

УДК 541.136.52

**Ф. В. Макордей, В. Ф. Хитрич, М. В. Умінський**

Одеський національний університет, проблемна науково-дослідна лабораторія паливних елементів,  
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

## ПОВІТРЯНІ КАТОДИ НА ОСНОВІ АЦЕТИЛЕНОВОЇ САЖІ, АКТИВОВАНОЇ ШПІНЕЛЛЮ $\text{NiCo}_2\text{O}_4$

Розроблено новий спосіб активації вуглецевого матеріалу шляхом сумісного осадження гідроксидів нікелю(II) та кобальту(II) на поверхні попередньо гідрофілізованої ацетиленової сажі з подальшою термообробкою в повітрі при температурі 220-250 °С протягом 2-х годин до утворення нікель-кобальтової шпінелі в порах вуглецевого носія.

**Ключові слова:** сажа, шпінель, електрод, катод, електрокаталізатор.

Аналіз науково-технічної та патентної літератури свідчить про те, що в останні роки чимала увага приділяється розробці електродів на основі вуглецевих матеріалів. Використання композиції сажа-оксид може різко підвищити ефективність повітряних електродів та знизити їх вартість.

З метою підвищення електрохімічної активності повітряних електродів та зниження їх собівартості (в порівнянні з електродами на основі  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ) проведені дослідження по створенню електрокаталізатора на основі ацетиленової сажі, активованої нікель-кобальтовою шпінеллю.

Оскільки метод механічного змішування порошків нікель-кобальтової шпінелі з вуглецевим носієм (ацетиленова сажа ПМ-100) не дозволяє виготовити ефективний електрокаталізатор, нами розроблені умови сумісного осадження гідроксидів нікелю(II) та кобальту(II) безпосередньо на поверхні ацетиленової сажі з подальшим відпалюванням до утворення нікель-кобальтової шпінелі в порах вуглецевого матеріалу.

Із суміші 0,5 М розчинів нітратів нікелю(II) та кобальту(II) і визначеної навжки ацетиленової сажі готували суспензію. Сумісне осадження гідроксидів нікелю(II) та кобальту(II) на поверхні ацетиленової сажі проводили за допомогою розчину гідроксиду амонію з масовою часткою  $\text{NH}_4\text{OH}$  10 %. Отриманий осад промивали, фільтрували та висушували до постійної ваги і відпалювали на протязі 2-х годин.

У першій серії дослідів відпалювання проводили при температурі 350°C [1], при цьому отримана каталітична маса самозаймалася і горіла.

Відомо [2], що в атмосфері кисню інтенсивне вигорання високодисперсних вуглецевих матеріалів починається близько 500°C. Однак, в присутності шпінелю-утворюючих сполук інтенсивний процес окислення вуглецевого носія спостерігався вже при 260°C. В наших дослідях вище цієї температури ацетиленова сажа, яка містила у порах гідроксиди нікелю(II) та кобальту(II), займалася та горіла. Тому для одержання стабільного каталізатора були випробувані різні способи відпалювання, а саме: відпалювання в повітрі в герметичній термошафі без

постійного припливу повітря; відпалювання в змішаній повітряно-азотній атмосфері (вміст кисню не більше 5 %); відпалювання в вакуум-сушильній шафі при  $P = 10$  кПа. В усіх цих випадках термоліз гідроксидів проводили при температурі 220-250 °С протягом 2-х годин. Питому поверхню каталітичних мас, одержаних в результаті термообробки різноманітними засобами, визначали методом БЕТ. Вимірювання електропровідності проводили за допомогою моста УПП-60 М.

Для визначення електрохімічної активності каталізатора, який містить нікель-кобальтову шпінель та ацетиленову сажу у визначених співвідношеннях, виготовляли та досліджували двошарові гідрофобізовані електроди. Формування електродів та їх відпалювання проводили аналогічно виготовленню катодів з чистої нікель-кобальної шпінелі [3]. Контрольні дослідження здійснювали в макетах цинк-повітряних елементів та в напівелементних ґратках з окисно-ртутним електродом порівняння (ОРЕП). Дослідження проводили в лужному електроліті ( $\omega(\text{KOH}) = 30\%$ ) при кімнатній температурі.

Результати проведених електрофізичних та електрохімічних досліджень свідчать про те, що електропровідність та питома поверхня каталітичних мас досить високі, але електрохімічні характеристики повітряних електродів значно нижчі, ніж аналогічні для шпінельних електродів.

