

М.В. Уминский, Ф.В. Макордей, И.П. Колесникова, Р.И. Макордей, А.В. Колесников

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОКСИДОВ КОБАЛЬТА И МАРГАНЦА

Синтезирован и исследован сложный оксид шпинельного типа  $MnCo_2O_4$  при различном соотношении металлов. Синтез проведен соосаждением гидроксидов Co и Mn из растворов нитратов двухвалентных металлов 10 %-м раствором аммиака с последующей термообработкой при 300—600 °С на воздухе в течение 6 ч. Проведен рентгенофазовый анализ, измерена удельная электропроводность и энергия активации электропроводности. По модельной реакции гетерогенного разложения пероксида водорода в щелочной среде определена каталитическая активность. Исследованы газодиффузионные электроды как воздушные в реакции электровосстановления кислорода. Определены оптимальные условия синтеза и соотношения металлов.

Известно применение кобальт-марганцевой шпинели в качестве катализатора реакции электровосстановления кислорода [1]. Однако при высокой температуре синтеза (800 °С) происходит значительное уменьшение удельной поверхности и изменение фазового состава всей системы. Поэтому представляет интерес подобрать условия шпинелеобразования при низких температурах.

В настоящем сообщении приводятся результаты влияния термической обработки системы CoO—MnO в интервале температур 300—600 °С на ее физико-химические и электрохимические свойства. Систему оксидов кобальта и марганца готовили из соответствующих гидроксидов [24]. В качестве исходных реактивов использовали азотнокислые соли соответствующих металлов, из которых готовили растворы определенной концентрации. Соосаждение гидроксидов проводили раствором гидроксида аммония с массовой долей 10 % при комнатной температуре и тщательном перемешивании при pH 8. Гидроксиды промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при температуре 80 °С в течение 8—10 ч до постоянной массы. Состав системы оксидов был задан следующий: 20, 40, 60, 80, 100 % ат. кобальта по отношению к марганцу. Полученные гидроксиды размельчали и подвергали обработке при температурах 300, 400, 500 и 600 °С в течение 6 ч на воздухе. Оптимальный режим термообработки определяли по данным рентгенографического анализа. Для исследования электропроводности оксидных систем из полученных порошков прессовали образцы в виде цилиндрических столбиков (давление прессования  $7 \cdot 10^5$  кПа). С целью уменьшения контактного сопротивления торцы образцов серебрили нанесением пасты из  $Ag_2CO_3$ ,

канифоли и этанола с последующей термообработкой при 300 °С. Измерение сопротивления проводили с помощью моста УПИП-60М. Удельную поверхность образцов определяли методом БЭТ. Рентгенографические исследования проводили на установке УРС-50ИМ, излучение FeK. Данные рентгенофазового исследования оксидов кобальта и марганца, полученных из совместно осажденных гидроксидов металлов, свидетельствуют, что в зависимости от заданного состава и температуры отжига образуются различные многофазные системы. В оксидной системе, содержащей 100 % Co, при температуре 300—400 °С образуется шпинель  $Co_3O_4$ , которая при дальнейшем увеличении температуры прокаливания разлагается на простые оксиды CoO и  $Co_2O_3$ . На рис. 1 приведены штрихдиаграммы образцов шпинели  $MnCo_2O_4$ , заданный состав которых характеризуется избытком трехзарядных катионов кобальта относительно стехиометрического состава кобальтита марганца. На приведенных штрихдиаграммах четко наблюдается совпадение значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей полученных образцов с табличными значениями этой фазы [5]. В системе оксидов, содержащей 70 % ат. Co и 30 % ат. Mn, образуется нормальная шпинель  $MnCo_2O_4$ , а при содержании 66.6 % ат. Mn и 33.4 % ат. Co — обратная шпинель  $CoMn_2O_4$ . Для температуры отжига 300 °С характерным является образование фаз  $Co_3O_4$ ,  $Mn_2O_3$ . Стабилизация фазового состава при всех температурах достигается прокаливанием оксидных систем в течение 5—6 ч. Температура 400 °С является наиболее оптимальной для процесса шпинелеобразования в заданном интервале соотношений кобальта и марганца.

