

ВОЗДУШНО-ЦИНКОВЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ ИСТОЧНИК ТОКА

О.Г. Андросова, Ю.Е. Мамонтова, Ю.А. Стекольников

*Кафедра химии, Елецкий государственный университет имени И.А. Бунина;
chimic55@yandex.ru*

Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым

Ключевые слова и фразы: активируемые угли; воздушный катод; химический источник тока; цинковый анод; щелочной электролит.

Аннотация: Предложен способ гидрофобизации порошкообразных углеродных материалов для воздушных электродов и технология изготовления цинкового анода металловоздушного химического источника тока. Удаление поверхностно-активных веществ из гидрофобизированных углеродных материалов приводит к увеличению пористости, коэффициента газопроницаемости и, как следствие, к увеличению плотности тока и повышению электрических характеристик химического источника тока.

В настоящее время одними из наиболее перспективных химических источников тока (ХИТ) являются металловоздушные источники тока, в том числе воздушно-цинковые [1]. Малый электрохимический эквивалент кислорода, его практически неограниченные запасы и величина равновесного потенциала кислородного электрода, близкая к потенциалам многих окислителей, обуславливают широкое использование кислорода воздуха в качестве активного вещества положительного электрода воздушно-цинковых ХИТ. Они не содержат драгоценных, дефицитных, экологически опасных веществ в отличие от других источников тока; обладают высокой объемной и удельной энергией; являются альтернативой литиевым ХИТ; имеют способность разряжаться в широком диапазоне плотностей тока [2, 3].

Целью работы является разработка технологии изготовления высокоэффективных газодиффузионных электродов для ХИТ со щелочным электролитом. Для приготовления воздушных электродов использовали ацетиленовую сажу, активированные угли, политетрафторэтилен. Кинетика электровосстановления кислорода изучалась на газодиффузионных электродах в 1 N КОН на потенциостате ПИ-50-1.1. Измерение вольтамперных характеристик проводили на собранных дисковых элементах в габаритах $h = 4,2$ мм, $\varnothing = 11,8$ мм. Физико-химические характеристики электродных материалов определяли методом термической десорбции азота, идентификацию состава проводили рентгенофазовым анализом на дифрактометре ДРОН-4М; термогравиметрический анализ – на дериватографе системы «Паулик-Паулик-Эрдей».

Из анализа стационарных поляризационных кривых газодиффузионных электродов следует, что наиболее каталитически активным в реакции электровосстановления кислорода является уголь марки СИТ и активированные угли в порядке убывания каталитической активности можно расположить в ряд: СИТ → КАД → АГ-3 → Дарко → СКТ → КАУ → сажа. Повышению каталитиче-

ской активности способствует термообработка активированных углей, что сказывается на физико-химических свойствах, влияющих на стабильность электрических характеристик ХИТ.

При создании активных газодиффузионных электродов необходимо не только получить хороший электрокатализатор, но и обеспечить максимальную эффективность его работы. Особенно это необходимо, когда воздушные электроды работают в режиме электрокатализа, для реакций электровосстановления, протекающих с низкими скоростями. Характеристики воздушного электрода зависят от поверхности используемого катализатора, транспортных затруднений по доставке кислорода к катализатору и обеспечения эффективной работы трехфазной границы (газ–катализатор–электролит). Выполнение этих условий зависит от качества и способа приготовления гидрофобизированного политетрафторэтиленом углеродного материала.

С помощью термогравиметрического анализа (табл. 1) определены процессы, происходящие с политетрафторэтиленом (ПТФЭ), гидрофобизированной ацетиленовой сажей в зависимости от условий термообработки.

Таблица 1

Термогравиметрический анализ углеродных материалов

Электродный материал	Интервал температуры, °С	Температура деструкции, °С	Эффект	Вид эффекта	Процесс деструкции
ПТФЭ + ОП-10	140...180	170	Экзо	Слабый	Окисление ОП-10
	190...220	212		Сильный	
	290...340	300	Эндо	Слабый	Окисление ПТФЭ
	340...500	–	Экзо	Сильный	
Сажа + ОП-10 + + ПТФЭ нетермообработанный	40...70	44	Эндо	Слабый	Испарение вода
	200...290	262	Экзо	Сложный	Окисление ОП-10
	300...320	312	Эндо	Слабый	Плавление ПТФЭ
	326...380	344	Экзо	Сильный	Окисление ПТФЭ и сажи
Сажа + ОП-10 + + ПТФЭ, термообработанный 300 °С, 3 часа	200...290	250	Экзо	Сложный	Окисление ОП-10
	300...320	312	Эндо	Слабый	Плавление ПТФЭ
	325...380	–	Экзо	Сильный	Окисление ПТФЭ и сажи

Проведение процесса гидрофобизации при 300 °С позволяет добиться наиболее полного удаления стабилизатора из гидрофобизированного углеродного материала, высокой пористости, максимальной удельной поверхности с высоким коэффициентом газопроницаемости, и получить каталитически активные угли.

