

УДК 621.355

**Ф. В. Макордей, І. П. Колесникова, М. В. Умінський,  
О. Ф. Ракитянська, Н. М. Щадних**

Одеський національний університет, Проблемна науково-дослідна  
лабораторія паливних елементів,  
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

## **ДОСЛІДЖЕННЯ ОКСИДНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯ КИСНЮ**

Досліджені електрокаталітичні властивості складного оксиду типу високотемпературного надпровідника складу  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  у якому мідь має змінну валентність. Кристалічна ґратка дефектна щодо кисню. Речовина має високу каталітичну активність у реакції розкладу  $\text{H}_2\text{O}_2$  та високий кисневий потенціал у лужних розчинах. ЕРС елемента у парі з Zn досягає 2 В, катод витримує катодно-анодне циклування. Для відомого каталізатора  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  розроблений екологічно чистий метод синтезу без зниження електрокаталітичної активності зразків, що досягається використанням карбаміду в процесі синтезу шпінелі.

**Ключові слова:** каталізатор, джерело струму, надпровідник.

Проблема створення вискоефективних хімічних джерел струму з кисневою деполяризацією в першу чергу визначається електрохімічними характеристиками повітряного (кисневого) електроду, на якому з високою та стабільною у часі швидкістю повинна протікати іонізація кисню. Для прискорення цієї реакції необхідний ефективний каталізатор. Умовою для широкого вжитку таких каталізаторів є їх активність та селективність, висока стабільність та термін служби, доступність та невисока вартість.

В лабораторії джерел струму розробляються та досліджуються оксидні каталізатори різних типів: шпінелі, перовскити, тверді розчини та інші складні оксиди. Найчастіше активним центром перебігу реакції електровідновлення кисню є комплекс металу з киснем, у якому метал може мати змінну валентність [1]. До таких систем можуть бути віднесені і нові оксидні сполуки типу високотемпературних надпровідників (ВТНП), що містять мідь, кисень та інші елементи. ВТНП характеризуються наявністю у складі композиції компонентів, які легко змінюють ступень окислення. Вони відрізняються шаруватістю, перовскитоподібним характером кристалічної структури, наявністю переходу від напівпровідникового до металевого типу зв'язку [2].

Науковий інтерес викликають нові синтезовані ВТНП, що містять Bi, Sr, Ca, Cu та  $\text{O}_2$ . Кристалічна ґратка такої речовини дефектна щодо кисню. Надобмінна взаємодія між різновалентними іонами міді обумовлює високотемпературну надпровідність металоксидної кераміки. Частина атомів кисню в ВТНП слабо пов'язана з кристалічною ґраткою та має ступень окисленості більш, ніж два [3]. Ці властивості, мабуть, мають атоми кисню, що пов'язані з іонами міді кристалічної

гратки сполуки. Аномальні валентності міді та кисню [4] дають змогу припустити їх електродокаталітичну активність при відновленні кисню.

Зразки Ві-кераміки готувались з суміші сполук  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  та  $\text{CuO}$ . Порошки висушувались до сталої ваги при  $200\text{ }^\circ\text{C}$  та змішувались у пропорції 2:2:2:3, після чого суміш термооброблювалась при  $700\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$  на протязі 6-10 годин. Відпалена суміш пресувалася у таблетки діаметром 10 мм та товщиною 2.5 мм під тиском 2-70 кбар. Після цього таблетки знову відпалювались при  $850\text{ }^\circ\text{C}$  6-10 годин [5]. Проведено рентгенофазовий аналіз синтезованих зразків. Оскільки система є багатокомпонентною, процес структуроутворення та ідентифікації утворених фаз є дуже складним. Особливістю рентгенографічної ідентифікації фаз є те, що дифрактограми ряду фаз внаслідок близькості їх структур мають набір ліній, що частково перекриваються. Це дуже ускладнює віднесення ліній до окремих індивідуальних фаз. Ускладнює аналіз також утворення фаз зі змінним складом [6, 7]. Поряд з утворенням відомих надпровідних фаз типу  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  в системі  $\text{Bi-Sr-Ca-Cu-O}$  реалізується велика кількість інших фаз, як відносно простих, так і достатньо складних за складом та будовою:  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{CaBi}_2\text{O}_4$  та інш.

