

УДК 621.355

В. В. Макордей, М. В. Умінський, І. П. Колесникова, В. Ю. Поліщук, Н. М. Щадних, А. В. Колесников

Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,  
лабораторія паливних елементів  
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

## ВПЛИВ УМОВ СИНТЕЗУ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СКЛАДНИХ ОКСИДІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

Високу активність в реакції електровідновлення кисню можуть мати оксидні сполуки, з металами вищої позитивної валентності. Нами синтезовані та досліджені системи оксидів на основі перехідних металів з додаванням Ва, Со до Fe, та Cu, Mn до Со. Перовскит  $\text{BaFe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ , отриманий з суміші нітратів солей, має максимальну електропровідність, високі та стабільні вольт-амперні характеристики, вищі за характеристики класичної системи  $\text{MnO}_2$ -Zn. З шпінельних систем високу активність мають сполуки  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  та  $\text{Mn}_{0.02}\text{CuCo}_2\text{O}_4$ . Розрядна емність у зануреному стані досягає 100 mA год/г.

**Ключові слова:** ферати, відновлення кисню, катоди, хімічні джерела струму.

Розробка нових та удосконалення існуючих автономних джерел енергії тісно пов'язані з вишукуванням високоефективних та недорогих каталізаторів процесу електровідновлення кисню.

Малий електрохімічний еквівалент кисню, його практично необмежені запаси та величина рівноважного потенціалу кисневого електроду обумовлюють широке використання кисню повітря як активної речовини позитивного електроду. Теоретично повітряні (кисневі) катоди можуть працювати безмежний строк. Однак у зв'язку з недосконалістю використаних електродних матеріалів, конструкції електродів та їх експлуатації строк їх дії обмежений. Основними вимогами до матеріалів для катодів хімічних джерел струму є їх висока електрохімічна активність, корозійна стійкість, стабільність та невисока вартість. Відоме використання оксидів перехідних металів типу шпінелей ( $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ), перовскитів для процесу електровідновлення кисню [1-4]. В електрохімічному елементі [5] використовували перовскити із загальною формулою  $\text{A}_x\text{A}'_y\text{BO}_3$ , де А- метал ряду лантаноїдів, А' - метал іншої у порівнянні з металом А валентності. Як метал А можна використовувати барій або кальцій. В- один з перехідних металів: залізо, нікель, кобальт, марганець

Певний інтерес складає вивчення та розробка каталізаторів на основі дешевих та недефіцитних матеріалів, як от тверді розчини та перовскитні сполуки заліза вищої валентності [6]. Найпоширенішим засобом одержання фериту чотиривалентного заліза є термічне окислення твердих оксидів. При тому, якщо окислення ведеться в повітрі при 400 – 1000 °С, в одержаних зразках міститься не

більше ніж 90 %  $\text{Fe}^{4+}$  і в результаті утворюються сполуки нестехіометричного складу із вмістом у кристалічній ґратці кисневих вакансій. Такі сполуки зазвичай мають досить високу "діркову" провідність.

Синтезовані системи оксидів  $\text{Ve}(\text{Fe}, \text{Co})\text{O}_3$ . Перовскитні сполуки  $\text{Ba}(\text{Fe}, \text{Co})\text{O}_3$  одержували із суміші азотнокислих солей відповідних металів. Досліджені електрофізичні та електрохімічні властивості таких систем. Для дослідження готували системи з вмістом заліза щодо кобальту 30, 40, 50, 60 та 70 ат.%, для чого нітрати барію, заліза та кобальту ретельно змішували, видаляли (через плавлення) кристалізаційну воду при  $100^\circ\text{C}$  та піддавали випалу при  $800^\circ\text{C}$  на протязі 6 годин. Одержані оксидні сполуки за даними рентгенографічних досліджень, які проводились на УРС-501М, поряд із простими оксидами металів  $\text{Ba}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$  містять перовскитні сполуки  $\text{BaFeO}_3$  із сталою кристалічною ґратки  $3,853 \text{ \AA}$ , а також  $\text{BaCoO}_3$  із сталою ґратки  $3,982 \text{ \AA}$ . Встановлено, що максимальна кількість перовскитних сполук  $\text{BaFeO}_3$  та  $\text{BaCoO}_3$  утворюється в системі із складом  $\text{BaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$ .

