

УДК 541.136.2

Джамбек О. А., Джамбек О. І., Макордей Ф. В.

Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,
проблемна науково-дослідна лабораторія паливних елементів

ВПЛИВ СІТЧАСТОГО СТРУМОВОГО КОЛЕКТОРА НА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КИСНЕВОГО ГАЗОДИФУЗІЙНОГО ЕЛЕКТРОДУ

Вивчено вплив типу і місця розташування сітчастого струмового колектора на електрохімічні характеристики кисневого газодифузійного електрода з гідрозапорним шаром з плівки нафільтрованого фторопласту або гідрофобізованої ацетиленової сажі методом вольтамперометрії в потенціодинамічному і гальваностатичному режимах. Випробування в елементі показали, що висока електрохімічна активність і стабільність при розряді спостерігається для електродів у випадках, якщо сітчастий струмовий колектор запресовано в каталітичний активний шар (гідрозапорний шар – плівка нафільтрованого фторопласту) або – в гідрозапорний шар на основі ацетиленової сажі.

Ключові слова: газодифузійний електрод, струмовий колектор, характеристики.

Газодифузійні електроди – це складні багатокомпонентні системи з розвинутою поверхньою, електрохімічні характеристики яких залежать від фізико-хімічних властивостей компонентів системи і технології виготовлення як складових, так і електродів взагалі. Одним із факторів, який впливає на характеристики електродів, є тип і місце розташування сітчастого струмового колектора відносно функціональних шарів.

В даній роботі приведені результати дослідження газодифузійних електродів з різними типами і місцем розташування сітчастого струмового колектора методом вольтамперометрії в потенціодинамічному і гальваностатичному режимах.

Електрохімічні дослідження проводили на кисневих (повітряних) газодифузійних електродах з нікель-кобальтовим каталізатором в складі киснево(повітряно)-цинкового елемента в умовах термостатування при 60°C з примусовою подачею газа-окислювача (кисень або повітря). Розряд здійснювали стабілізованим струмом щільністю 150 мА/см² до кінцевого значення напруги 0,7 В в потоці кисню. Для вимірювання і ресстрації величин струму, напруги, потенціалів катода і анода відносно окисно-ртутного електрода порівняння (далі о.р.е.) використовували високоомний цифровий вольтметр Щ-300 і автоматичний потенціометр КСП-4, для навантаження – стабілізатор струму і напруги Б-5-46.

Вплив місця розташування сітчастого струмового колектора вивчали для двох типів сіток – плоска (просічна) і об'ємна (плетена 016) з двома типами гідрозапорних шарів (далі ГЗШ): із нафільтрованого фторопласту (далі ФПЛ) і гідрофобізованої ацетиленової сажі (далі ФС). В залежності від типа використаного ГЗШ порядок виготовлення електродів був слідуєчий. У випадку ФПЛ, сітча-

стий струмовий колектор спресовували з каталітичним активним шаром (далі КАШ), методом нафільтровування наносили плівку фторопласта, після чого проводили сушіння при кімнатній температурі з послідуною термообробкою при 365°C. При виготовленні електродів з ФС сітчастий струмовий колектор, КАШ і ГЗШ спресовували одночасно, а потім проводили термічну обробку електрода. Для анода використовували цинк, осаdжений електрохімічним способом.

Випробування електродів проводили в спеціально сконструйованій електрохімічній ячeyці з розділеним катодним і анодним простором (мембраною була гідратцелюлозна плівка "СП-100"), яка дозволяла проводити розряд в умовах термостатування.

В залежності від використаного ГЗШ можна зформувати від 3 до 6 типів електродів: I – сітка припресована з боку КАШ і занурена в електроліт; II – сітка запресована в КАШ; III – сітка розміщена на межі двох шарів, КАШ і ГЗШ; IV – сітка запресована в шар ГЗШ; V – сітка припресована з боку ГЗШ і VI – КАШ і ГЗШ запресовані між двома сітками одного або різних типів. Перші три типа електродів можна зформувати як із ФПЛ, так і ФС, при виготовленні останніх трьох – як гідрозапорний шар використовується тільки гідрофобізована сажа.

