

Обоснование замены ацетиленовой сажи в газодиффузионных электродах металл-воздушных топливных элементов

Е. И. Школьников, М. А. Сидорова, В. Н. Туганов, С. А. Кочанова,
В. А. Семенова, Е. М. Петренко, И. А. Липатова, П. М. Чекушкин и
С. А. Кисленко

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва
125412, Россия

E-mail: ishkolnikov@mail.ru

Статья поступила в редакцию 16 сентября 2024 г.

Аннотация. С целью проверки возможности изготовления воздушных катодов для металл-воздушных химических источников тока со свободным электролитом с использованием неацетиленовых саж в работе были исследованы гидрофобные свойства и электрохимическая активность ряда электропроводных марок технического углерода в сравнении с ацетиленовой сажой АД200. Измерены их краевые углы смачивания водой. Показано, что, в отличие от электропроводных марок, ацетиленовая сажа после принудительного контакта с водой теряет гидрофобность. Установлено, что сажи с относительно невысокой удельной поверхностью пригодны для использования в катодах с характеристиками, не уступающими катодам из ацетиленовой сажи.
<https://doi.org/10.33849/2024204>

1. ВВЕДЕНИЕ

В силу ряда обстоятельств в области разработки современных источников тока в числе прочих стала актуальной проблема выбора технического углерода (сажи) для изготовления катодов металл-воздушных (алюминий-, магний-, цинк-) батарей. Как известно, данные катоды, работающие со свободным электролитом, имеют два слоя. Запорный или газодиффузионный слой (ГДС) изготавливается из сажи, гидрофобизатора (чаще всего на основе суспензии фторопласта-4Д) и впрыснутого в него токосъема на базе никелевой сетки. Назначение запорного слоя — обеспечить электропроводность к токосъемнику, препятствовать вытеканию электролита и одновременно обеспечить свободный доступ кислорода воздуха в зону катодной реакции ионизации кислорода. Последняя локализована во втором активном каталитическом слое катода. Он также изготавливается из сажи, но с уменьшенным количеством гидрофобизатора, и с добавлением каталитически активного материала, состав которого может меняться и является предметом научных исследований.

Первоначально состав и технология изготовления данного типа газодиффузионных электродов была предложена болгарскими исследователями [1–4]. Дальнейшие разработки в этой области в РФ можно найти, например, в обзорах [5, 6]. На протяжении ряда лет серьезный вклад в развитие данной технологии был внесен российскими исследователями при участии Б.В. Клейменова [7–9], которые при изготовлении электродов в последнее время в качестве базового технического углерода (сажи) применяли ацетиленовые детонационные сажи производства Липецкого металлургического комбината. К сожалению, данные сажи, будучи побочным продуктом для предприятия, сейчас на комбинате не производятся. В настоящее время в РФ отсутствует промышленное производство ацетиленовых саж.

Важным свойством ацетиленовых саж, по которому они нашли применение для изготовления катодов, очевидно, является их гидрофобность. Принято считать, что электрохимическая катодная реакция восстановления кислорода происходит на так называемой трех-

фазной границе газ/электролит/катализатор. Поэтому гидрофобность основной массы материала электрода — сажи — должна способствовать проникновению газа в нерастворенной форме не только сквозь сильно гидрофобизированный запорный (газодиффузионный), но и сквозь активный (каталитический) слой катода, который при его недостаточной гидрофобности быстро пропитывается свободным электролитом. Ресурс работы катода чаще всего ограничивается именно промоканием активного слоя.

Поскольку промышленного производства ацетиленовых саж внутри РФ нет, если не ориентироваться на приобретение зарубежных материалов, актуальным становится подбор других видов технического углерода, пригодных для использования в катодах. Очевидно, что важным критерием при подборе таких саж, помимо гидрофобности, является их электропроводность. Поэтому в этой работе была поставлена цель проверки гидрофобных свойств и электрохимической активности электропроводных марок технического углерода OMCARB производства “Омск Карбон Групп” в сравнении с опытной партией сажи АД200 Липецкого комбината.