Електропровідність системи оксидів  $\text{BaFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$  визначили з допомогою моста сталого струму УПІЛ-60М, зразки готували пресуванням порошків у циліндричні стовпчики діаметром 10 мм. Виміри опору зразків були проведені в інтервалі температур  $25\text{-}175^\circ\text{C}$ , і за нахилом кривих залежності  $\lg\sigma/\Delta T$  була визначена енергія активації електропровідності. На рис. 1 показана залежність питомої електропровідності системи  $\text{BaFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$  від співвідношення  $\text{Fe}:\text{Co}$ . Як витікає з наведених даних, найбільшу провідність має система зі складом  $\text{BaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$  ( $1,5 \cdot 10^{-2}$  сіменс); збільшення вмісту кобальта веде до збільшення опору системи. Енергія активації провідності для системи  $\text{BaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$  складає  $0,17 \text{ eV}$ .

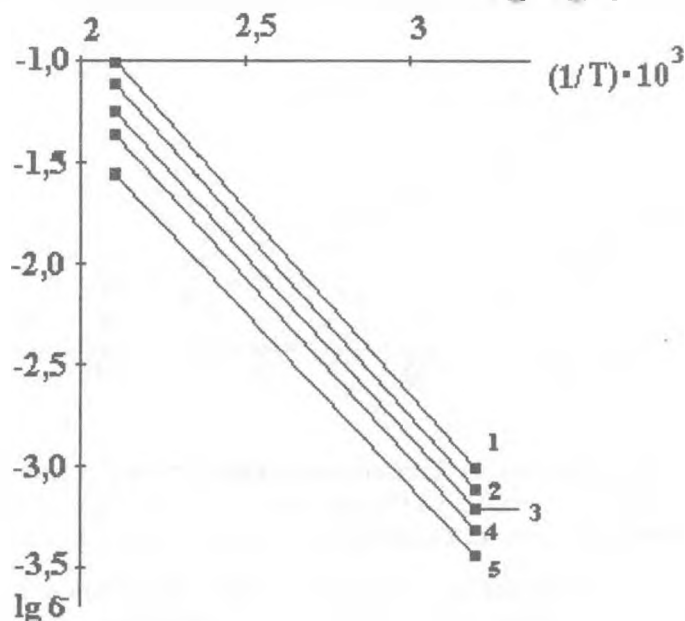


Рис. 1. Залежність питомої електропровідності оксидної системи  $\text{BaFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$  від температури: 1-  $\text{BaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$ ; 2-  $\text{BaFe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$ ; 3-  $\text{BaFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ ; 4-  $\text{BaFe}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_3$ ; 5 -  $\text{BaFe}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_3$ .

Одержані оксидні сполуки досліджувалися як катодні матеріали в лужних джерелах струму в парі з цинковим анодом. ЕРС таких джерел струму складає 1,75-1,78 В. Розрядні іспити проводили як із вільним електролітом, так і в герметичних елементах дискової конструкції діаметром 11,5 мм. Елемент складався із сталевого (нікельованого) корпусу із запресованою в нього катодною масою кількістю 0,5 г. Від'ємним електродом є амальгамовані цинкові ошурки, вміщені у фасонну кришку. Як електролітну мембрану використовували целофанову плівку С-100. Ізоляція негативного електроду від нікельованого сталевого корпусу із запресованим позитивним електродом здійснювалась за допомогою кільця з діелектрику (поліетилену високого тиску). Складання елемента здійснюється пресовкою за допомогою спеціального пристрою.

На рис.2 наведені розрядні вольтамперні криві лужних джерел струму дискової конструкції діаметром 11,5 мм і висотою 5,0 мм, які містять різні катодні маси.

