

УДК 541.136

М. В. Умінський, І. П. Колесникова, А. В. КолесниковОдеський національний університет ім. І. І. Мечникова,
Проблемна науково-дослідна лабораторія паливних елементів,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

ВУГІЛЛЯ З ВВЕДЕНИМИ МЕТАЛАМИ ЯК КАТАЛІЗАТОР ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯ КИСНЮ

Досліджена можливість промотування вугілля термічним введенням у його об'єм атомів перехідних металів. Просочування вугілля солями металів, їх розклад з подальшим відновленням в атмосфері водню з наступною високотемпературною обробкою в струмі аргону може привести до утворення карбідів, а їх низькотемпературне окислювання — оксикарбідів. Отримані системи електрохімічно активні в реакції електровідновлення кисню. Найбільш активною є маса з утриманням 5 ат % заліза.

Ключові слова: каталіз, вугілля, електроди, карбіди, метали.

Відоме застосування вугільних матеріалів, активованих простими чи складними оксидами як каталізatori електровідновлення кисню в джерелах струму [1–3]. Такі електрокаталізatori мають високу активність, що зменшується згодом за рахунок зміни фазового складу сполуки, розчинення, відшаровування каталізатора від носія й ін. причин. Відомо також застосування як каталізаторів цих реакцій карбідів перехідних металів [3]. Однак карбіди перехідних металів, отримані відомими способами, мають невисоку питому поверхню — 2–3 м²/г, що не дозволяє одержувати достатні щільності струму на електродах, виготовлених з цих матеріалів.

З метою створення активних і стабільних повітряних електродів, що дозволяють знімати достатні щільності струму, був розроблений спосіб одержання електрокаталізаторів з високорозвиненою поверхнею на основі модифікованих вуглеграфітових матеріалів. Спосіб дає змогу отримати карбіди металів з високорозвинutoю поверхнею і створити граничну сполуку метал-вуглець.

Як вихідний матеріал застосовувалось активоване вугілля марки КАД-мелений. Сутність розробленого методу полягає в тому, що у вуглецевий матеріал методом високотемпературної обробки вводяться атоми металів — заліза, нікелю, кобальту, марганцю і нікель-кобальту. Кількість металів, що вводяться у вихідне вугілля, варіювалося від 0,2 до 10 ат %.

Для цього вугілля просочувалось 10% розчином оцтовокислих солей відповідних металів. Зразки висушувалися при 100°C і оброблялись в струмі водню протягом 2 годин при 700°C. Після цього проводили високотемпературну обробку отриманих мас у камері індукційної печі в атмосфері Ar при 1800°C на протязі 30 хв. Така обробка може привести до утворення карбідів металів. Рентгено-

графічні дослідження отриманих зразків свідчать про появу ліній графіту, зрушених у бік великих кутів, відбувається зменшення постійних ґратки. Фази металів чи їхніх сполук не виявляються, що, імовірно, зв'язано з їхньою високою дисперсністю.

Для одержання оксикарбідів зразки окисляють на повітрі при температурі 350°C на протязі 30 хв., 1 години і 3 годин.

Методом БЕТ проведений вимір питомої поверхні всіх зразків. Дані по виміру поверхні наведені на рис 1.