Питомий опір синтезованих зразків складає  $0.055\text{ Ом}$ . По швидкості гетерогенного розкладу  $\text{H}_2\text{O}_2$  визначена каталітична активність порошкових зразків в електролітах з різним рН. Дослідження проводилися у скляній комірці при  $30\text{ }^\circ\text{C}$  при перемішуванні на наважці 50 мг. Об'єм електроліту 5 мл, концентрація  $\text{H}_2\text{O}_2$  є  $0.17\text{ М}$ . Дані наведені у таблиці 1. Активність вимірювалась за періодом напіврозкладу.

Таблиця 1

**Каталітична активність зразків Ві-кераміки**

Електроліт	0.1 N KOH	0.1 N NaCl	0.1 N HCl
Період напіврозкладу, хвилин	0.27	6.4	66

Таким чином, каталітична активність зменшується на порядок при зміні рН на 7 одиниць – від лужного до кислого. Досліджені електрохімічні властивості цих сполук. Зразки використовували у вигляді порошку з дисперсністю  $\sim 160\text{ мк}$ . Електрохімічними методами досліджена корозія Ві-кераміки у електролітах з різними рН. Найменший струм корозії спостерігався у розчині KOH при достатньо високому струмі відновлення. Результати корозійних досліджень Ві-кераміки в розчині KOH дозволили розпочати її випробування в елементі повітря-цинк(електроліт –  $6\text{ N KOH}$ ) як катодного матеріалу. Дослідження  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  показали, що сама ця речовина дає високу ЕРС у парі з  $\text{Zn}$  ( $1.8\text{ В}$ ). Але катод швидко поляризується, можливо, внаслідок недостатньої електропровідності. Електрохімічну ємність малопровідної сполуки можна реалізувати додаванням електропровідної домішки, зокрема, графіту. З цією метою були виготовлені маси із вмістом графіту від 16 до 90% мас. дол. Результати електрохімічних досліджень цих мас наведені у таблиці 2.

Таблиця 2

Електрохімічні властивості елементів з катодом на основі  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$

Склад, мас. дол. %		E, В елемента	I, мкА при 1.0 В	Гальваностатичний режим		
ВТНП	графіт			I, мкА	$\tau$ , год	Q, мА*год/г
100	-	1.8	1200	100	2	0.15
83.4	16.6	1.74	6000	700	24	34
60	40	1.60	5500	100	720	302
25	75	1.62	3000	100	96	117.6
10	90	1.49	3000	100	72	181
-	100	1.36	3000	100	120	53

Додавання графіту призводить до зниження ЕРС, одночасно підвищується електрохімічна активність; помітно зростає розрядний струм та збільшується ємність по кисню. Була перевірена також можливість циклування елементу Zn-повітря з цим катодом (катод занурений у електроліт). Струм заряду складав 1000-2000 мкА (вага катода – 0.7-0.8 г) на протязі 4-6 годин. Струм розряду змінювався. Досліджено залежність катодів від величини катодного струму. При гальваностатичних розрядах всі криві (рис.1) мають два відтинка. Ємність цих відтинків та їх напруга наведені в таблиці 3.

Таблиця 3

Електрохімічні властивості катодів на основі ВТНП

Струм розряду, мкА	ЕРС <sub>I</sub> , В	Ємність Q <sub>I</sub> , мА*год/г	ЕРС <sub>II</sub> , В	Ємність Q <sub>II</sub> , мА*год/г
50	1.7-1.6	4.0	1.06	32
100	1.7-1.6	4.0	1.08	32
200	1.75-1.65	4.0	1.08	38
300	1.7-1.6	3.9	1.06	48
400	1.8-1.7	4.1	1.06	44.8
500	1.8-1.6	3.9	1.02	32
600	1.8-1.6	3.9	1.00	20
700	1.8-1.0	5.6	-	-
1000	1.8-1.0	4.0	-	-

