

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

## ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТОДОВ ИЗ АЦЕТИЛЕНОВОЙ САЖИ, АКТИВИРОВАННОЙ $\text{NiCo}_2\text{O}_4$

Установлены оптимальные параметры формирования катодов для ХИТ на основе ацетиленовой сажи, активированной никель-кобальтовой шпинелью. Показано, что использование носителя — ацетиленовой сажи — позволяет значительно уменьшить содержание никель-кобальтовой шпинели на  $1\text{ см}^2$  активных слоев, что снижает вес и стоимость электродов при сохранении высокой электрохимической активности. В элементе цинк—воздух при напряжении 1 В получена плотность тока  $220\text{ мА/см}^2$  при комнатной температуре.

Многочисленные исследования оксидных катализаторов свидетельствуют о том, что никель-кобальтовая шпинель является перспективным катализатором процесса электровосстановления кислорода [1—4]. Однако широкое использование никель-кобальтовой шпинели для производства катодов химических источников тока ограничено из-за высокой стоимости кобальта. Использование композиции сажа—оксид может значительно повысить эффективность воздушных (кислородных) катодов, а также снизить их стоимость. С этой целью предложен способ активации углеродного носителя (ацетиленовая сажа) никель-кобальтовой шпинелью совместным осаждением гидроксидов никеля и кобальта непосредственно на поверхности ацетиленовой сажи с дальнейшей термообработкой на воздухе при температуре  $220\text{—}250\text{ }^\circ\text{C}$  до образования шпинели в порах углеродного носителя.

Из смеси  $0.5\text{ М}$  растворов азотнокислых солей никеля и кобальта и определенной навески ацетиленовой сажи приготавливали суспензию. С помощью  $10\%$ -го гидроксида аммония осаждали гидроксиды никеля и кобальта в водной суспензии на поверхности ацетиленовой сажи. Полученный осадок промывали, отфильтровывали и высушивали до постоянного веса. Затем гидроксиды никеля и кобальта, соосажденные в порах углеродного носителя, термообработывали на воздухе.

Цель настоящего исследования — изучить влияние технологических факторов при формировании электродов для химических источников тока на их электрохимическую активность. Объектами исследований служили газодиффузионные электроды, активная масса которых содержала ацетиленовую сажу и никель-кобальтовую шпинель. Для определения электрохимической активности катализатора, содержащего ацетиленовую сажу и никель-кобальтовую шпинель в определенных со-

отношениях, изготавливали и испытывали двухслойные газодиффузионные электроды. Для этого в электродную массу вводили гидрофобизатор (водная суспензия фторопласта Ф-4Д) с массовой долей  $5\text{—}25\%$  по сухому веществу и порообразователь (бикарбонат аммония) с массовой долей  $20\%$ . Электроды прессовали на никелевой армирующей сетке ( $400\text{ мкм}$ ) под давлением  $3.5\cdot 10^5\text{ кПа}$ . 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  $10\text{ мин}$  при температуре  $200\text{—}250\text{ }^\circ\text{C}$ . С целью установления оптимальных количеств никель-кобальтовой шпинели, вводимой в ацетиленовую сажу для повышения электрохимической активности, изготавливали каталитические массы, содержащие  $5, 10, 20, 35, 50, 75\%$  мас. никель-кобальтовой шпинели на поверхности ацетиленовой сажи. Удельную поверхность каталитических масс с различным содержанием никель-кобальтовой шпинели определяли хроматографическим методом по низкотемпературной адсорбции азота. Контрольные испытания катодов, изготовленных из разных каталитических масс, проводили снятием поляризационных кривых в полужелатинных ячейках из органического стекла в щелочном электролите ( $30\%$  мас. КОН) при комнатной температуре. В качестве электрода сравнения использовался окисно-ртутный электрод (ОРЭС). Таким же образом для выбора катодов оптимального состава снимали вольт-амперные разрядные характеристики цинк-воздушных элементов до напряжения  $1\text{ В}$ .

