаних каталізаторів є зниження швидкості поляризації електродів при зростанні числа заряд-розрядних циклів. Напевно, це пов'язано перерозподілом процесу електровідновлення кисню між поступово знижуючим свою активність нікель-кобальтовим каталізатором та стійким, при наявності NiCo_2O_4 (відсутність манганатів в об'ємі електроліту), диоксидом марганцю.

Залежність зарядного потенціалу електродів від числа заряд-розрядних циклів показана на мал.2. Електроди, у яких шар нікель-кобальтової шпінелі розташовано на ГЗШ (криві 1,3,5,6, мал.2.) більш стабільні. Високе значення потенціалу електроду з двохшаровими каталітично активними масами (крива 3, мал.2) зумовлено спадом напруги на КАШ з MnO_2 при перебіганні через нього електричного струму. Для змішаних каталізаторів (криві 5,6, мал.2.) характеристики електродів не залежать від способу здобування КАШ.



Мал. 2. Залежність розрядних характеристик електродів від числа заряд-розрядних циклів. 1 – NiCo_2O_4 ; 2 – MnO_2 ; 3 – ГЗШ/ NiCo_2O_4 / MnO_2 ; 4 – ГЗШ/ MnO_2 / NiCo_2O_4 ; 5 – механічна суміш NiCo_2O_4 та MnO_2 ; 6 – сумісне осадження NiCo_2O_4 та MnO_2

Література

1. Джамбек О. И., Джамбек А. А., Макордей Ф. В. Циклическая вольтамперометрия для кислородного электрода на основе никель-кобальтового катализатора. — Киев, 1998. — 7 с. Рукопись деп. в ГНТБ Украины 23.02.98, № 114-УК98.
2. Резников Т. Л. Электрохимические генераторы. — М.: ВИНТИ. Сер. "Генераторы прямого преобразования тепловой и химической энергии в электрическую". 1974. — Т. 1. — 107 с.

3. Левинсон В. С. Химические источники тока. — М.: ВИНТИ. Сер. "Генераторы прямого преобразования тепловой и химической энергии в электрическую". — 1975. — Т. 2. — 256 с.
4. Пат. 4894296 США, МКИ Н 01 М 4/00. Cathod for zink air cells. Borbely Alex. Molla Gaynal. Duracell Inc. № 113708. Заявл. 27.10.87. Опубл. 16.01.90, НКИ 429/27.

Джамбек А. А., Джамбек О. И.

Одесский национальный университет, проблемная
научно-исследовательская лаборатория топливных элементов,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

ГАЗОДИФУЗИОННЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ С КИСЛОРОДНОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЕЙ НА ОСНОВЕ СМЕШАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Резюме

С целью повышения стабильности газодиффузионных электродов с кислородной деполяризацией в условиях циклической нагрузки рассмотрена возможность использования смешанных катализаторов на основе NiCo_2O_4 и MnO_2 . Определена электрохимическая активность и стабильность электродов с двух- и трехслойными каталитически активными массами, изготовленными на основе чистых и смешанных катализаторов. Испытания в полуэлементе показали повышенную ЭХА и незначительную скорость возрастания поляризации электродов с катализатором, который получен простым механическим смешиванием NiCo_2O_4 и MnO_2 в соотношении 1:1.

Ключевые слова: газодиффузионный электрод, кислородная деполяризация, катализатор, циклирование.

Dzhambek A. A., Dzhambek O. I.

Odessa National University, problematic research
and development lab of fuel cells,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

GAS-DIFFUSION ELECTRODES WITH OXYGENIOUS DEPOLARIZATION ON THE BASIS OF MIXED CATALYTIC AGENTS

Summary

With the purpose of a stability augmentation of gas-diffusion electrodes with an oxygenious depolarization in requirements of a cyclic load the possibility of using of mixed catalysts on a basis of NiCo_2O_4 and MnO_2 surveyed. The electrochemical activity and stability of electrodes from two and trizonal catalytic active mass manufactured on the basis of pure and mixed catalysts is determined. The trials in half-element have shown of a heightened ECA and minor velocity of ascending of polarization of electrodes with the catalytic agent, which one is obtained by prime mechanical interfusing NiCo_2O_4 and MnO_2 in the ratio 1:1.

Keywords: gas-diffusion electrode, oxygenious depolarization, catalytic agent, cycling