

УДК 66.02; 536.7

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ САЖЕФТОРОПЛАСТОВЫХ ГАЗОДИФФУЗИОННЫХ СЛОЕВ ВОЗДУШНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Н. С. Шайтура, Е. И. Школьников, А. В. Григоренко, Б. В. Клейменов

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

Поступила в редакцию 29.02.08 г.

В работе изучены некоторые закономерности образования пористой структуры при изготовлении углеродных сажефторопластовых газодиффузионных слоев (ГДС) высоконформативным методом динамической десорбционной порометрии. Были получены кривые распределения пор по размерам исходных и гидрофобизированных саж и газодиффузионных слоев, а также удельные поверхности исследуемых образцов саж. Было проанализировано влияние различных технологических параметров на пористую структуру ГДС. Найдена корреляция между параметрами пористой структуры ГДС и формой поляризационных кривых катодов.

Some regularities of the structure formation of carbon-black-dispersed teflon gas diffusion layers of air (oxygen) electrodes of fuel cells and their initial components in process their making have been studied by the high-performance method called Dynamic Desorption Porometry and the BET (at the temperature of liquid nitrogen). The investigated input objects were Acetylene Gas detonation Black (AB) and Ketjen Black (KB). The pore size distribution of initial and hydrophobized AB, KB and GDL on their base have been obtained. The specific surfaces of all investigated samples were evaluated. The influence of different technological parameters on the GDL porous structure has been investigated. The correlation of the GDL porous structure parameters and a shape of polarization curves of cathode have been received. The obtained results enable to optimize technology parameters in the making electrodes for the purpose of increasing their characteristics.

ВВЕДЕНИЕ

В представленной работе исследовались газодиффузионные слои воздушных (кислородных) электродов топливных элементов (ТЭ) по ходу их изготовления из смеси высокодисперсного технического углерода (сажи) и суспензии фторопласта Ф4Д последовательно холодным и горячим прессованием. Используемая технология впервые предложена в [1–4]. В этих работах, среди прочего, приведены некоторые сведения о пористой структуре газодиффузионных слоев (ГДС). Более поздние исследования, содержащие сведения о пористой структуре компонентов электродов, можно найти в двух обзорах [5, 6]. Однако детальные сведения о структуре ГДС в зависимости от условий их приготовления в литературе отсутствуют.

Как известно, ГДС выполняет двоякую роль. С одной стороны, он препятствует проникновению электролита на тыльную сторону электрода — основной причины, ограничивающей ресурс газодиффузионных электродов и топливных элементов в целом. С другой стороны, обеспечивает диффузию газа к активному слою электрода. Традиционно эти слои в составе электродов предназначены, главным образом, для свободных щелочных и солевых электролитов. Вместе с тем в той или иной степени с некоторыми изменениями они могут быть использованы в ТЭ с твердым полимерным электролитом.

Цель работы — исследование влияния технологических параметров изготовления ГДС на их пористую структуру и функциональные характеристики.

В работе анализировали такие параметры, как дисперсность и тип исходной сажи, гидрофобизация сажи при содержании сухого фторопласта в массе 35% (фторопластовая эмульсия ТУ 6-05-1246-81 с изм. 4,5), количество гидрофобизированной сажи (ГС) на единицу площади электрода, давление холодного и горячего (при температуре 260°C) прессования. Объектами измерения в исходном состоянии служили (таблица) ацетиленовые детонационные сажи производства Липецкого металлургического комбината А144Э (АД 100) (ТУ-14-106-357-90), опытная партия углерода технического (ТУ-14-106-168-80), фигурирующая в работе под названием АД200; сажа Ketjen Black. Прессованные образцы вырезались из ГДС размером 100x200 мм за исключением образцов, специально прессованных на малой пресс-форме диаметром 42 мм.