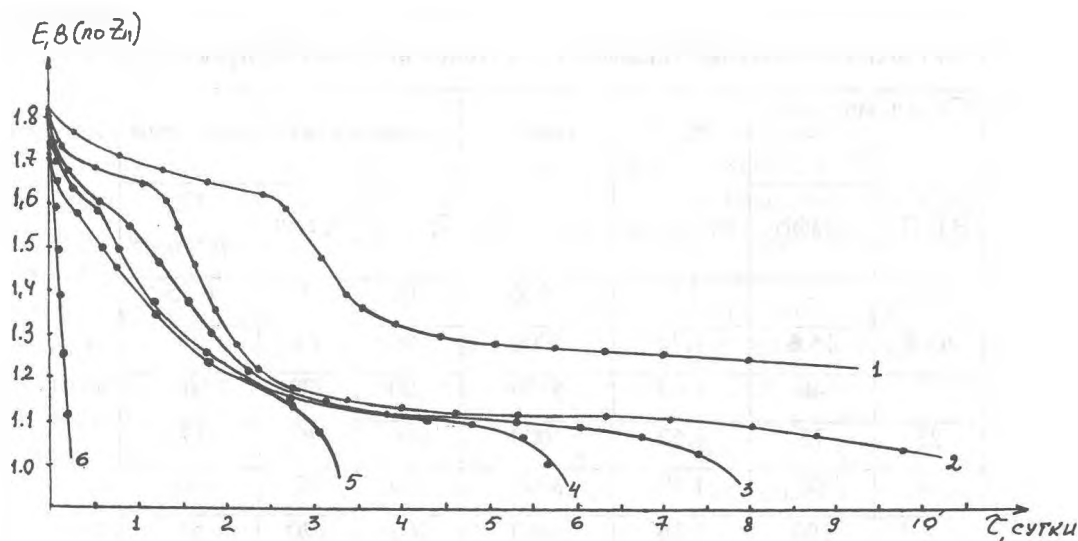


Рис. 1. Гальваностатичні розрядні криві елементу  $Zn-Bi_2Sr_2CaCu_2O_{10}(O_2)$  при різних струмах розряду. 1 – 50 мкА; 2 – 100 мкА; 3 – 200 мкА; 4 – 300 мкА; 5 – 500 мкА; 6 – 1000 мкА

Наявність двоступінчастого розряду вказує на наявність двох фаз, які беруть участь у процесі розряду (струм заряду у всіх експериментах був однаковим і складає  $\sim 2$  мА). Перший відтинок при ЕРС=1.7 В являє собою розряд оксиду, його ємність стала та відтворюється після подальших циклів заряд-розряд. Зменшення струму розряду веде до пропорційного збільшення часу розряду. Другий відтинок із значно більшою ємністю, на наш погляд, відповідає відновленню оксиду та кисню повітря, адсорбованного на цьому оксиді. Підтвердженням цього є відсутність другого ступеню при великих струмах розряду. Слід зазначити стабільність таких катодів: наприклад, при глибокому розряді елемента (до 0.5 В) ЕРС самовідновлюється до 1.2 В, а після заряду до 1.9 В ЕРС на протязі 5 діб змінюється до 1.87 В. При самовідновленні катоду з'являється додаткова ємність (5мА\*год/г при ЕРС – 1.1-1.0 В).

В проблемній лабораторії джерел струму крім синтезу та досліджень нових каталізаторів, проводяться широкі досліді по доведенню лабораторних розробок до упровадження їх у виробництво. При цьому деякі технологічні процеси, які цілком прийнятні в умовах лабораторних дослідів, тобто для невеликих партій речовин, створюють екологічні проблеми на виробництві. Так, перспективними, щодо використання у хімічних джерелах струму (ХДС) слід вважати каталізатори шпінельного типу, які створені та ретельно досліджені в лабораторії. Нікель-кобальтова шпінель синтезується з нітратних солей співосадженням гідроксидів із розчину азотнокислих солей Ni та Co з подальшим термолізом при 360 °С [8]. Недоліком виробництва цього каталізатору є вихід у атмосферу оксидів азоту в процесі термоліза, що забруднює навколишнє середовище та погіршує умови праці персоналу. В цій роботі наводяться результати досліджень, які дають можливість досягнути повної денітрації продуктів синтезу та вичистити робочу зону від шкідливих газів при виробництві шпінелі. Найбільш перспективним для практичного використання є запропонований спосіб зменшення вмісту оксидів азоту

