

УДК 621.355

Ф. В. Макордей¹, М. В. Умінський¹, І. П. Колесникова¹,
Н. М. Щадних¹, А. В. Колесников²

¹ Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
Проблемна науково-дослідна лабораторія паливних елементів,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082

² Одеська державна академія будівництва та архітектури,
кафедра хімії та екології,
вул. Дідріхсона, 4, Одеса, 65029

РОЗРОБКА КАТОДНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ДЛЯ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ ПАЛИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Синтезована та досліджена система на основі складних оксидів $\text{SrFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$. Перовскіт $\text{SrFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$, отриманий із суміші нітратів солей, має високу питому електропровідність та високі вольт-амперні характеристики, більш високі, ніж у класичній системі $\text{MnO}_2\text{-Zn}$. Фазовий склад перовскіту визначено рентгенофазовим аналізом.

Ключові слова: каталізатор, електроліт, катода, паливний елемент.

Процес перетворення хімічної енергії палива безпосередньо в електричну, як відомо, відбувається в паливному елементі. За останні 5—10 років з'явилося багато робіт [1—3] по розробці паливних елементів, що працюють при температурах вище 500 °С — високотемпературні паливні елементи (ВТПЕ). Для катодів ВТПЕ з твердим оксидним електролітом використовуються багато різноманітних матеріалів [4—6].

Мета роботи — синтез дешевих, недефіцитних катодних матеріалів для реакції електровідновлення кисню. Нами отримані перовскітні сполуки $\text{SrFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ з азотнокислих солей відповідних металів марки «ч. д. а.» Для дослідження були синтезовані оксидні сполуки стронція, заліза та кобальту, що утримують різні співвідношення заліза та кобальту по відношенню до стронцію, а саме: $\text{Fe}/\text{Co} = 3/7$; $\text{Fe}/\text{Co} = 2/3$; $\text{Fe}/\text{Co} = 1$; $\text{Fe}/\text{Co} = 3/2$; $\text{Fe}/\text{Co} = 7/3$.

Азотнокислі солі стронцію, заліза та кобальту в заданому співвідношенні ретельно перемішували, випаровували при температурі 100 °С протягом 5 годин та відпалювали при температурі 800—1000 °С. Одержані оксидні сполуки досліджували рентгенографічним методом. Рентгенофазовий аналіз проводили на установці УРС-50ИМ. Дані рентгенографічних досліджень свідчать про те, що при відпалюванні системи оксидів SrFeCoO_3 при температурі 800 °С поряд із простими оксидами металів SrO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , CoO утворюються перовскітні сполуки SrFeO_3 і SrCoO_3 . Встановлено, що максимальна кількість перовскітів утворюється в оксидній системі із таким співвідношенням металів: $\text{SrFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$. На рис. 1 наведені рентгенівські дифрактограми оксидної системи SrFeCoO_3 в залежності від співвідношення металів Fe/Co . Дані рисунка свідчать про те, що максимальна кількість перовскітів утворюється в оксидній системі при співвідношенні металів $\text{Fe}:\text{Co}$ як 3:2. При такому співвідношенні металів на дифрактограмах спостерігається максимальна інтенсивність ліній, які відносяться до фази оксидів SrFeO_3 та SrCoO_3 . При збільшенні кількості

кобальту в системі оксидів кількість перовскітів SrFeCoO_3 зменшується і при цьому утворюється значна кількість оксидів CoO та Co_2O_3 .