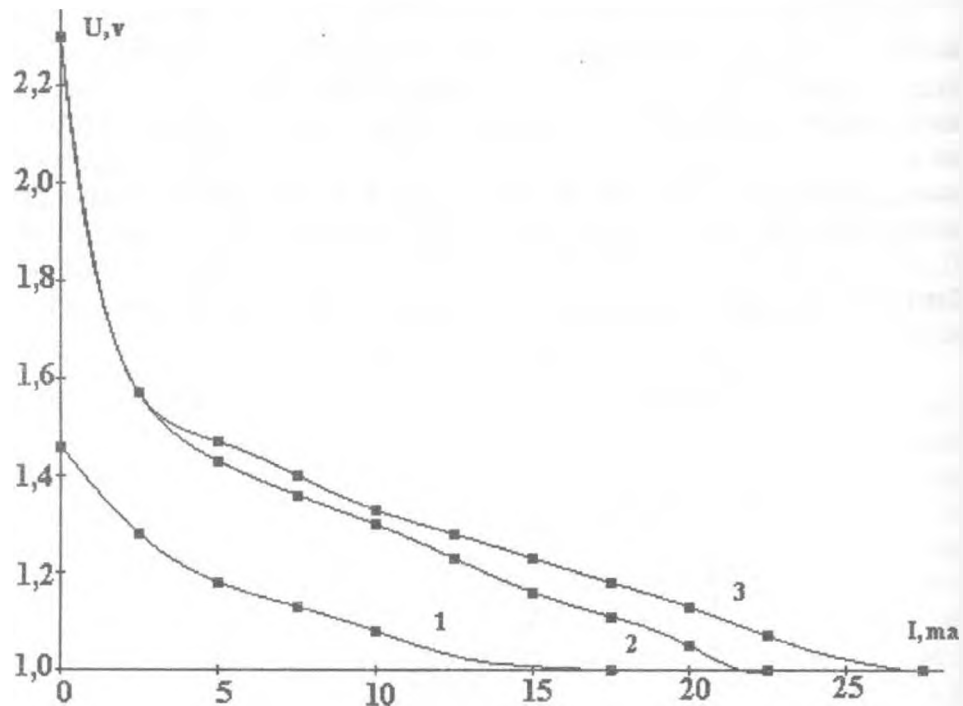


Рис. 2. Вольт-амперні характеристики лужних джерел струму гудзикової конструкції  $\varnothing 11,5$  мм висотою 5,0 мм з різними катодними масами: 1-система  $Zn-MnO_2$ , 2- система  $Zn-BaFeO_3$ , 3-система  $Zn-BaFe_{0,5}Co_{0,4}O$ ,

Таким чином, залізо-цинкові елементи мають вищі значення ЕРС (1,75 В) порівняно з марганцево-цинковими (1,46 В) та срібно-цинковими (1,56 В), і струм розряду залізо-цинкових джерел струму (при відповідних значеннях напруги) значно вищі за струм розряду марганцево-цинкових ХДС і складає при напрузі 1,3 В 15 мА, а при напрузі 1,0 В - 25 мА. Отже, ефективність роботи залізо-цинкових ХДС пов'язана із високим значенням потенціалу оксидних катодів, які містять

ферати вищої валентності, а також з оптимальною кількістю перовскитних сполук заліза вищої валентності в оксидах  $\text{Ba}(\text{Fe}, \text{Co})\text{O}_3$ .

Синтезовані та досліджені також ряд оксидних сполук з утриманням міді. Як відомо, мідь за деякими своїми характеристиками схожа на групу перехідних металів (наприклад, за наявністю змінної валентності). Однак прості оксиди міді корозійно нестійкі, тому розробляються можливості синтезу складних - дво- та трикомпонентних оксидів, які мають достатню стійкість у лужних електролітах. До таких сполук належать оксиди шпінельного та перовскитного типів.