Воздушный газодиффузионный электрод представляет собой двухслойную пористую пластину, которая в то же время является токосъемником. Слой с газовой стороны электрода состоит из гидрофобизированной фторопластом пористой сажи. Слой с электролитной стороны состоит из смеси гидрофобизированной сажи и мелкодисперсного гидрофильного электрокатализатора. Одним из путей повышения электрических характеристик угольных воздушных электродов является применение мелкодисперсных однородных материалов. Плотность каталитически активных мест при этом возрастает, что приводит к уменьшению поляризации и увеличению токоотдачи. Исследование влияния количества катализатора на генерацию тока показало, что для малых количеств плотность тока прямо пропорциональна этому количеству. Однако с увеличением содержания катализатора плотность тока падает из-за нарушения гидрофобно-гидрофильных свойств активного слоя, что приводит к его затоплению и уменьшению границы тройного контакта. Установлено, что увеличение содержания политетрафторэтилена в составе электрода при постоянном давлении прессования приводит к уменьшению его объемной пористости. С увеличением давления прессования возрастают механические свойства (прочность, пластичность), а электрические характеристики ухудшаются за счет ухудшения транспортных свойств доставки кислорода к катализатору, отвода продуктов реакции из зоны генерации тока. Увеличение объемной пористости приводит к ухудшению гидрофобно-гидрофильных свойств, затопливанию активного слоя и повышению поляризационных характеристик. Спекание электрода на воздухе позволяет повысить электрические характеристики воздушного электрода за счет улучшения сцепления гидрофобного и активного слоев и стабилизации полученной структуры. Проведено исследование влияния температуры и времени спекания. Повышение температуры выше 320 °С ведет к разрушению политетрафторэтилена и окислению поверхности ацетиленовой сажи и активированного угля. Изучение влияния технологических параметров изготовления воздушного электрода на электрические характеристики позволило разработать технологию изготовления воздушного электрода (рис. 1).