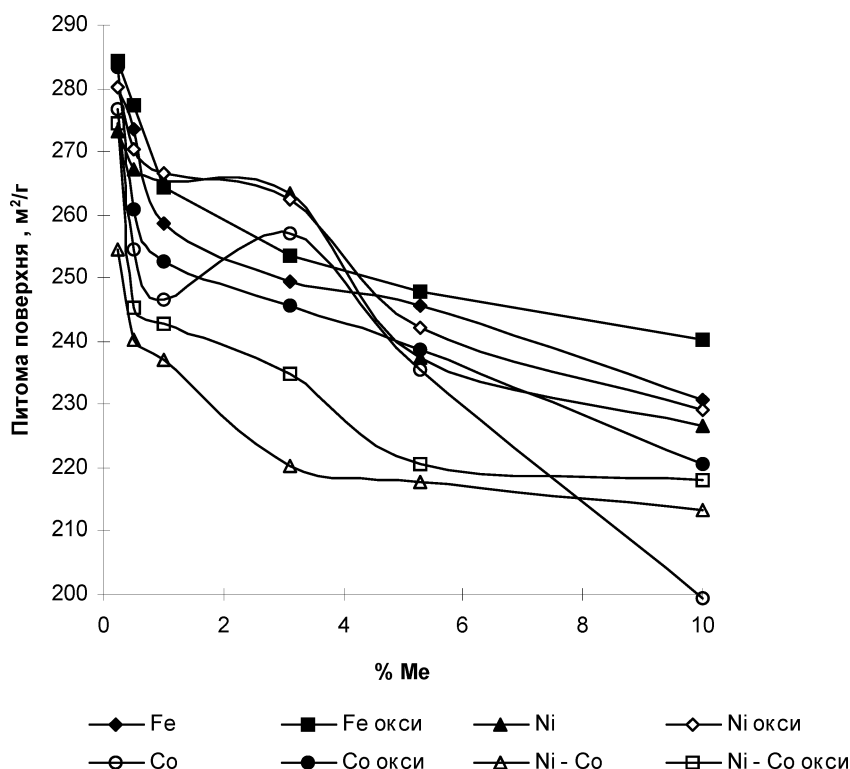


Рис. 1. Залежність величини питомої поверхні зразків промотованого вугілля від кількості введеного металу та його форми

Як видно з наведеного рис. 1, питома поверхня матеріалів, отриманих віджигом у струмі аргону при температурі 1800°C, складає 250–270 м²/г, що є достатнім для реалізації високої електрохімічної активності електродів. Слід зазначити також, що величина поверхні зменшується зі збільшенням вмісту металу, що зв'язано з каталітичним вигоранням вугілля. Зміна вагових характеристик досліджуваних зразків, термооброблених при 350°C на повітрі протягом 3 годин, показана на рис 2.

Розходження у зміні ваги можна пояснити різною швидкістю окислювання металів чи карбідів металів та вигорання вугілля.

Максимальною швидкістю окислювання при 350°C відрізняється система, промотована кобальтом.

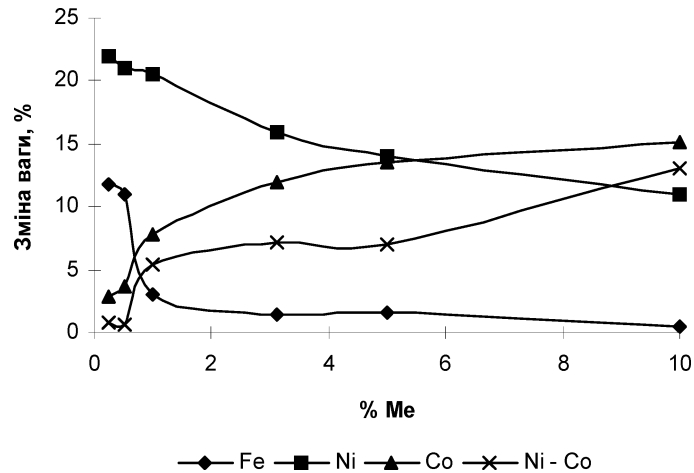


Рис. 2. Зміна вагових характеристик промотованого вугілля після термообробки при 350°C

Зазначені втрати ваги дозволяють застосувати технологію виготовлення газодифузійних гідрофобізованих електродів з тефлоновим зв'язуючим.

