

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ МЕТАЛЛ-ВОЗДУШНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЩЕЛОЧЕЙ

М.Г. Мадиев¹, З.Х. Кунашева¹, Д.Г. Шарипова¹, А.Н. Сагидуллина¹
¹ЗКУ им. М. Утемисова, г. Уральск, Казахстан

АННОТАЦИЯ

Проведено исследование по повышению энергоэффективности пористых углеродных электродов для металл-воздушных (в частности алюминий-воздушных) химических источников тока (ХИТ) в целях повысить их промышленную рентабельность. Был сделан экспериментальный анализ и заготовка прототипов ХИТ. Было обнаружено зависимости добавляемых в пористый углерод оксидов железа и меди на выход тока и время работоспособности ХИТ. Идентифицировано повышение водоотталкивающих свойств пористого углерода при добавлении органических связующих. Разработаны рабочие прототипы алюминий-воздушных ХИТ с применением исследованных пористых углеродных электродов. Результаты исследования являются актуальными для промышленной и бытовой энергетики, разработанные электроды и ХИТ соответствуют экологическим требованиям и показывают высокую энергоэффективность. Исследованные ХИТ и электроды не распространены в промышленности и их использование в данный момент ограничено экспериментальными образцами.

Ключевые слова: источник тока; металл-воздушный источник тока; щелочной электролит; пористый углеродный электрод; алюминий-воздушный источник тока

Введение. Пористые углеродные материалы широко используются в качестве электродных материалов металл-воздушных ХИТ, обеспечивая их исключительно высокие параметры благодаря своей исключительной электропроводности и разветвленной системе наноразмерных пор. Последние по классификации IUPAC делятся на три группы: микропоры (> 2 нм), мезопоры (2–50 нм) и макропоры (< 50 нм), являющиеся по сути переносными каналами, формирующимися на этапе заготовки электродов и обеспечивающими во время разряда металл-воздушного элемента подвод ионов электролита к порам меньших размеров [1–3].

Известно, что удельная площадь поверхности активированных углей достигает нескольких тысяч квадратных метров на грамм вещества. Наноразмерный углеродный материал состоит из частиц (от 0,1 до 100 нм) или имеет слои или волокна подобного масштаба. В настоящее время синтезировано и изучено большое количество различных модификаций углеродных структур (однослойные и многослойные нанотрубки, фуллерены, и т.д.).

Новые углеродные материалы находят

свое применение в химических источниках тока (ХИТ) в виде катализаторов. Наиболее активными и стабильными являются катализаторы на базе благородных металлов, однако их высокая себестоимость заставляет искать альтернативную замену. Углеродные электрохимические материалы, такие как окисленный и терморасширенный углерод и активированный уголь удовлетворяют таким требованиям как электропроводность, достаточная химическая и электрохимическая стабильность, высокоразвитая поверхность и дешевизна [4, 5]. Оптимально сочетание свойств пористой структуры и химического состава поверхности позволяют создать энергонасыщенные адсорбционные системы. Особое место уделяется системе аккумуляции кислорода, широко используемого в самых разных областях жизнедеятельности человека. Методом циклической вольтамперометрии в щелочном растворе было проведено исследование различными авторами для определения электрокаталитической активности и электрохимических свойств различных углеродных материалов, модифицированных солями меди и железа. В этих экспериментах использовали режимы поляри-

зации рабочего электрода устанавливали с использованием потенциостата с интерфейсным блоком. Регистрацию вольт-амперных кривых производили с предварительной обработкой сигнала на интерфейсном устройстве. Абсолютная погрешность в определении значений редокспотенциалов в проводившихся ранних опытах не превышает 0,03 мВ.

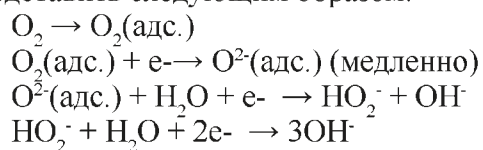
С целью определения механизма протекания процесса электровосстановления атмосферного кислорода (2-х или 4-х электронный), с использованием уравнения Рэндлса – Шевича выполнен расчет количества электронов. Для оценивания электрокаталитического эффекта может быть использована плотность тока максимума и потенциал полуволны восстановления молекулярного кислорода. На катодной части кривой во время введения кислорода в электролит наблюдается значительное увеличение тока в областях потенциалов от -0,2 до -0,6 В и от -0,7 до -0,9 В, что обусловлено протеканием процесса электровосстановления молекулярного кислорода воздуха. На основе электрохимических свойств идентифицированы количественные характеристики адсорбции молекулярного кислорода, такие как предельная величина адсорбции и Ленгмюровский коэффициент адсорбции, характеризующий энергию взаимодействия адсорбата с адсорбентом. Полученные результаты могут быть использованы для дальнейших исследований катодов с воздушной (кислородной) деполяризацией.