Відомо, що електропровідна високодисперсна ацетиленова сажа має високу гідрофобність. Можна припустити, що із-за недостатнього змішування сажі з водними розчинами азотнокислих солей знижується каталітична активність повітряних електродів, а з фторопластовим зв'язуючим – їх механічна міцність. З метою підвищення струмових характеристик та зниження поляризації електродів була проведена гідрофілізація ацетиленової сажі такими засобами:

- 1 – готували суспензію ацетиленової сажі в ацетоні. Через добу осад відфільтрували і висушували в вакуум-сушильній шафі при 100 °С протягом 3-х годин;
- 2 – ацетиленову сажу відпалювали при 300-400 °С на протязі 3-4-х годин;
- 3 – ацетиленову сажу окислювали в повітрі при температурі 500-600 °С протягом 2-3-х годин, потім кип'ятили в азотній кислоті та відмивали до нейтрального середовища.

На рис. 1 показана залежність електрохімічних характеристик повітряних електродів від способу попередньої гідрофілізації ацетиленової сажі. Результати графічної обробки свідчать про те, що максимальний ефект спостерігається при проведенні гідрофілізації за методикою 3. Зниження температури окислення сажі від 500-600 °С до 300-400 °С погіршує роботу повітряного електрода. Різке зниження струмових характеристик спостерігається при застосуванні сажі, попередньо обробленої ацетоном.

Вплив гідрофілізації ацетиленової сажі на поляризаційні характеристики повітряних електродів показаний на рис. 2. Обидва електроди виготовлені з каталітичних мас, отриманих при відпалюванні в повітрі в інтервалі температур 220-250 °С. З рисунка видно, що при потенціалі -0,2 В щільність струму електрода на основі гідрофілізованої сажі у 4 рази вища, ніж у електрода на основі сажі, яка не підлягала гідрофілізації.

З метою з'ясування оптимальних умов термообробки каталітичних мас була проведена серія дослідів з використанням гідрофілізованої по способу 3 ацетиленової сажі. Термічне розкладання співосаджених на поверхні сажі гідроксидів

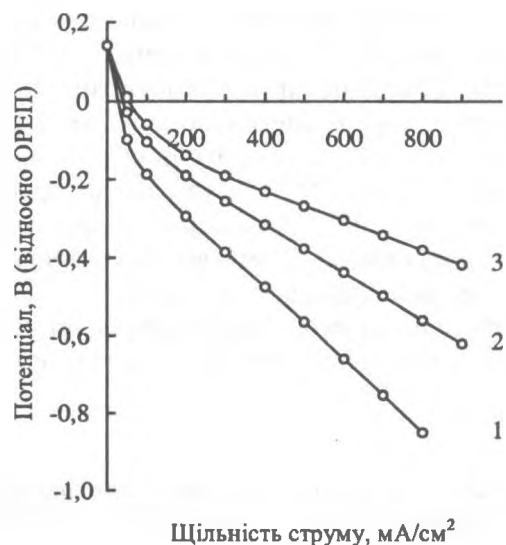


Рис.1. Залежність струмових характеристик повітряних електродів від способу гідрофілізації ацетиленової сажі ( $\omega(\text{KOH}) = 30\%$ ,  $t = 25^\circ\text{C}$ ): 1 – обробка сажі в ацетоні, сушка в вакуумі; 2 – відпалювання сажі при температурі  $300\text{--}400^\circ\text{C}$ ; 3 – окислення сажі при температурі  $500\text{--}600^\circ\text{C}$ , кип'ятіння в  $\text{HNO}_3$

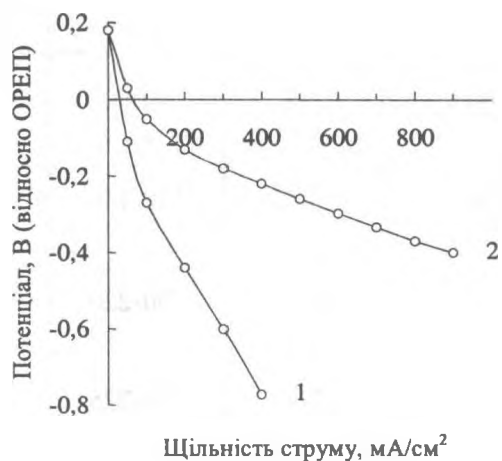


Рис.2. Струмові характеристики повітряних електродів на основі ацетиленової сажі, активованої нікель-кобальтовою шпінеллю ( $\omega(\text{KOH}) = 30\%$ ,  $t = 25^\circ\text{C}$ ): 1 – ацетиленова сажа, яка не підлягала гідрофілізації; 2 – гідрофілізована ацетиленова сажа

нікелю(II) та кобальту(II) здійснювали в повітрі, в повітряно-азотному середовищі та в вакуум-сушильній шафі ( $P = 10\text{ кПа}$ ) при температурі  $220\text{--}250^\circ\text{C}$  протягом 2-х годин. Паралельно проводили термоліз чистих гідроксидів нікелю(II) та кобальту(II) в тих же умовах. Встановлено, що при термообробці в вакуум-сушильній шафі та відпалюванні в повітряно-азотному середовищі (вміст кисню не більше 5%) повного шпінелеутворення не виникає. Найбільший практичний вихід шпінелі (65-75 %) спостерігається при проведенні термолізу у повітряному

середовищі. Електрохімічна активність електродів, каталітична маса яких термооброблялась в повітрі при 220-250°C, підвищується в 1,5 рази.