Удельные поверхности исследованных саж

Марка сажи	Паспортные данные, м ² /г	Метод ДДП, м ² /г	Метод БЭТ, м ² /г
Кетjen Black	600	580±20	610±35
АД200	200	190±15	170±10
А144Э (АД 100)	100	100±10	95±6

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования текстуры исходных и гидрофобизированных саж проводили методом динамической десорбционной порометрии (ДДП) [7–15].

Метод ДДП характеризуется большой универсальностью в отношении к самым разнообразным материалам по химической природе и физическим свойствам (жестким, мягким, хрупким). Он не требует сложного специального оборудования и поэтому доступен неспециализированной лаборатории. Кроме того, метод ДДП осуществляет непрерывную запись сигнала во времени, не нуждаясь в постоянном мониторинге при проведении измерений, тем самым переводя сложные порометрические измерения в разряд рутинных. Диапазон радиусов измеряемых пор превосходит диапазон обычных адсорбционных методов порометрии и составляет 1–200 нм. Диапазон измеряемых относительных давлений паров адсорбата составляет 0.02–0.993. В качестве адсорбата в настоящей работе использовался циклогексан. Все кривые, за исключением специально оговоренных случаев, нормированы на объем или на массу образца.

Для подтверждения достоверности применявшейся методики при изучении не исследовавшихся ранее методом ДДП образцов гидрофобизированной сажи было проведено несколько последовательных измерений распределения пор одного и того же образца. Как видно на рис. 1, где представлены кумулятивные и дифференциальные кривые распределения объемов пор по размерам, результаты параллельных измерений совпадали с хорошей точностью. Относительное отклонение от среднего значения радиуса пор составило 1.5%.

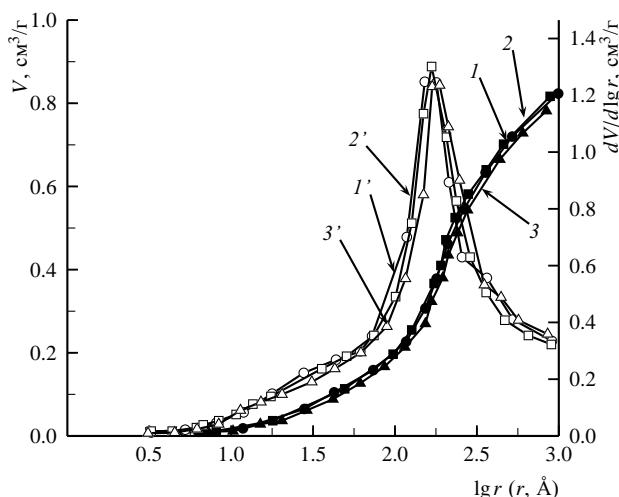


Рис. 1. Кумулятивные (1, 2, 3) и дифференциальные (1', 2', 3') кривые распределения объемов пор по логарифмам радиусов Кельвина (радиус пор за вычетом толщины адсорбционной пленки): три последовательных измерения одного и того же образца гидрофобизированной сажи

Удельные поверхности в данной работе измерялись как методом ДДП, так и на приборе СОРБИ N.4.1 (производства ЗАО «МЕТА», Новосибирск) путем сравнения объемов газа-адсорбата, сорбируемого исследуемым образцом и стандартным образцом

материала с известной удельной поверхностью, по 4-точечному методу БЭТ. В качестве газа-адсорбата использовался азот.

Поляризационные кривые воздушных двухслойных катодов измеряли в ячейке со свободным объемом электролита, в качестве которого использовался раствор поваренной соли в воде. Геометрическая площадь катода 7 см². В качестве вспомогательного электрода использовался алюминий. Для предотвращения попадания на исследуемый катод выделяющихся на вспомогательном электроде продуктов анодного растворения алюминия последний отделялся диафрагмой. Ячейка поляризовалась в потенциодинамическом режиме со скоростью изменения потенциала катода 0.2 мВ/мин. В качестве электрода сравнения использовался хлорсеребряный электрод в насыщенном растворе KCl.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом ДДП было установлено, что изученные образцы исходных саж имеют первичные поры с радиусом 200–400 Å ($\lg r = 2.3$ –2.6) (рис. 2). Таким образом, методом ДДП было подтверждено, что в отличие от большинства материалов глобулярной структуры, в которых поры образованы промежутками между частицами, сажи имеют поры большего диаметра (больше 400 Å), чем размер образующих их частиц сажи (100–200 Å). Это является следствием высокой структурированности частиц саж, образующих цепочки [16].