Как известно, при увеличении концентрации щелочи до 6М, с одной стороны, увеличивается концентрация в электролите OH^- -ионов, а значит, увеличивается проводимость электролита, с другой стороны – снижается растворимость кислорода и коэффициент диффузии. В целом это может приводить к изменению скорости реакции восстановления молекулярного кислорода в концентрированных растворах щелочи, которое может по-разному проявляться в кинетической и диффузионной области электровосстановления кислорода [6].

Кроме того, необходимо определить, как влияет изменение рН на значение потенциалов пористого углеродного катода, которые в зависимости от природы катализатора можно разделить на несколько групп. К первой группе относятся катализаторы на базе сложных органических комплексов, ведущих себя в раз-

личных областях рН подобно саже. В кислых и нейтральных растворах $\partial E/\partial \text{pH} = 0$. В щелочных же растворах будет наблюдаться сдвиг $\partial E/\partial \text{pH}$ на 30-60 мВ. Которой группе можно отнести активированный уголь, терморасширенный графит, а также, как показан в литературе [10], и в некоторой степени катализаторы с металлами платиновой группы. В данном случае будет наблюдаться сдвиг $\partial E/\partial \text{pH}$ на 45-50 мВ. На катодных катализаторах в присутствии кислорода воздуха в щелочном электролите в области Ест устанавливается равновесие $\text{HO}_2^- \leftrightarrow \text{O}_2$, которое в основном определяет значение стационарного потенциала в растворе. Если в щелочном электролите области прямой и обратной реакции (в координатах $i \square E$) перекрываются, то в кислых электролитах этого обычно не происходит [9]. В кислом электролите реакция на углеродных электродах протекает до H_2O_2 . При увеличении рН электролита вклад реакции восстановления ионов пероксида начинает играть некоторую роль. При этом в щелочной среде устойчивые пероксид-ионы могут диспропорционировать или окисляться до молекулярного кислорода [10]. Даже на платиновом электроде в щелочной среде реакция электровосстановления кислорода лишь на 2/3 будет идти по прямому пути, а на 1/3 – до образования HO_2^- -ионов [11]. Используя термодинамические методы, Blizanac [12] объяснил происхождение рН-эффекта, показав, что перенапряжение, требуемое для протекания 4-электронной реакции при высоких рН, ниже, чем для низких рН. При этом при высоких рН не требуется специфического химического взаимодействия между катализатором и O_2 или O_2^- как при низких рН, где прочное химическое взаимодействие будет необходимо. Кроме того, в кислой среде, в отличие от щелочной, большое влияние частиц, способных адсорбироваться на поверхности электрода и блокировать активные места, тем самым снижая скорость взаимодействий [12]. Как известно из [10], замедленной стадией данного процесса является перенос электрона на молекулу кислорода. При небольших значениях поляризаций увеличение концентрации щелочи приводит к повышению скорости обратной реакции – $\text{H}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{O}_2$, и система O_2/HO_2^- приближается к обратимому состоянию, что приводит к сдвигу потенциала в катодную часть и снижению величины $\partial E/\partial \lg i$ до значений ≈ 30 -50 мВ.

При высоких показателях поляризации $\partial E/\partial \lg i = 120$ мВ и скорость реакции не будет зависеть от pH [7]. Общий механизм реакции восстановления кислорода в щелочной среде можно представить следующим образом:



Методы исследования. Благодаря данным полученными от ранние выполненных исследований, было проведено экспериментальная работа практического характера. Для повышения энергоэффективности пористых углеродных электродов были использованы методы

применявшаяся ранние при разработке щелочных водород-кислородных топливных элементов. Образцы получены по методике, описанной в [8]. Была взята исходная база активного слоя из пористого углерода с размерами пор 50-нм (на основе древесного угля) в порошкообразном виде. В качестве активизирующей добавки к нему использовалось оксиды меди и железа, а в качестве органического связующего акриловая смола и полипропилен. Внешний слой электрода готовился из гидрофобизированной сажи, содержащей 35 % (от массы) тефлона, на который наносили активный слой. Анодом служила алюминиевая пластина марки А99 ($S=16\text{см}^2$). Электролитом служил 6М раствор КОН.

Результаты исследования.

