

УДК 541.135.5

Л.И.Хмылко, В.П.Глыбин, Г.И.Новиков

К ВОПРОСУ О ВЗАИМОСВЯЗИ СТРУКТУРЫ
ГИДРОФОБИЗИРОВАННОГО ХЛОРНОГО ЭЛЕКТРОДА
С ЕГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ

В последнее время у исследователей значительный интерес вызывает разработка источников тока, действующих на основе электрохимической системы хлор-хлорид-ион [1, 2].

Как и в случае кислородного электрода [3], весьма перспективным направлением при создании хлорного электрода химических источников тока является использование гидрофобизированных газодиффузионных электродов на основе углеграфитовых материалов с высокоразвитой поверхностью, способных адсорбировать хлор и обладающих хорошей электропроводностью.

Характерной особенностью таких электродов является сочетание на поверхности активного слоя участков, обладающих гид-

рофильными и гидрофобными свойствами. Это обстоятельство обеспечивает стабильность их характеристик при изменении перепада давления газ-электролит в широких пределах вследствие создания градиента смачивания по толщине активного слоя электрода.

Механизм процесса электровосстановления хлора на беспористых углеродных материалах, согласно исследованиям авторов [4, 13], описывается следующим образом: 1) диффузия молекул хлора к поверхности; 2) ионизация молекул хлора $Cl_2 + e \rightleftharpoons Cl_{адс}^+ + Cl^-$; 3) ионизация адсорбированного хлора $Cl_{адс} + e \rightleftharpoons Cl^-$. При этом стадия 2 определяет скорость реакции.

Как отмечают авторы [5, 6], для понимания механизма работы гидрофобизированных газодиффузионных электродов необходимо изучить в первую очередь зависимость скорости ионизации газа от структурных параметров пористого слоя, которые в конечном итоге зависят от содержания гидрофобизатора, размеров частиц активного материала, а также технологии приготовления.

Настоящая работа посвящена изучению влияния структуры активного слоя на поляризационные характеристики гидрофобизированного хлорного электрода.

В качестве материала активного слоя был выбран уголь марки СКТ, обладающий по сравнению с другими типами углей более однородной пористой структурой [7].

Подготовка активного материала состояла из ряда стадий, включающих обеззоливание угля обработкой сначала кислотами, затем хлором при температуре $900^\circ C$ по известным методикам [8]. Полученный материал обрабатывался дополнительно в токе H_2 при температуре порядка $900^\circ C$ с целью удаления хемосорбированного хлора.

Приготовленный таким образом активированный уголь имел зольность 0,5% и удельную поверхность $980 \text{ м}^2/\text{г}$, определенную по методу БЭТ [9].

Активная масса электрода готовилась путем тщательного смешения обработанного указанным выше способом угля СКТ размером фракций 40-80 мк с суспензией фторпласта Ф-4Д. Полученная паста наносилась на подложку из графитированной ткани с пироуглеродным покрытием и высушивалась при $120^\circ C$ в течение 6 ч для удаления растворителя. Затем проводились подпрессовка активного слоя при давлении $960 \text{ кгс}/\text{см}^2$ и спекание полученных однослойных электродов в инертной атмосфере при температуре $360^\circ C$ в течение 30 мин.

Электрохимическую активность электродов исследовали в полужелателе со вспомогательным графитовым электродом. Потен-

циалы измерялись относительно насыщенного каломельного электрода сравнения. Хлор подавался в газовую камеру под давлением около 300 мм рт. ст., что соответствует моменту появления пузырьков на поверхности электрода.

Поляризационные кривые снимались при помощи потенциостата П-5848. Электролитом служил 6 N раствор HCl. Опыты проводились при 20°C.

На рис. 1 приведены поляризационные кривые для электродов, различающихся содержанием гидрофобизатора в активном слое. На основании полученных данных строились зависимости плотности тока от содержания гидрофобизатора при заданной величине потенциала (рис. 2). Из рисунка следует, что в зависимости от количества гидрофобизатора электрохимическая активность электродов описывается кривой с экстремумом, соответствующим 20%-ному содержанию фторопласта.

