

ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВЫХ СКЕЛЕТНЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ
ТРОЙНЫХ СИСТЕМ Ni—Al—Ag ДЛЯ
ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДАI. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ПОЛУЧЕННЫХ СКЕЛЕТНЫХ
КАТАЛИЗАТОРАХ И ИХ СВОЙСТВАХ

О. К. ДАВТЯН и Р. Н. СТУПИЧЕНКО

Всесоюзный научно-исследовательский и проектно-конструкторский
институт комплексного электрооборудования (Ереван)

Поступило 19 IV 1971

Синтезированы тройные сплавы Ni—Al—Ag с содержанием от 2 до 50 вес. % Ag по отношению к никелю. Скелетные системы, полученные путем выщелачивания указанных сплавов, обладают хорошими каталитическими свойствами при окислительных процессах, а также и при электрохимическом восстановлении кислорода. Наиболее активным оказался катализатор, содержащий 15% Ag. Полученные катализаторы устойчивы; непрерывное испытание кислородного электрода при 80 ма/см^2 в течение 1500 часов при 100° не привело к изменению его активности.

Рис. 2, библ. ссылок 8.

Отыскание эффективных и устойчивых катализаторов кислородного электрода, работающего в широком интервале температур (50—200°), является актуальным и в то же время сложным вопросом, так как воздействие кислорода на катализатор при 100—200° обычно приводит к окислению его и необратимой потере активности.

Как известно, наибольшей устойчивостью и активностью обладают катализаторы из благородных металлов [1,2], однако они не только дороги или дефицитны, но и возможность их применения ограничивается температурой 60—80°. Скелетное серебро также является хорошим катализатором процесса электровосстановления кислорода [3,4], но применение его возможно только в электродах, работающих при низких температурах, так как повышение температуры, начиная уже с 70°, приводит к разрушению структуры серебряных скелетных катализаторов. В силу этого обстоятельства, а также ввиду дефицитности и дороговизны серебра, наиболее выгодным является использование его с другими металлами в виде сплавов обычного и скелетного типа. В литературе имеется ряд работ по исследованию композиций серебра с другими металлами, как катализаторов восстановления кислорода [5,6].

Согласно данным наших исследований большой практический интерес представляет скелетная система на основе Ni—Al—Ag. Последняя отличается большой устойчивостью и хорошей активностью в широких пределах температур 60—200°. Этот скелетный катализатор невозможно получить непосредственно из тройного сплава типа Ni—Ag—X, где X—растворимый компонент (Al, Zn, Mg и т. д.), что объясняется малой растворимостью серебра в никеле [7], вследствие чего в процессе выщелачивания трой-

пой смеси Ni—Ag—Al скелетное серебро не образуется—оно выпадает в виде крупных кристаллов.

Однако оказалось, что тройные сплавы системы Ni—Ag—Al можно синтезировать взаимодействием интерметаллидов Ni_2Al_3 , $NiAl_3$ или их смеси—Ni—Ag сплав Ренея с серебром. Способы приготовления весьма разнообразны. В частности, они могут быть приготовлены термообработкой смеси исходных порошков в вакууме или в восстановленной среде, или же пропиткой порошка указанных интерметаллических фаз раствором соли серебра с последующим ее разложением, восстановлением и термообработкой полученной системы в вакууме или в атмосфере водорода.

Полученные тройные сплавы нормально выщелачивались, образуя скелетную систему, обладающую хорошими каталитическими свойствами для окислительных процессов.

Учитывая важность подобных катализаторов для кислородных электродов, мы решили провести серию многосторонних исследований их свойств, в том числе кристаллической и пористой структур, каталитических, электрохимических свойств, устойчивости.

В настоящем сообщении приводятся некоторые результаты исследования активности этих систем относительно электрохимического восстановления кислорода.

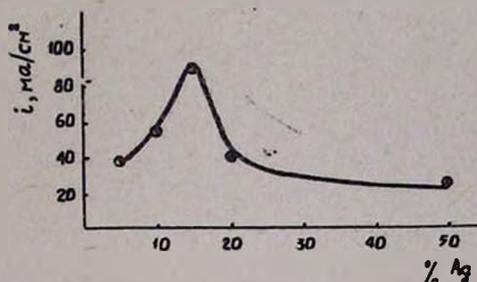


Рис. 1. Зависимость плотности тока при поляризации 0,2 в на кислородных электродах от содержания серебра в катализаторе, при 100°, $P_{O_2} = 5$ атм., $\Delta P = 0,5$ атм.

Образцы готовились с различным содержанием серебра по отношению к никелю в Ni—Al сплаве Ренея: 2, 5, 10, 15, 20, 30 и 50 вес. %. После термообработки сплав дробился, рассеивался по фракциям. Фракция 40—70 мк использовалась для изготовления электродов металлокерамическим опособом. Активация их проводилась путем выщелачивания сначала при комнатной температуре, затем на водяной бане и заканчивалась при 130° в автоклаве. Изучение электрохимических свойств электродов, изготовленных на основе указанных катализаторов, осуществлялось на специальных установках, позволяющих работать при повышенных температурах и давлении [8]. В качестве электролита применялся 35%-ный раствор KOH.