На рис. 1 наведена залежність тангенса кута нахилу лінійної частини поляризаційних кривих від місця розташування сітчастого струмового колектора. Характерним для всіх кривих є наявність одного або двох мінімумів активності при розміщенні сітчастого струмового колектора на межі поділу КАШ-ГЗШ і електроліт-КАШ.

Наявність яскраво виразного мінімуму активності при розташуванні сітчастого струмового колектора на межі КАШ-ГЗШ можна пояснити на прикладі просічної сітки. Якщо припустити, що струмогенеруючий процес проходить, в основному, на межі поділу КАШ-ГЗШ, то ураховуючи геометричні розміри пор просічної сітки (табл. 1), остання, очевидно, екранує близько 30% поверхні межі поділу. Тому, реальну щільність струму для електродів III типу з просічною сіткою можна розрахувати по рівнянню:

$$j_p = I / K \cdot S_{ep}, \quad (1)$$

де $K = S_{\text{пор}} / S_{\text{сітки}}$, в долях одиниці;
 j_p — щільність струму, мА/см²;
 I — струм навантаження, мА;
 S_{ep} — робоча площа електрода, см²;

Розраховані по рівнянню 1 значення щільності струму для електродів III типу з просічною сіткою узгоджуються з середньостатистичними для II, IV і V типів (рис. 2б, криві 2, 2', пунктир). Аналогічно розрахувати (рівняння 1) щільність струму для електродів III типу при використанні плетеної сітки або ГЗШ із нафільтрованої плівки фторопласту не вдається. Так, для плетеної сітки, через її об'ємність, не утворюється чіткої межі між КАШ і ГЗШ. Тому, коефіцієнт екранування, визначений відносно середньостатистичних вольт-амперних характеристик електродів II, IV і V типів, складає всього 9% замість 62 відповідно табл. 1 (рис. 2а, криві 2, 2', пунктир). При використанні ГЗШ із плівки нафільтрованого фторопласта чітка межа між КАШ і ГЗШ не утворюється внаслідок того, що

при нанесенні останньої утворюється розгалужена сітка гідрофобних пор в об'ємі КАШ, збільшуючи, при цьому, площу межі КАШ-ГЗШ, яка частково компенсує екранування сітчастим струмовим колектором. В результаті чого коефіцієнт екранування знижується від 30 (ГЗШ із ФС) до 10% (ГЗШ із плівки нафільтрованого фторопласта) (рис. 2б, криві 1', 2', пунктир).