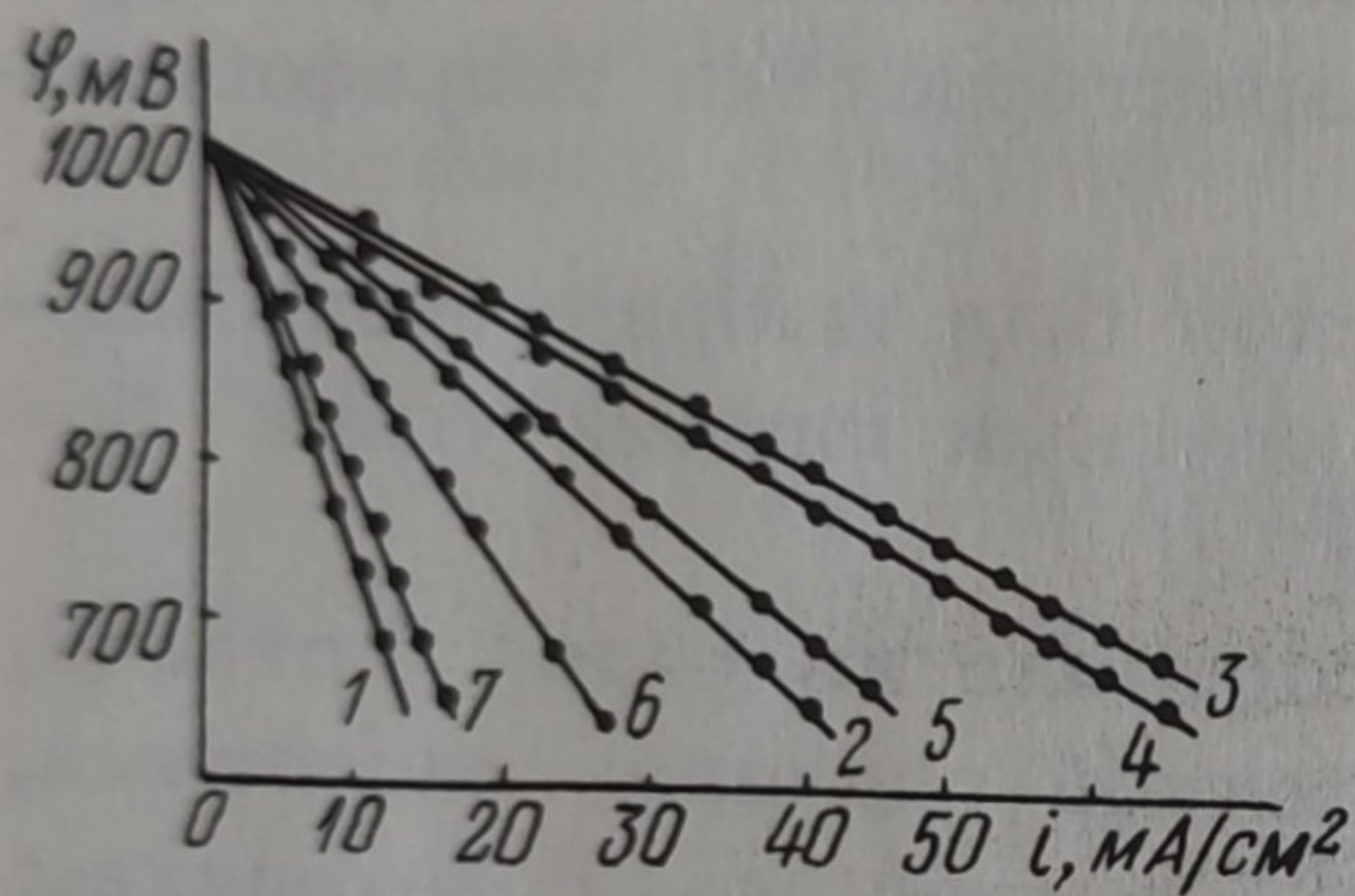


Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления хлора в 6N HCl на электродах с различными содержаниями фторопласта:
1 — 10 вес. %; 2 — 15; 3 — 20;
4 — 25; 5 — 30; 6 — 40; 7 — 45 вес. %.