Таблица 1 - Состав активного слоя электрода, %

Наименование добавок	Содержание в газодиффузионном электроде, %					
	1	2	3	4	5	6
№ образца						
Пористый углерод	85	85	75	75	65	65
Оксид меди, CuO	-	10	-	20	-	30
Оксид железа, Fe ₂ O ₃	10	-	20	-	30	-
Акриловая смола	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Полипропилен	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Итого	100	100	100	100	100	100

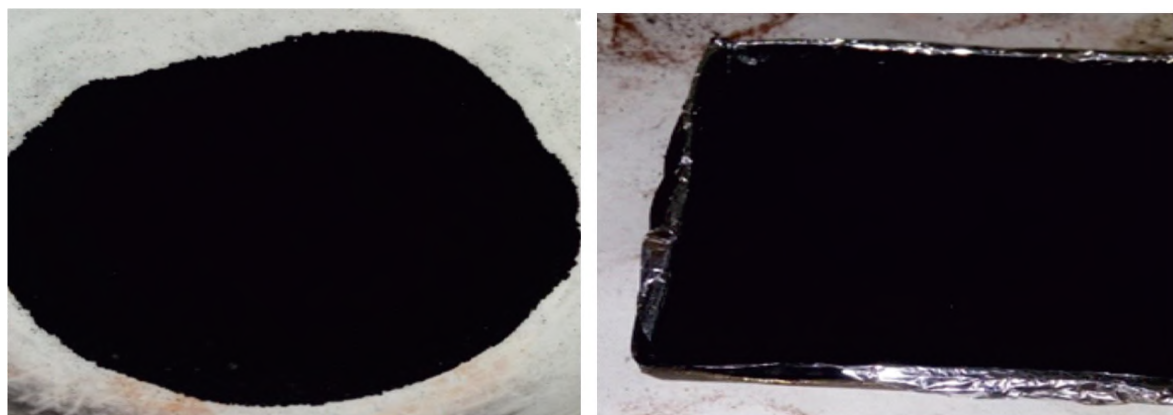


Рисунок 1 – Порошкообразная смесь для активного слоя и готовый пористый катод

Таблица 2 - Показатели вольт-амперных характеристик, V, mA

№ образца	1	2	3	4	5	6
Напряжение, V	1.022	1.301	1.112	1.402	1.198	1.444
Ток, mA	46.8	108.5	54.2	160.6	91.3	161.5



Рисунок 2 – Показания вольт-амперметра

Обнаружена взаимосвязь между добавлением в активный слой оксидов железа и меди с изменением вольт-амперных характеристик образцов. Прототипы ХИТ имеющие активный слой с использованием оксида меди показывают высокие результаты по сравнению с другими образцами. Добавка в виде связующих полипропилена и акриловой кислоты показала приемлемые значения механической прочности и стойкости к воздействию электролита.

Обсуждение результатов. Повышение энергетического выхода прототипов ХИТ с добавлением в пористый катод оксидов железа и меди предположительно связано с процессами восстановления в электролитном слое и окислением в воздушном. Таким образом оксиды металлов электрохимически восстанавливаются до исходных металлов и окисляются от воздействия кислорода воздуха. Прототип ХИТ использующий оксид меди массовой долей 30% показывает наилучшие характеристики по току и напряжению, и мо-

жет конкурировать с широко распространёнными цинк-марганцевыми гальваническими элементами.

Выводы. В результате данного исследования обнаружена положительное влияние добавления оксидов железа и меди в пористый угольный электрод, благодаря которому предложены энергетически эффективные и экологически безопасные составы электродов. Также можно отметить что в процессе не были использованы катализаторы из драгоценных металлов. Это уменьшает себестоимость электродов которые сделаны по данному принципу. Были изготовлены прототипы ХИТ близкие к промышленным и бытовым образцам. Идентифицирован предположительный механизм воздействия на вольт-амперные характеристики металл-воздушных электродов содержание оксидов железа и меди в пористом катоде. Полученные данные являются ценными при разработке экологичных и высокоэффективных ХИТ для промышленности и бытовых нужд.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Maletin Y., Strelko V., Stryzhakova N., Zelinsky S. et al. Energy Environ Res. – 2013. – Vol. 3. -P. 156–165.
- 2 Everett D.H. Pure Appl Chem. – 1972. – Vol. 31. -P. 579–638.
- 3 Maletin Y., Novak P., Shembel E., Izotov Y. et al. Appl Phys A. -2006. – Vol. 82. -P. 653–657.
- 4 Дядин Ю.А. Углерод и его соединения включения. // Соросовский образоват. журнал. - 2000. -Т. 6, № 10. -С. 43-49.
- 5 Попова О.В., Попова С.С., Ольшанская Л.Н. Перспективы использования искусственного углерода из лигнина в электродах химических источников тока. // Журн. прикл. химии. - 2008. -Т. 81, № 5. -С. 751–756.
- 6 Кинетика сложных электрохимических реакций. /Под ред. В.Е. Казаринова. -М.: Наука, 1981.
- 7 Тарасевич М.Р., Радюшкина К.А., Богдановская В.А. Электрохимия порфиринов. -М.: Наука, 1991.
- 8 Юдина Т.Ф., Братков И.В., Ершова Т.В., Смирнов Н.Н., Бейлина Н.Ю., Маянов Е.П. Оптимизация режима окисления природного графита. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 2014. -Т. 57, Вып. 5. -С. 11-13.
- 9 Kinoshita K. Carbon. Electrochemical and Physicochemical Properties. // J.Wiley and Sons. - New York. -Vol. 1.
- 10 Bidault F., Brett D.J.L., Middleton P.H., Brandon N.P. Review of gas diffusion cathodes for alkaline fuel cells // J. Power Sources. -2009. -Vol. 187. - P. 39.
- 11 Obradovic M.D., Grgur B.N., Vracar L.M. Apparent Enthalpies of Activation for Oxygen Reduction at Pt3Co Electrode in Alkaline Solution // Mater. Sci. Forum. - 2004. - Vol. 453. - P. 109.
- 12 Blizanac B.B., Ross P.N., Markovic N.M. Oxygen electroreduction on Ag (III): The pH effect // Electrochim. Acta. - 2007. -Vol. 52. -P. 2264.