По результатам исследований методом ДДП была рассчитана удельная поверхность изучаемых саж путем интегрирования кумулятивных кривых по приведенному в [17] уравнению. Как видно, полученные результаты хорошо совпадают с измерениями по методу БЭТ (см. таблицу).

В ходе работы было исследовано влияние различных технологических параметров изготовления ГДС на их пористую структуру. Прежде всего была проверена однородность структуры при приготовлении ГС (рис. 3). Для этого были измерены кривые распределения пор различных образцов из одной партии ГС. Относительное отклонение от среднего значения радиуса пор составило 3%, что свидетельствует о хорошей воспроизводимости методики приготовления ГС.

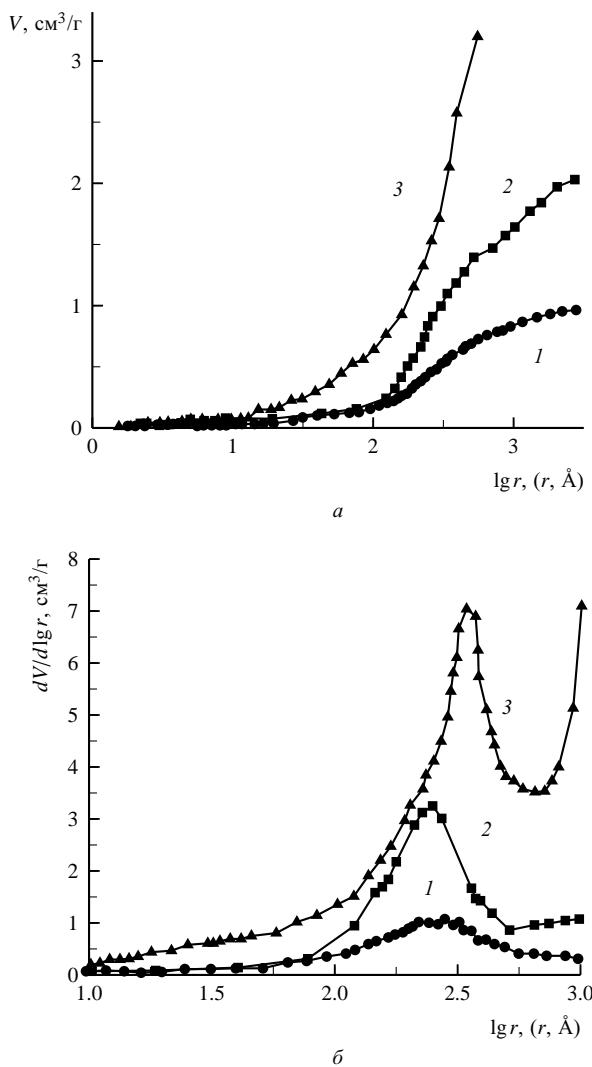


Рис. 2. Кумулятивные (а) и дифференциальные (б) кривые распределения объемов пор по логарифмам радиусов Кельвина исходных саж: 1 – А144Э; 2 – АД200; 3 – Ketjen Black

Среди исследованных образцов сажа занимает особое место сажа Ketjen Black. Ее удельная поверхность значительно больше удельной поверхности других саж (см. таблицу). Кроме того, кривые распределения пор по размерам для ГС и ГДС на ее основе имеют четкий пик в области 12–17 \AA ($\lg r = 1.1$ –1.2), в то время как у исходной сажи этого пика не обнаруживалось (рис. 4). Это, вероятно, связано с особенностями структурирования сажи Ketjen Black при смешивании с суспензией фторопласта Ф4Д. Из рис. 4 видно, что ГС имеет более однородную первичную структуру, чем исходная сажа, при этом радиус пор в пике заметно меньше: 215 \AA ($\lg r = 2.33$) против 340 \AA ($\lg r = 2.53$) в исходной саже.