у газах за рахунок їх відновлення до нетоксичних речовин при використанні в процесі синтезу карбаміду [9]. Були визначені оптимальні умови термічної взаємодії основної нітратної солі з карбамідом. Було виготовлено механічні суміші вихідних гідроксидів нікелю та кобальту з карбамідом, що взято в кількості від 200 до 500% від стехіометрії. Кількісне визначення оксидів азоту у вигляді нітрат іонів, що виділяються в процесі термообробки гідроксидів Ni та Co, проводили іонометрично з використанням нітрат-селективного електроду. Було показано, що в присутності шпінелі діє більш повний розклад похідних карбаміду до нейтральних газів. Наявність водяної пари прискорює цей процес. У таблиці 4 наведено експериментальні дані щодо денітрації газів за допомогою карбаміду.

Як видно з таблиці 4, збільшення кількості карбаміду в сумішах гідроксидів приводить до зниження кількості іонів  $\text{NO}_3^-$  у виходячих газах. При наявності карбаміду – 500% від стехіометрії спостерігається повне усунення нітратних іонів, масова доля нетоксичних газів при цьому складає 100%. Прокалювання сумішей, які одержані різними засобами, сушіння з розчином карбаміду, сухе змішування, додаток карбаміду без перемішування не показало відчутної різниці у ступеню

Таблиця 4

**Масова доля оксидів азоту у виходячих газах при прокалюванні гідроксидів нікелю та кобальту з додатком карбаміду**

Кількість карбаміду, % від стехіометрії	Масова доля $\text{NO}_3^-$ в газах, %	Масова доля нетоксичних газів, %
0	100	0
200	49	51
300	29	71
400	18	82
500	0	100

денітрації. Мабуть плав сечовини вкриває частки гідроксидів раніш, ніж починається розклад, що забезпечує потрібний контакт реагуючих фаз. Для реакції в газах ступінь перемішування не має значення. Тому на практиці достатньо найгрубішого змішування реагентів. Електропровідність розробленого каталізатора знаходиться у межах  $12-15 \text{ Ом}\cdot\text{см}^{-1}$ , питома поверхня – до  $50 \text{ м}^2/\text{г}$ , фракційний склад – 200-60 мкм. Одержаний каталізатор було використано для формування активної маси позитивного електроду акумуляторів. Оптимальний склад електродного матеріалу такий: 80% масових долей гідроксиду нікелю, 10% масових долей шпінелі та 10% масових долей графіту. Активну масу готували механічним змішуванням вказаних компонентів. Електропровідність маси з  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  знаходиться в межах  $12-14 \text{ Ом}\cdot\text{см}^{-1}$ . Об'ємна поруваність матеріалу була  $\sim 50\%$ , в той час як у серійно виготовлених зразках вона складає 36%. В зв'язку з цим розроблена маса характеризується підвищеним ступенем поглинання електроліту.

Проведено випробування активного матеріалу з шпінелі, яку виготовлено за

новою технологією, в електродах ламельного типу. В таблиці 5 надано значення розрядної ємності цих зразків. Одержані результати свідчать про те, що введення до активного матеріалу Ni-Co шпінелі, знижуючи кількість графіту, залишає високу (до 91 мА\*год) розрядну ємність електроду. Відзначено стабільну роботу електродів при циклуванні. Відносне поляризаційне набрякання позитивного електроду, що містить шпінель, складає 9-10%, в той час як у маси стандартного зразку воно дорівнює 26-30%. Відзначені закономірності дають змогу очікувати стабільність роботи електроду при його експлуатації у джерелі струму.

Таблиця 5

Розрядна ємність позитивного електродного матеріалу

№ п/п	Масові долі компонентів, %			графіт	Розрядна ємність, мА·год
	Ni(OH) <sub>2</sub>	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			
		з карбамідом	без карбаміду		
1	80	-	10	10	91
2	80	10	-	10	90
3	80	-	-	20	92

Таким чином, є доцільним використання карбаміду для знешкодження газів, що виділяються в процесі синтезу Ni-Co шпінелі при термолізі осадку, який містить нітрати. Тим самим, розроблений спосіб дає можливість забезпечити екологічну чистоту технологічного процесу при одержанні з нітратів такого перспективного каталізатору, як шпінель. У свою чергу цей факт буде сприяти практичному використанню Ni-Co шпінелі в електродних матеріалах при розробці нових модифікацій хімічних джерел струму із збільшеним ресурсом роботи.