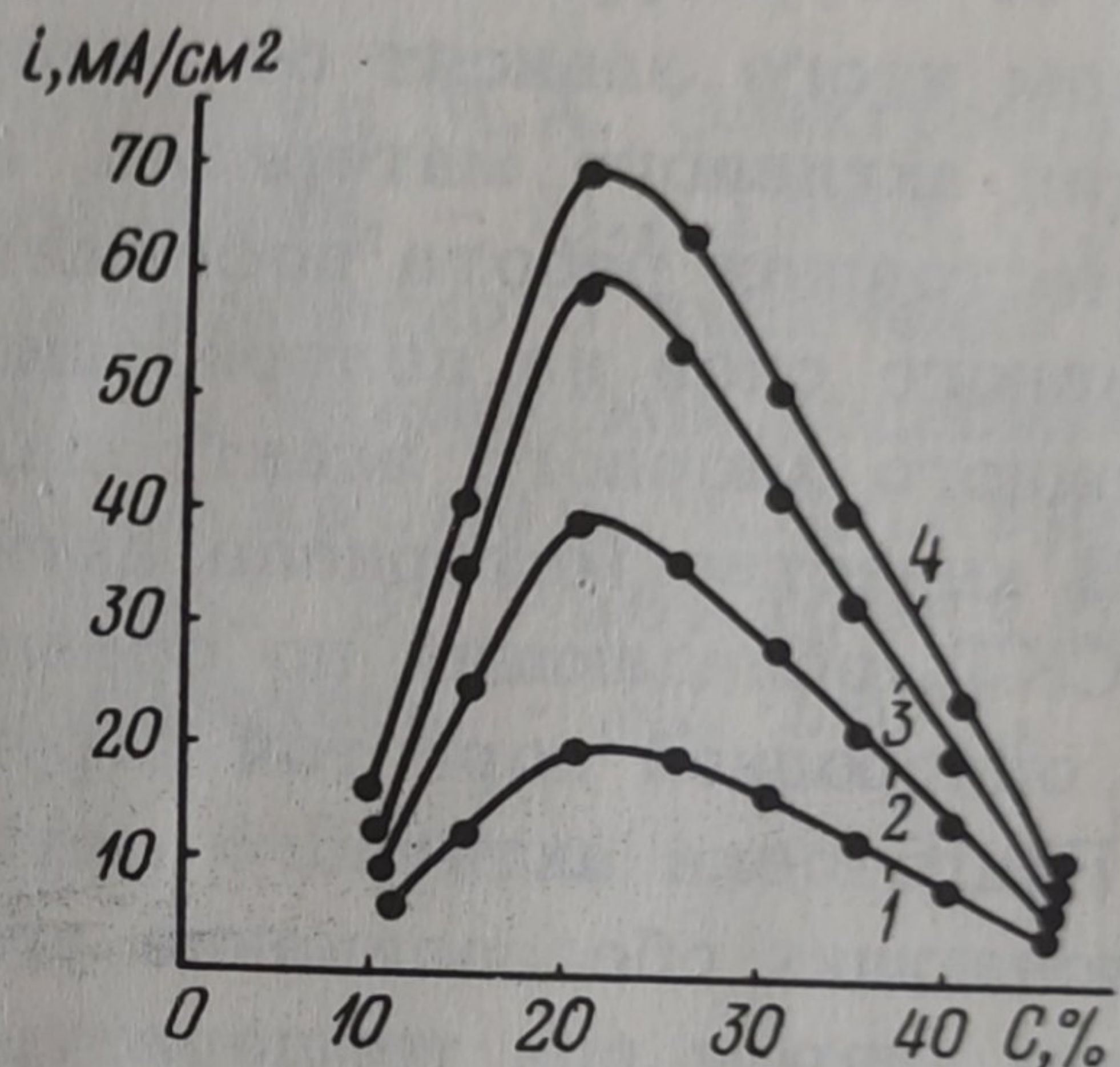


Рис. 2. Зависимость электрохимической активности хлорных электродов в 6N HCl от содержания фторопласта в активном слое:
1 — $\varphi = 900$ мВ; 2 — $\varphi = 800$;
3 — $\varphi = 700$; 4 — $\varphi = 650$ мВ.

Как показывают результаты определения объема гидрофильных и гидрофобных пор весовым методом [10] (рис. 3), при содержании фторопласта до 20% объем гидрофильных пор сильно уменьшается, а гидрофобных, наоборот, — резко возрастает. С дальнейшим увеличением содержания фторопласта эти величины меняются уже незначительно. По 20%-ной концентрации гидрофобизатора достигается соотношение объема гидрофильных пор к объему гидрофобных пор 3:2.

