

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСТОЧНИКОВ ТОКА НА ОСНОВЕ ШПИНЕЛЕЙ

О.Г. Андросова, Ю.Е. Мамонтова, Ю.К. Пирский,
Ю.А. Стекольников

Кафедра «Химия», ГОУ ВПО «Елецкий государственный
университет им. И.А. Бунина»; *chimic55@yandex.ru*

Представлена членом редколлегии профессором А.Б. Килимником

Ключевые слова и фразы: воздушный электрод; химический источник тока; щелочной электролит; электрокатализаторы восстановления кислорода.

Аннотация: Показана возможность получения композиционных углеродных материалов на основе шпинелей для воздушных электродов химических источников тока в зависимости от вида электрокатализатора восстановления кислорода и условий пропитки этого слоя полифторированными спиртами. Наблюдается повышение в 10 раз номинальных токов разряда в импульсном режиме, возрастает эффективность использования металло-воздушных электродов.

Воздушно-цинковые химические источники тока (ХИТ) обладают высокой объемной и удельной энергией и являются хорошей альтернативой литиевым ХИТ. Воздушно-цинковые ХИТ универсальны по назначению и обладают способностью разряжаться в широком диапазоне плотностей тока. В импульсном режиме разряда токи могут превышать номинальные значения во много раз. Их разрядные характеристики стабильны в течение длительного времени. Как резервные источники тока, воздушно-цинковые ХИТ весьма важны в экстремальных условиях [1].

Воздушно-цинковые ХИТ используются в течении многих лет, однако, в них до сих пор используются электрокатализаторы восстановления кислорода на основе благородных металлов. В связи с этим, разработка высокоэффективных воздушных электродов для металловоздушных ХИТ со щелочным электролитом, не содержащих дефицитных материалов, технологически простых в изготовлении является актуальной и перспективной задачей.

У сложных смешанных оксидов типа $M''_xM'_{1-x}M_2O_4$ и $M''_xM'_{2-x}M_2O_4$, как электрокатализаторах электровосстановления кислорода, где $x = 0 \dots 1,0$ и $X = 0 \dots 2,0$ соответственно, а $M, M', M'' - Fe, Mn$ и Co попеременно, наблюдается следующий ряд активности



который коррелирует с каталитической активностью этих катализаторов в реакции разложения H_2O_2 . Исключением является только шпинель $CoFe_{0,35}Mn_{1,55}O_3$, скорость реакции восстановления кислорода на которой достигает самой высокой величины. Обращает на себя внимание тот факт, что эта скорость возрастает при

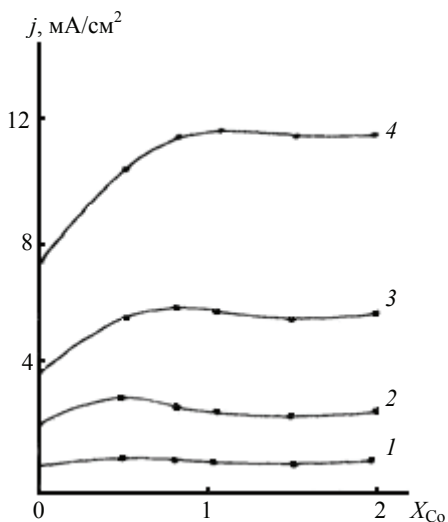


Рис. 1. Зависимости плотности тока на газодиффузионном электроде от мольного соотношения Pc^{2-} и Co^{2+} в катализаторе [СИТ-1 + 8 % ($Co^{2+} : Pc^{2-}$)]: поляризация: 1 – 0,14 В; 2 – 0,16 В; 3 – 0,18 В; 4 – 0,20 В в 1 М КОН; 20 °С

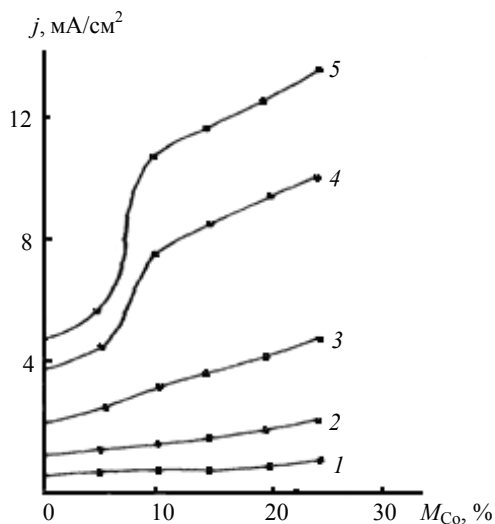


Рис. 2. Зависимости плотности тока на газодиффузионном электроде от процентного содержания катализатора ($Pc^{2-} : Co^{2+} = 1:1$) на угле СИТ-1: поляризация: 1 – 0,13 В; 2 – 0,15 В; 3 – 0,17 В; 4 – 0,19 В; 5 – 0,20 В в 1 М КОН; 20 °С