### Література

1. Мисюк Н. Г., Давтян О. К., Уминский М. В. Исследование электродных полупроводниковых катализаторов. II. О зависимости концентрации дырок и электропроводности твердых растворов  $\text{Li}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{O}$  от условий их образования // Электрохимия. — 1966. — Т. 2. — № 4. — С. 450-453.
2. Третьяков Н. Д. Химия и технология ВТСП — основные направления развития. // Журн. Всесоюзного хим. Общества им. Д. И. Менделеева. — 1989. — Т. 34. — № 4. — С. 436-445.
3. Мошалков В. В., Поповкин П. А. Новые эмпирические критерии поиска новых высокотемпературных сверхпроводников // Журн. Всесоюзного хим. Общества им. Д. И. Менделеева. — 1989. — Т. 34. — № 4. — С. 451-454.
4. Степаненко А. В., Доманевский Д. С. и др. Исследование деградации и режимы восстановления свойств ВТСП материалов. Физико-химия и технология высокотемпературных сверхпроводящих материалов. Труды I Всесоюз. совещ. — М., 1988. — С. 447-448.
5. Ройзенблатт Е. М., Ермолина С. И. и др. Электрохимическое поведение высокотемпературных сверхпроводников и валентные состояния элементов. Физико-химия и технология высокотемпературных сверхпроводящих материалов: Труды I Всесоюз. совещ. — М., 1988. — С. 221-222.
6. Потапов О. Г., Федоров В. Е., Шабурова В. Н., Козеева Л. П., Юданова Л. И. Рентгенографическое изучение кристаллов структурного типа 2212 и сопутствующих фаз в системе Bi-Sr-Ca-Cu-O. Изв. Сиб. отд. АН СССР, серия. Химические науки. Вып. 1, 1990. — С. 109-118.
7. Подберезская Н. В., Клевцова Р. Ф., Глинская Л. А. и др. Синтез монокристаллов в системе Bi-Sr-Ca-O и их рентгеноструктурное изучение. Изв. Сиб. отд. АН СССР, серия. Химические науки. Вып. 1, 1990. — С. 94-108.

8. Трунов А. М., Коцера А. И., Яковлева Н. М., Ханченко Л. Н. // Электрохимия. — 1979. — В. 1. — деп; — С. 27.
9. Ногоев К. и др. Исследование взаимодействия мочевины с неорганическими соединениями. — Фрунзе: АН Кирг. ССР. — 1964. — С.63-70.

**Макодей Ф. В., Колесникова И. П., Уминский М. В.,  
Ракитянская О. Ф., Шадних Н. М.**

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

#### **ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА**

##### **Резюме**

Исследованы сложные оксиды как катализаторы электровосстановления кислорода в щелочном электролите. Разработан метод изготовления сложного оксида типа Bi-керамики, определена его каталитическая активность в реакции разложения  $H_2O_2$ . Электрохимическими методами определена электрокаталитическая активность; изготовленный катод исследован в процессе катодно-анодного циклирования при разных токах разряда

Процесс синтеза никель-кобальтовой шпинели, которая широко используется при создании химических источников тока, усовершенствован до уровня экологической безопасности. Новая технология не снижает высокую электрокаталитическую активность образцов, создаёт безопасные условия труда на производстве.

**Ключевые слова:** катализатор, источник тока, сверхпроводник

**Makordey F. V., Kolesnikova I. P., Uminskii M. V.,  
Rakityanskaja O. F., Schadnych N. M.**

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

#### **THE INVESTIGATION OF OXYDIC CATALYSTS FOR ELECTROREDUCTION OF OXYGEN**

##### **Summary**

The complex oxides were investigated as catalyst of oxygen reduction reactions. The preparation method of complex oxide type Bi-ceramic are worked out, its catalytic activity in reaction of decompose  $H_2O_2$  was measured, electrochemical activity was measured too; cathode from Bi-ceramic was researched in cathodic-anodes cycles at different discharge currents. Process of synthesis  $NiCo_2O_4$ , which are used for creation of chemical source of current, was improved as ecological safety. New technology do not decrease high electrocatalytic activity, creates safe conditional of work on production.

**Key words:** catalyst, source of current, superconductor