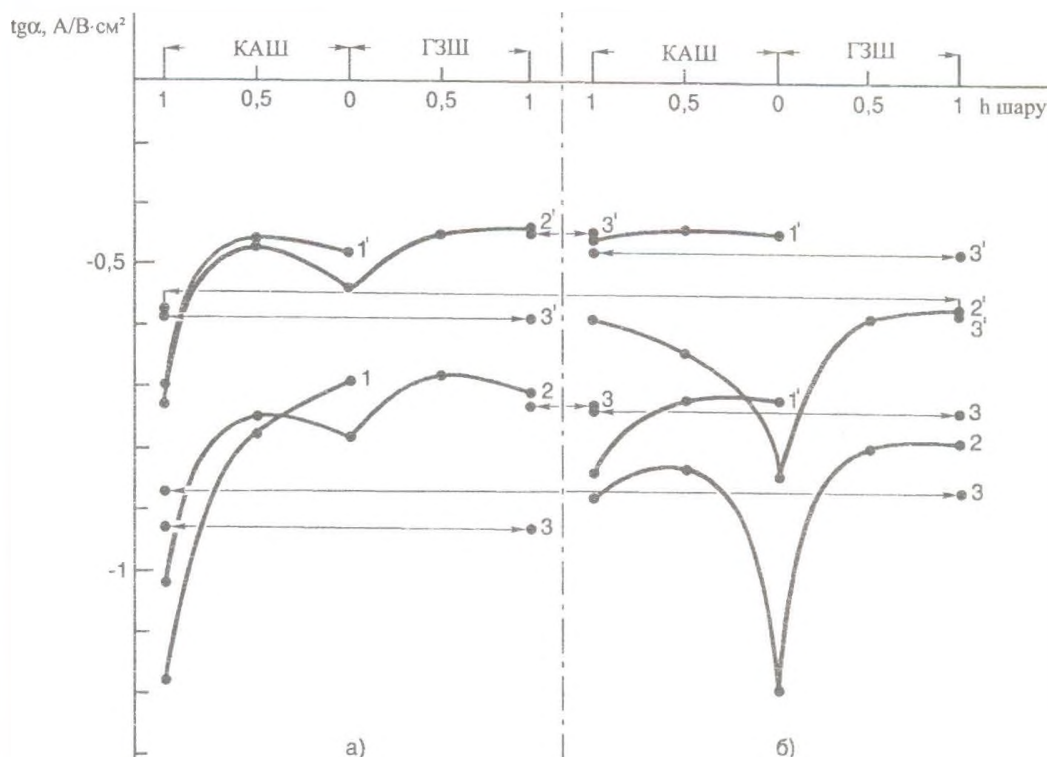


Рис. 1. Величина тангенса кута нахилу лінійної частини поляризаційних кривих електродів с гідрозапорним шаром з плівки нафільтрованого фторопласту (1- повітря; 1'- кисень), ацетиленової сажі (2- повітря; 2'- кисень) та двома сітчастими колекторами (3- повітря; 3'- кисень) для плетеної 016 (а) та просічної (б) сіток.

Таблиця 1

Характеристика никелевих сіток

Тип сітки	Розмір пори, см	Діаметр дроту, см	Товщина сітки, см	$S_{\text{пор}}/S_{\text{сітки}}, \%$			$\gamma, \text{г/см}^2$	$1/S \text{ пор } 1 \text{ см}^2 \text{ сітки, см}^{-1}$
				Геометр.	СФ	Електро-хім.		
013	0,013×0,013	0,009	0,021	38	34	—	0,050	—
016	0,019×0,019	0,012	0,029	38	52	51	0,062	0,0571
045	0,045×0,045	0,019	0,049	49	58	58	0,081	0,0852
просічна	0,106×0,051	0,014×0,009	0,021	70	95	56	0,026	0,0378

Наявність мінімуму активності при розташуванні сітчастого струмового колектора на межі електроліт-КАШ характерно, в основному, для плетеної сітки. Це можна пояснити низкою причин. По-перше, сітчастий струмовий колектор, розташований на шляху посування іонів, буде збільшувати опір шару електроліта, що викличе додаткову поляризацію електрода, рівень якої залежить від значення l/S пор сітки (табл. 1). Однак розрахунок змінювання потенціалу електрода за рахунок додаткового зменшення напруги в результаті розташування плетеної сітки на шляху посування іонів по формулі:

$$\Delta U = j/\kappa(l/S_{\text{пор}} - l/S_{\text{ел}}), \quad (2)$$

де ΔU — змінювання потенціалу електрода, в мВ;

j — щільність струму, в мА/см^2 ;

κ — електропровідність електроліта, $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$;

l — висота сітки, см;

$S_{\text{пор}}$ — площа пор 1см^2 сітки, розрахована електрохімічним способом, см^2 ;

$S_{\text{ел}}$ — робоча площа електрода, яка дорівнює 1см^2 ,

показав, що для 7М розчину КОН ($\kappa = 1,0846\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) і щільності струму 500 мА/см^2 , його величина склала 13 мВ. Таким чином, сітка вносить незначний внесок в зміщення потенціалу електрода в негативну область. Основною причиною наявності мінімуму активності при розміщенні плетеної сітки на межі електроліт-КАШ є, очевидно, неможливість запобігти виділення парогазової суміші в об'єм електроліта [1] попереднім промочуванням поверхні активного шару електрода, внаслідок наявності більш великих раструбообразних пор, які утворюються при недостатньому пресуванні активної маси в порах даної сітки навідміну, наприклад, з просічною. Це підтверджується зменшенням опору 1 см^2 електрода без гідрозапорного шару від 7,67 (електрод без сітки) до 6,97 Ом (електрод з плетеною сіткою). Для електрода ж з просічною сіткою ця величина зростає до 8,25 Ом.

