

УДК 541.138

**О. А. Джамбек, О. І. Джамбек, Ф. В. Макордей, І. А. Блайда,
Л. І. Слюсаренко**

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
проблемна науково-дослідна лабораторія паливних елементів,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ТА ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ПАРАМЕТРІВ НА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВІТРЯНИХ ГАЗОДИFUЗІЙНИХ ЕЛЕКТРОДІВ

Визначено залежність електрохімічних характеристик повітряних газодифузійних електродів на основі комплексу кобальт(II) 5,10,15,20-тетра-(4-метоксифеніл)-порфірину від складу активної маси, умов виготовлення та експлуатації.

Ключові слова: повітряні газодифузійні електроди, електрохімічні характеристики.

Виготовлення вискоефективних і стабільних повітряних газодифузійних електродів на основі макроциклічних каталізаторів є складним технологічним завданням [1—3]. Це зумовлено тим, що активна маса є багатокомпонентною системою і від її складу, способу приготування та нанесення на основу електрохімічні характеристики електродів можуть суттєво змінюватися. На електрохімічні характеристики даного типу електродів впливають і експлуатаційні параметри.

В роботі досліджено вплив вмісту каталізатора на поверхні вуглецевого носія та активної маси на одиницю поверхні електроду, тиску пресування, часу термообробки, параметрів зарядного змінного асиметричного струму на електрохімічну активність та стабільність повітряних електродів на основі комплексу 5,10,15,20-тетра-(4-метоксифеніл)-порфірину з Со(II) (далі СоТМФП) в реакції електровідновлення кисню.

Зразки каталізаторів електровідновлення кисню одержували нанесенням відповідної кількості СоТМФП на високодисперсний носій (гідрофобна ацетиленова сажа) з диметилформамідних розчинів. Для досліджень були виготовлені повітряні газодифузійні електроди пресуванням гідрофобізованих активного та запираючого шарів з струмовим колектором. Як зв'язуюче використовували фторопласт Ф-4ДВ (15 % мас.). Термічну обробку електродів проводили в атмосфері азоту при 350 °С (температура спікання фторопласту) на протязі 55 хвилин.

Електрохімічне дослідження повітряних електродів на основі СоТМФП проводили методом циклічної вольт-амперометрії на потенціостаті ПИ-50-1.1 в 7 М розчині КОН при температурі 30 °С, в напівелементі з нікелевим протиелектродом. Значення потенціалів наведено відносно оксидно-ртутного електрода порівняння. Методика випробувань включала попереднє просочування активного шару електрода лужно-спиртовим розчином перед установленням

в комірку та послідовне вимірювання циклічних $I-E$ кривих в інтервалі $-0,4 \div 0,7$ В до сталого ходу кривих. Електрохімічну активність електродів для процесів електровідновлення та електроокиснення кисню оцінювали по $I-E$ -кривим при потенціалах $-0,4$ або $-0,2$ та $0,7$ В, відповідно.

На рис. 1 наведено залежність електрохімічної активності і стійкості повітряних електродів від вмісту каталізатора в активній масі при катодній та анодній поляризації.

При катодній поляризації (рис. 1, а) залежність електрохімічної активності і стійкості повітряних електродів від вмісту каталізатора в активній масі носить екстремальний характер. Максимальна густина струму відповідала вмісту каталізатора 15 % (мас.). Слід відзначити, що на протязі 100 заряд-розрядних циклів спостерігалась тільки деполяризація електродів, що свідчить про дуже повільне просочування активного шару електрода розчином електроліту.

У випадку анодній поляризації (рис. 1, б) при збільшенні кількості СоТМФП на носії електрохімічна активність електродів також перебігає через максимум, але при вмісті каталізатора 20 % (мас.), а стійкість — через мінімум, який відповідає вмісту СоТМФП приблизно 15 % (мас.). При цьому зростання поляризації електродів при циклуванні спостерігалось з першого циклу.

