

7. Хоботова Э.Б., Баумер В.Н. // Электрохимия. -1993. -29, № 5. -С. 616—621.
8. Weis A. // Galvanotechnik. -1990. -81, № 10. -S. 3669—3673.
9. Галушко В.П., Мешко В.Д., Ковтун В.Н. // Укр. хим. журн. -1972. -38, № 11. -С. 1100—1103.
10. Powder Diffraction File. -Pennsylvania, 1977.
11. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. -Л.: Химия, 1981.
12. Strehblow H.-H., Titze B. // Electrochim. Acta. -1980. -25, № 6. -P. 839—850.
13. Лазарев В.Б., Красов В.Г., Шаплыгин И.С. Электропроводность окисных систем и пленочных структур. -М.: Наука, 1979.
14. Кричмар С.И., Шапунов Л.А., Галушко В.П. // Журн. физ. химии. -1956. -30, № 7. -С. 1452—1454.

Научно-исследовательский институт химии при Харьковском национальном университете им. В.Н.Каразина

Поступила 20.02.2004

УДК 621.355

М.В. Уминский, И.П. Колесникова, А.В. Колесников

ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИКЕЛЬКОБАЛЬТОВОЙ ШПИНЕЛИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА

Изучено влияние температуры обработки на смесь соосажденных гидроксидов никеля и кобальта как исходных веществ для синтеза никель-кобальтовой шпинели. Температура отжига изменялась от 200 до 360 °С при длительности обработки 4 ч. Измерена поверхность синтезированных образцов. Из полученных оксидов сформированы газодиффузионные электроды, которые при комнатной температуре исследованы в элементах воздух—цинк и в полуэлементах с внешней поляризацией. Показано, что оптимальной температурой отжига является 250 °С.

Проблема создания высокоэффективных дешевых воздушных (кислородных) катализаторов на основе материалов, не содержащих благородных металлов, является одной из важнейших при создании химических источников тока. Разработанный ранее [1] способ получения катализатора на основе сложной системы оксидов никеля и кобальта обладает хорошо воспроизводимыми электрофизическими и электрохимическими характеристиками, а оксидные катоды, изготовленные из никель-кобальтовой шпинели, обеспечивают высокие электрохимические характеристики как в щелочных металлвоздушных источниках тока, так и в источниках с нейтральным электролитом [2—5].

Изменение условий синтеза шпинельного катализатора оказывает существенное влияние на состав и структуру образующейся оксидной системы, на ее электропроводность, удельную поверхность и на эффективность процесса электровосстановления кислорода в щелочной среде.

Решающее влияние на процесс шпинелеобразования оказывает температура прокаливания гидроксидов. Однако литературные данные об оптимальных условиях термолитиза довольно разно-

речивы. Оптимальная температура шпинелеобразования зависит от способов соосаждения гидроксидов металлов, природы исходных солей и осадителя, условий проведения процесса осаждения и сушки осадка гидроксидов.

С целью увеличения электрохимической активности никель-кобальтовой шпинели и повышения устойчивости воздушных катодов на ее основе к глубокой катодной поляризации проводились исследования по определению оптимальной температуры прокаливания соосажденных гидроксидов.

В экспериментах по изучению влияния режима термообработки гидроксидов на физико-химические свойства оксидного катализатора использовали азотнокислые соли никеля и кобальта (марки ч.д.а.), взятые в соотношениях по металлам Ni : Co = 1:1, 1:1.5 и 1:2. Совместное осаждение гидроксидов проводили из смеси 0.5 М растворов азотнокислых солей никеля и кобальта с использованием в качестве осадителя 10 %-го раствора гидроксида аммония. Во всех опытах осаждение осуществлялось в одинаковом объеме (3 л) при температуре 22 ± 3 °С. Осадок соосажденных гидроксидов после про-

Т а б л и ц а 1

Электрохимические характеристики оксидного катализатора, полученные изменением режима термообработки соосажденных гидроксидов никеля и кобальта

$t, ^\circ\text{C}$	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Воздушно-цинковый элемент *	
		j при 1,0 В, $\text{мА}/\text{см}^2$	Пиковая мощность при 0,7 В, $\text{мВт}/\text{см}^2$
360	45–50	150	210
300	50–55	170	225
270	70–80	220	300
250	75–85	240	320
220	70–80	210	280
200	50–60	165	220

* Испытания воздушно-цинковых элементов проводили в щелочном электролите (30 % КОН) при комнатной температуре.

мывания отфильтровывали и высушивали на воздухе при комнатной температуре в течение 24 ч. После измельчения соосажденные гидроксиды никеля и кобальта термообработывали при 360, 300, 270, 250, 220, 200 $^\circ\text{C}$.