Нами синтезовано оксиди  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  та  $\text{Mn}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_y$  (де  $x$  змінюється від 0,02 до 0,1 ат %, а  $Y$  найчастіше дорівнює 4). Синтез проводився таким чином: метал, який знаходиться у більшій кількості, осоджувався у вигляді гідроокису та просочувався розчином солі металу, що містився у меншій кількості. Після ретельного перемішування та висушування з перемішуванням зразки термооброблювались при 370-400 °C на протязі 6 годин на повітрі. Для порівняння такі ж операції були проведені для отримання окремих оксидів. Проведений рентгенофазовий аналіз свідчить, що при синтезі  $\text{CuCO}_2\text{O}_4$  утворюється фаза вказаної шпінелі та деяка кількість фази  $\text{CuO}$ . При синтезі  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  утворюються фази  $(\text{Mn}, \text{Cu})(\text{Mn}, \text{Cu})_2\text{O}_4$  та незначна кількість фази  $\text{MnO}_2$ . При синтезі сполуки  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  утворюється фаза  $(\text{Mn}, \text{Co})(\text{Mn}, \text{Co})_2\text{O}_4$  у кількості  $\approx 50\%$  та фаза  $\text{MnO}_2$  ( $\approx 50\%$ ).

Підвищення температури синтезу до 700 °C приводить до збільшення кількості основної фази з одночасним зменшенням її дисперсності. Так, мідь-кобальтова шпінель, отримана при 400 °C, має поверхню  $\approx 20 \text{ м}^2/\text{г}$ , а термооброблена при 800 °C -  $\approx 5 \text{ м}^2/\text{г}$ . Електроопір зразків залежить від складу зразків та температури обробки. Дані наведені в таблиці.

Синтез та дослідження оксидів проводились для вибору каталізатора електровідновлення кисню в хімічних джерелах струму. Активність каталізаторів визначали за електрохімічними характеристиками елемента цинк-повітряний катод, виготовлений з синтезованих мас. Активна маса катоду запресовувалась у плексігласову комірку та занурювалась у 6 N розчин КОН. Високе початкове значення кисневого потенціалу з часом витримки знижується та досягає рівноважної величини, від якої проводиться гальваностатичний розряд елемента до 1,0 В. Заряд проводиться до  $\text{EPC} = 1,8 \text{ В}$ , яка після виключення анодного струму знижується до рівноважної. При циклуванні джерела струму перша розрядна ємність свідчить про наявність активного кисню; другий (після заряду) — про зворотність цього стану. Катод у акумуляторі повинен мати практично повну зворотність. Дані електрохімічних досліджень синтезованих нами оксидів наведені у таблиці.

Таким чином, група подвійних оксидів типу шпінелей відрізняється по своїм електрохімічним властивостям. Найбільш активною та стабільною є шпінель  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ ; шпінель  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  має достатньо високу початкову ємність, але вона зворотньо не відновлюється навіть після анодного заряду.

Система  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  малоактивна, що може бути пов'язано з високим опором системи. Введення електропровідного додатку мало впливає на ємність. Катодно-анодне циклування не впливає на характеристики катодів. Додавання  $\text{MnO}_2$

до мідь-кобальтової шпінелі у незначній кількості стабілізує електрохімічні властивості системи, катодно-анодне циклування веде до збільшення ємності.

Таблиця

Фізико-хімічні властивості синтезованих складних оксидів

Катодна маса	$\rho$ , Ом см	$E_{\text{рив.}}$ , В	$Q_1$ , мА год/г	$Q_2$ , мА год/г	$Q_3$ , мА год/г
$\text{CuCo}_2\text{O}_4$ + 10% графіту	110	1,67	60	84	80
$\text{CuMn}_2\text{O}_4$ + 10% графіту	$3,6 \cdot 10^4$	1,15	16	12	12
20% графіту		1,4	34	20	18
30% графіту		1,32	34	24	20
$\text{CoMn}_2\text{O}_4$ + 20% графіту	$10^4$	1,34	86,4	29	10
$\text{Mn}_{0,02}\text{CuCo}_2\text{O}_x$	$1,5 \cdot 10^2$	1,43	72	82	92
$\text{Mn}_{0,05}\text{CuCo}_2\text{O}_x$	$2,9 \cdot 10^2$	1,25	72	67	87
$\text{Mn}_{0,1}\text{CuCo}_2\text{O}_x$	$5 \cdot 10^2$	1,23	67	58	60
CoO	$4 \cdot 10^2$	0,94	0	0,1	0,4
CuO	10,3	0,74	0	0,09	0,1

