

УДК 621.352

**М. В. Умінський, І. П. Колесникова, Ф. В. Макордей,
А. В. Колесников, Н. М. Щадних**

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

ДОСЛІДЖЕННЯ КИСНЕВИХ СПОЛУК ЗАЛІЗА З ВИСОКОЮ ВАЛЕНТНІСТЮ В ХІМІЧНИХ ДЖЕРЕЛАХ СТРУМУ

Синтезовані ферати лужно-земельних металів Ва та Mg, в яких Fe має високу валентність – 4 та 6. Досліджені їх фізико-хімічні властивості та визначена їх електрохімічна активність у реакції електровідновлення кисню. Електрохімічні випробування проводили у виготовлених розбірних та герметичних джерелах струму гудзикової конструкції.

Ключові слова: ферати, електровідновлення кисню, електрохімічна активність, елементи.

Проблема створення високоефективних дешевих катодів на основі матеріалів, що не містять дорогоцінних металів є однією з найважливіших при розробці та створенні хімічних джерел струму.

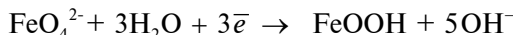
Численні дослідження оксидних матеріалів свідчать про те, що в умовах лужного електроліту та кисневої атмосфери стійкими та активними каталізаторами реакції електровідновлення кисню є складні оксиди [1, 2]. Одним з таких оксидів є сполуки перовскитної будови – ферати лужно-земельних металів. Високо окислені сполуки мають, як правило, гексагональну структуру та являють собою щільну упаковку іонів кисню та лужно-земельного іона, а іони Fe^{+4} займають вільний простір в центрі октаедру, утвореного іонами кисню.

Розробка методів синтезу та вивчення каталізаторів катодних процесів на базі цих сполук заліза вищої валентності є метою даної роботи. Ферати загальної формули $MeFeO_4$ або $MeFeO_3$, в яких залізо має ступінь окислення +6 або +4, можуть бути отримані різними способами [3], але дослідження показали [4], що одержані зразки вміщують Fe^{+4} не більше 90 %. В результаті неповного окислення Fe^{+3} в Fe^{+4} утворюються сполуки нестехіометричного складу з вмістом в кристалічній ґратці кисневих вакансій. Найбільш простим та розповсюдженим способом приготування сполук з Fe^{+4} є термічне окислення суміші двох твердих фаз, у якості котрих можуть бути використані комбінації оксиду, закису, гідроксиду, нітратів заліза з оксидом, закисом чи нітратами лужно-земельного елемента або іншого металу. Ступінь окислення заліза залежить від дисперсності твердих фаз. Важливим фактором для одержання комплексів заліза вищої валентності є природа катіонів. Так, експериментальні данні свідчать, що утворенню таких комплексів сприяє присутність в них катіонів з великим радіусом (Ba, Ca).

Припускається, що сполуки з Fe^{+6} малостабільні, розпад їх проходить за наступним рівнянням:



Сполуки заліза з Fe^{+4} мають більшу стабільність та дуже малу розчинність в лужних розчинах. Відомо [4] використання K_2FeO_4 як катода у цинк-залізних лужних джерелах струму. Катодна ємність цього джерела на 32% більше, ніж у еквівалентному елементі з MnO_2 . Розряд катода проходить за рівнянням:



Такі джерела струму перезаряджаються, а сам продукт розряду є цілком безпечний для навколишнього середовища на відміну від токсичних відходів сполук марганцю.

Використання інших сполук заліза з високою валентністю у лужних джерелах струму також [4] дають більш високі електрохімічні та ємнісні характеристики в порівнянні з відомими джерелами струму марганець-цинкової системи.

Метою даної роботи є синтез та дослідження фізико-хімічних властивостей фератів барію та магнію як каталізаторів електровідновлення кисню.

Ферат барію BaFeO_4 отримували з нітратів барію та заліза, суміш яких висушували та відпалювали при 1000 °С. Фізико-хімічні властивості цієї системи наведені в [5].