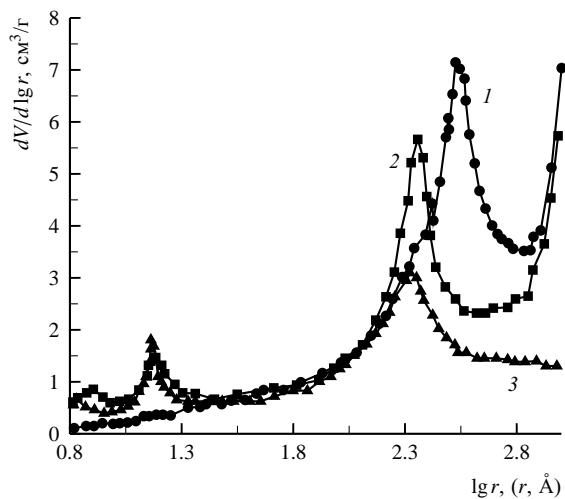


Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения объемов пор по логарифмам радиусов Кельвина образцов на основе сажи Ketjen Black: 1 – исходная сажа; 2 – ГС; 3 – ГДС

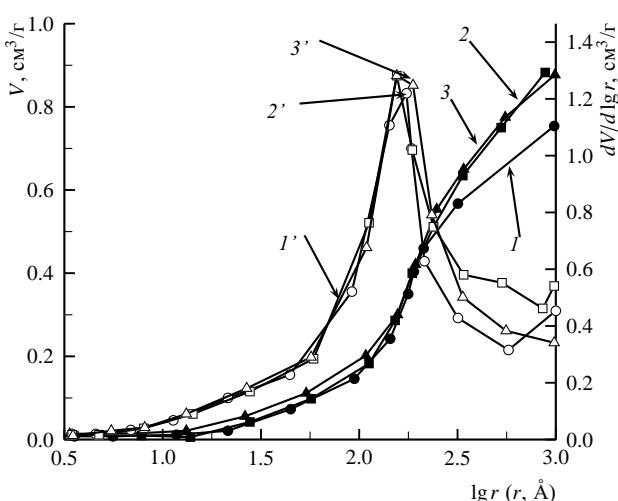


Рис. 3. Кумулятивные (1, 2, 3) и дифференциальные (1', 2', 3') кривые распределения объемов пор по логарифмам радиусов Кельвина трёх произвольных образцов одной партии гидрофобизированной сажи

Влияние холодного и горячего прессования на пористую структуру ГДС иллюстрируется на рис. 5. Как видно, у одного и того же образца ГС, подвергнутого горячему прессованию, средний радиус пор меньше, чем у образца, изготовленного холодным прессованием, что вполне объяснимо из общих соображений о повышении пластичности прессуемой массы с температурой. В то же время в противоположность этому явлению наблюдается больший удельный объем пор при горячем прессовании, как в зоне микропор, так и в зоне мезопор ($r \approx 100 \text{ \AA}$, $\lg r \approx 2$). Это привело к повышению общей пористости образца с горячим прессованием. Кроме того, его структура менее однородна: появляются более мелкие поры, которых не было у образца с холодным прессованием. Вероятно, эти изменения пористой структуры обусловлены тем, что поверхностно-активное вещество (стабилизатор суспензии фторопласта) удаляется из образца при горячем прессовании.

Для изготовления образцов с различной толщиной использовались различные навески ГС (рис. 6).