2. МЕТОДИКА

Наиболее адекватным критерием гидрофобных свойств любого материала является краевой угол смачивания его водой. В случае пористого материала или порошка прямые измерения затруднительны или даже невозможны. Поэтому нами была применена методика, аналогичная методике измерения краевых углов смачивания пористых материалов, изложенной в [10]. Вместо использованной в цитируемой работе эталонной порометрии в настоящей был использован метод лимитированного испарения (ЛИ) [11–15]. Суть данной методики заключается в получении кумулятивного распределения пор по радиусам (РПР) для одного и того же образца, используя две жидкости. Для одной жидкости известен краевой угол смачивания Θ , и удобнее всего выбрать смачивающую жидкость, у которой на данном материале $\Theta = 0$, или $\cos \Theta = 1$. В нашем случае был использован бензол, для которого с большой точностью на угледе выполняется условие полного смачивания.

Вторая жидкость — тестируемая — в нашем случае вода, поскольку щелочным электролитом проводить измерения в методе ЛИ невозможно. Нужно отметить, что во всех адсорбционных методах порометрии, к которым принадлежит и метод ЛИ, за исключением специальных случаев, по факту при пересчете изотерм десорбции для получения РПР получают распределения не по радиусам вогнутого мениска испарения (с последующим пересчетом в радиус пор r), а по значениям $r/\cos \Theta$, поскольку подразумевается, что адсорбат смачивает поверхность исследуемого образца с $\cos \Theta = 1$. Если же поверхность пор материала относительно лиофобна, то кривизна мениска испарения уменьшается, т.е. меняется таким образом, что кажущийся радиус мениска испарения увеличивается. Это дает возможность найти краевой угол смачивания. Для этого надо сравнить значения радиусов при одном и том же произвольном значении объема пор для двух жидкостей: смачивающей (w) и тестируемой (t) на двух РПР, в области радиусов, где находится основной объем пор и кривые эквидистантны. Так как по факту физически радиусы пор одинаковы можно записать равенство $r_t \cos \Theta_t = r_w$. Отсюда легко оценить искомый краевой угол смачивания как $\arccos(\cos \Theta_t = r_w/r_t)$.

Конечно, точность данной оценки нельзя преувеличивать, поскольку угол смачивания пор или частиц разного размера может существенно отличаться даже в пределах одного образца. Кроме того, следует отметить, что в случае сажи анализируемая пористая структура представляет собой пространство внутри клубков, образованных из переплетенных цепочек частиц сажи [7, 16–18]. Этот факт дополнительно усложняет анализ данных, так как разные адсорбаты в принципе могут по-разному повлиять на сцепление частиц сажи между собой, что может отразиться на исследуемой структуре. Тем не менее определенные закономерности характерные для поверхностных свойств материалов данный простой подход позволяет зафиксировать вполне определенно.

Электрохимические измерения катодов проводили в ячейке со свободным электролитом с помощью потенциостата Solartron-1285. Геометрическая площадь рабочей части катода 8 см^2 . Вспомогательным противэлектродом служила никелевая пластина. В качестве электрода сравнения использовался хлор-серебряный электрод в насыщенном растворе KCl. Ячейка поляризовалась в гальванодинамическом режиме со скоростью изменения тока 0.24 мА/сек в диапазоне $0\text{--}250 \text{ мА/см}^2$.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

В настоящей работе приведены результаты изучения гидрофобных свойств трех образцов омского электропроводного технического углерода марок С140, С600 и опытного образца С1000. Удельная поверхность данных образцов, измеренная на установке низкотемпературной адсорбции азота NOVA 2200, по порядку величины в достаточной степени коррелирует с данными производителя, зафиксированными, в том числе, в названии, соответственно: 277, 540 и $956 \text{ м}^2/\text{г}$.

Рисунки 1, 2 и 3 наглядно демонстрируют описанный подход к определению краевого угла смачивания образцов электропроводной печной сажи. На них приведены кумулятивные РПР, измеренные с использованием

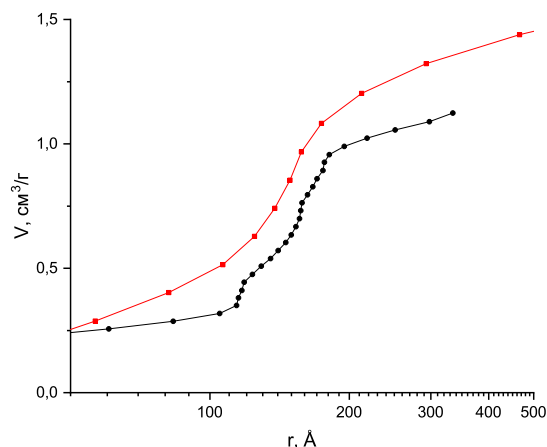


Рисунок 1. РПР образца С140 (адсорбат бензол/вода — красные/черные точки).

