

А. ГАВДЗИК,
С. ГАЙДА,
М. РИБОТИЦКИЙ,
В. КАЛИНЧАК ¹⁾,
Б. АЛТОИЗ ¹⁾,
А. СОФРОНКОВ

Университет, г.Ополе, Польша,

¹⁾ Университет, г. Одесса, Украина

ДЕАКТИВАЦИЯ УГОЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Воздушные угольные электроды в настоящее время находят широкое применение а различных электрохимических источниках тока (топливно-воздушные, металл-воздушные элементы). Как известно, одной из важнейших характеристик электродов является их срок службы /1/. Использование воздушных угольных электродов с практически приемлемым сроком службы осложняется процессами карбонизации электролита и падением электрических характеристик, что особенно сказывается при плотностях тока порядка 100 мА/см² и выше /2/.

В данной работе исследовались причины падения рабочих характеристик гидрофобизированных угольных электродов, изготовленных из углей различных марок (КАД, КАУ) /3/ при изменении концентрации электролита в пределах 5-10 м КОН. Изготавливали двухслойные электроды в полуэлементе с противозэлектродом, а измерение их потенциалов в процессе непрерывной работы производили относительно оксидно-ртутного электрода сравнения. Изучалось также поведение воздушных угольных электродов с добавками катализаторов твердых растворов NiO-Li₂O, Li_xV_{1-x}O, Li_xNi_{1-x}O, CoAl₂O₄ для ускорения разложения пероксида водорода /4/.

Нами установлено, что начальная характеристика электродов изготовленных из углей различных марок, обработанных H₂O₂, практически совпадает с характеристикой этих же электродов, изготовленных из необработанных углей, а характеристики электродов из углей, обработанных K₂SO₃, практически совпадают с начальной характеристикой электродов с необработанными углями. Это свидетельствует о том, что в первоначальный момент времени электрохимические характеристики угольных электродов ухудшаются из-за распада на угле промежуточного продукта реакции – пероксида водорода. Часть развитой поверхности угля окисляется кислородом, что приводит к потере гидрофобности.

Уменьшить влияние распада пероксида водорода на гидрофобные свойства электродов /5/ можно введением в активный слой катализаторов разложения H₂O₂. С этой целью в состав электрода были введены ряд

катализаторов /6-7/ - твердые растворы на основе оксидов металлов переменной валентности. Введение катализаторов приводит к увеличению срока службы электрода. Растворимость карбонатов калия снижается с ростом концентрации гидроксида. Так, например, при работе в 7 м КОН на неочищенном от оксида углерода воздухе при плотности тока 100 мА/см^2 , суммарная концентрация карбонатов в электролите (время работы = 5000 ч) не превышает 120 г/л , что гораздо ниже значений концентраций насыщенных растворов карбоната и бикарбоната калия в растворе гидроксида той же концентрации.

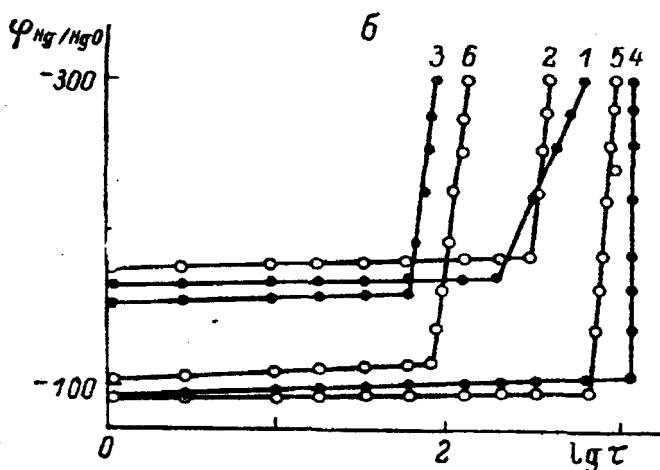
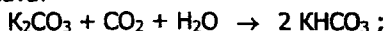


Рис.1. Изменение потенциала (φ) угольного электрода КАУ во времени (τ)
 $i=100 \text{ мА/см}^2$, 1 - 7 м КОН; 2 - 8,5 м КОН; 3 - 10 м КОН;
 4- КАУ $\text{Li}_x\text{V}_{1-x}\text{O}$, 7 м КОН; 5 - КАУ CoAl_2O_4 , 8,5 м КОН;
 6- КАУ $\text{Li}_x\text{V}_{1-x}\text{O}$, 10 м КОН.