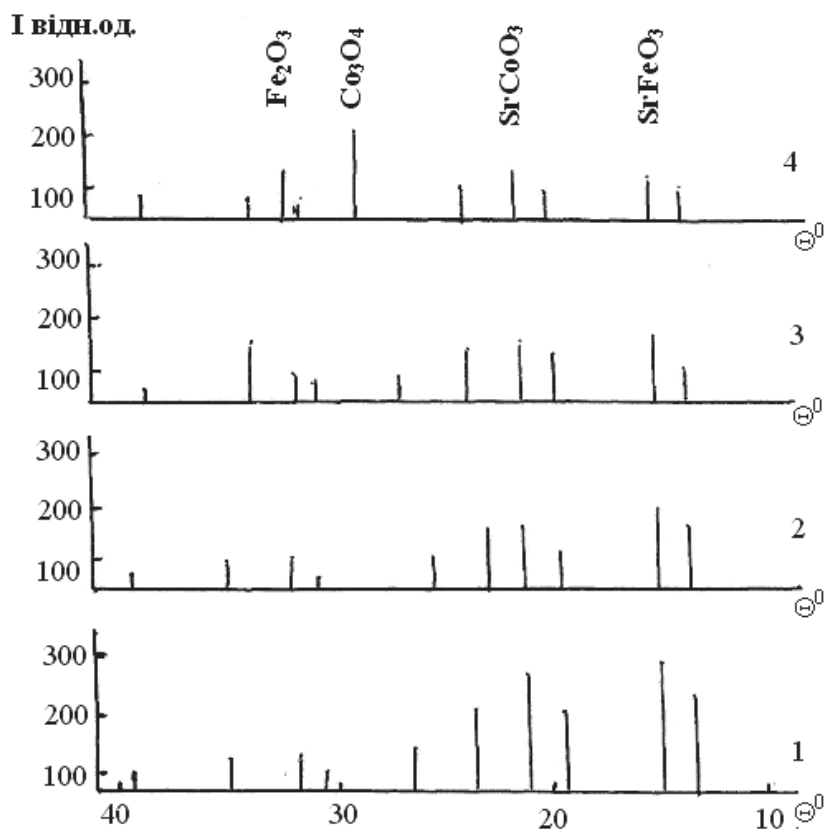


Рис. 1. Дифрактограми оксидної системи SrFeCoO_3 в залежності від співвідношення металів Fe/Co: 1 — Fe/Co = 3:2; 2 — Fe/Co = 1:1; 3 — Fe/Co = 7:3; 4 — Fe/Co = 3:7

Електропровідність системи оксидів $\text{SrFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ вивчали за допомогою моста постійного струму УПІП-60М. Із одержаних порошоків оксидів, що вміщували різні процентні співвідношення металів Fe та Co, виготовляли зразки у вигляді циліндриків пресуванням під тиском 7.105 кПа. По нахилу графічної залежності $\Delta \lg \sigma / \Delta T$ визначали енергію активації електропровідності. Відомо, що залежність електропровідності від температури визначається таким експотенціальним рівнянням [7]:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-E/RT}. \quad (1)$$

Енергію активації електропровідності E визначали шляхом графічного розв'язання рівняння (1) (рис. 2).

На рис. 2 приведено залежності питомої електропровідності оксидної системи $\text{SrFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$, відпаленої при температурі 800 °С, в залежності від співвідношення металів Fe/Co в оксидній системі. Отримані дані свідчать про те, що максимальна електропровідність належить потрій-

ній системі оксидів із співвідношенням Fe/Co: $\text{SrFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$, яка складає $2,15 \cdot 10^{-2} \text{ см} \cdot \text{см}^{-1}$. Розрахована енергія активації електропровідності системи оксидів $\text{SrFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$ складає 0,18 еВ.

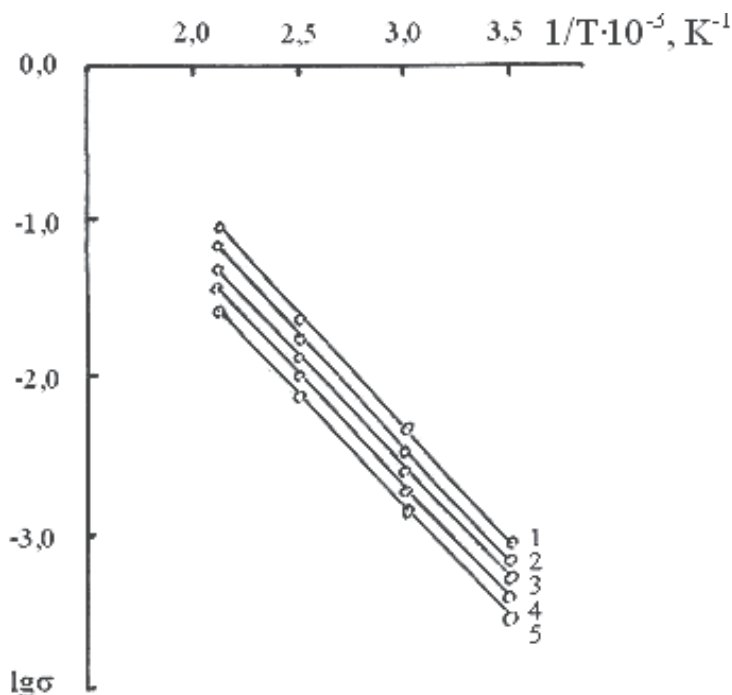


Рис. 2. Залежність питомої електропровідності оксидної системи $\text{SrFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$, відпаленої при температурі 800 °С, в залежності від співвідношення металів: 1 — $\text{SrFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$; 2 — $\text{SrFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$; 3 — $\text{SrFe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$; 4 — $\text{SrFe}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_3$; 5 — $\text{SrFe}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_3$