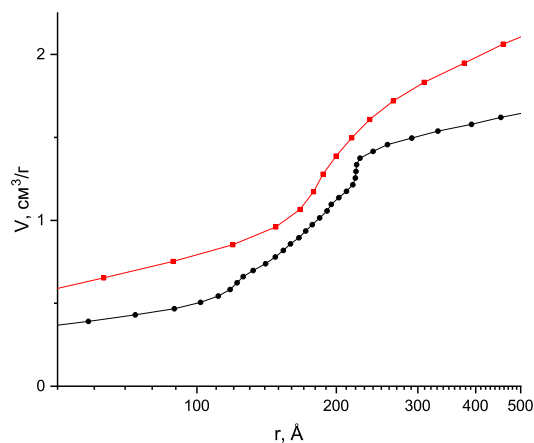


Рисунок 2. РПР образца С600 (адсорбат бензол/вода — красные/черные точки).

бензола и воды. Смещение измеренных с использованием воды кривых вправо, по сравнению с измеренными с использованием бензола, дало основание рассчитать краевой угол смачивания образцов водой. Расчет проводился по пяти экспериментальным точкам в области минимального смещения как средней величины. Точность определения, оцененная как наибольшее отклонение от средней величины, составила $\pm 3.5^\circ$. Было получено, соответственно: $\Theta_{140} = 31^\circ$; $\Theta_{600} = 30^\circ$; $\Theta_{1000} = 49^\circ$.

Поскольку используемая в настоящее время технология изготовления катодов предусматривает использование гидрофобной ацетиленовой сажи, было проведено, как указывалось выше, сравнение полученных результатов порометрии с образцом применявшейся при изготовлении катодов ацетиленовой сажи АД200. На этом этапе проявились определенные методические затруднения. Метод ЛИ предусматривает для проведения измерения предварительную пропитку образца адсорбатом. Пропитка образца АД200 бензолом проходила без затруднений. При пропитке образца водой

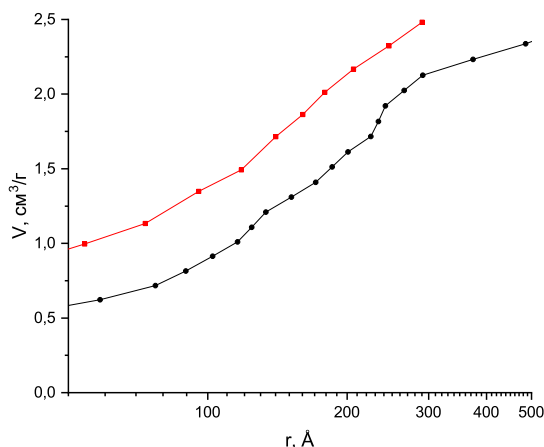


Рисунок 3. РПР образца С1000 (адсорбат бензол/вода — красные/черные точки).

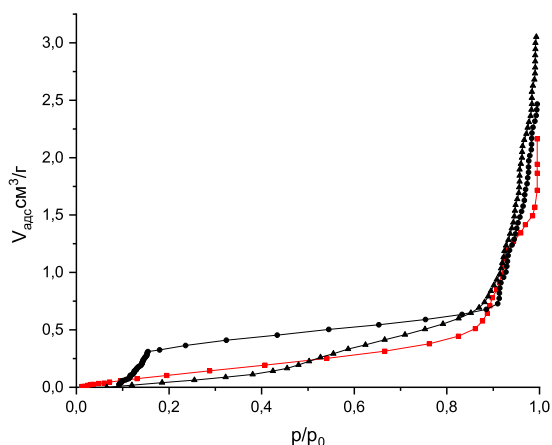


Рисунок 4. Изотермы десорбции образца АД200 (адсорбат бензол/вода — красные/черные точки) и образца С1000 (адсорбат вода — черные треугольники).