Була проведена серія дослідів по визначенню оптимального режиму відпалювання співосаджених на поверхні ацетиленової сажі гідроксидів нікелю(II) та кобальту(II). Відпалювання зразків каталітичних мас проводили в повітрі при температурах: 200, 220, 235, 250 та 270°C. Результати досліджень наведені у таблиці.

При температурі нижче 220°C не виникає повного розкладу гідроксидів нікелю(II) та кобальту(II) на складні оксиди із структурою шпінелі, а вище 250°C – каталітична активна маса самоспалахує та горить.

Таким чином, оптимальними умовами утворення каталізатора  $NiCo_2O_4$  на поверхні ацетиленової сажі є здійснення термолізу в повітрі при температурі 220-250°C на протязі 2-х годин.

Таблиця

Характеристики каталітичних мас в залежності від режиму термообробки співосаджених гідроксидів нікелю(II) та кобальту(II)

Склад каталітичної маси	Температура відпалювання, °C	Електропровідність, См	Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г	Повітряно-цинковий елемент	
				Щільність струму при напрузі 1,0 В, мА/см <sup>2</sup>	Пікова потужність при напрузі 0,7 В, мВт/см <sup>2</sup>
$NiCo_2O_4$	360	2-3	40-50	150	210
Ацетиленова сажа + 35% $NiCo_2O_4$	200	15-17	120-150	130	190
Ацетиленова сажа + 35% $NiCo_2O_4$	220	20-25	200-220	220	300
Ацетиленова сажа + 35% $NiCo_2O_4$	235	22-30	210-225	240	320
Ацетиленова сажа + 35% $NiCo_2O_4$	250	25-30	210-220	280	350
Ацетиленова сажа + 35% $NiCo_2O_4$	270	10-12	70-90	110	170

### Література

1. Коцєруба А. И., Уминский М. В., Мако́рдей Ф. В., Кравцова И. А. Влияние условий синтеза на физико-химические свойства никель-кобальтовой шпинели // Изв. вузов. Химия и хим. технол. — 1984. — Т. 27, № 8. — С. 908-911.

Повітряні катоди на основі ацетиленової сажі, активованої шпінеллю  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$

2. Тарасевич М. В. Электрохимия углеродных материалов. — М., 1984. — 253 с.
3. Трунов А. М., Ракитянская О. Ф., Халченко Л. Н. Воздушные электроды на основе окислов никеля и кобальта со структурой шпинели // Электрохимия. — 1982. — Т. 18, № 3. — С. 428.

**Магордей Ф. В., Хитрич В. Ф., Уминский М. В.**

Одесский национальный университет,  
проблемная научно-исследовательская лаборатория топливных элементов,  
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

**ВОЗДУШНЫЕ КАТОДЫ НА ОСНОВЕ АЦЕТИЛЕНОВОЙ САЖИ,  
АКТИВИРОВАННОЙ ШПИНЕЛЬЮ  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$**

**Резюме**

Разработан новый способ активации углеродного материала путём совместного осаждения гидроксидов никеля(II) и кобальта(II) на поверхности предварительно гидрофилизованной ацетиленовой сажи с дальнейшей термообработкой на воздухе при температуре 220-250°C в течение 2-х часов до образования никель-кобальтовой шпинели в порах углеродного носителя.

**Ключевые слова:** сажа, шпинель, электрод, катод, электрокатализатор.

**Makordey F.V., Khitrich V.F., Uminskiy M.V.**

Odessa National University, Problem Scientific Investigative Laboratory of the Fuel Cells,  
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

**THE AIR CATHODES BASED ON ACETYLENE SOOT  
ACTIVATED BY SPINEL  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$**

**Summary**

A new method for the activation of a carbon material by the co-precipitation of nickel(II) and cobalt(II) hydroxides on the surface of the acetylene soot has been developed. The surface had been hydrophiled with following thermal processing on air at 220-250°C for 2 hours up to formation of the nickel-cobalt spinel in the pores of the carbon carrier.

**Key words:** soot, spinel, electrode, cathode, electrocatalyst.