Ферат магнію отримували з нітратів відповідних металів. Їх співвідношення відповідало формулам $\text{Mg}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$, $\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$, $\text{Mg}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$, $\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ та $\text{Mg}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$. Суміш нітратів магнію та заліза висушували до повного виділення кристалізаційної води, після чого відпалювали цю суміш в інтервалі температур 400—800 °С. Отримані оксидні сполуки додатково окислювали у 40 % мас. КОН окислювачем $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Фазовий склад та структуру одержаних сполук визначали рентгенографічним методом (табл. 1).

Таблиця 1

Рентгенографічні дослідження оксидної системи $\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$
Температура відпалювання 800 °С

№	Катодна маса	Кут дифракції θ°	Параметри ґратки $d\text{Å}^\circ$	Інтенсивність, I_0/I , мм	Фазовий склад
1	$\text{Mg}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$	15,00	3,758	36	Mg FeO_3
		17,76	3,167	20	—”—
		19,68	2,868	24	—”—
		20,75	2,725	12	Fe_2O_3
		26,16	2,190	2	
		28,00	2,058	8	$\text{Mg Fe}_2\text{O}_3$

Продовження табл. 1

№	Катодна маса	Кут дифракції θ°	Параметри ґратки $d\text{А}^\circ$	Інтенсивність, I_0/I , мм	Фазовий склад
2	$\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$	15,00	3,732	28	Mg FeO_3
		19,80	2,854	24	–”–
		21,50	2,632	3	
		26,86	2,138	18	MgO
		28,71	2,007	8	
		30,10	1,921	12	Fe_2O_3

Отримані дані свідчать що поряд з простими оксидами Mg та Fe утворюються сполуки перовскитного типу $\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ з постійною кристалічної ґратки 3,758 А. Максимальна кількість перовскитів утворюється при 800°C та співвідношені металів $\text{Mg}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$.

Виміряна залежність питомої електропровідності зразків $\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$, отриманих при 800°C, від співвідношення металів (рис.1). Максимальну електропровідність має сполука $\text{Mg}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$ ($1,2 \cdot 10^{-2}$ См/см). Розрахована енергія активації електропровідності, яка становить 0,2 еВ.

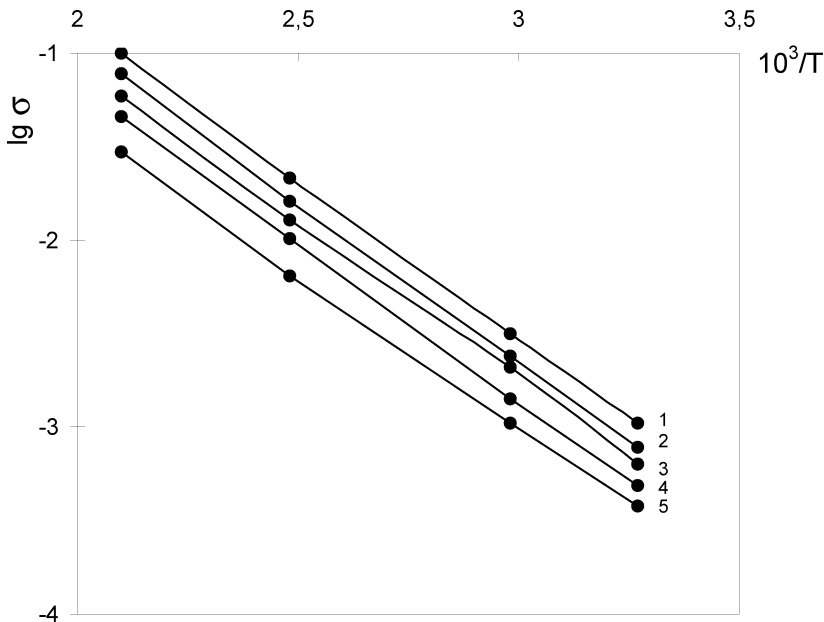
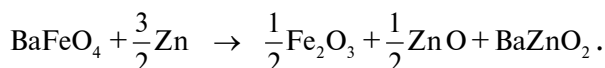


Рис. 1. Залежність питомої електропровідності оксидної системи $\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ в залежності від співвідношення Fe та Mg в системі оксидів

1 – $\text{Mg}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$, 2 – $\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$, 3 – $\text{Mg}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$, 4 – $\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$,
5 – $\text{Mg}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$

Синтезовані системи BaFeO_4 та MgFeO_3 досліджувались як катодні матеріали у хімічних джерелах струму.