возникли сложности, связанные с сильной гидрофобностью образца. По-видимому, первоначально высушенный образец, имея краевой угол смачивания Θ больше девяносто градусов, не погружался в воду. Поэтому пришлось применить механическое перемешивание, в результате которого за определенное время образец сажи погрузился в воду.

Полученный неожиданный результат нагляднее всего объяснить с помощью десорбционных изотерм, приведенных на рисунке 4. Как видно, изотерма десорбции бензола на образце АД200 носит обычный характер, при котором объем адсорбата стремится к нулю при стремлении к нулю относительного давления паров адсорбата p/p_0 . Точно так же обычный характерный вид имеют изотермы для других электропроводных саж, измеренные с использованием бензола и воды. На рисунке 4 для сравнения приведена изотерма, измеренная с использованием воды, для образца с наибольшей удельной поверхностью сажи С1000. В отличие от этих изо-

терм неожиданный вид изотермы по воде в области малых относительных давлений для образца АД200 однозначно свидетельствует о наличии значительного объема микропор в образце АД200, отсутствовавших в сухом образце и при адсорбате бензол. Отсюда можно сделать вывод, что принудительное взаимодействие с водой привело к абсолютному изменению поверхностных свойств данной сажи.

Известно, в частности из [19], что первичные частицы сажи образуются при укладке относительно хорошо выровненных слоев атомов углерода на внешней поверхности ядра, которое является аморфным. Частицы диаметром более 10 нм с аморфным ядром окружены оболочкой из сложенных графеноподобных двумерно упорядоченных образований. Морфология наружной поверхности частиц определяется торцевыми фрагментами углеродных супрамолекулярных структур с большой долей поверхностных атомов, которые можно увидеть, например, в [18].

Из полученного на рисунке 4 объема микропор около $0.3 \text{ см}^3/\text{г}$ по оценкам следует, что поверхностная структура, представляющая из себя, очевидно, мультиграфеновый слой, имеет довольно большую глубину, порядка 2 нм при диаметре частиц сажи порядка 10–20 нм. Эта изначально гидрофобная структура недоступна также молекулам бензола, возможно из-за их размера. После принудительного взаимодействия с водой поверхностная гидрофобность структуры была нарушена, и в нее проникла вода на глубину порядка 10% и более от диаметра частиц. Механизм потери гидрофобности в настоящей работе не анализируется. Качественно схожие выводы по наличию мультиграфенового слоя были сделаны в работе [19] для существенно более крупнодисперсных ацетиленовых саж.

Произошедшие структурные изменения отразились, соответственно, на измеренных РПР так, как это изображено на рисунке 5. Появление дополнительного объема в области микропор привело к сдвигу РПР, измеренного с использованием воды, вверх, на величину данного объема. При этом надо иметь в виду, что конкретное распределение микропор по радиусам на рисунке 5 условно, так как расчет производился по уравнениям, пригодным для расчета более крупных мезопор. В рамках данной работы это не важно, так как для оценок играет роль только суммарный объем микропор. Для того, чтобы убедиться в гидрофильности провзаимодействовавшей с водой сажи, был вычтен объем дополнительных микропор. Результат приведен на рисунке 6, из которого следует, что обе кривые, измеренные с использованием воды и бензола, с учетом возможных погрешностей измерения практически слились, что подтверждает высказанные выше соображения о потере гидрофобности ацетиленовой сажи после принудительного контакта с водой.

Тот факт, что после взаимодействия с водой сажа становится гидрофильной, дает основание сомневаться, насколько первоначальная гидрофобность сажи играет позитивную роль для катодов. На основе полученных результатов можно полагать, что после контакта с щелочным электролитом поверхность частиц сажи теряет свою первоначальную гидрофобность. Будучи гидрофильной, она может способствовать образованию трехфазной границы в активном

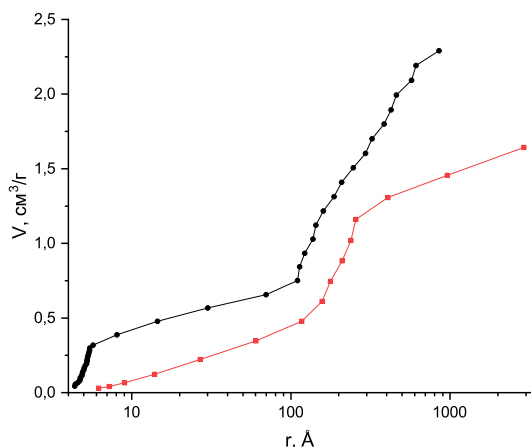


Рисунок 5. РПР образца АД200, (адсорбат бензол/вода — красные/черные точки).