На електрохімічну активність електродів з двома сітчастими струмовими колекторами впливає та сітка, яка розташована з боку електроліта (рис. 2, точки 3, 3). Незначне поліпшення характеристик даних електродів в порівнянні з аналогічними, але з одинарними сітками, пов'язано, очевидно, з збільшенням площі контакту сіток і функціональних шарів.

На рис. 3 наведена залежність відхилення середнього значення потенціалу електрода від початкового за час розряду киснево-цинкового елемента. Характерно, що незалежно від типу застосованого сітчастого струмового колектора і гідрозапорного шару, крива залежності перебігає через мінімум при посуванні в шарі КАШ і практично не змінюється – в ГЗШ. Очевидно, при посуванні сітки від електроліта до межі КАШ-ГЗШ, де проходить струмогенеруючий процес, збільшується вплив екранування її сітчастим колектором, внаслідок чого процес проходить при більш високих щільностях струму, і швидкість поляризації позитивного електрода зростає.

Таким чином, місце розташування і тип сітчастого струмового колектора впливають на електрохімічні характеристики газодифузійного електрода на основі нікель-кобальтового каталізатора в реакції електровідновлення кисню. Ви-

явлено, що розміщення сітчастого струмового колектора на межі КАШ-електроліт і КАШ-ГЗШ викликає небажані явища, які викликають значне зниження характеристик електрода.