Дальнейшее повышение температуры отжи-

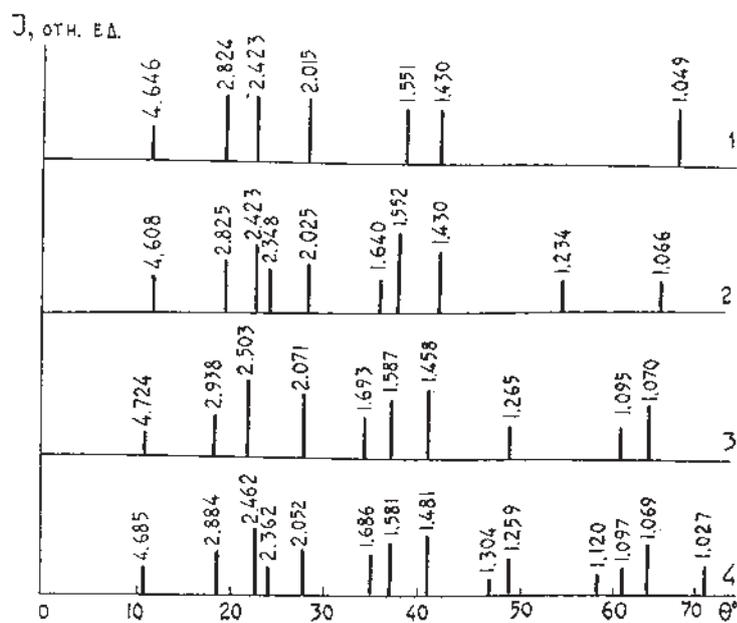


Рис. 1. Штрихдиаграммы образцов  $MnCo_2O_4$  с соотношением  $Mn : Co = 30:70$ , прокаленных при различных температурах: 1 — 300; 2 — 400; 3 — 500; 4 — 600 °С.

га до 500 °С и выше приводит к снижению содержания шпинели. Очевидно, с увеличением температуры отжига происходит распад шпинели на простые оксиды двух- и трехзарядных катионов.

На рис. 2 представлены зависимости удельной электропроводности системы оксидов

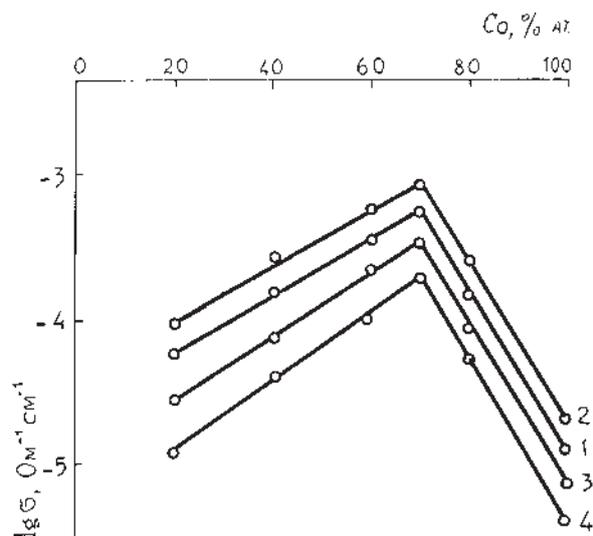


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности системы оксидов  $CoO-MnO$  от содержания  $Co$  в системе при различных температурах прокаливания: 1 — 300; 2 — 400; 3 — 500; 4 — 600 °С.

Рис. 3. Зависимость энергии активации электропроводности системы оксидов  $CoO-MnO$ , термообработанной при температуре 400 °С, от содержания  $Co$ .

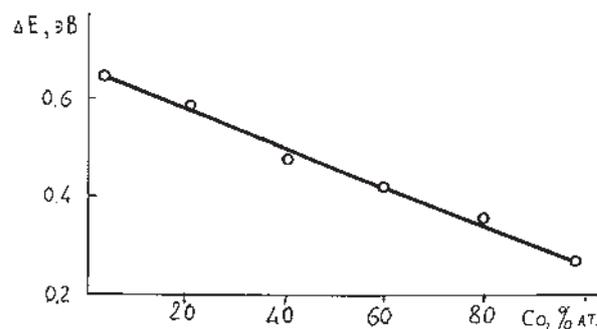
$CoO-MnO$  от содержания кобальта в системе при различных температурах прокаливания. Значения электропроводности для различных образцов приведены при температуре 100 °С.