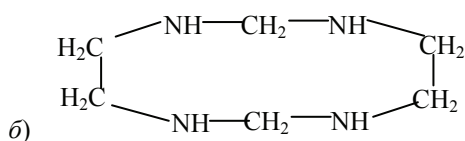
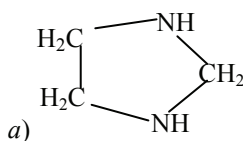
повышении Fe^{3+} в составе манганита до 0,25 доли. Затем резко снижается и закономерность ряда активности сохраняется. Это объясняется тем, что при введении в состав шпинели манганита кобальта небольших количеств Fe^{3+} , вместо Mn^{3+} , увеличивается возможность появления дефектов структуры, которые фиксирует избыточный кислород с образованием электропроводных цепочек $M^{3+} = M^{2+} + \square$, где \square – катионная вакансия.

Из композиции ацетата кобальта, фталоцианина H_2Pc и активированного угля получен электрокатализатор восстановления кислорода, по своей активности не уступающий катализаторам, изготовленным из углеродного материала, обработанного N_4 – комплексами кобальта или железа, активированного термически. Синтез такого катализатора заключается в термообработке шихты, а различные мольные соотношения $Pc^{2-} : Co^{2+}$, входящие в шихту, позволяют заключить, что наиболее активные катализаторы получаются при соотношении $Pc^{2-} : Co^{2+} = 1:1$ (рис. 1) и при содержании Co^{2+} в катализаторе не менее 8 % (рис. 2). При содержании Co^{2+} в шихте до 5 % и соотношении $Pc^{2-} : Co^{2+} = 1:1$ активность катализатора падает.

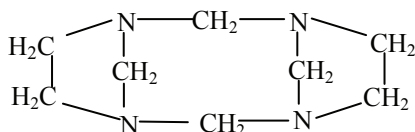
Прежде всего, это связано с малой вероятностью образования активных центров в катализаторе. Предполагается, что активный центр образуется во время термообработки шихты при условии нахождения частицы угля, ацетата кобальта и фталоцианина в соприкосновении. При увеличении содержания композиции $Pc^{2-} : Co^{2+} = 1:1$ от 5 до 8 % происходит скачкообразное увеличение активности катализатора, что и наблюдается на рис. 1. Дальнейшее увеличение содержания Pc^{2-} и Co^{2+} в шихте увеличивает токоотдачу, которая прямо пропорциональна мольному содержанию Co^{2+} и Pc^{2-} в катализаторе, что приводит к уменьшению перенапряжения реакции восстановления кислорода.

Нами синтезированы электрокатализаторы восстановления кислорода на основе продуктов конденсации этилендиамина (En) и формальдегида. В зависимости от соотношения En и CH_2O возможно образование соединений типа:

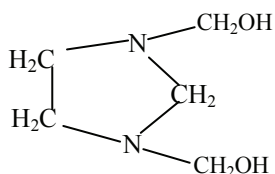
1. En : CH₂O = 1 : 1



2. En : CH₂O = 1 : 2



Дальнейшее повышение мольной доли CH₂O в продукте конденсации приводит, вероятно, к образованию метилольных производных типа:



Введение в состав продуктов конденсации En и CH₂O d-металлов осаждением их на высокоповерхностные угли с последующей термообработкой позволяет получить электрокатализаторы восстановления кислорода по активности приближающиеся к активности пиролизированных металлоорганических комплексов. Электрокаталитические свойства были исследованы с помощью плавающего газодиффузионного электрода. Кинетические параметры электровосстановления кислорода на полученных катализаторах с продуктами конденсации En и CH₂O с кобальтом приведены в табл. 1.

Таблица 1

Кинетические параметры электрокаталитического восстановления кислорода на катализаторах – продуктах пиролиза этилендиамина и формальдегида с кобальтом на угле при 800 °С в Ar состава [СИТ-1+8 % (Co : En : CH₂O)] в 1 М КОН при 20 °С

C _{En} : C _{CH₂O} , моль / моль	E _{ст} , В Ag / AgCl	j _в , мА/г	∂E / ∂lg j ₀ , В	
			b ₁	b ₂
1 : 0,5	-0,018	0,87	0,042	0,085
1 : 0,7	-0,045	5,10	0,042	0,038
1 : 1	-0,030	7,94	0,048	0,083
1 : 1,5	-0,022	6,31	0,051	0,091
1 : 2	-0,022	13,80	0,058	0,117
1 : 3	-0,025	7,24	0,051	0,091
1 : 4	-0,042	15,85	0,042	0,088