Как следует из формы полученных распределений пор по радиусам, для образцов с разным содержанием ГС на единицу площади образцы ГДС по толщине запрессовываются неравномерно. Внешние слои, по-видимому, запрессовываются сильнее внутренних. Этот факт следует учитывать при изготовлении ГДС разной толщины. Так, образец с самой большой навеской ($0.0507 \text{ г}/\text{см}^2$) имеет самую неоднородную структуру, а именно три пика (или излома), соответствующие условно трем слоям: слой с радиусом пор около 125 \AA ($\lg r = 2.1$) — приповерхностный слой, наиболее сильно запрессованный; слой с радиусом пор около 160 \AA ($\lg r = 2.2$) и слой с радиусом пор около 185 \AA ($\lg r = 2.27$) — наиболее глубокий, хуже всего запрессованный слой. Образец с меньшей навеской ($0.036 \text{ г}/\text{см}^2$) имеет также тенденцию к расщеплению пор по размерам, но не столь ярко выраженную, как в образце с большей навеской. Слой с самой маленькой навеской ($0.0167 \text{ г}/\text{см}^2$) имеет наиболее однородную и мелкопористую структуру.

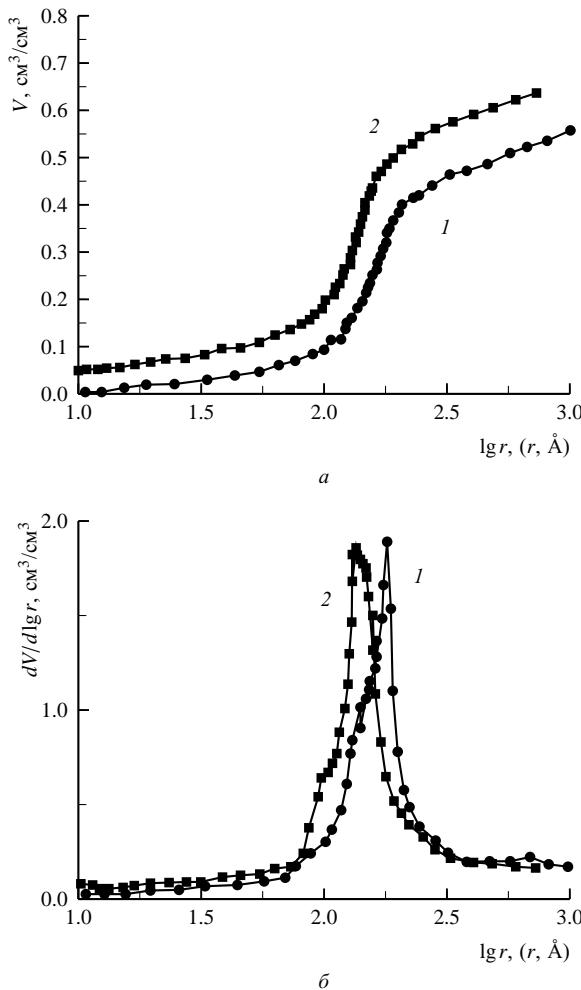


Рис. 5. Кумулятивная (а) и дифференциальная (б) кривые распределения объемов пор по логарифмам радиусов Кельвина образцов ГДС, приготовленных из ГС (A144Г) соответственно холодным (1) и горячим (2) прессованием при 20 МПа

Одним из важных технологических параметров при изготовлении ГДС является давление горячего прессования (ГП) (рис. 7). Исследование структуры образцов с различным давлением ГП показало, что повышение давления ГП до определенного значения приводит к более однородной и мелкопористой структуре. Однако у образца с самым большим из примененных давлений ГП (72.2 МПа) структура не такая однородная, хотя он имеет самые мелкие поры. Вероятно, это давление превышает предельное давление ГП, при котором следует прессовать образцы.