Таким чином, для виготовлення катодів хімічних джерел струму можуть бути використані оксидні сполуки  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  та  $\text{Mn}_{0,02}\text{CuCo}_2\text{O}_4$ .

### Література

1. А. С. 458324 СССР, МКИ ВО1 11/50. Способ получения катализатора для воздушного электрода /М. В. Уминский, А. М. Трунов, А. И. Коцера, В. А. Преснов. Опубликовано 07.10.75. Бюл. № 4.
2. Коцера А. И., Уминский М. В., Макордей Ф. В. /Влияние условий синтеза на физико-химические свойства никель-кобальтовой шпинели// Известия вузов. Серия: Химия и химическая технология. — 1984. — т. 27, № 8. — С. 908 – 911.
3. Уминский М. В., Макордей Ф. В., Ткаченко Н. М., Макордей Р. И. /Электрофизические свойства оксидов кобальта и меди // Укр.химический журнал. — 1996. — т. 62, № 10. — С. 83 – 85.
4. Уминский М. В., Макордей Ф. В., Ленков С. В., Иванова Т. И. /Каталитическая активность катодов для алюминий-воздушных источников тока с нейтральным электролитом // Укр. химический журнал. — 1997. — т. 63, № 6. — С. 118 – 122.
5. King W. J. / Electrochem. Acta. — 1985. — 30, № 11. — P. 1555.
6. Stuart Licht / Супержелезный источник тока // Наука 1999. — Т. 285. — С. 1032 – 1042.

Макордей Ф. В., Уминский М. В., Колесникова И. П., Полищук В. Е., Щадных Н. М., Колесников А. В.

Одесский национальный университет,  
проблемная научно-исследовательская лаборатория топливных элементов,  
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

### ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

#### Резюме

Синтезированы и исследованы системы сложных оксидов на основе переходных металлов (Fe, Co) с добавлением Ba и Co к Fe и Cu, Mn к Co. Перовскит  $BaFe_{0.6}Co_{0.4}O_3$ , полученный из смеси нитратов солей, имеет максимальную электропроводность и высокие и стабильные вольт-амперные характеристики более высокие, чем у классической системы  $MnO_2$ -Zn. Из новых шпинельных систем высокую активность имеют соединения  $CuCo_2O_4$  и  $Mn_{0.02}CuCo_2O_4$ . Разрядная емкость в погруженном состоянии достигает 100 мА ч/г.

**Ключевые слова:** ферраты, восстановление кислорода, химические источники тока.

Makordey F. V., Uminskiy M. V., Kolesnikova I. P., Polischuk V. E., Schadnuh N. M., Kolesnikov A. V.

Odessa National University, problematic research and development lab of fuel cells,  
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

### INFLUENCE SYNTHESIS CONDITIONS UPON PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF COMPLEX OXIDES

#### Summary

Complex oxide systems on basic of transition metals (Fe, Co) with addition Ba, Co to Fe and Cu, Mn to Co were synthesized and investigated. The perovskite  $BaFe_{0.6}Co_{0.4}O_3$ , was received from mixture of nitrates. This substance has maximal conduction and high and stable volt-ampere characteristics, which exceed the characteristics of  $MnO_2$ -Zn system. From new spinel systems  $CuCo_2O_4$  and  $Mn_{0.02}CuCo_2O_4$  have high electrochemical activity. Discharge capacity of this example which were submerged in KOH attains 100 mA h/g.

**Keywords:** ferrate, reduction of oxygen, chemical source of current.