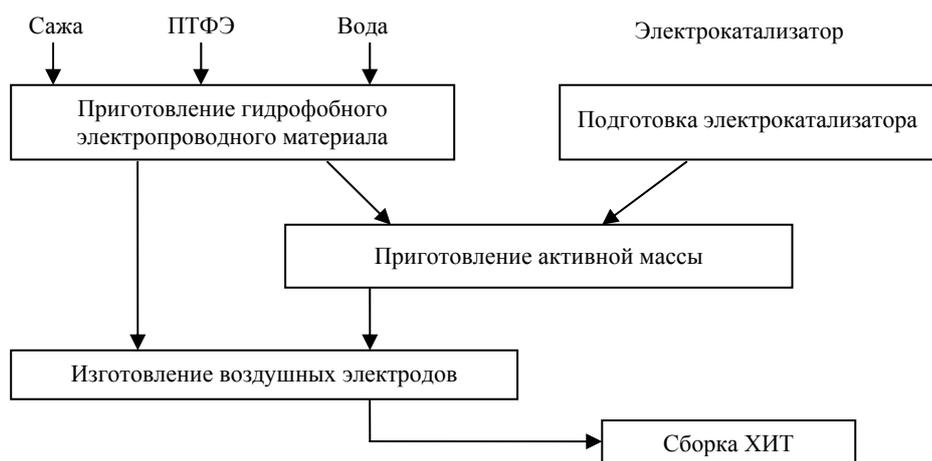


Рис. 1. Технологическая схема изготовления воздушных электродов

По этой схеме получены высокоэффективные воздушные электроды с плотностью тока 200 mA/cm^2 при поляризации 250 mV , удельным электро-сопротивлением $0,6 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ и коэффициентом газопротекания кислорода $0,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/(\text{s} \cdot \text{mm} \text{ рт. ст.})$. Испытания воздушно-цинковых ХИТ проводили с пористым цинковым анодом, приготовленным из цинкового порошка со щелочным электролитом. Электроды из цинкового порошка обладают большим коэффициентом использования массы и большой емкостью. Электроды из гладкого цинкового анода пассивировались при высоких плотностях тока. Введение α -амино-ацетата в состав щелочного электролита (1 M KOH) в пределах 15 г/л приводит к улучшению электрических характеристик ХИТ за счет уменьшения пассивации цинкового анода. Испытания воздушно-цинковых ХИТ при различных токовых режимах и температурах показали, что с повышением температуры окружающей среды и уменьшением токосъема емкости и энергетические характеристики элемента увеличиваются. Емкость испытанных воздушно-цинковых цилиндрических элементов (элементы типа А-343) составила $4 \text{ A}\cdot\text{ч}$. Воздушно-цинковые пуговичные ХИТ в габаритах $h = 4,2 \text{ мм}$ и $\varnothing = 11,8 \text{ мм}$ имеют емкость $200 \dots 220 \text{ mA}\cdot\text{ч}$, что практически соответствует ее теоретическому значению в этих габаритах. В составе угольных электродов использовался уголь марки СИТ, как наиболее каталитически активный, предоставленный Электростальским технологическим институтом. Разработанные воздушно-цинковые пуговичные ХИТ в указанных габаритах имеют емкость в 2–3 раза выше, чем у Mn–Zn, Ag–Zn аналогов.

Список литературы

1. Романов, В.В. Химические источники тока / В.В. Романов, Ю.М. Хашев. – М. : Советское радио, 1978. – 382 с.
2. Кублановский, В.С. Пути улучшения электрических характеристик воздушного электрода / В.С. Кублановский, Ю.К. Пирский // Тезисы докладов VII Всесоюзной конференции по электрохимии. – М., 1988. – Т. 1. – С. 153–154.
3. Кублановский, В.С. Цинк-воздушный химический источник тока / В.С. Кублановский // Материалы науч.-техн. совещания «Химические источники тока». – М., 1989. – С. 52–55.

Air-Zincous Chemical Current Source

O.G. Androsova, Yu.E. Mamontova, Yu.A. Stekolnikov

*Department "Chemistry", Yelets State University named after I.A. Bunin;
chimic55@yandex.ru*

Key words and phrases: air cathode; alkaline solution; chemical current source; labialized carbons; zincous anode.

Abstract: The paper proposes the technique of hydrophobization of powdered carbon materials for air electrodes and the technology of producing zincous anode of metal-air chemical current source. The extraction of surface-active materials for hydrophobized carbon materials causes the increase in porosity, dynamic gas transmission and as a result the rise in current density and improvement of electrical characteristics of chemical current source.

References

1. Romanov, V.V. Chemical sources of current / V.V. Romanov, J.M. Khashev. – М. : Soviet radio, 1978. – 382 p.

2. Kublanovsky, V.S. Way of improvement of electric characteristics of air electrode / V.S. Kublanovsky, U.K. Pirsky // Theses of reports VII All-Union conferences in electrochemistry. – M., 1988. – Т. 1. – P. 153–154.

3. Kublanovsky, V.S. Zinc chemical source of current / V.S. Kublanovsky // Materials of scientific and technical meeting «Chemical sources of current». – M., 1989. – P. 52–55.

Chemische Luftzinkquelle des Stroms

Zusammenfassung: Es sind die Art der Hydrophobierung der pulverförmigen Kohlenstoffmaterialien für die Lufterktroden und die Technologie der Herstellung der Zinkanode der metalluftigen chemischen Stromquelle vorgeschlagen. Die Beseitigung der oberflächenaktiven Stoffe aus den hydrophobierten Wasserstoffmaterialien führt zu der Vergrößerung der Porosität und des Koeffizientes der Gasdurchlässigkeit, und infolgedessen zur Vergrößerung der Stromdichte und zur Erhöhung der elektrischen Charakteristiken der chemischen Stromquelle.

Source chimique de la chaleur à air et zinc

Résumé: Est proposé le moyen d'hydrophobisation des matériaux poreux pour les électrodes d'air et la technologie pour la fabrication de l'anode de zinc de la source chimique de la chaleur à métal et air. L'éloignement des substances superficielles actives à partir des matériaux carboniques hydrophobisés aboutit à l'augmentation de la porosité, du coefficient de la transmission du gaz et comme conséquence à l'augmentation de la densité du courant et à l'augmentation des caractéristiques électriques de la source du courant.

Авторы: *Стекольников Юрий Александрович* – кандидат химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии; *Андросова Ольга Георгиевна* – ассистент кафедры химии; *Мамонтова Юлия Евгеньевна* – инженер кафедры химии, ГОУ ВПО «Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина».

Рецензент *Килимник Александр Борисович* – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии ГОУ ВПО «ТГТУ».