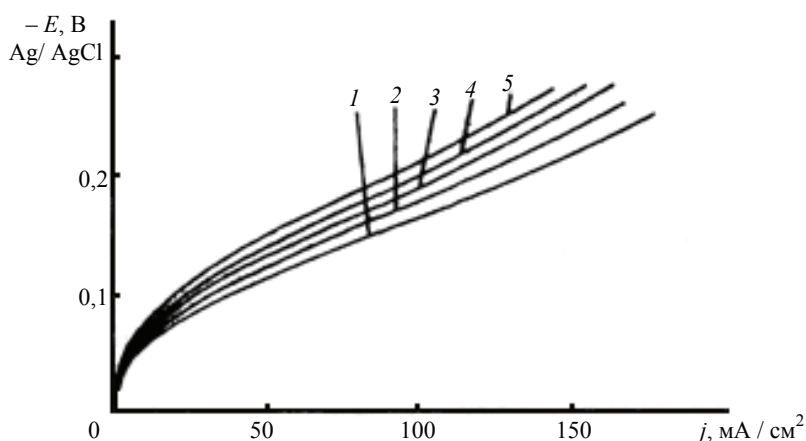


Рис. 3. Поляризационные кривые воздушного электрода, содержащего в активном слое полифторированные спирты $\text{H}-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2-\text{OH}$: 1 – 4 %; 2 – 6 %; 3 – 9 %; 4 – 0,5 %; 5 – 0 %; в 7 М KOH, 20°C; $n = 4$ (1, 4); $n = 5$ (2, 3)

Наиболее активные катализаторы получены при соотношении E_n и CH_2O от 1:1 до 1:2. С увеличением мольной доли формальдегида активность заметно снижается и перенапряжение увеличивается.

Введение в состав активного слоя полифторированных спиртов способствует увеличению зоны генерации тока и стабилизации работы катализатора, позволяет уменьшить содержание катализатора в структуре воздушного электрода и увеличить его электрические характеристики (рис. 3) за счет увеличения коэффициента использования катализатора.

Таким образом, характеристики воздушного электрода зависят от состава поверхности используемого катализатора, транспортных затруднений по доставке кислорода к катализатору и обеспечения эффективной работы трехфазной границы (газ – катализатор – электрод). Выполнение этих условий зависит от способа гидрофобизации углеродного материала, его оптимальной пористости и наличия электрокатализатора восстановления кислорода на межфазной границе.

Список литературы

1. Пат. 2 366 039 с1 Российская Федерация. Воздушный электрод химического источника тока и способ его изготовления / Воржев В.Ф., Ломовская Ю.А., Стекольников Н.М., Стекольников Ю.А. – № 2366039 ; заявл. 09.01.2008 ; опубл. 27.08.2009, Бюл. № 24. – 3 с.

Physical Chemical Characteristics of Current Source on Spinel Base

O.G. Androsova, Yu.E. Mamontova, Yu.K. Pirsky, Yu.A. Stekolnikov

*Department of Chemistry, Yelets State University named after I.A. Bunin;
chimic55@yandex.ru*

Key words and phrases: air electrode; alkaline electrolyte; chemical source of current; oxygen recovering electro catalyst.

Abstract: The paper shows the possibility of producing composite carbon materials on the spines base for air electrodes of chemical sources of current depending on electro catalyst type and conditions of this layer infiltration with polyfluorinated spirits. It causes the increase of nominal charge currents by ten times in impulse mode and the improvement of application of metal-air electrodes.

Physikalisch-chemische Charakteristiken der Stromquellen auf Grund der Spinelle

Zusammenfassung: Es ist die Möglichkeit des Erhaltens der zusammengesetzten Kohlenstoffmaterialien auf Grund der Spinelle für die Lufterlektroden der chemischen Stromquellen je nach der Form des Elektrokatalysators der Restauration des Sauerstoffes und den Bedingungen der Imprägnierung dieser Schicht durch die Polyfluoridspiritusse gezeigt. Es ist die Erhöhung der Nominalströme der Entladung in 10 Mal im Impulsregime zu vermerken. Es wird die Effektivität der Benutzung von den Metal-lufterlektroden gewachsen.

Caractéristiques physiques et chimiques des sources du courant à la base des spinelles

Résumé: Est montrée la possibilité de la réception des matériaux carboniques composites à la base des spinelles pour les électrodes d'air des sources chimiques du courant compte tenu du type du cataliseur électrique de la régénération de l'oxygène et des conditions de l'imprégnation de cette couche par les alcools polyfluorés. Est observée l'augmentation des courants nominaux de la décharge en 10 fois dans le régime impulsif. L'efficacité de l'utilisation des électrodes métalliques d'air augmente.

Авторы: *Андросова Ольга Георгиевна* – ассистент кафедры «Химия»; *Мамонтова Юлия Евгеньевна* – инженер кафедры «Химия»; *Пирский Юрий Кузьмич* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химия»; *Стекольников Юрий Александрович* – кандидат химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химия», ГОУ ВПО «Елецкий государственный университет имени И.А. Бунина.

Рецензент: *Гатапова Наталья Цибиковна* – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Химическая инженерия», ГОУ ВПО «ТГТУ».