Поряд з вивченням електрофізичних характеристик потрібної оксидної системи $\text{SrFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ з різними співвідношеннями металів Fe/Co проведені електрохімічні дослідження вказаної системи оксидів в реакції електроновідновлення кисню. Потенціал потрібної оксидної системи $\text{SrFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ в лужному електроліті (30 % мас. КОН) складає +0,148 В відносно оксидно-ртутного електроду порівняння. Для вивчення електрохімічної активності зразків оксидів $\text{SrFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$, з різним співвідношенням металів Fe/Co і відпалених при різних температурах (700—1000 °С) були сформовані двошарові газодифузійні електроди. Електроди формували сумісним пресуванням каталітично-активного та газопідводячого шарів на нікелевій сітці з розміром отворів 400 мкм, а потім відпалювали в печі при температурі 350 °С протягом 0,25 год. Для забезпечення необхідної мікроструктури функціональних шарів. Електроди з робочою поверхнею 2,5 см² досліджували в лужному електроліті (30 % мас. КОН) в напівелементних ячейках з оксидно-ртутним електродом порівняння. Електрохімічні дослідження електродів проводили при ступінчастій подачі катодного струму від 0,01 до 0,25 А з одночасним контролем потенціалу. Проведені електрохімічні дослідження потрібної оксидної системи $\text{SrFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ в залежності від

співвідношення металів Fe/Co свідчать про те, що на електродах з активною масою $\text{SrFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$ при поляризації 0,25 В досягається щільність струму 100 mA/cm^2 .

На рис. 3 наведені поляризаційні криві системи оксидів $\text{SrFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ в залежності від співвідношення металів Fe/Co. Дані свідчать про те, що найбільшу електрохімічну активність мають катоди із потрійною системою SrFeCoO_3 із співвідношенням металів Fe:Co = 3:2. Імовірно, зменшення активності оксидної системи відбувається за рахунок розпаду при температурі 800 °С шпінельної структури Co_3O_4 на прості оксиди CoO , Co_2O_3 .

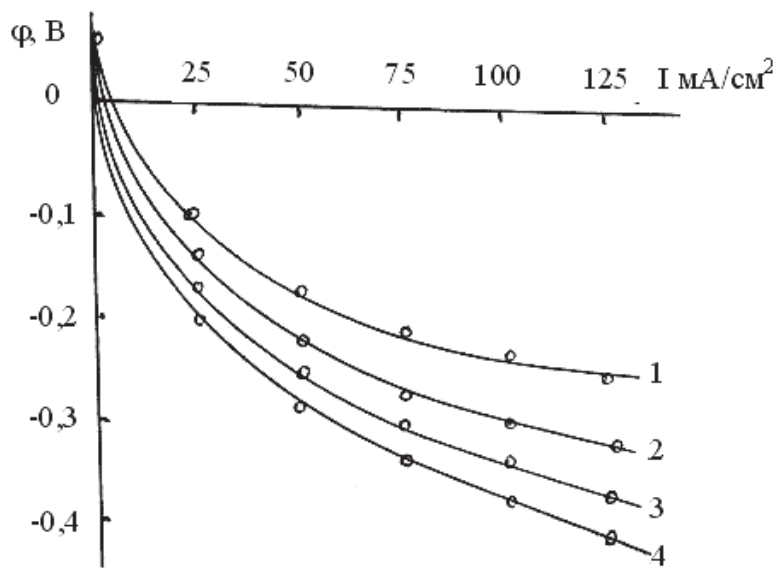


Рис. 3. Вольт-амперні характеристики повітряних катодів на основі оксидної системи $\text{SrFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ в лужному електроліті в залежності від співвідношення металів Fe/Co в оксидній системі при температурі 25 °С: 1 — $\text{SrFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$; 2 — $\text{SrFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$; 3 — $\text{SrFe}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_3$; 4 — $\text{SrFe}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_3$