Для виготовлення електродів активну масу просочували 20% (ваг.) емульсії фторопласта Ф-4Д, висушували при 100°C, подрібнювали та просіювали через сито 450 мк. Приготовлену масу наносили на нікелеву сітку того ж розміру у кількості 40 мг/см², пресували при тиску 500 кг/см² і спекали при 3000С на протязі 1 години на повітрі. Дослідження електрохімічної активності електродів проводили при 25°C в 30% розчині КОН у зануреному стані. Потенціали електродів вимірювали відносно окисносрібного електроду порівняння (0,26 В щодо нормального водневого електрода). Дані електрохімічних вимірів наведені на рис. 3.

Слід зазначити, що початкові стаціонарні значення потенціалів для цих електродів складають -0,17 — -0,20 В відносно окисносрібного електрода порівняння. Активність всіх електродів проходить через максимум, що спостерігається при введенні 5 ат. % металу. Найбільш активним є карбід заліза. Така ж залежність спостерігається і для електродів на основі оксикарбідів. Початковий потенціал таких електродів на 0,15–0,17 В позитивніший, чим для неокислених систем.

Для всіх систем проведено дослідження залежності електрохімічної активності від тривалості окисної обробки. Оптимальною тривалістю окислювання є 3 години.

З отриманих оксикарбідів були виготовлені і досліджені двошарові газодифузійні електроди, гідрозапірний шар яких був виготовлений з порошку фторопласта Ф-4Д. Результати досліджень приведені на рис. 4.

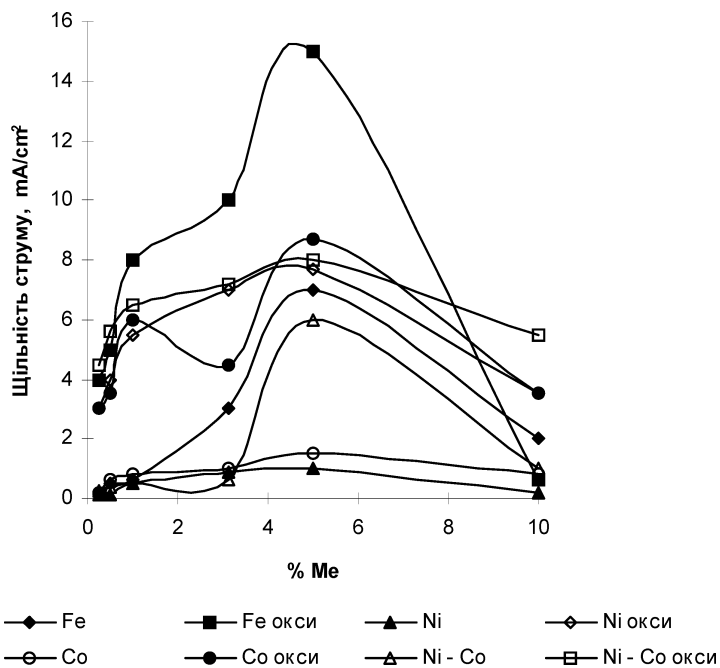


Рис. 3. Поляризаційні криві електродів з вугілля, промотованого введенням металів