Удельная поверхность шпинели, полученной из разных партий оксидного катализатора, определялась хроматографическим методом по низкотемпературной адсорбции азота.

Для определения электрохимической активности образцов никель-кобальтовой шпинели, образованных при различных условиях термолиза, изготавливали двуслойные газодиффузионные электроды. Для этого в никель-кобальтовую шпинель вводили гидрофобизатор (водная суспензия фторопласта Ф-4Д, 20 % мас.) и порообразователь (бикарбонат аммония, 20 % мас.). Электроды прессовали на никелевой армирующей проводящей сетке (400 мкм) под давлением $3,5 \cdot 10^5$ кПа. После удаления порообразователя на одну из сторон электрода наносили гидрофобный слой, состоящий из разбавленной 1:5 фторопластовой суспензии Ф-4Д. Термообработку электродов проводили в течение 10 мин при температуре 350 $^\circ\text{C}$. Изготовленные указанным способом электроды испытывали при комнатной температуре в воздушно-

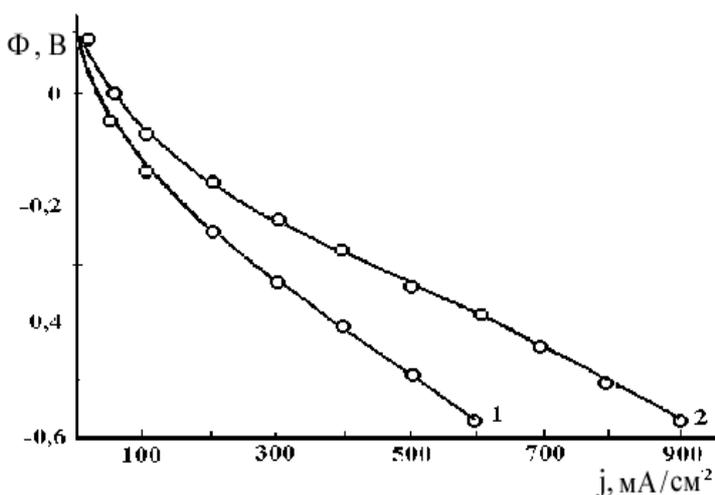
но-цинковом элементе и в полуэлементных ячейках с оксидно-ртутным электродом сравнения (ОРЭС). В качестве электролита использовали 30 %-й раствор КОН.

В табл. 1 представлены характеристики оксидного катализатора в зависимости от температуры прокаливания ($t, ^\circ\text{C}$) соосажденных гидроксидов никеля и кобальта. Как следует из приведенных данных, режим термообработки оказывает существенное влияние на параметры получаемых оксидов. Известно, что с повышением температуры прокаливания происходит укрупнение осадка, что приводит к уменьшению удельной поверхности катализатора.

Снижение температуры прокаливания с 360—370 до 220—270 $^\circ\text{C}$ приводит к формированию высокодисперсной никель-кобальтовой шпинели с более развитой удельной поверхностью и с более высокой электрохимической активностью.

Максимальное увеличение удельной поверхности и улучшение электрохимических характеристик наблюдается для образцов, полученных при температуре прокаливания 250 $^\circ\text{C}$. Так, удельная поверхность увеличивается с 40—50 до 80—90 $\text{м}^2/\text{г}$, а плотность тока при напряжении цинк-воздушного элемента 1,0 В повышается с 150 до 240 $\text{мА}/\text{см}^2$.

При температуре ниже 220 $^\circ\text{C}$ не происходит полного разложения гидроксидов и основных солей до структуры шпинели. При прокаливании соосажденных гидроксидов при темпе-



Поляризационные кривые воздушных электродов, снятые в полуэлементных ячейках с 30 %-м раствором КОН при комнатной температуре: электрод на основе катализатора, полученного при 360 (1) и 250 $^\circ\text{C}$ (2).

Т а б л и ц а 2

Катодно-анодные вольт-амперные характеристики воздушных электродов в зависимости от температуры прокаливания соосаженных гидроксидов никеля и кобальта