На рис. 4 наведені вольт-амперні характеристики повітряних електродів в залежності від температури відпалювання потрійної системи оксидів $\text{SrFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$ з оптимальними електрофізичними характеристиками. З наведеного рисунку виходить, що відпалювання оксидної системи при температурі 700 °С зменшує активність катодів у порівнянні з оксидною системою, відпаленою при температурі 800 °С. Очевидно, це пов'язано з тим, що при таких температурних умовах азотнокислі солі відповідних металів не повністю розкладаються і не утворюють значну кількість перовскітів в потрійній системі оксидів $\text{SrFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$. Підвищення температури відпалювання до 900—1000 °С також не приводить до збільшення електрохімічної активності катодів із потрійної оксидної системи $\text{SrFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$. Одержані експериментальні результати підтверджуються даними рентгенографічного аналізу, які свідчать про те, що при високих температурах 900—1000 °С

кількість перовскітів SrCoO_3 зменшується за рахунок утворення простих оксидів кобальту.

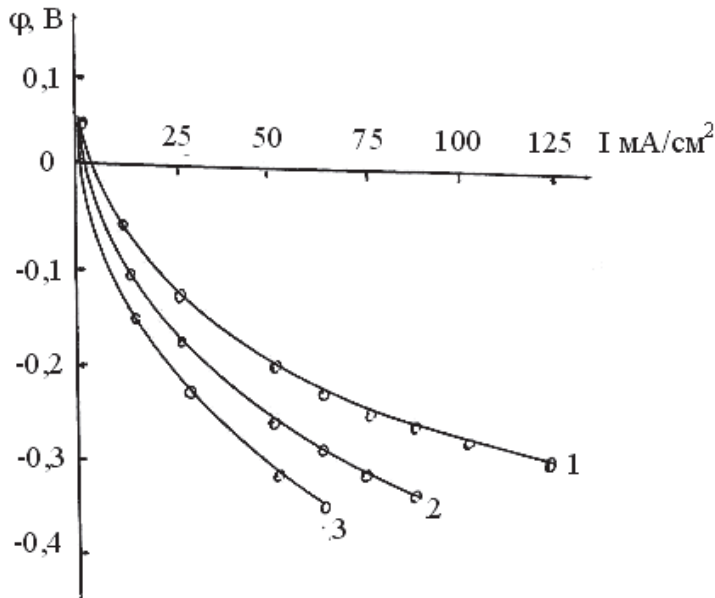


Рис. 4. Вольт-амперні характеристики повітряних катодів на основі потрійної системи $\text{SrFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$, відпаленої при різних температурах (електроліт 30 % нас. КОН, температура 25 °С). Температура, °С: 1 — 800; 2 — 900; 3 — 700

Одержані оксидні сполуки $\text{SrFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$, що вміщують різні співвідношення металів Fe/Co, досліджували як катодні матеріали в первинних лужних джерелах струму в парі з цинковим анодом. Електрорушійна сила таких джерел складає 1,78 В. В таблиці наведені вольт-амперні характеристики розбірних макетів лужних джерел струму з цинковими анодами та різними катодними масами. Дані наведені в таблиці свідчать про те, що джерела струму з цинковими анодами та катодом з оксидної маси $\text{SrFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$ мають значно вищі значення електрорушійної сили (1,78 В) в порівнянні з класичною марганцево-цинковою системою (1,46 В) [8]. Слід також відзначити, що розрядні струми хімічних джерел струму (ХДС) з цинковими анодами та катодами на основі заліза з різними співвідношеннями Fe/Co значно вищі розрядних струмів аналогічних марганцево-цинкових ХДС. Так при напрузі 1,25 В на марганцево-цинковому елементі дискової конструкції діаметром 11,5 мм і висотою 5,0 мм реалізується величина струму 6 мА, а на елементі, де як катод використовується електродна маса SrFeCoO_3 , при напрузі на елемент 1,2 В величина струму становить 20 мА. Порівняний аналіз вольт-амперних характеристик одержаних лабораторних зразків ХДС діаметром 11,5 мм з цинковими анодами та різними катодними масами свідчать про те, що величини струмів ХДС з катодами на основі оксидних сполук заліза значно вищі, ніж у хімічних джерел марганцево-цинкової системи.