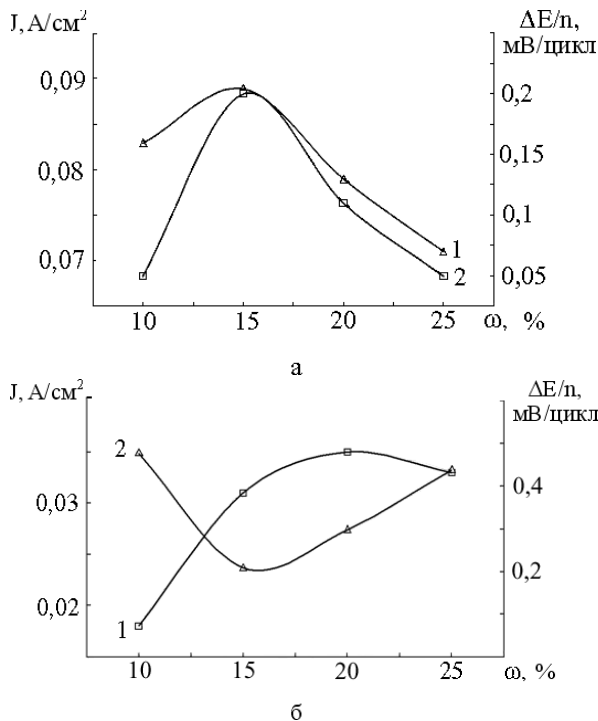


Рис. 1. Залежність електрохімічної активності (1) та стійкості при циклуванні (2) повітряних електродів від вмісту каталізатора (ω) в активній масі при катодній (а) та анодній (б) поляризаціях

Екстремальний характер залежності електрохімічної активності електродів від вмісту каталізатора в активній масі зумовлений зміною двох параметрів — зростанням як кількості каталітичних центрів, так і омичного опору активної маси. При збільшенні кількості каталізатору в активній масі зростає число активних центрів, але електропровідність каталітично активного шару зменшується. Поверхня носія блокується каталізатором, який має більш низьку електропровідність. Зростання внутрішнього опору викликає значні омичні втрати, і як наслідок електрохімічна активність знижується.

Залежність електрохімічної активності електродів від вмісту активної маси на одиницю поверхні електроду також носить екстремальний характер (рис. 2).

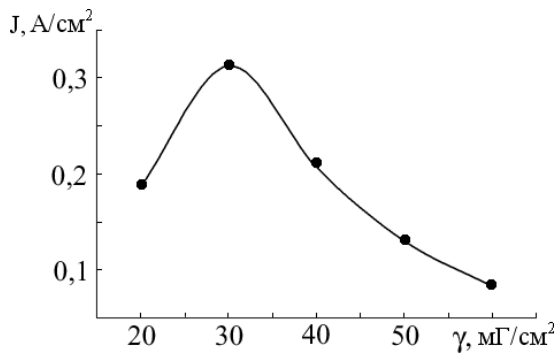


Рис. 2. Залежність електрохімічної активності електродів від вмісту активної маси

Максимальна густина струму відповідала 30 мг/см² активної маси. При збільшенні вмісту активної маси на одиницю поверхні електроду кількість активних центрів зростає і, як наслідок, збільшується електрохімічна активність повітряного електроду. Однак збільшення товщини активного шару спричиняє зростання внутрішнього опору електроду, який визначається двома складовими. Це омичні втрати на вуглецевому носії при збільшенні товщини активного шару та поляризаційні втрати, які викликані зростанням довжини гідрофільних пор [4]. А при зростанні внутрішнього опору електроду його електрохімічна активність знижується.

На рис. 3 показано залежність електрохімічної активності від тиску пресування повітряних газодифузійних електродів. Зміна тиску пресування від 150 до 500 кг/см² незначно відбивається на величині електрохімічної активності електродів на основі СоТМФП. І тільки при тиску пресування > 500 кг/см² відбувається зменшення мікропоруватості каталізатора і, як наслідок, кількості активних центрів. Це викликає зниження електрохімічної активності.

При збільшенні часу термообробки при 350 °С електрохімічна активність повітряних електродів на основі СоТМФП при потенціалі -0,2 В знижується, а їх стійкість до циклування зростає (рис. 4).