BaFeO_4 , який порівняно стабільний у вільному стані, може бути спресований або сформований у вигляді катоду. Його електрохімічна ємність складає 313 (мА·год)/г, що менше, ніж у K_2FeO_4 (406 (мА·год)/г). Однак розряд джерела струму з катодом BaFeO_4 проходить при більш високій щільності струму, що свідчить про більшу його електропровідність. Сумарна реакція, що проходить в залізо-цинковому елементі, має вигляд:



Напруга розімкненого кола елемента $\text{Zn}-\text{BaFeO}_4$ становить 1,85 В (проти 1,75 В для $\text{Zn}-\text{K}_2\text{FeO}_4$).

При дослідженні отриманих фератів магнію у якості катодів в парі з Zn -анодом (30 % КОН) визначено, що ЕРС елемента складає 1,7—1,75 В. Ці катоди досліджені також у герметичних елементах з загущеним цинкатним електролітом. Елемент складається із сталюого нікельованого корпусу, в який запресовується катодна маса кількістю 0,5 г, фасонної кришки та ізолюючого кільця. Анод у такому елементі виготовлявся з амальгамованого цинкового порошку. Катодний та анодний простір розділялися електролітною мембраною з целофанової плівки С-100. Герметизацію зібраного дискового залізо-цинкового елемента здійснювали пресуванням корпусу з кришкою.

Електрохімічні дослідження проводили у герметичних елементах дискової конструкції діаметром 11,5 мм та висотою 5 мм.

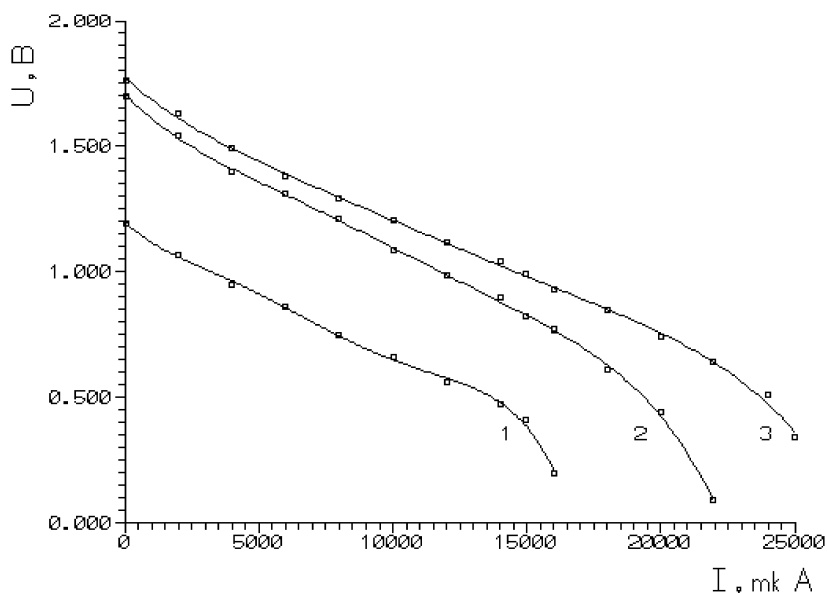


Рис. 2. Розрядні вольт-амперні характеристики лужних джерел струму
1 - $\text{Zn}-\text{MnO}_2$, 2 - $\text{Zn}-\text{MgFeO}_3$, 3 - $\text{Zn}-\text{BaFeO}_3$

На рис. 2 представлені вольт-амперні характеристики макетів лужних джерел струму з цинковими анодами та різними катодними масами. Наведені дані свідчать про те, що лужні залізо-цинкові джерела струму мають значно вищі значення електрорушійної сили (1,75 В) у порівнянні з класичною системою марганець-цинк (1,46 В). Величини розрядних струмів для залізо-цинкових джерел при однакових напругах вищі ніж у марганець-цинкових елементів, що пов'язане з високим потенціалом фератних сполук.

Були виготовлені та досліджені розбірні та герметичні джерела струму з катодами MnO_2 та $Mg_xFe_{1-x}O_3$ з різним співвідношенням металів. Отримані дані наведені у таблиці 2.