СІЛТІЛЕРДІҢ СУЛЫ ЕРІТІНДІЛЕРІНДЕГІ МЕТАЛЛ-АУА ЭЛЕМЕНТТЕРІНІҢ КЕУЕКТІ КӨМІРТЕКТІ ЭЛЕКТРОДТАРЫНЫҢ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ КҮЙ-ӨЗГЕРІСІНІҢ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

Түйіндеме: Металл-ауа (атап айтқанда алюминий-ауа) химиялық тоқ көздері (ХТК) үшін кеуек көміртекті электродтардың энергия тиімділігін арттыру, олардың өнеркәсіптік қолданыс тиімділігін арттыру мақсатында зерттеулер жүргізілді. Тәжірибелік талдау және прототиптік ХТК дайындау жасалды. Кеуекті көміртекке қосылатын темір мен мыс оксидтерінің тоқ шығымы мен ХТК жұмыс істеу уақытына тәуелділігі анықталды. Органикалық байланыстырғыштар қосылған кезде кеуекті көміртектің су өткізгіш қасиеттерінің жоғарылауы анықталды. Зерттелген кеуекті көміртекті электродтарды қолдана отырып, алюминий-ауа соққыларының жұмыс прототиптері жасалды. Зерттеу нәтижелері өнеркәсіптік және тұрмыстық энергетика үшін өзекті болып табылады. Әзірленген электродтар мен ХТК экологиялық талаптарға сәйкес келеді және жоғары энергия тиімділігін көрсетеді. Зерттелген ХТК мен электродтар өнеркәсіпте кең таралмаған және оларды қолдану қазіргі уақытта тәжірибелік үлгілермен шектелген.

Түйінді сөздер: тоқ көзі; металл-ауа тоқ көзі; сілтілі электролит; кеуекті көміртекті электрод; алюминий-ауа тоқ көзі.

FEATURES OF ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF POROUS CARBON ELECTRODES OF METAL-AIR ELEMENTS IN AQUEOUS SOLUTIONS OF ALKALIS

Abstract: Studies have been conducted to improve the energy efficiency of porous carbon electrodes for metal-air (in particular aluminum-air) chemical current sources (CCS) in order to increase their industrial profitability. Experimental analysis and preparation of CCS prototypes were made. The dependences of iron and copper oxides added to porous carbon on the current output and the operating time of the CCS were found. An increase in the water-repellent properties of porous carbon has been identified with the addition of organic binders. Working prototypes of aluminum-air CCS have been developed using the studied porous carbon electrodes. The results of the study are relevant for industrial and household power engineering; the developed electrodes and CCS meet environmental requirements and show high-energy efficiency. The studied CCS and electrodes are not common in industry and their use is currently limited to experimental samples.

Key words: current source; metal-air current source; alkaline electrolyte; porous carbon electrode; aluminum-air current source

Сведения об авторах

Мадиев Мурат Галимжанович, магистрант, e-mail: murat.madiev.99@mail.ru

Кунашева Зарипа Хайроллиевна, кандидат химических наук, e-mail: kunasheva@mail.ru,

Сагидуллина Айжан Нуржановна, магистрант, e-mail: sagidullina.aizhan98@mail.ru

Шарипова Динара Галимовна, магистрант, e-mail: galimovna.di@mail.ru