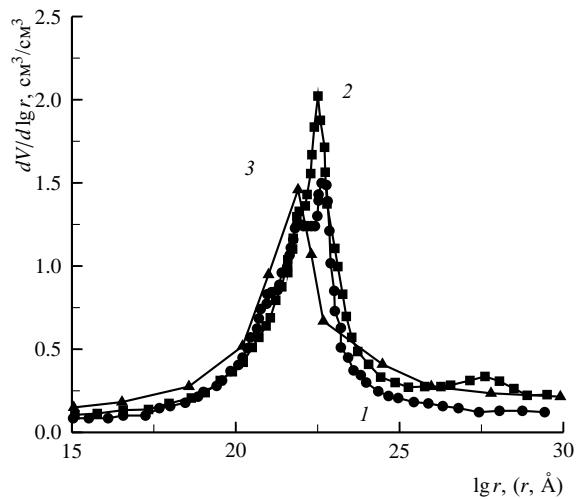


Рис. 6. Дифференциальные кривые распределения объемов пор по логарифмам радиусов Кельвина для ГДС, приготовленных из ГС (A144Г) на малой пресс-форме с различными навесками: 1 — 0.0507 г ; 2 — 0.036 г ; 3 — 0.0167 г

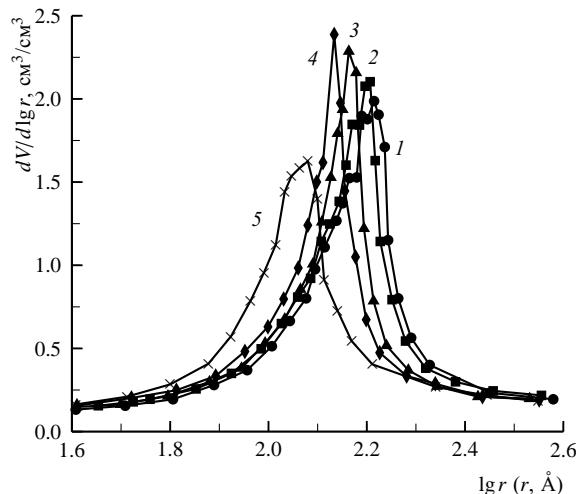


Рис. 7. Дифференциальные кривые распределения объемов пор по логарифмам радиусов Кельвина ГДС, приготовленных из ГС (A144Г) на малой пресс-форме с различным давлением горячего прессования (МПа): 1 — 10.4 ; 2 — 21.7 ; 3 — 31.7 ; 4 — 47.3 ; 5 — 72.2

В работе была найдена качественная корреляция между характеристиками пористой структуры и особенностями поляризационных кривых катодов с активным слоем на основе активированного угля «КАД молотый», содержащем 10% сажи и 10%

фторопласта. Как видно на рис. 8, поляризационные кривые (E — потенциал катода) имеют разные предельные токи, возникающие вследствие диффузионных потерь при подводе кислорода из воздуха. Поскольку в работе изучались особенности пористой структуры ГДС не модельных, а реальных электродов в процессе отладки технологии их изготовления, эксперименты проводились так, чтобы не достигать предельного тока и тем самым не портить электрод. Тем не менее, вид поляризационных кривых позволяет сделать однозначное заключение о тенденции выхода на предельный ток по наклону кривых в области больших токов. Для большей наглядности мы продифференцировали поляризационные кривые по плотности тока I (рис. 9). Величина производной в области максимальных токов характеризует тенденцию выхода на предельный ток: чем больше модуль производной, тем раньше поляризационные кривые выйдут на предельный ток. Из рис. 8, 9 видно, что производная (по модулю) в области наибольших токов для электрода № 1 — наименьшая, а № 2 — наибольшая.