В качестве одного из критериев оценки активности гидрофобизированных электродов можно использовать величину коэффи-

циента газопроницаемости, который находится в прямой зависимости от общей пористости электродов.

Коэффициент газопроницаемости (К) измерялся на несколько видоизмененной установке, описанной в работе [11], и рассчитывался по результатам определения скорости газового потока (V) через образец при некотором перепаде давления (ΔP) по формуле

$$K = \frac{V \cdot \delta}{S \Delta P}, \quad [12]$$

где δ - толщина образца; S - площадь образца.

На рис. 4, а представлена полученная зависимость коэффициента газопроницаемости от содержания гидрофобизатора. Из приведенных данных видно, что с увеличением содержания фторопласта коэффициент газопроницаемости и общая пористость электродов (рис. 4, б) симбатно уменьшаются. Как показывают полученные результаты, изменение величины К в относительно небольшом интервале ($50 \div 10 \text{ см}^3 \cdot \text{мм/мин} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{мм рт. ст.}$) при-

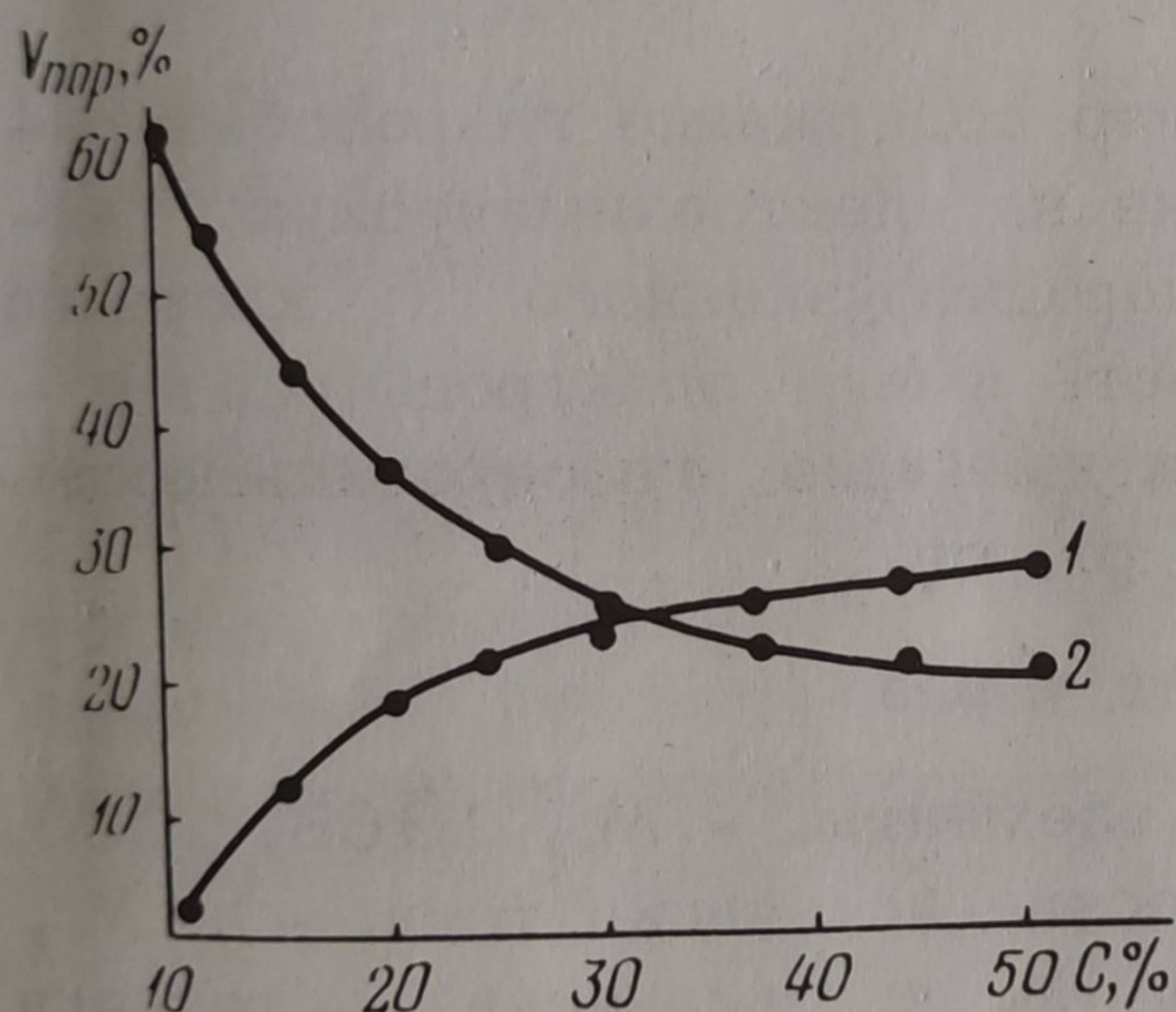


Рис. 3. Влияние содержания фторопласта на величину объема гидрофильных и гидрофобных пор:

1 - V-гидрофильный; 2 - V-гидрофобный.