Вольт-амперні характеристики ХДС з різними катодними масами та цинковим анодом

№ п/п	Система Zn-MnO ₂		Система Zn-BaFeO ₃		Система Zn-SrFeCoO ₃	
	U, В	I, мкА	U, В	I, мкА	U, В	I, мкА
1	1,470	0	1,470	0	1,470	0
2	1,464	100	1,775	100	1,774	100
3	1,458	380	1,769	400	1,770	400
4	1,445	800	1,760	800	1,762	800
5	1,430	1100	1,750	1200	1,754	1200
6	1,416	1600	1,735	1600	1,738	2000
7	1,396	2000	1,702	2000	1,698	4000
8	1,360	2900	1,664	3000	1,642	6000
9	1,330	4000	1,641	4000	1,614	8000
10	1,300	5000	1,595	5000	1,598	10000
11	1,235	6000	1,568	6000	1,396	14000
12	1,203	8000	1,527	8000	1,334	16000
13	1,146	10000	1,481	10000	1,228	20000
14	1,110	12000	1,450	12000	1,137	24000
15	1,061	14000	1,381	14000	0,985	28000
16	1,030	15000	1,322	16000	—	—
17	0,91	16000	1,211	20000	—	—
18	—	—	1,083	24000	—	—
19	—	—	0,985	25000	—	—

Література

1. Лавриков А. С., Севастьянов В. В., Никитин С. В. Синтез оксидов LaSrMnO₃ с повышенной электропроводностью для высокотемпературных топливных элементов // Тез. совещания «Электрохимическая энергетика». — К., 2004. — С. 134.
2. Ring W. J. Применение перовскитов в качестве катализаторов воздушных катодов // Electrochem. Acta. — 1985. — Т. 30, № 11. — Р. 1555—1558.
3. Пат. 50976 ФРГ (1982). Электрохимический элемент. Опубл. 18.11.1983. — 11S21.
4. Макордей Ф. В., Уминский М. В., Трунов А. М. Электрофизические и электрохимические свойства окислов железа и бария // Укр. хим. журн. — 2003. — Т. 69, № 3. — С. 29—31.
5. Уминский М. В., Колесникова И. П., Колесников А. В. Зависимость электрокаталитических свойств никель-кобальтовой шпинели от температуры синтеза // Укр. хим. журн. — 2005. — Т. 71, № 5. — С. 46—49.
6. Уминский М. В., Колесникова И. П., Колесников А. В. Влияние технологических факторов на электрохимические свойства катодов из ацетиленовой сажи, активированной NiCo₂O₄ // Укр. хим. журн. — 2006. — Т. 72, № 5. — С. 47—49.
7. Даньє В. Н., Рысухин Н. Ф. Производство гальванических элементов и батарей. — М.: Высшая школа, 1970. — С. 179.
8. Царев Б. М. Контактная разность потенциалов. — М.: ГИТТЛ, 1969. — С. 27.

**Ф. В. Макордей¹, М. В. Уминский¹, И. П. Колесникова¹,
Н. М. Щадных¹, А. В. Колесников²**

¹ Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова, ПНИЛ ТЭ,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

² Одесская государственная академия строительства и архитектуры,
кафедра химии и экологии,
ул. Дидрихсона, 4, Одесса, 65029, Украина

РАЗРАБОТКА КАТОДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Резюме

Синтезирована и исследована система на основе сложных оксидов $\text{SrFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$. Перовскит $\text{SrFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$, полученный из смеси нитратов солей, имеет высокую электропроводность и высокие вольт-амперные характеристики, более высокие, чем у классической системы $\text{MnO}_2\text{-Zn}$. Фазовый состав перовскита определен рентгенофазовым анализом.

Ключевые слова: катализатор, электролит, катоды, топливный элемент.

**F. V. Makordey¹, M. V. Uminskiy¹, I. P. Kolesnikova¹,
N. M. Schadnuh¹, A. V. Kolesnikov²**

¹ Odessa National University,
Problematic Reseach and Development Lab of Fuel Cell,
Dvoryanskaya, 2, Odessa, 65082, Ukraine

² Odessa State Academy of Building and Architecture,
Department of Chemistry and Ecology,
Didrihsona, 4, Odessa, 65029, Ukraina

RESEACH THE CATALISATERS OF CATODES FOR HIGH TEMPERATURE FUEL CELLS

Summary

Complex oxide system on basic $\text{SrFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ was synthesized and investigated. The perovskit $\text{SrFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ was received from mixture of nitrates. This substance has high conduction and high volt-ampere characteristics, which exceed the characteristics of $\text{MnO}_2\text{-Zn}$ classical system. The phase composition was determined by X-ray diffractometry.

Key words: catalisater, electrolyte, katodes, fuel cell.