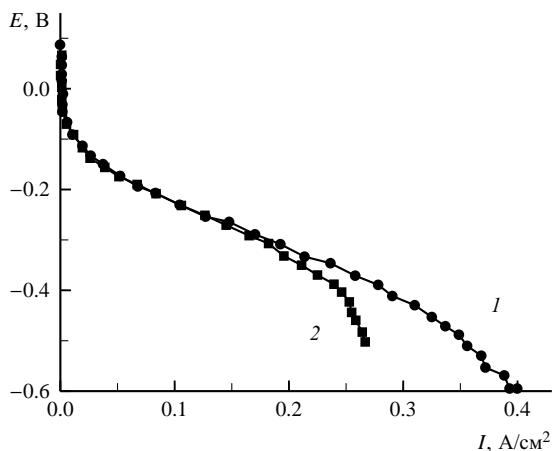


Рис. 8. Поляризационные кривые катодов с ГДС

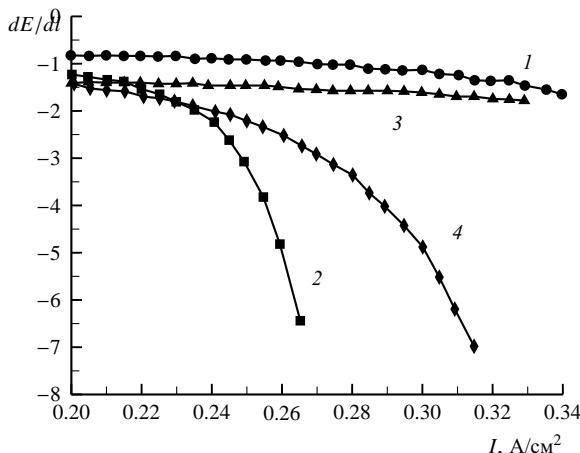


Рис. 9. Производные поляризационных кривых по току

Для тех же электродов на рис. 10 приведены порометрические данные катодов. Объем пор активного слоя в объеме электрода не превышает по оценкам 10–20% от общего объема пор, поэтому основные выводы, касающиеся структуры ГДС, можно сделать на основании кривых распределения пор по размерам катодов. Как видно, все образцы имеют основной диапазон транспортных пор от 100 до 225 Å ($\lg r = 2-2.35$). При этом большая доля мелких пор внутри этого диапазона, как следует из сравнения рис. 9 и 10, приводит к увеличению предельного тока, который обеспечивает электрод с данным ГДС. Это является следствием более равномерного распределения газовых транспортных пор на поверхности раздела между ГДС и активным слоем и соответствующего сокращения пути диффузии кислорода к зоне реакции. Напротив, у электродов, ГДС которых имеет большую долю крупных пор, предельный ток меньше. В нашем случае лучшей характеристикой обладает электрод № 1 за счет наличия наибольшего количества самых мелких пор в указанной выше области. Хуже всего работает электрод № 2. Он имеет самые крупные поры и поэтому предельный ток, который может обеспечить данный электрод, самый низкий (см. рис. 9). Электрод № 3 имеет меньший объем мелких пор по сравнению с электродом № 1, поэтому выход на предельный ток у него намечается раньше. У электрода № 4 поры такого же радиуса, как и у электрода № 2, но их объем больше и, следовательно, предельный ток выше.

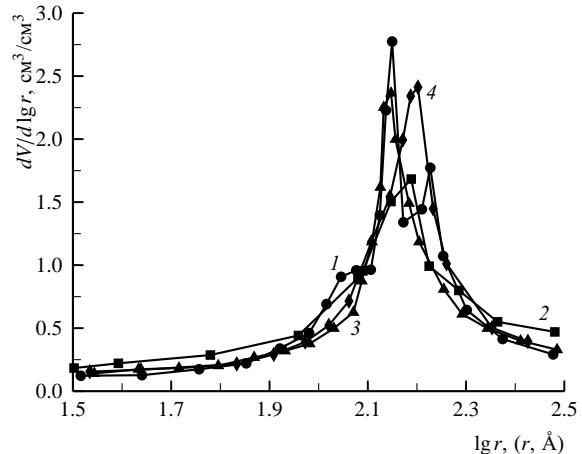


Рис. 10. Дифференциальные кривые распределения объемов пор ($\text{см}^3/\text{см}^3$ образца за вычетом объема сетки) по логарифмам радиусов Кельвина катодов: 1 — катод № 1, 2 — катод № 2, 3 — катод № 3, 4 — катод № 4