Оказалось, что уже незначительное содержание серебра (2%) приводит к установлению на скелетном никеле кислородного потенциала, величина которого растет с увеличением содержания серебра, и для сплава с 50% серебра равняется +0,25 в по отношению к нормальному водородному электроду. Таким образом, данная система может функциониро-

вать как кислородный электрод. На рисунке 1 представлены данные электрохимической активности электродов в зависимости от содержания серебра в сплаве, исследованных при 100° , давлении кислорода 5 атм и перепаде давлений 0,5 атм. Как видно из этого рисунка, электрохимическая активность электродов проходит через максимум, соответствующий содержанию 15% Ag в сплаве.

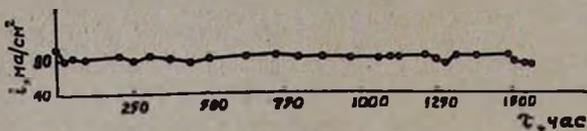


Рис. 2. Изменение со временем плотности тока при поляризации 0,2 в на кислородном электроде, содержащем 15 вес. % Ag, при 100° , $P_{O_2} = 5$ атм, $\Delta P = 0,5$ атм.

Важной особенностью электродов, определяющей практическую ценность, является их устойчивость в течение длительного времени. На рисунке 2 показано изменение активности электродов с катализатором, содержащим 15% Ag в сплаве, в условиях длительных непрерывных испытаний в 35%-ном растворе KOH при 100° , давлении кислорода 5 атм, перепаде давлений 0,5 атм, поляризации 0,2 в. Непрерывная работа электрода, как следует из этого рисунка, при 80 ма/см² и 100° в течение 1500 часов не привела к потере его работоспособности.

ԹԹՎԱԾՆԻ ԷԼԵԿՏՐԱՎԵՐՐԱԿԱՆԳԵՄԱՆ ՀԱՄԱՐ Ni—Al—Ag ԵՌԱՍԻՍԵՏԵՄԻՑ ՍՏԱՑՎԱԾ ԿԱՅՈՒՆ ԿՄԱՆՔԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆ

1. ՍՏԱՑՎԱԾ ԿՄԱՆՔԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՀԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

2. Կ. ԴԱՎԹՅԱՆ և Ռ. Ն. ՍՏՈՒԳԻՉԵՆԿՈ

Ա մ փ ո փ ու մ

Սինթեզված են Ni—Al—Ag եռսիստեմներ, որոնց մեջ արծաթի քանակը ինկելի համեմատությամբ կազմում է 2-ից մինչև 50 կշռ. %: Նշված կմախքային կատալիզատորները, որոնք ստացվում են հիմնալուծմամբ, օժտված են լավ կատալիտիկ հատկություններով՝ օքսիդացնող պրոցեսների, ինչպես նաև էլեկտրաքիմիական եղանակով թթվածնի վերականգնման նկատմամբ: Համեմատաբար ամենակտիվ կատալիզատորը հանդիսացավ 15% արծաթ պարունակողը:

Ստացված կատալիզատորները բավականին կայուն են: Թթվածնական էլեկտրոդի 1500 ժամ տևողության անընդհատ փորձարկման ժամանակ 80 մամաղ/սմ² և 100° պայմաններում ակտիվության փոփոխություն չդիտվեց:

STABLE SKELETON CATALYSTS FOR ELECTRO-REDUCTION OF OXIGEN, OBTAINED ON THE BASIS OF NI—Al—Ag SYSTEM

I. THE PROPERTIES OF THE SKELETON CATALYSTS

H. K. DAVTIAN, and R. M. STUPICHENKO

Tertiary Ni—Al—Ag melts, containing 2—50% silver to nickel, have been prepared. Skeleton systems obtained by alkali treatment are effective catalysts with respect to the electrochemical reduction of oxygen. The catalysts, containing 15% of Ag, were found to be the most active.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. K. Lacker, *Energy Conversion*, 1968, 8, 53; C. E. Heath, W. J. Swerhey, *Fuell Cells*, New-York, 1963.
2. L. W. Niedrach, M. R. Alford, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 117 (1965).
3. Юсти, А. Винзель, *Топливные элементы*. ИЛ, М., 1963.
4. Р. Х. Бурштейн, М. Р. Тарасевич, *Авт. свид. № 712305/23—26*.
5. S. L. Beer, J. L. Sandler, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 1133 (1965).
6. М. А. Шумилов, Г. В. Жутаева, *Топливные элементы*, М., 1968.
7. К. Хансен, Андреко, *Структура двойных сплавов*, *Металлургиздат*, М., 1962.
8. Н. Ф. Семизорова, Э. Г. Мисюк, О. К. Давтян, Г. Жулавская, *Арм. хим. ж.*, 23, 314. (1970).