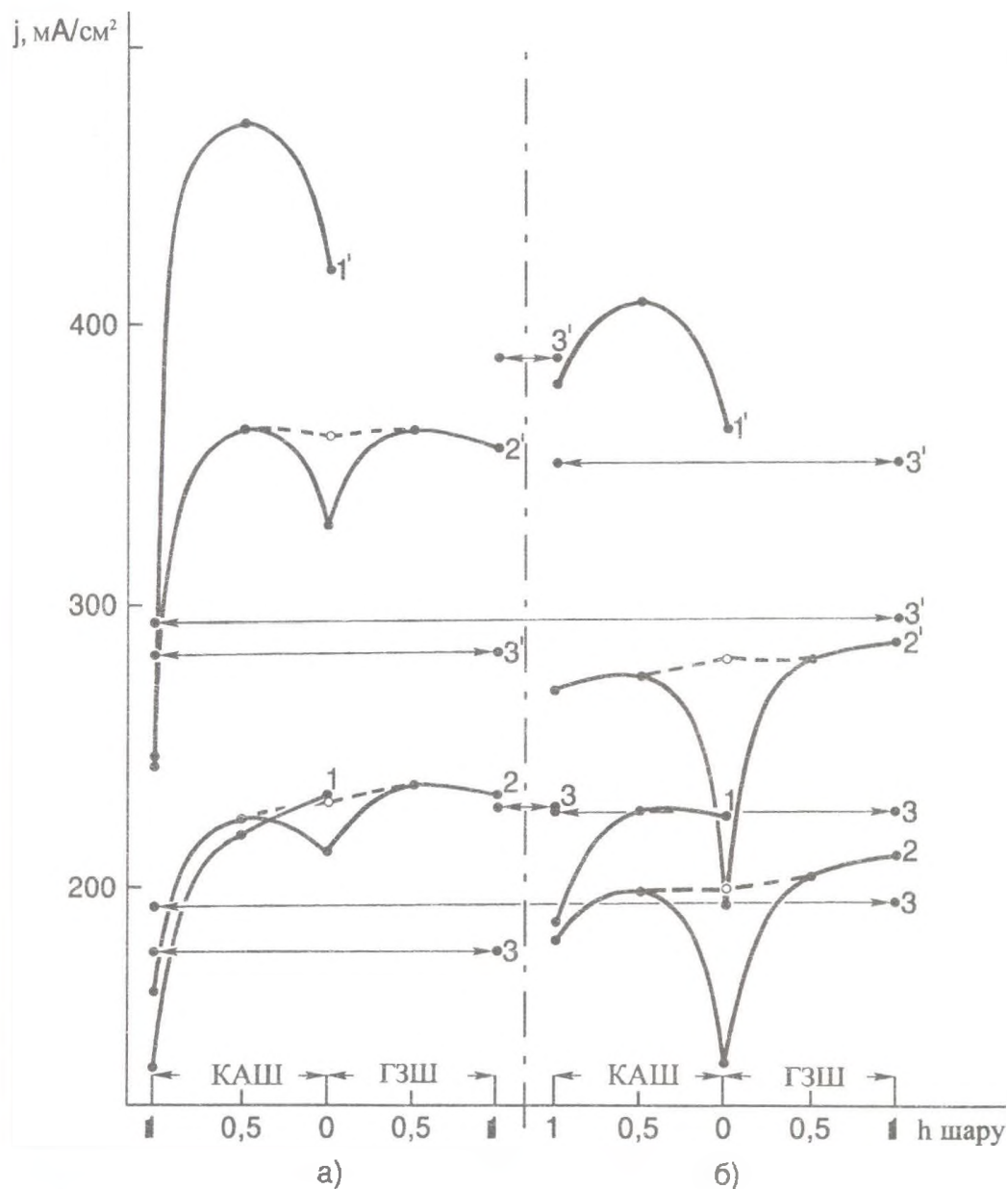


Рис. 2. Щільність струму при потенціалі $-0,2$ В (о.р.е.) електродів з гідрозапорним шаром із плівки нафільтрованого фторопласту (1- повітря ; 1'- кисень), ацетиленової сажі (2- повітря ; 2'- кисень) і двома сітчастими колекторами (3- повітря ; 3'- кисень) для плетеної 016 (а) та просічної (б) сіток