Как следует из рис. 2, величина электропроводности растет с увеличением содержания кобальта, достигая максимального значения при расчетном содержании кобальта 66.6 % ат., что соответствует образованию шпинели  $MnCo_2O_4$ . Наибольшей электропроводностью обладают образцы, термообработанные при температуре 400 °С. С увеличением температуры прокаливании электропроводность  $MnCo_2O_4$  уменьшается, поскольку происходит распад шпинели на простые оксиды, электропроводность которых значительно ниже.

На рис. 3 представлена зависимость энергии активации электропроводности системы оксидов  $CoO-MnO$ , термообработанной при температуре 400 °С, от содержания общего количества

$Co$  в оксидной системе. Как следует из приведенного рисунка, энергия активации электропроводности с увеличением содержания кобальта уменьшается.

Каталитическую активность образцов системы оксидов  $CoO-MnO$  определяли по модельной реакции разложения пероксида водорода. Объем выделившегося кислорода определяли газовольюметрическим методом с контролем потенциала катализатора, навязываемого взвесью оксидов в электролите неподвижному платиновому электроду при интенсив-



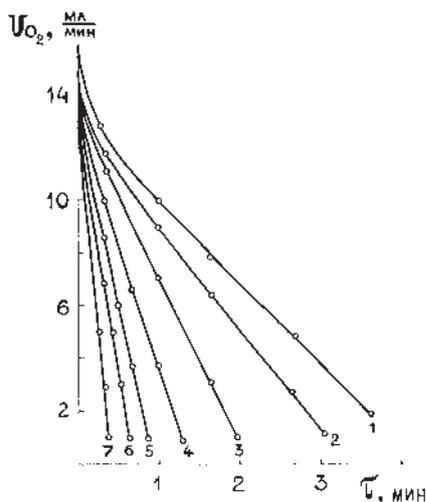


Рис. 4. Кинетические кривые разложения пероксида водорода оксидной системой  $\text{CoO—MnO}$ , отожженной при температуре  $400^\circ\text{C}$ , содержащей различные количества кобальта: 1 — 10; 2 — 20; 3 — 30; 4 — 40; 5 — 50; 6 — 60; 7 — 70 % ат.  $\text{Co}$ .

ном перемешивании. Навеска катализатора во всех опытах была постоянна и составляла 50 мг. Это количество катализатора помещали в раствор 1 н. гидроксида калия объемом 5 мл. Концентрация пероксида водорода в растворе составляла 0.2 М. Все опыты проводили при температуре  $30^\circ\text{C}$ . На рис. 4 представлены кинетические кривые разложения пероксида водорода на оксидной системе  $\text{CoO—MnO}$ , отожженной при температуре  $400^\circ\text{C}$ , содержащей различные количества кобальта. Из приведенного рисунка следует, что выделение газа начинается сразу после введения в реакционный сосуд пероксида водорода. С увеличением содержания кобальта в системе оксидов  $\text{CoO—MnO}$  скорость разложения пероксида водорода увеличивается (рис. 4, кривые 1–7) и является максимальной для соединения  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ , содержащего 33.4 % ат.  $\text{Mn}$  и 66.6 % ат.  $\text{Co}$ .

Электрохимическую активность шпинели исследовали в реакции электровосстановления кислорода на двуслойных гидрофобизированных электродах диаметром 50 мм в полуэлементах. Удельная поверхность шпинели  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ , отожженной при температуре  $400^\circ\text{C}$ , составляет  $46\text{ м}^2/\text{г}$ . Для приготовления электродной массы шпинель  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  смешивали с 20 % вес. разбавленной суспензии фторопласта Ф-4Д. Затем электродную массу сушили на воздухе при температуре  $80^\circ\text{C}$ , дробили и просеивали