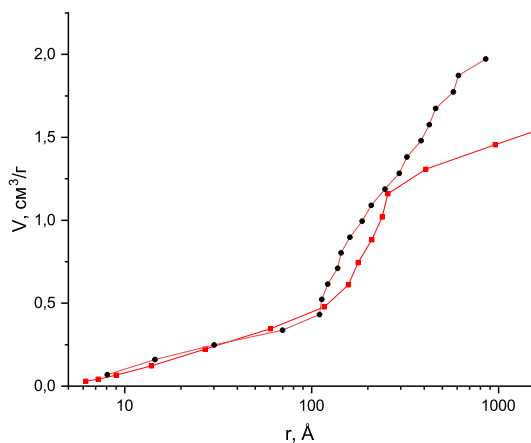


Рисунок 6. РПР образца АД200, измеренные с использованием бензола и воды, за вычетом объема микропор (красные и черные точки).

слое на катализаторе, который в нашем случае представляет собой активированный уголь “КАД молотый”. А оптимальное соотношение пористой гидрофобно-гидрофильной структуры обеспечивается присутствием частиц фторопласта-4Д из фторопластовой водной суспензии в активном слое катода.

Для первичной проверки возможности отказаться от ацетиленовой сажи по идентичной технологии были изготовлены катоды на основе саж С40, С140, С600, С1000 и АД200 и измерены их поляризационные кривые. Газодиффузионный слой содержал 35% фторопласта в пересчете на его сухую массу. Активный слой содержал немногим более 10% сухого фторопласта в расчете на суммарную массу сажи и активированного угля. Результаты приведены на рисунке 7.

Из него следует, что характеристики катодов на основе саж С40 и С140 сопоставимы с характеристиками катода на основе ацетиленовой сажи АД200 и даже немного превосходят их. Естественно, эти результаты

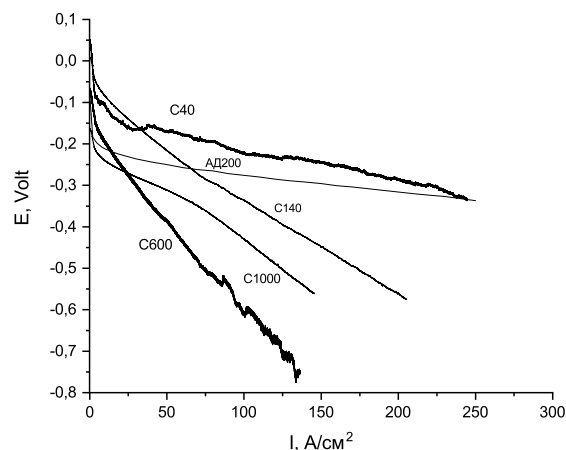


Рисунок 7. Поляризационные кривые катодов образцов сажи.

следует дополнить ресурсными испытаниями, которые требуют длительное время и продолжают проводиться. Из настоящих результатов весьма важным выводом является тот факт, что гидрофильные сажи с высокой удельной поверхностью С600 и С1000 абсолютно непригодны для изготовления катодов. Для объяснения этого эффекта следует отметить, что в ходе экспериментов наблюдалось промокание катода с сажей С1000, в результате чего капли жидкой фазы проступили на внешней газовой стороне катода.

В отличие от упомянутых выше, катоды с электропроводными сажими с невысокой удельной поверхностью С140 и С40 показывают существенно более лучшие характеристики. Данный, на первый взгляд неожиданный факт, можно объяснить неравномерностью гидрофобности запорного слоя при использовании саж с высокой поверхностью. Вследствие этого, происходит достаточно быстрое промокание запорного слоя по гидрофильным каналам. В результате этого затруднен доступ кислорода воздуха в зону реакции. Неравномерность гидрофобности возникает из-за сильного несоответствия диаметров частиц фторопласта и сажи. По данным производителя используемой фторопластовой суспензии диаметр ее частиц фторопласта от 0.05 мкм и выше. Диаметр частиц сажи С600 и С1000, как минимум, в несколько раз меньше. Следует учесть, что часть частиц фторопласта агрегируется, что усугубляет ситуацию. В результате при смешивании суспензии с сажей и дальнейших технологических преобразований повышается вероятность образования несквозных гидрофобных кластеров и гидрофильных сетей. По последним происходит промокание ГДС. Доля свободных для газа пор резко падает, так как большая часть гидрофобных пор не образуют сквозные каналы, даже если не происходит визуально наблюдаемого вытекания электролита.