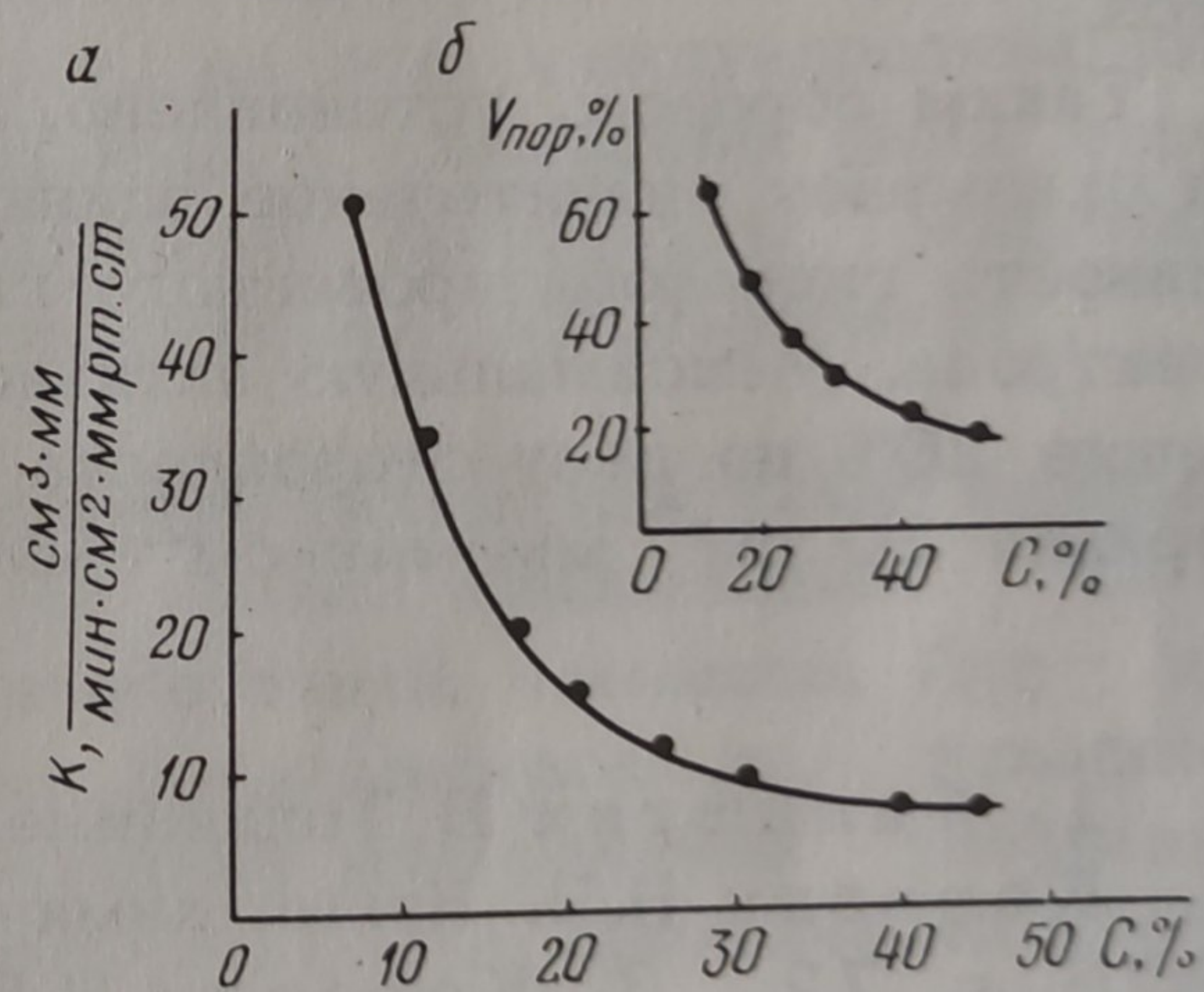


Рис. 4. Зависимость коэффициента газопроницаемости (а) и общей пористости электродов (б) от количества гидрофобизатора в активном слое.

водит к существенному изменению электрохимической активности электродов и, как показали специальные опыты, при уменьшении величины К на порядок электроды почти полностью теряют активность.

Таким образом, сопоставление наших и литературных данных [5] позволяет сделать вывод о том, что формирующаяся из зерен угля и фторопласта вторичная структура электрода, оче-

видно, и обуславливает особенности, наблюдаемые нами на кривых рис. 2.

Поскольку роль газовых каналов гидрофобизированных электродов играют гидрофобные поры, образующиеся из зерен фторопласта [6], первоначальное нарастание активности электродов можно объяснить улучшением условий массопереноса газообразного хлора, и при 20%-ном содержании фторопласта уже достигается оптимальное соотношение между объемами гидрофильных и гидрофобных пор, что определяет появление максимума электрохимической активности на кривых рис. 2.

При дальнейшем увеличении содержания гидрофобизатора уменьшается смачиваемость электродов и, следовательно, степень заполнения гидрофильных пор электролитом, что приводит к резкому сокращению протяженности границы раздела трех фаз: газ-электрод-электролит, на которой, согласно современным представлениям, происходит процесс генерации тока [6]. Вследствие этого электрохимическая активность электродов уменьшается.

