

УДК.621.355

Ф. В. Макордей, М. В. Умінський, І. П. Колесникова, Н. М. Щадних
Одеський національний університет,
проблемна науково-дослідна лабораторія паливних елементів
вул. Дворянська, 2, 650026, Одеса, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ ОКСИДНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ЯК КАТОДНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ХІМІЧНИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ

Досліджена можливість використання складних оксидів, що містять 4-х валентне залізо, як катодів цинк-повітряних хімічних джерел струму. Синтез фератів La та Ba проводили із суміші нітратів з подальшим розкладом та термообробкою при 400—1000 °С. Оптимальний склад суміші та умови термообробки визначались за величиною електропровідності зразків. Фазовий склад речовин визначався рентгеноструктурним аналізом. Електрохімічна активність визначалась в напівелементах та елементах.

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

Проблема безпосереднього перетворення хімічної енергії в електричну займає особливе місце серед перспективних проблем енергетики. Одним із найважливіших завдань при розв'язанні питання широкого використання хімічних джерел струму (ХДС) є створення дешевих, високоефективних електродів без дефіцитних та дорогих каталізаторів. Матеріали, що використовуються як каталізатори процесу електровідновлення кисню, повинні перш за все мати високу корозійну стійкість та провідність, бо в протилежному випадку не вдається одержати скількись значний струм від електрода. Без сумніву, в електрокаталізі велике значення мають і інші фактори, перш за все, властивості поверхні: енергія зв'язку кисню при хемосорбції, кількість та структура поверхневих центрів адсорбції, тобто фактори, важливі у гетерогенному каталізі окислювально-відновних реакцій. Відоме використання оксидів перехідних металів типу шпінелей (NiCo_2O_4 , Co_3O_4), сполук типу перовскитів для процесу електровідновлення кисню [1-4]. Проте широке використання оксидних каталізаторів на основі нікелю та кобальту обмежене у зв'язку з високою вартістю кобальту. Тому певний інтерес являє собою вивчення та розробка каталізаторів на основі твердих розчинів та перовскитних сполук заліза вищої валентності [5, 6].

Найпростішим та розповсюдженим засобом одержання фератів 4-х валентного заліза є термічне окислення механічної суміші двох твердих фаз з таким атомним співвідношенням Me-Fe, яке відповідає вмісту цих елементів у фераті. При синтезі фератів (Fe^{4+}) в суміші можна використовувати комбінації оксиду, закису, гідроксиду, нітрату заліза з оксидом, гідроксидом, нітратом і деякими іншими сполуками лужного або лужноземельного металу. Досліди з синтезу фератів повітряним окисленням сумішей двох твердих фаз при температурах 400-1000 °С свідчать про те, що в одержаних зразках міститься не більш, ніж 90% Fe^{4+} . В ре-

зультаті неповного окислення Fe^{3+} в Fe^{4+} утворюється сполука нестехіометричного складу з вмістом в кристалічній ґратці кисневих вакансій. В процесі роботи були синтезовані складні оксиди перехідних металів з лужними та лужноземельними елементами, досліджені їх електрофізичні та електрохімічні властивості.

1. Оксидна система $LaFeO_3$

Суміш оксидів La та Fe отримували з нітратів солей з послідууючою її термообробкою в інтервалі температур 600-1000 °С. Співвідношення лантану та заліза в суміші оксидів змінювали від 10 до 50 ат.%. Оптимальну температуру відпалювання оксидів визначали по максимуму електропровідності суміші оксидів, що утримувала 30 ат.% La та 70 ат.% Fe. Опір оксидних зразків вимірювали у інтервалі температур 25-250 °С. Рентгенографічний аналіз свідчить, що вже при температурі 800 °С поряд з простими оксидами утворюється фаза $LaFeO_3$. Каталітичну активність зразків вимірювали по модельній реакції розкладу пероксиду водню. Дані по електрофізичним властивостям системи оксидів $LaFeO_3$ наведені у таблиці 1.