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализировано влияние основных технологических параметров на пористую структуру ГДС и ее связь с функциональными характеристиками

электродов. Из полученных результатов видно, что пористая структура оказывает существенное влияние на работу электродов ТЭ. На основании полученных результатов можно сформулировать пути оптимизации технологических параметров изготовления электродов с целью повышения их характеристик.

Примененный метод ДДП позволил обнаружить и детально проанализировать закономерности и особенности структурообразования ГДС в широком диапазоне размеров пор.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.с. 16152 Болгария, / Будевски Е., Илиев И., Каишева А., Гамбурцев С., Ваканова Е.
2. Илиев И., Гамбурцев С., Каишева А., Ваканова Е., Муховский Й., Будевски Е. // Изв. отд. хим. науки. БАН. 1974. Т.7., С. 223.
3. Илиев И., Гамбурцев С., Каишева А., Ваканова Е., Муховски Й., Будевски Е. // Изв. отд. хим. науки. БАН. 1974. Т.7. С. 233.
4. Каишева А., Гамбурцев С., Илиев И. Электрохимические источники тока. Прага, 1975. Р. 174–177.
5. Тарасевич М. Р. Электрохимия углеродных материалов. М.: Наука, 1984.
6. Корниенко В. Л., Салтыков Ю. В. // Электрохимия. 1995. Т.31, № 7. С. 675–694.
7. Пат. 2141642 РФ, МКИ6G01N 15/08, 7/14, 5/00. Способ анализа пористой структуры. / Школьников Е. И., Елкина И. Б., Волков В. В. Приоритет 17.04.98. зарегистрирован 20.11.2000г.
8. Школьников Е. И., Волков В. В. // Докл. АН. 2001. Т. 378, № 4. С. 507.
9. Школьников Е. И., Родионова И. А., Солдатов А. П. и др. // Журн. физ. химии. 2004. № 5. С. 943.
10. Солдатов А. П., Родионова И. А., Школьников Е. И., Паренаго О.П., Волков В.В. // Журн. физ. химии. 2004. Т.78, № 9. С. 1659–1664.
11. Родионова И. А., Школьников Е. И., Волков В. В. // Коллоид. журн., 2005. Т. 67, № 4, С. 518–526.
12. Лебедева В. И., Грязнов В. М., Петрова И. В., Волков В. В., Терещенко Г. Ф., Школьников Е. И., Плясова Л. М., Кочубей Д. И., Рван дер Ваарт. Э. Л.Д. ван Соест-Веркаммен. // Кинетика и катализ. Т. 47, № 6. С.894–899.
13. Демин А. А., Меленевский А. Т., Очкур О. В., Школьников Е. И., Сидорова Е. В., Сидоров А. А., Громадкова И. // Журн. физ. химии. 2006. Т.80, № 9. С. 1484.
14. Щодиков М. М. В., Тепляков В. В., Магсумов М. И., Школьников Е. И., Сидорова Е. В., Волков В. В., Каптейн Ф., Гора Л., Трусов Л. И., Уваров В. И. // Кинетика и катализ. Т. 47, № 1. 2006. С. 29–40.
15. Школьников Е. И., Сидорова Е. В. // Докл. РАН. 2007. Т. 412, № 3. С. 1–4.
16. Зуев В. П., Михайлов В. В. Производство сажи. М.: Химия, 1970.
17. Школьников Е. И., Гладышева Т. Д., Вольфкович Ю. М., Подловченко Б. И. // Электрохимия. 1982. Т. 18, № 4.