В случае если размеры частиц фторопласта и сажи (С140 и, тем более, С40) соизмеримы, повышается вероятность их равномерного перемешивания в ходе технологических преобразований. В результате образуется более однородная гидрофобно-гидрофильная

пористая структура, обеспечивающая в достаточной степени как электропроводность по углеродной массе до ближайшего участка сетки-токосъемника, так и газопроницаемость по порам, в которые не проникает свободный электролит.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение данной работы можно сделать несколько выводов. Во-первых, гидрофобность ацетиленовой сажи не является фактором, улучшающим характеристики катода, так как сажа становится гидрофильной после контакта с электролитом. Во-вторых, электропроводные образцы технического углерода марки ОМСАРВ проявляют слабые гидрофобные свойства с краевым углом смачивания водой менее 90°. В-третьих, характеристики катодов на основе некоторых печных электропроводных саж с относительно низкой удельной поверхностью не уступают и даже превосходят характеристики катодов на основе ацетиленовой сажи. В-четвертых, более важную роль, чем гидрофобность, играет размер частиц используемой сажи, который должен быть сопоставим с размером частиц используемой фторопластовой суспензии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Илиев И, Гамбурцев С, Каишева Е, Ваканова Е, Муховский Й и Будевски Е 1974 *Изв. отд. хим. науки. БАН.* **7** 223–225
- Илиев И, Гамбурцев С, Каишева Е, Ваканова Е, Муховский Й и Будевски Е 1974 *Изв. отд. хим. науки. БАН.* **7** 233–237
- Каишева Е, Гамбурцев С и Илиев И 1975 *Электрохимические источники тока. Прага.* 174–177
- Гамбурцев С 1982 *Электрохимия* **18** 1069–1072
- Тарасевич М Р 1984 *Электрохимия углеродных материалов* (Москва: Наука)
- Корниенко В Л и Салтыков Ю В 1995 *Электрохимия* **31** 675–694
- Шайтура Н С, Школьников Е И, Григоренко А В и Клейменов Б В 2008 *Электрохимическая энергетика* **8** 67–72
- Pyukhina A V, Kleymenov B V and Zhuk A Z 2017 *J. Power Sources* **342** 741–749
- Киселева Е А, Жук А З, Клейменов Б В и Удадьцов В Г 2018 *Журнал прикладной химии* **91** 113–117
- Вольфович Ю М и Школьников Е И 1977 *ЖФХ* **1** 210–211
- Школьников Е И и Волков В В 2001 *ДАН* **378** 507–510
- Shkolnikov E I, Sidorova E V, Malakhov A O, Volkov V V, Julbe A and Ayrat A 2011 *Adsorption* **17** 911–918
- Shkolnikov E I, Shaitura N S and Vlaskin M S 2013 *J. Supercrit. Fluids* **73** 10–17
- Dobele G, Vervikishko D, Volperts A, Bogdanovich N and Shkolnikov E 2013 *Holzforchung* **67** 587–594
- Shkolnikov E I, Sidorova E V, Shaitura N S, Vervikishko D E and Grigorenko A V 2013 *Handbook of functional nanomaterials. Characterization and reliability. Nova Science* **2** 61–84
- Зуев В П и Михайлов В В 1970 *Производство сажи* (Москва: Химия)
- Власкин М С, Белов П В, Липатова И А, Григоренко А В, Школьников Е И, Курбатова А И и Фортов В Е 2022 *ТВТ* **60** 888–896
- Школьников Е И, Григоренко А В, Липатова И А, Кумар В и Власкин М С 2023 *Вестник МГТУ им. Баумана. Сер. Естественные науки* **2** 110–125
- Lee S M, Lee S H, Kim S H and Roh J S 2021 *Carbon Lett.* **31** 1317–1326