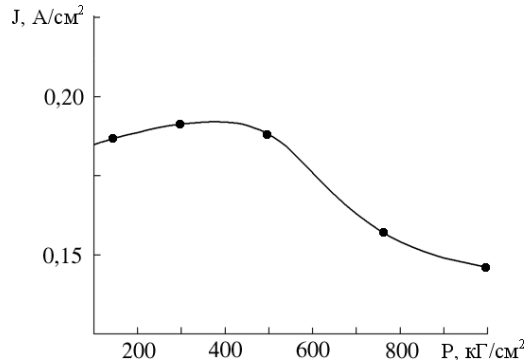


Рис. 3. Залежність електрохімічної активності від тиску пресування електродів

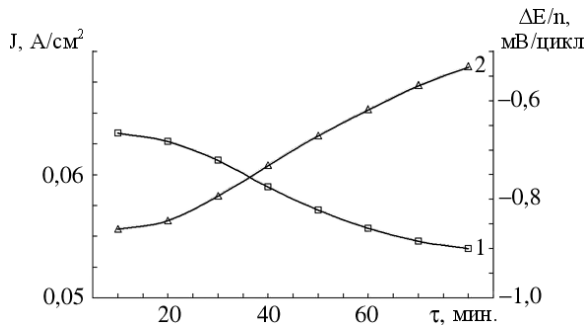


Рис. 4. Залежність електрохімічної активності (1) та стійкості (2) від часу термообробки електродів

Ресурсні можливості повітряних електродів в циклах вивчали в гальваностатичному режимі для слідуючих параметрів зарядного змінного асиметричного струму: частота — 0, 5, 50, 500 та 5000 Гц; середня зарядна густина струму — 0,01, 0,02, 0,03, 0,04 та 0,05 А/см²; величина позитивної складової струму — 0,1, 0,15, 0,2 та 0,25 А/см². За результатами дослідження зміна частоти зарядного струму в інтервалі 0÷5000 Гц незначно впливає на ресурсні можливості газодифузійних електродів. При значеннях середньої густини зарядного струму 0,01÷0,04 А/см² число заряд-розрядних циклів практично не змінюється, а при значенні 0,05 А/см² знижується — в 1,3 раза. Зміна величини позитивної складової при середній зарядній густині струму 0,04 А/см² також незначно змінює ресурсні характеристики позитивного електроду.

Отже, дослідження показали, що найкращі електрохімічні показники повітряних газодифузійних електродів були отримані при вмісті каталізатора на основі СоТМФП 15 % (мас.), а активної маси — 30 мг/см², тиску пресування електродів — 300÷400 кг/см², часі термообробки електродів при 350 °С — 55 хвилин. Зміна параметрів асиметричного зарядного струму в зазначених інтервалах незначно впливає на ресурсні можливості

повітряних газодифузійних електродів в процесі циклування, і дозволяє здійснювати заряд у широкому діапазоні значень параметрів зарядного змінного асиметричного струму.

Література

1. *Побединский С. Н.* Оптимизация параметров при термообработке порфирин-угольного катализатора кислородного электрода // *Ж. прикл. химии.* — 1993. — Т. 66, вып. 2. — С. 299.
2. *Базанов М. И.* Исследование ВЦ-элемента с катализированным катодом на основе фталоцианина кобальта // *Химия и хим. технология.* — 1995. — Т. 38, вып. 6. — С. 76.
3. *Джамбек О. А., Джамбек О. І., Скороход Л. С.* Вплив складу активної маси на електрохімічні характеристики повітряних електродів // *Вісник ОНУ.* — 2003. — Т. 8, вип. 8. — С. 185—189.
4. *Ксенжек О. С., Шембель Е. М., Калиновский Е. А., Шустов В. А.* Электрохимические процессы в системах с пористыми матрицами. — К.: Вища школа, 1983. — С. 101—111.

**А. А. Джамбек, О. І. Джамбек, Ф. В. Макордей, І. А. Блайда,
Л. І. Слюсаренко**

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
проблемная научно-исследовательская лаборатория топливных элементов,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОЗДУШНЫХ ГАЗОДИФФУЗИОННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Резюме

Определена зависимость электрохимических характеристик воздушных газодиффузионных электродов на основе кобальтового (II) комплекса 5,10,15,20-тетра-(4-метоксифенил)-порфирина от состава активной массы, условий изготовления и эксплуатации.

Ключевые слова: воздушные газодиффузионные электроды, электрохимические характеристики.

**A. A. Dzhambek, O. I. Dzhambek, F. V. Makordey, I. A. Blyayda,
L. I. Slyusarenko**

Odessa National University, Problematic Research Laboratory of Fuel Cells
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL AND EXPLOITATIVE PARAMETERS ON ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF AIR GAS-DIFFUSION ELECTRODES

Summary

The dependence of electrochemical characteristics of air gas-diffusion electrodes on the basis of 5,10,15,20-tetra-(4-methoxyphenyl)-porphyrin cobalt (II) complex from composition of active mass, conditions of making and exploitation has been determined.

Key words: air gas-diffusion electrodes, electrochemical characteristics.