Результаты электрофизических измерений (удельной поверхности, электропроводности) и электрохимических испытаний представлены в таблице. Как следует из приведенных данных, при содержании в каталитической массе менее  $20\%$  мас. никель-кобальтовой шпинели токовые характе-

**Характеристики каталитических масс из ацетиленовой сажи с никель-кобальтовой шпинелью**

NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , % мас.	Температура прокаливания гидроксидов, °С	Электропроводность, См	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Воздушно-цинковый элемент	
				Плотность тока <i>i</i> , мА/см <sup>2</sup> ( <i>U</i> =1.0 В)	Пиковая мощность, мВт/см <sup>2</sup> ( <i>U</i> =0.7 В)
5	235	18—20	185—190	70	105
10	235	18—23	190—200	160	230
20	235	20—25	210—220	220	300
35	235	22—30	210—220	280	350
50	235	20—25	190—200	250	320
75	235	15—20	160—170	240	310
100	360	2—3	40—50	150	210

ристки воздушных катодов остаются низкими.

Рост электропроводности, удельной поверхности и электрохимической активности наблюдается при повышении содержания NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> до 30 % мас., что свидетельствует о проявлении в значительной мере оксидной компоненты в данной каталитической массе. Дальнейшее повышение содержания NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в каталитической массе не улучшает токовые характеристики электрода. Снижение активности наблюдается при содержании никель-кобальтовой шпинели в каталитической массе более 35 % мас., что обусловлено, по-видимому, увеличением сопротивления каталитической массы. Исследовано влияние количества

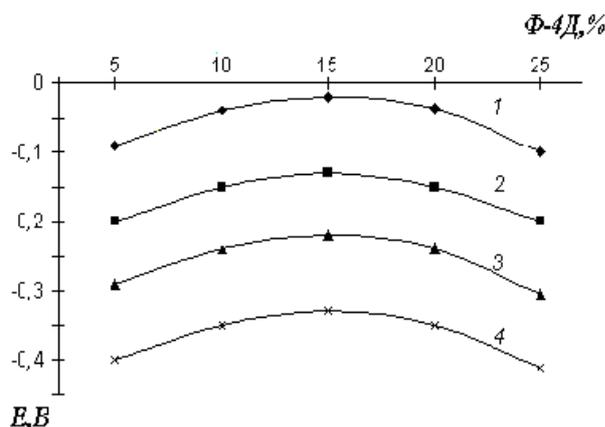


Рис. 1. Зависимость токовых характеристик воздушных электродов от содержания фторопласта в каталитической массе при разных плотностях тока, мА/см<sup>2</sup>: 1 — 50; 2 — 200; 3 — 400; 4 — 600.

гидрофобного связующего на электрохимические свойства воздушных (кислородных) электродов. Результаты испытания воздушных катодов с разным содержанием фторопласта Ф-4Д представлены на рис. 1. Максимум активности наблюдается при содержании фторопласта в каталитической электродной массе 10—15 % мас. При введении фторопласта менее 10 % мас. снижается механическая прочность электрода и его токовые характеристики. Увеличение количества фторопластового связующего более чем до 15 % мас. повышает механическую прочность электрода, однако снижает его электрохимическую ак-

тивность в реакции ионизации кислорода, вероятно, вследствие уменьшения общего количества гидрофильно-гидрофобных участков границы трех фаз (газ, электрод, электролит).

Изучено влияние количества каталитической массы на токовые характеристики воздушных электродов на основе ацетиленовой сажи, активированной никель-кобальтовой шпинелью (рис. 2). При содержании каталитической массы менее 30 мг/см<sup>2</sup> активность катодов уменьшается, а дальнейшее увеличение количества каталитической массы до 50—60 мг/см<sup>2</sup> не приводит к заметному росту активности электрода.