j , мА/см ²	U (отн. ОРЭС), В						
	Температура шпинелеобразования, °С						
	360	300	270	250	220	200	t , °С (электролита)*
0	+0.138	+0.14	+0.142	+0.145	+0.140	+0.136	25
50	-0.085	-0.080	-0.050	-0.027	-0.062	-0.082	25
100	-0.150	-0.132	-0.097	-0.082	-0.112	-0.140	25
200	-0.263	-0.223	-0.181	-0.151	-0.190	-0.232	25
300	-0.368	-0.307	-0.244	-0.230	-0.258	-0.320	27
400	-0.475	-0.390	-0.293	-0.276	-0.304	-0.408	28
500	-0.551	-0.484	-0.335	-0.315	-0.345	-0.547	29
600	-0.670	-0.617	-0.406	-0.387	-0.422	-0.624	30
800	-0.884	-0.820	-0.521	-0.502	-0.540	-0.832	33
600	-0.980	-0.948	-0.402	-0.397	-0.416	-0.981	32
500	-0.855	-0.832	-0.329	-0.312	-0.340	-0.862	30
400	-0.743	-0.720	-0.287	-0.270	-0.295	-0.758	28
300	-0.634	-0.622	-0.240	-0.226	-0.248	-0.643	28
200	-0.442	-0.431	-0.175	-0.143	-0.183	-0.452	26
100	-0.228	-0.220	-0.089	-0.079	-0.108	-0.233	26
50	-0.123	-0.116	-0.049	-0.026	-0.058	-0.128	25
0	-0.095	-0.079	+0.062	+0.071	+0.036	-0.092	25

* При повышении нагрузки на электрод происходит нагревание электролита.

ратурах выше 270 °С повышается содержание малорастворимой фазы СоООН, происходит частичное разложение образовавшихся шпинельных структур до простых оксидов никеля и кобальта, в результате чего формируется более крупнодисперсный катализатор с менее развитой удельной поверхностью и с более низкой активностью в реакции ионизации кислорода.

В табл. 2 приведены результаты электрохимических исследований воздушных электродов в полуэлементных ячейках с окисно-ртутным электродом сравнения. Испытания проводили ступенчатой подачей катодного тока от 10⁻² до 1 А/см² видимой поверхности электрода с после-

дующим снижением токовой нагрузки и одновременным контролем потенциала электрода. Из представленных данных следует, что проведение катодной поляризации при высоких плотностях тока (до 1 А/см²) ведет к глубокому изменению в слое оксидного катализатора, полученного при температуре прокаливания 360—400 °С, и резкому снижению его электрохимической активности. При ступенчатой подаче тока на электроды, изготовленные на основе оксидного катализатора, синтезированного в интервале температур 220—270 °С, наблюдается практически полное совпадение точек прямого и обратного хода подачи нагрузки на электрод. Это свидетельствует о том, что на тонких электродах можно реализовать высокие плотности тока без разрушения катализатора.

На рисунке приведены поляризационные кривые воздушных электродов, изготовленных на основе катализаторов, полученных в различных условиях термолита. Кривая 1 соответствует электроду на основе оксидного катализатора, полученного в процессе прокаливания при температуре 360 °С. Кривая 2 характерна для электродов на основе катализатора, сформированного при температуре 250 °С. Из рисунка следует, что снижение температуры прокаливания с 360—400 до 220—270 °С существенно улучшает токовые характеристики воздушных электродов (в 1.5—2 раза), уменьшает их поляризуемость в широкой области нагрузочных токов (от 0.05 до 1 А/см²). Следовательно, устойчивость электродов к глубокой катодной поляризации при высоких плотностях тока значительно улучшает такие характеристики источников тока, как удельная энергия и стабильность разряда при длительной эксплуатации.

РЕЗЮМЕ. Досліджено вплив температури синтезу нікель-кобальтової шпинелі з суміші гідроксидів металів на її дисперсність та електрохімічну активність у реакції електровідновлення кисню. Показано, що при розряді елементів цинк—повітря з шпинелевим катодом та при поляризації напівелементів найбільш активними є газодифузійні електроди, активна маса яких термооброблена при 250 °С.

SUMMARY. Influence of the temperature of nickel-cobalt spinel synthesis from metal hydroxides on its dispersity and electrochemical activity in oxygen reduction was researched. It was shown that gas-diffusion electrodes with catalysts profired at 250 °C have maximum activity in zink—air elements discharge and in halfelements polarisation.

1. *А. с. 458324 СССР, МКИ H01 11/50 // Открытия. Изобрет.* -1975. -№ 4.

2. *Уминский М.В., Коцеруба А.И., Макождей Ф.В. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол.* -1984. -**27**, № 8. -С. 908—911.
3. *Уминский М.В., Макождей Ф.В., Ткаченко Н.М., Макождей Р.И. // Укр. хим. журн.* -1996. -**62**, № 10. -С. 83—85.
4. *Уминский М.В., Макождей Ф.В., Ленков С.В., Иванова Т.И. // Там же.* -1997. -**63**, № 6. -С. 118—122.
5. *Уминский М.В., Макождей Ф.В., Хитрич Р.Ф. // Там же.* -2003. -**69**, № 3—4. -С. 94—97.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Поступила 04.02.2004