Таблиця 2

Ємнісні характеристики лужних джерел струму дискової конструкції з різними катодними масами

Електрохімічна система	Співвідношення металів Mg/Fe	Температура обробки, T, °C	Струм розряду, мкА	Розрядна ємність, мА × год	Катодна маса
Zn-MnO ₂	—	—	150	75	електролітична MnO ₂
Zn-MnO ₂	—	—	250	61	електролітична MnO ₂
Zn-MgFeO ₃	3/7	800	150	31	MgFeO ₃ синтезован
Zn-MgFeO ₃	4/6	800	150	51	MgFeO ₃ синтезован
Zn-MgFeO ₃	5/5	800	150	46	MgFeO ₃ синтезован
Zn-MgFeO ₃	6/4	800	150	24	MgFeO ₃ синтезован
Zn-MgFeO ₃	7/3	800	150	12	MgFeO ₃ синтезован

Дані ємнісних досліджень свідчать про те, що максимальну електрохімічну ємність мають елементи з катодом MnO₂. Але елементи з катодами на основі Mg_{0,4}Fe_{0,6}O₃ є також достатньо активними, більш дешевими, доступними та екологічно безпечними.

Електрохімічна ємність отриманого матеріалу в значній мірі залежить від кількості необхідної фази – фератів, яка визначається методом їх отримання.

Таким чином, розроблені методи отримання сполук заліза з високою валентністю, виготовлені та досліджені елементи гудзикової конструкції діаметром 11,5 мм з катодами на основі BaFeO₄ та Mg_{0,4}Fe_{0,6}O₃, що дозволить замінити MnO₂ на дешеві та екологічно чисті сполуки заліза вищої валентності.

Література

1. Уминский М. В., Вереникина Н. Н., Трунов А. М., Преснов В. А. Электрофизические свойства никель-кобальтовых шпинелей // Электрохимия. 1975. – Т. 7, № 4. – С. 554–557.
2. Уминский М. В., Макордей Ф. В., Ткаченко Н. М., Макордей Р. И. Влияние условий синтеза на электрофизические свойства оксидов кобальта и меди // Укр. хим. журн. — 1996. — Т. 62, № 10. — С. 83–85.
3. Руководство по неорганическому синтезу / Под ред. г. Брауэра. – М.: Мир, 1985. – Т. 5. – С. 1756.
4. Stuart Licht / Супержелезный источник тока // Наука. 1999. – Т. 285. – С. 1039–1042.
5. Уминский М. В., Макордей Ф. В., Трунов А. М., Колесникова И. П. Исследование электрофизических и электрохимических свойств системы оксидов бария и железа // Укр. хим. журн. — 2003. — Т. 69, № 3. — С. 29–31.

**М. В. Уминский, И. П. Колесникова, Ф. В. Макордей,
А. В. Колесников, Н. М. Щадных**

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,
Проблемная научно-исследовательская лаборатория топливных элементов
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА С ВЫСОКОЙ ВАЛЕНТНОСТЬЮ В ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКАХ ТОКА

Резюме

Синтезированы ферраты щелочно-земельных металлов Ва и Mg, в которых Fe имеет высокую валентность – 4 и 6. Исследованы их физико-химические свойства и определена их электрохимическая активность в реакции электровосстановления кислорода. Электрохимические испытания проведены в изготовленных разборных и герметичных источниках тока пуговичной конструкции.

Ключевые слова: ферраты, электровосстановление кислорода, электрохимическая активность, элементы.

**M. V. Uminsky, I. P. Kolesnikova, F. V. Makordey,
A. V. Kolesnikov, N. M. Schadnuh**

I. I. Mechnikov National University of Odessa,
Research Laboratory of Full cells
Dvoryanskaya Str., 2, Odessa, 65082, Ukraine

STUDY OF THE OXYGEN-IRON HIGH-VALENCE COMPOUNDS IN CHEMICAL CURRENT SOURCES

Summary

Ferats of Mg and Ba with Fe valence 4-6 were synthesized. Physico-chemical properties and electrochemical activity of this aggregation were studied. Electrochemical research were carried out in button hermetic and assembling chemical current sources.

Key words: ferrats, electroreduction of oxygen, electrochemical activity, elements.