Таблиця 1

Електрофізичні та каталітичні властивості системи оксидів $LaFeO_3$, які містять різну кількість лантану

Вихідний вміст La ат.%	Електропровідність при 25°С, См	Енергія активації електропровідності, еВ	Швидкість розкладу H_2O_2 , моль/м ² сек
10	$5,60 \cdot 10^{-3}$	0,25	$5,3 \cdot 10^{-2}$
20	$1,58 \cdot 10^{-2}$	0,10	$1,7 \cdot 10^{-2}$
30	$3,50 \cdot 10^{-2}$	0,07	$3,5 \cdot 10^{-1}$
40	$2,32 \cdot 10^{-2}$	0,08	$4,8 \cdot 10^{-2}$
50	$1,52 \cdot 10^{-2}$	0,09	$6,2 \cdot 10^{-2}$

2. Оксидна система $BaFeO_3$

Оксидні сполуки $BaFeO_3$ були одержані з нітратів барію та заліза. Для дослідження були синтезовані системи оксидів з вмістом різної кількості барію по відношенню до заліза, як от 20, 40, 50, 60, 80 ат.%. Нітрати барію та заліза перемішували, нагрівали при температурі 80-100 °С на протязі 5 годин. Після випаровання суміші солей піддавали термообробці. Оптимальна температура відпалювання визначалась в інтервалі 600-1200 °С на зразках системи оксидів барію та заліза з співвідношенням елементів 1:1. Рентгенографічний аналіз проводили на установці УРС-50ИМ. Отримані результати свідчать про те, що при температурі вище 700 °С поряд з простими оксидами Ba та Fe утворюється сполука $BaFeO_3$. Максимальну кількість фази $BaFeO_3$ одержано після термообробки при 1000 °С. Параметр кристалічної ґратки ферату барію дорівнює 3,583 Å і вона являє собою щільну упаковку іонів барію та кисню, а іони Fe^{4+} займають вільний простір в центрі октаедру, утвореного іонами кисню. Електропровідність по-

рошкових зразків визначали за допомогою моста сталого струму (УПП-60М) в спеціальній пресформі, виготовленій з діелектричного матеріалу. В таблиці 2 показані результати вимірів електропровідності оксидних сполук BaFeO_3 .

Таблиця 2

Залежність електропровідності каталізатору BaFeO_3 від вмісту вихідних компонентів і температури синтезу

Співвідношення Ва: Fe, ат. %	Температура відпалу, °С	Питома електропровідність, См
5:5	600	$2,0 \cdot 10^{-4}$
5:5	800	$2,8 \cdot 10^{-4}$
5:5	1000	$5,8 \cdot 10^{-3}$
5:5	1200	$3,4 \cdot 10^{-4}$
2:8	1000	$2,5 \cdot 10^{-6}$
4:6	1000	$7,2 \cdot 10^{-3}$
6:4	1000	$5,0 \cdot 10^{-5}$
8:2	1000	$2,6 \cdot 10^{-6}$

Таким чином, максимальну проводимість мають зразки BaFeO_3 , які містять 40-50 ат.% барію, термооброблені при 1000 °С. Одержані оксидні сполуки (ферати) досліджували як катодні матеріали в первинних лужних джерелах струму в парі з Zn-анодом.

Елемент складався з сталюого нікельованого корпусу $\varnothing 11,5$ мм, в який запресовували катодну масу (BaFeO_3). Від'ємним електроодом були цинкові ошурки з загущеним електролітом, вміщені в фасонну кришку елемента. Між позитивним та негативним електродами було розміщено електролітну мембрану (целофанову плівку С-100), ізоляція негативного електроду від корпусу здійснювалась за допомогою ізоляційного кільця, виготовленого з діелектричного матеріалу (поліетилену високого тиску).