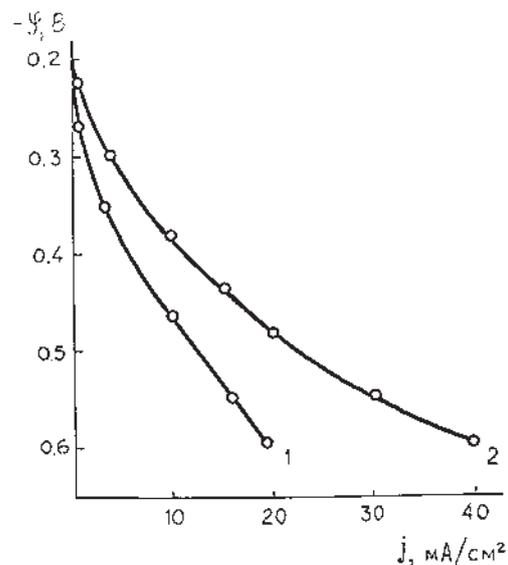


Рис. 5. Поляризационные характеристики воздушных гидрофобных электродов на основе  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ : 1 —  $25^\circ\text{C}$ ; 2 —  $50^\circ\text{C}$ .

через сито 400 мкм. Для гидрозатворного слоя использовали порошок фторопласта Ф-4. Электроды готовили одновременным прессованием активной массы, никелевой сетки и затворного слоя. Напрессованные гидрофобизированные электроды термообработывали на воздухе при температуре  $350^\circ\text{C}$  в течение 15 мин [2]. Испытания воздушных электродов проводили в специальной ячейке в 30 %-м растворе КОН. В качестве вспомогательного электрода использовали никелевый электрод. Потенциал электрода измеряли относительно окисно-серебряного электрода сравнения. Испытания воздушных электродов проводили при температурах 25 и  $50^\circ\text{C}$ . На рис. 5 представлены поляризационные характеристики гидрофобных воздушных электродов на основе шпинели  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  при различных температурах. Как следует из рисунка, электрохимическая активность электродов в реакции электровосстановления кислорода с увеличением температуры испытаний возрастает, что свидетельствует об ускорении реакции электровосстановления кислорода.

**РЕЗЮМЕ.** Синтезовано та досліджено складний оксид шпінельного типу  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ . Синтез проведено соосадженням гідроксидів  $\text{Co}$  та  $\text{Mn}$  10 %-м розчином аміаку з наступною термообробкою при  $300\text{—}600^\circ\text{C}$  на повітрі протягом 6 год. Проведено рентгенофазовий аналіз, виміряно питому електропровідність та

енергію активації електропровідності. По модельній реакції гетерогенного розкладу  $\text{H}_2\text{O}_2$  у лужному електроліті визначено каталітичну активність. Виготовлено та досліджено газодифузійні електроди у реакції електровідновлення кисню. Визначено оптимальні умови синтезу та співвідношення металів.

SUMMARY. Complex oxide spinels type  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  was synthesized and studied. The synthesis was made by co-precipitation of metal hydroxides with different relation Co and Mn 10 % ammonia spirit, precipitate was dried and heated at 300—600 °C 6 hours in air. X-Ray analysis of this compounds, measuring of specific conductivity and conductivity energy of activation were made. Catalytic activity was determined in reaction of heterogeneous decomposition of  $\text{H}_2\text{O}_2$  in 1 N KOH. These compounds have been investigated as cathode

materials for chemical current sources. Gas-diffusive electrodes were made and researched in reaction of oxygen electroreduction. Optimal synthesis conditions and metal relation in oxides were determined.

1. *Ruch J., Koenig I.F., Brenet J.* // Abstr. 23 rd Meeting of the Int. Soc. Electrochem., Stockholm, 1972.
2. *A.с. 458324 СССР* // Открытия. Изобретения. -1975. -№ 4.
3. *Уминский М.В., Макоордей Ф.В., Ткаченко Н.М., Макоордей Р.И.* // Укр. хим. журн. -1996. -**62**, № 10. -С. 83—85.
4. *Уминский М.В., Макоордей Ф.В., Иванова Т.А., Ленков С.В.* // Там же. -1997. -**63**, № 6. -С. 118—122.
5. *Миркин Л. И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. -Изд-во физ.-математ. лит., 1961.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Поступила 17.04.2003