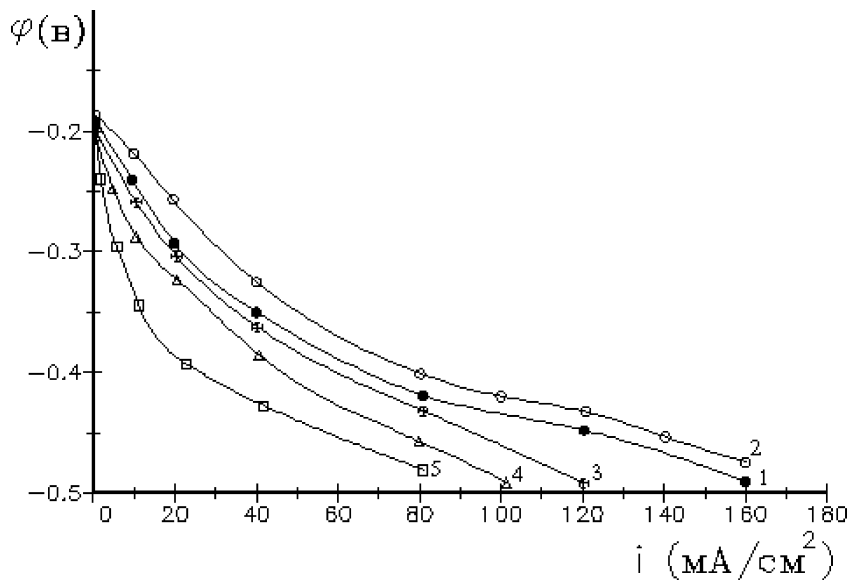


Рис. 4. Поляризаційні криві двошарових газодифузійних електродів, виготовлених з вугілля, промотованого введенням металів: 1. КАД чистий 2. Fe 5% окислений 3. Ni-Co 5% окислений 4. Co 5% окислений 5. Ni 5% окислений

Таким чином, модифікування вугілля термічним введенням металів і їхніх оксидів приводить до утворення електрохімічно активних мас. Їхня активність залежить від металу, що вводиться, і його кількості. Найбільш активною є маса вугілля, промотованого введенням 5 ат % металу.

У порівнянні з вихідним вугіллям активність збільшилося на 25 %. Однак слід зазначити, що після термообробки при 1800°C електрохімічна активність вугілля різко падає до 5 ма/см² проти 70 ма/см². Ефект промотування високий — 80 ма/см².

Література

1. Тарасевич М. Р. Электрохимия углеродных материалов. — М.: Наука, 1984. — 253 с.
2. О соотношении между каталитической и электрохимической активностями угля / В. И. Ганц, Е. Н. Смирнова, В. В. Сысоева, Н. Н. Сторчак // ЖПХ. 1969, — Т. 42, № 11. — С. 2489–2493.
3. Давтян О. К. Кинетика и катализ химических и электродных процессов. — Ереван: Изд АН Арм. ССР, 1984. — 385 с.
4. Паланкер В. Т., Сокольский Д. В., Байбатыров Е. Н. Адсорбция и электрохимические реакции водорода на карбиде вольфрама // Материалы IV Всесоюзной конференции по каталитическим реакциям в жидкой фазе. — Алма-Ата, 1974. — С. 270–274.

М. В. Уминский, И. П. Колесникова, А. В. Колесников

Одесский национальный университет ім. И. И. Мечникова,
Проблемная научно-исследовательская лаборатория топливных элементов,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

УГОЛЬ С ВВЕДЕННЫМИ МЕТАЛЛАМИ КАК КАТАЛИЗАТОР ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Резюме

Исследована возможность промотирования угля термическим введением в его объем атомов переходных металлов. Пропитка угля солями металлов, их разложение и дальнейшее восстановление в токе водорода с последующей высокотемпературной обработкой в токе аргона может привести к образованию карбидов, а их низкотемпературное окисление — оксикарбидов. Полученные системы электрохимически активны в реакции электровосстановления кислорода. Наиболее активной является масса с введением 5 ат % железа.

Ключевые слова: катализ, уголь, электроды, карбиды, металлы.

M. V. Uminskiy, I. P. Kolesnikova, A. V. Kolesnikov

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

COAL WITH IMPREGNATED METALS AS CATALYST OF ELECTROREDUCTION OF OXYGEN

Summary

The possibility of coal promotion by the termal impregnation to its volume atoms of transitional metals has been investigated. The coal was soaking by the metals salts, then their decomposition and further reduction in the hydrogen was realised. Following highwarm-up processing in the argon flow possibly formes carbides, and their low temperature oxidation brings about oxycarbides. Received systems are electrochemical active in the reactions of electroreduction of oxygen. The most active are mass with introduction 5 at % Fe.

Keywords: catalyst, coal, electrodes, carbides, metals.