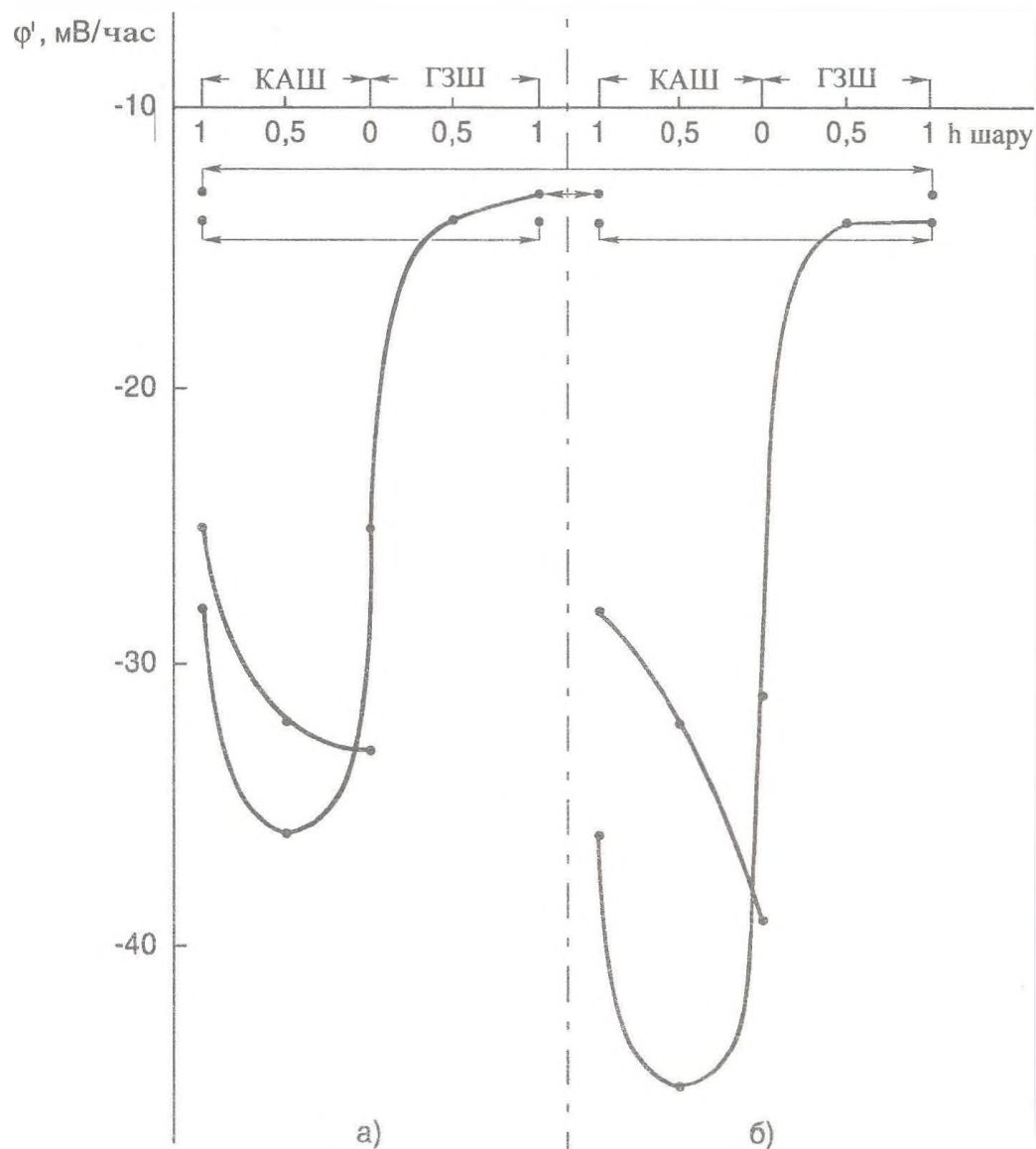


Рис. 3. Величина поляризації електродів з гідрозалпнрним шаром із плівки нафільтрованого фторопласту (1), ацетиленової сажі (2) та двома сітчастими колекторами (3) при розряді струмом 150 мА/см² в атмосфері кисню для плетеної 016 (а) та просічної (б) сіток.

Література

1. Дружинин Н. Г., Отищук В. А., Чизмаджев Ю. А. Об аномальном натекании газа в жидкость через пористую гидрофильную мембрану// Электрохимия. — 1972. — Т.8. — № 5. — С. 686.

Джамбек А. А., Джамбек О. И., Макордей Ф. В.

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,
проблемная научно-исследовательская лаборатория топливных элементов

**ВЛИЯНИЕ СЕТЧАТОГО ТОКОВОГО КОЛЛЕКТОРА НА
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КИСЛОРОДНОГО
ГАЗОДИФфуЗИОННОГО ЭЛЕКТРОДА**

Резюме

Изучено влияние типа и местоположения сетчатого токового коллектора на электрохимические характеристики кислородного газодиффузионного электрода с гидрозатворным слоем из пленки нафильтрованного фторопласта или гидрофобизированной ацетиленовой сажи методом вольтамперометрии в потенциодинамическом и гальваностатическом режимах. Испытания в элементе показали, что высокая электрохимическая активность и устойчивость в процессе разряда наблюдается для электродов в случаях, когда сетчатый токовый коллектор запрессован в каталитический активный слой (гидрозатворный слой – пленка из нафильтрованного фторопласта) либо – в гидрозатворный слой на основе ацетиленовой сажи.

Ключевые слова: газодиффузионный электрод, токовый коллектор, электрохимические характеристики.

Dzhambek A. A., Dzhambek O. I., Makordey F. V.

Odessa National University, Problematic Research Laboratory of Fuel Cells

**ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OXYGENOUS GAS-DIFFUSION
ELECTRODES**

Summary

The influence type and situation of a mesh current collector on the electrochemical characteristics oxygenous gas-diffusion electrode with hydroshut-into layer from filmy of fluoroplastic or hydrophobic of acetylene soot by a method volt-amperemetry in potentiodynamic and galvanostatical load conditions is learnt.

The trials in element have shown, that the high electrochemical activity and stability during discharge is observed for electrodes in cases, when the mesh current collector press-fitted in catalytic active layer (hydroshut-into layer – from filmy of fluoroplastic) or – in hydroshut-into layer on the basis of acetylene soot.

Keywords: gas-diffusion electrode, current collector, electrochemical characteristics.