Розрядні випробування залізно-цинкових хімічних джерел струму проводили як із вільним електролітом, так і в герметичних елементах капсульного типу із загущеним цинкатним електролітом. Як анод використовувались цинкові ошурки. Розрядні випробування проводили при сталому навантаженні. Ємність лужних джерел струму з вмістом різних катодних мас наведена в таблиці 3. Для порівняння використовували класичну марганцево-цинкову систему з лужним електролітом.

В усіх розрядних випробуваннях кількість катодної маси складала 0,5 г. Як електроліт використовували 40% КОН. З наведених результатів видно, що максимальну електрохімічну ємність мають катодні маси класичної системи з електрохімічного двоокису марганцю. При розряді струмом 150 мкА ємність марганцево-цинкового елемента дискової конструкції складає 75 мА·год, а з ростом розрядного струму до 250 мкА ємність елемента складає 61 мА·год. Ємність залізо-цинкових ХДС з катодними масами на основі BaFeO_3 складає 42 мА·год.

Ємність лужних джерел струму дискової конструкції $\varnothing 11,5$ мм та висотою 5 мм з різними катодними масами

Електрохімічна система	Співвідношення Ва : Fe, ат.%	Температура обробки, °С	Струм розряду, мкА	Розрядна-ємність, мА-год	Примітки
MnO ₂ -Zn	-	-	150	75	Завод. ЕДМ MnO ₂
MnO ₂ -Zn	-	-	250	61	" "
BaFeO ₃ -Zn	2:8	1000	150	10	BaFeO ₃ -синтезован.
" "	4:6	1000	150	42	" "
" "	5:5	1000	150	26	" "
" "	6:4	1000	150	18	" "
" "	8:2	1000	150	12	" "

Література

1. А. С. 458324 СССР, МКИ ВО1 11/50. Способ получения катализатора для воздушного электрода / М. В. Уминский, А. М. Трунов, А. И. Коцеруба, В. А. Преснов. Опубликовано 07.10.75. Бюл.№4.
2. Коцеруба А. И., Уминский М. В., Магордей Ф. В. / Влияние условий синтеза на физико-химические свойства никель-кобальтовой шпиняли // Известия вузов. Серия: Химия и химическая технология. — 1984. — т.27,№8. — с.908-911.
3. Уминский М. В., Магордей Ф. В., Ткаченко Н. М., Магордей Р. И. / Электрофизические свойства оксидов кобальта и меди // Укр. химический журнал. — 1996. — т.62,№10. — с.83-85.
4. Уминский М. В., Магордей 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. Патент ФРГ № PS 2150976, HO1M, 4/9 / Электрохимический элемент.

Магордей Ф. В., Уминский М. В., Колесникова И. П., Щадных Н. М.

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В КАЧЕСТВЕ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Резюме

С целью получения стабильных и недорогих катодов для химических источников тока были синтезированы и исследованы ферраты лантана и бария. Оптимальный состав и условия синтеза определялись по результатам измерения электропроводности системы. Фазовый состав определялся рентгенофазовым анализом. Найдено, что при оптимальных условиях синтеза образуются фазы LaFeO₃ и BaFeO₃. Полученные соединения использованы в качестве катодов Zn-воздушных элементов. Емкость таких элементов составляет 40-50 мА·ч.

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

Makordey F. V., Uminskiy M. V., Kolesnikova I. P., Schadnuh N. M.

Odessa National University,
Research Laboratory of Voltage Supplies
Dvoryanskay St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

**RESEACH OF THE OXIDE CATALYSTS AS CATHODIC MATERIAL
FOR CHEMICAL CURRENT SOURCES.**

Summary

The ferrate Ba and La were synthesized for use these system as cathods in Zn-air chemical current sources. Optimum chemical composition and synthesis conditions were determined by quantity of electroconductivity. The phase composition was determined by X-ray diffractometry. Phase LaFeO_3 and BaFeO_3 are formed in optimal condition. Elements Zn-air with cathods from LaFeO_3 and BaFeO_3 were studied in alkaline electrolyte. Capacity of this elements is 40-50 mA·h.

Key words: ferrates, reduction of oxygen, chemical current sources.