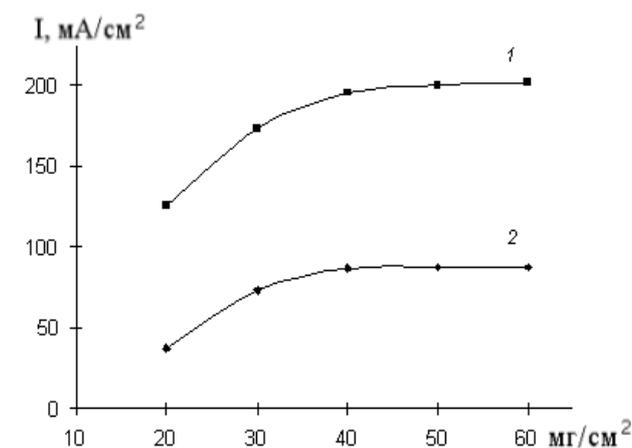


Рис. 2. Зависимость электрохимической активности воздушных электродов на основе ацетиленовой сажи, активированной никель-кобальтовой шпинелью, от количества каталитической массы при поляризации электрода, В: 1 — 0.2; 2 — 0.15.

Каталитическая масса, содержащая никель-кобальтовую шпинель на высокодисперсной ацетиленовой саже, обладает низкой насыпной плотностью и высокой удельной поверхностью. Благодаря этому значительно снижается расход активной массы на единицу поверхности. Так, если для изготовления катодов из чистой никель-кобальтовой шпинели расходуется 75—80 мг/см<sup>2</sup>, то для электродов из ацетиленовой сажи, активированной NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, необходимо 30—40 мг/см<sup>2</sup>. Такие электроды обеспечивают на воздухе плотность тока 200 мА/см<sup>2</sup> при поляризации 0.2 В.

Разработанные электроды с оптимальными электрохимическими характеристиками были испытаны в цинк-воздушных элементах. В качестве анода использовали перфорированный цинк. Испытания проводили в 30 %-м растворе КОН при температуре 25 °С. Напряжение разомкнутой цепи элемента равнялось 1.5 В. При поляризации элемента до 1.0 В плотность тока составляла 220 мА/см<sup>2</sup>. Таким образом, в результате исследования установлены оптимальные параметры формирования электродов на основе ацетиленовой сажи, активированной NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, для химических источников тока.

РЕЗЮМЕ. Встановлено оптимальні параметри формування катодів для хімічних джерел струму з ацети-

ленової сажі, активованої нікель-кобальтовою шпінеллю. Показано, що використання носія — ацетиленової сажі — дозволяє значно знизити вміст шпінелі на 1 см<sup>2</sup> активних шарів, що зменшує вагу та вартість електродів при збереженні високої електрохімічної активності. В елементі Zn—повітря при напрузі 1 В отримано 220 мА/см<sup>2</sup> при кімнатній температурі.

SUMMARY. Optimal parameters of forming cathodes from acetylene black with nickel-cobalt spinel for chemical current sources were determined. Using as a carrier for Ni-Co spinel acetylene black significantly decrease electrodes weight and costing characteristics at conservation of electrochemical activity. In Zn—air element at 1 V was received 220 mA/cm<sup>2</sup> at room temperature.

1. Уминский М.В., Вереникина Н.Н., Трунов А.М., Преснов В.А. // Электрохимия. -1971. -7, № 4.-С. 554—557.
2. А.с. 458324 СССР, МКИ В 07 11/50 / М.В. Уминский, А.И. Коцербуба, А.М. Трунов, В.А. Преснов. -Опубл. 07.10.75; Бюл. № 4.
3. Уминский М.В., Макордей Ф.В., Ткаченко Н.М., Макордей Р.И. // Укр. хим. журн. -1996. -62, № 10. -С. 83—85.
4. Уминский М.В., Макордей Ф.В., Иванова Т.И., Ткаченко Н.М. // Там же. -1997. -63, № 6. -С. 118—122.
5. Уминский М.В., Макордей Ф.В., Хитрич В.Ф. // Вестн. Одесского национ. ун-та. Химия. -2000. -5, вып. 2. -С. 99—104.