

УДК 544.653.3

## ДОСЛІДЖЕННЯ АКТИВНОСТІ КАТАЛІЗАТОРІВ В РЕАКЦІЯХ ВІДНОВЛЕННЯ КИСНЮ НА КОМПОЗИТНИХ КАТОДАХ В ЛУЖНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Студ. Д.В. Патлун, гр. БТЕ-1-14  
Науковий керівник проф. В.З. Барсуков<sup>1</sup>  
Науковий керівник Л.Г. Щербакова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Київський національний університет технологій та дизайну  
<sup>2</sup>Інститут проблем матеріалознавства ім. Францевича НАН України

В останні роки виникла ідея створення нового перспективного джерела струму – фотоелектрохімічного елемента з металгідридним електродом, основною перевагою якого є його компактність та висока безпека зберігання водню. Для розряду такого джерела струму найбільш перспективним є повітряний електрод. Основною проблемою в створенні МН-повітряного елемента є відсутність дешевих, стабільних та ефективних каталізаторів реакції відновлення кисню.

**Метою роботи** є дослідження каталітичної активності добавок (каталізаторів) в реакціях перетворення кисню на композитних катодах у лужному електроліті.

**Предмет дослідження** – композитні електроди складу : вуглецева матриця (сажа KS-5) та зв'язуюче (ПТФЕ) у співвідношенні 3:1, каталізатори ( $MnO_2$ ,  $Co_3O_4$ , їх суміш, сполуки Ag).

**Методи та засоби дослідження.** Електрохімічні - циклічна вольтамперометрія; фізичні – рентгенівська дифрактометрія. ЦВА криві були зняті з використанням потенціостату-гальваностату PGSTAT4-16 у трьохелектродній комірці з Pt протиелектродом і ртутно-оксидним електродом порівняння.

### **Результати дослідження**

Дослідження кінетики протікання катодних процесів на платиновому електроді показало, що концентрація лужного розчину значно впливає на реакцію відновлення кисню (РВК): на катодній кривій в 1 М розчині КОН присутні 2 піки, в той час як в 7 М розчині - тільки один при  $E \approx -0,20$  В. Згідно [1] в концентрованих лужних розчинах шлях РВК зсувається від переносу  $4e^-$  до  $2e^-$ , він включає в себе передачу двох електронів на адсорбований молекулярний кисень, який утворює пероксидні частинки, а проміжний пероксид дифундує в об'єм лужного електроліту, де він може стабільно існувати, перешкоджаючи подальшому відновленню кисню. Дослідження поведінки Pt електрода в 7 М КОН, що містить 0,16 мас. %  $H_2O_2$ , показало зростання величин струмів майже на порядок в усій катодній ділянці, а не тільки при потенціалі піку. Дослідження кінетики протікання катодного процесу на вуглецевому електроді (сажа KS-5:PTFE)=(1:3) без додання каталізатора показало, що в області потенціалів (0.2 ... - 0.5) В катодні струми слабо змінюються і не перевищують значення 5 mA. Показано, що використання в якості каталізатора процесу відновлення кисню у лужному електроліті  $\gamma-MnO_2$  в концентрації 10 мас.% ефективніше, ніж оксиду  $Co_3O_4$  в концентрації до 40 мас.%.

Досліджено ефективність використання у якості каталізаторів РВК суміші оксидів  $MnO_2$  та  $Co_3O_4$  у співвідношеннях(мас %): (5 : 5)(1), (5 : 10)(2) та (10 : 10)(3). З одержаних даних видно (Рис.2 а), що ріст обох компонентів у суміші оксидів призводить до значного прискорення РВК у широкій області потенціалів: від 0.4В до - 0.5В. Збільшення вмісту  $Co_3O_4$  (суміш 2) призводить до появи чіткого піку при  $E = - 0.4$ В, який відсутній на катодних кривих індивідуальних оксидів. Використання суміші (3) в якості каталізатора процесу відновлення кисню найбільш ефективно, так як

пришвидшує відновлення кисню як при потенціалах відновлення пероксиду, так і при подальшому його відновленні.

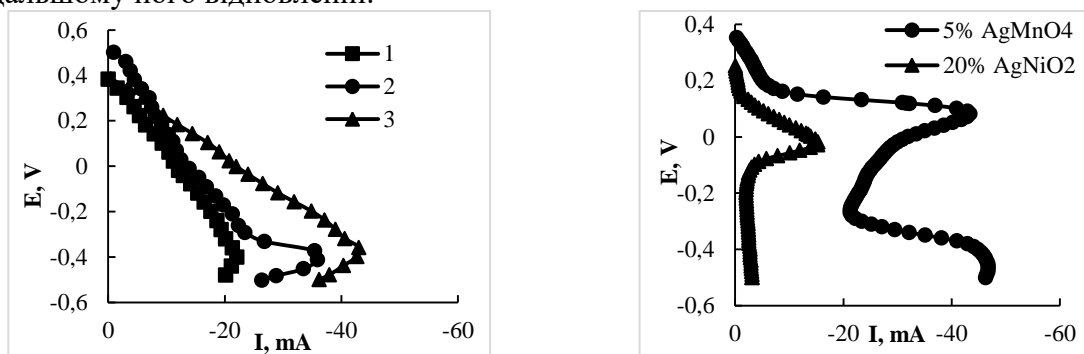


Рисунок 1 – Катодні криві на композитних електродах, що містять у якості каталізаторів суміш  $x\text{MnO}_2 + y\text{Co}_3\text{O}_4$  (а) та сполуки Ag (б),  $5 \text{ mVs}^{-1}$

У якості каталізаторів відновлення кисню було синтезовано та досліджено сполуки на основі срібла: аморфний перманганат срібла  $\text{AgMnO}_4$  та нікелат срібла  $\text{AgNiO}_2$  [2]. Срібло сприяє реалізації прямого 4-х електронного шляху відновлення кисню, показує високу активність в даній реакції та стабільність в лужному середовищі [3]. Порівняння катодних кривих (рис 1. б) електродів з такими каталізаторами свідчить, що використання  $\text{AgMnO}_4$  навіть у концентрації 5% більше ефективно, ніж  $\text{AgNiO}_2$  в концентрації 20 мас. %. Відзначаємо збільшення пікового струму майже в 3 рази. Такий електрод володіє схильністю до відновлення у широкій області потенціалів (0,3...-0,5) В.

Попередні експерименти показали, що композитний повітряний електрод, що містить нікелат срібла (20 мас.%) у якості каталізатору, може бути використаний при розряді водень-вмісного аноду зі сплаву  $\text{LaNi}_{3,9}\text{Co}_{0,7}$  струмом 100 мА/г (сплаву). При цьому розрядна напруга на комірці складає 0.95 В.

**Висновки.** Композитні електроди, що містять добавки 10%  $\text{MnO}_2 + 10\% \text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{AgMnO}_4$  та  $\text{AgNiO}_2$  у якості каталізаторів володіють достатньо високою ефективністю реалізації катодного процесу.

**Ключові слова:** електрокаталіз, повітряний електрод, лужний електроліт.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Wen-Yi Yan, Shi-Li Zheng. The influence of KOH concentration, oxygen partial pressure and temperature on the oxygen reduction reaction at Pt electrodes. //Journal of Electroanalytical Chemistry, 2015. - V. 741. –P. 100–108.
2. Pat. 4370395 USA, Toru Nagaura, Takayuki Aita //1981.
3. V. Neburchilov, H. Wang, J.J. Martin, W. Qu. A review on air cathodes for zinc–air fuel cells // Journal of Power Sources, 2010. - V. 195. – P. 1271–1291.