Таким образом, установлено, что содержание гидрофобизатора оказывает значительное влияние на электрохимическую активность гидрофобизированного гидродиффузионного хлорного электрода. Максимальную активность имеют электроды, содержащие 20% по весу фторопласта и имеющие газопроницаемость порядка $20 \text{ см}^3 \cdot \text{мм} / \text{мин} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{мм рт. ст.}$

Л и т е р а т у р а

1. Фильштих В. Топливные элементы. - М., 1968, с.153.
2. Коровин Н.В. Новые химические источники тока. - М., 1978, с. 72.
3. Коровин Н.В. Новые химические источники тока. - М., 1978, с. 82.
4. Барсуков В.А., Иванов Е.Г., Беркман Е.А. Кинетика ионизации молекулярного хлора. - Сборник работ по химическим источникам тока. Л., 1974, № 9, с. 180.
5. Чирков Ю.Г. Связь активности гидрофобизированного электрода с его структурой. - Электрохимия, 1975, 11, № 2, с. 1320.
6. Макрокинетика процессов в пористых средах / Ю.А.Чизмаджев, В.С.Маркин, М.Р.Тарасевич, Ю.Г. Чирков и др. - М., 1971, с. 331.
7. Бутырин Г.М. Высокопористые углеродные материалы. - М., 1976, с. 174.
8. Брауэр Г. Руководство по препаративной неорганической химии. - М., 1956, с. 306.
9. Томас Дж., Томас У. Гетерогенный катализ. - М., 1969, с.252.
10. Баранов А.П., Штейнберг Г.В., Багоцкий В.С. Исследование гидрофобизирован-

ного активного слоя газодиффузионного электрода. - Электрохимия, 1971, 7, №3, с. 387. 11. Дерягин Б.В., Захаваева Н.Н., Талаев М.В. Прибор для определения удельной поверхности порошков и тел по сопротивлению течения разряженного воздуха. - М., 1957. 12. Беркман А.С. Пористая проницаемая керамика. - М., 1959, с. 45. 13. Luny K., Gosob G. The kinetic of chlorine graphite electrode in the zinc-chlorine battery. - G. Electrochem. Soc., 1977, 124, N10, p. 1473.