На рис.1 приведены потенциалы угольных электродов (на основе угля КАУ) при длительной работе при плотности тока $i = 100 \text{ мА/см}^2$ в растворах КОН различной концентрации. Как видно, увеличение концентрации электролита приводит к уменьшению срока службы электрода.

На основании анализа результатов испытания можно считать, что старение угольных электродов электрохимических генераторов идет по следующему механизму. Диоксид углерода, находящийся в воздухе, адсорбируется электролитом на границе раздела газ-электролит. В результате образуются карбонатные ионы. Эти ионы диффундируют в объем электролита, скорости этих двух конкурирующих процессов – диффузии и осаждения – зависят от пористости активного слоя и вязкости электролита. Вязкость значительно увеличивается с увеличением концентрации электролита и увеличением концентрации ионов карбоната. Карбонатный осадок блокирует часть пор электрода, уменьшая тем самым его активную поверхность, а следовательно, и электрохимические характеристики. Изменение структуры электродов происходит и из-за увеличения объема осадка, происходящего за счет того, что часть первоначального осадка (не имеющего

контакта с электролитом) дополнительно может поглощать оксид углерода, в результате чего из одной молекулы карбоната получается две молекулы бикарбоната:



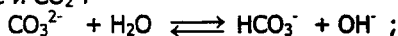
Следствием чего является проникновение электролита на газовую сторону.

Из всего вышеизложенного можно сделать следующие выводы: потеря электрохимических характеристик кислорода (воздушным) электродом электрохимического генератора определяется при малых концентрациях гидроксида (KOH) распадом продукта реакции (пероксида водорода) на развитой поверхности угля; с увеличением концентрации гидроксида (KOH) до 8,5 – 10 м, относительно быстрое снижение характеристики, сопровождаемое прямым проникновением электролита на газовую сторону электрода, связано с осаждением карбонатов в порах электродов и увеличением объема осадков из-за перехода карбоната в бикарбонат.

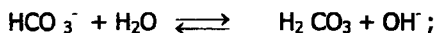
С целью недопущения разложения электродов, определенная концентрация карбонатов в электролите поддерживается с помощью регенераторов /8/. Поступающий с воздухом углекислый газ реагирует с электролитом, образуя карбонаты:



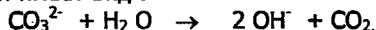
При движении электролита через регенератор, карбонатные ионы переходят в гидроксильные и CO_2 :



Так как на аноде поддерживается низкая концентрация ионов гидроксидов, то реакция сдвинута вправо. Накопление ионов бикарбоната приводит к реакции:



Суммарная реакция имеет вид:



Образующийся углекислый газ выводится при продувке водородных камер.

Литература

- [1]. *Топливные элементы* / Под ред. Митчела, Л.: Судостроение, 1966, с.376.
- [2]. Илчев И., Гамбурцев С., Камнева А., Ваканова Е., Мухомский И., Будевский Е.- Изв. отд. хим. наук, Болгарск. АН, 1974, т.7, с.223.
- [3]. Софронков А.Н., Ткач Ю.А., Короленко С.Д.-ЖПХ, 1976, т.49, № 1, с.220-222.
- [4]. Мисюк Э.Г., Давтян О.К., Софронков А.Н., Уминский М.В.- *Электрохимия*, 1966, т.2, вып.3, с.311-318.
- [5]. Фильштих В. *Топливные элементы*. М., Мир, 1968, с. 419.
- [6]. Софронков А.Н., Магденко Е.И., Чивирева Н.А., - Укр. Хим. журнал, 1982, т. 48, вып.9, с.914-917.
- [7]. Vic R., Crenier A.M.-J.Juter. *Piles Combust.* Bruxelles, 19-26, vol.6, 1967, p.201.
- [8]. Лидоренко Н.С., Мучник Г.Ф., *Электрохимические генераторы*. М., Энергоиздат, 1982, с.338.