

УДК 621.355

**І. П. Колесникова, Н. М. Щадних, Ф. В. Макордей,
В. Ю. Поліщук, І. А. Блайда**

Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,
Проблемна науково-дослідна лабораторія паливних елементів,
Вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ МІДЬ-КОБАЛЬТОВОЇ ШПІНЕЛІ, ОТРИМАНОЇ ЕКСТРАЦІЙНО-ПІРОЛІТИЧНИМ МЕТОДОМ

Отримана мідь-кобальтова шпінель екстраційно-піролітичним методом, яким можна синтезувати хімічно та морфологічно однорідний каталізатор. Розроблені технологічні умови виготовлення складних оксидів. Досліджені кількісний та фазовий склад, електропровідність, електрохімічна активність зразків у реакції електровідновлення кисню.

Ключові слова: екстраційно-піролітичний метод, оксидні каталізатори, електрохімічна ємність.

Відомо, що каталізаторами електровідновлення кисню на катодах хімічних джерел струму є складні оксиди типу шпінелей, перовскитів та інших багатокомпонентних оксидних систем [1–3]. Для отримання оксидних каталізаторів використовують реактиви високої чистоти (чда) та проводять синтез при постійному контролі продуктів. Метод синтезу вибирається таким чином, щоб уникнути можливого попадання домішок різної природи, які можуть змінити властивості отриманої сполуки.

Використовуються декілька методів синтезу каталізаторів: твердофазний (або керамічний), який передбачає багаторазове подрібнення, пресування та тривалу високотемпературну обробку простих оксидів; терморозклад суміші солей металів або попереднє сумісне осадження гідроксидів, карбонатів або оксалатів з послідуною термообробкою. Останні методи мають перевагу в тому, що ці сполуки змішуються молекулярно. Використовуються і інші методи. Основною метою цих методів є отримання гомогенної суміші матеріалів, що необхідно для створення умов синтезу складних оксидів [4].

Нами використовувався метод хімічної екстракції для отримання шпінелей CuCo_2O_4 , що дозволяє використовувати реактиви чистоти "ч" або технічної та створює умови для отримання гомогенної суміші [5, 6]. Такі умови створюються при отриманні металів у вигляді суміші карбонатів з послідуною термообробкою. Цей метод базується на принципах екстракційного витягнення цільових компонентів з розчинів необхідних солей, змішуванні екстрактів і піролізі екстрагованих сполук для отримання однорідного продукту. При цьому екстракція забезпечує високу чистоту виділених з розчинів солей металів, однорідність змішування ком-

понентів в органічному розчині, і, як наслідок, гомогенність хімічного та морфологічного складу кінцевого продукту. Суміш складних оксидів міді та кобальту отримували екстракційним та для порівняння карбонатним способом. Для отримання екстрактів кобальта та міді використовувалась гептанова кислота, в якості розчинника — бензол. До 1 М розчинів $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ та $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ додавали розчин 1 М гептанової кислоти у бензолі у розрахованій кількості при рН 7. До необхідного значення рН розчину доводили 3 М розчином NaOH (або KOH). Термін контакту реагентів при постійному перемішуванні — 10 хвилин, після чого екстракти металів відділяли від рафінатів. Отримані екстракти змішували. Із суміші екстрактів відгоняли розчинник і залишали пасту, яку висушували при 100°C і термообробляли на повітрі. Таким чином були отримані шпінелі розрахованого складу зі співвідношенням металів: 1) $\text{Co}:\text{Cu}=1:2$; 2) $\text{Co}:\text{Cu}=2:1$.

На зразках системи Cu-Co-O , отриманих екстракційним способом, вивчали вплив умов термообробки на ряд фізико-хімічних властивостей. В залежності від температури випалювання, яка дорівнювалась 330 , 400 та 600°C (тривалість обробки — 6 годин), вивчено фазовий склад, питома електропровідність та електрохімічна активність зразків у реакції електровідновлення кисню.

Контроль фазового складу проводили на порошкових зразках методом рентгенівського фазового аналізу на дифрактометрі УРС-50 ИМ на залізному аноді при прискорюючій напрузі 35 кВт при струмі 8 мА. При запису дифрактограми використовувалась швидкість обертання стола 1 град/хв при щілині $0,5 \times 0,5 \times 1,0$. На основі дифрактограм створені схеми-діаграми (рис. 1).

На рентгенограмах чітко визначається наявність шпінелі CuCo_2O_4 (рис. 1) та супутня фаза CuO . Співвідношення цих фаз залежить від умов синтезу. Кількісні характеристики цього аналізу наведені у таблиці 1.

Таблиця 1

Вплив умов синтезу на склад отриманих зразків CuCo_2O_4

№ п/п	Співвідношення $\text{Co}:\text{Cu}$	Склад буферного розчину	t, °C термообробки	Фаза CuO , %	Фаза CuCo_2O_4 , %	Електропровідність, См м^{-1}
1.	1:2	NaOH	330	62	38	$2,8 \cdot 10^{-5}$
2.	1:2	NaOH	400	67	33	$2,1 \cdot 10^{-4}$
3.	2:1	NaOH	330	30	70	$2,1 \cdot 10^{-3}$
4.	2:1	NaOH	400	31	69	$1,5 \cdot 10^{-3}$
5.	2:1	KOH	330	39	61	$2,5 \cdot 10^{-3}$
6.	2:1	KOH	400	36	64	$2,1 \cdot 10^{-3}$

При співвідношенні металів $\text{Co}:\text{Cu} = 1:2$ кількість фази шпінелі CuCo_2O_4 пропорційно дорівнює кількості кобальту. При співвідношенні $\text{Co}:\text{Cu} = 2:1$ кількість шпінелі збільшується відповідно. Максимальна кількість шпінелі (70%) утворюється при використанні буферного розчину NaOH .

Визначена електропровідність зразків під тиском 5 МПа (таблиця 2) у вигляді стовпчиків з площею $1 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$.

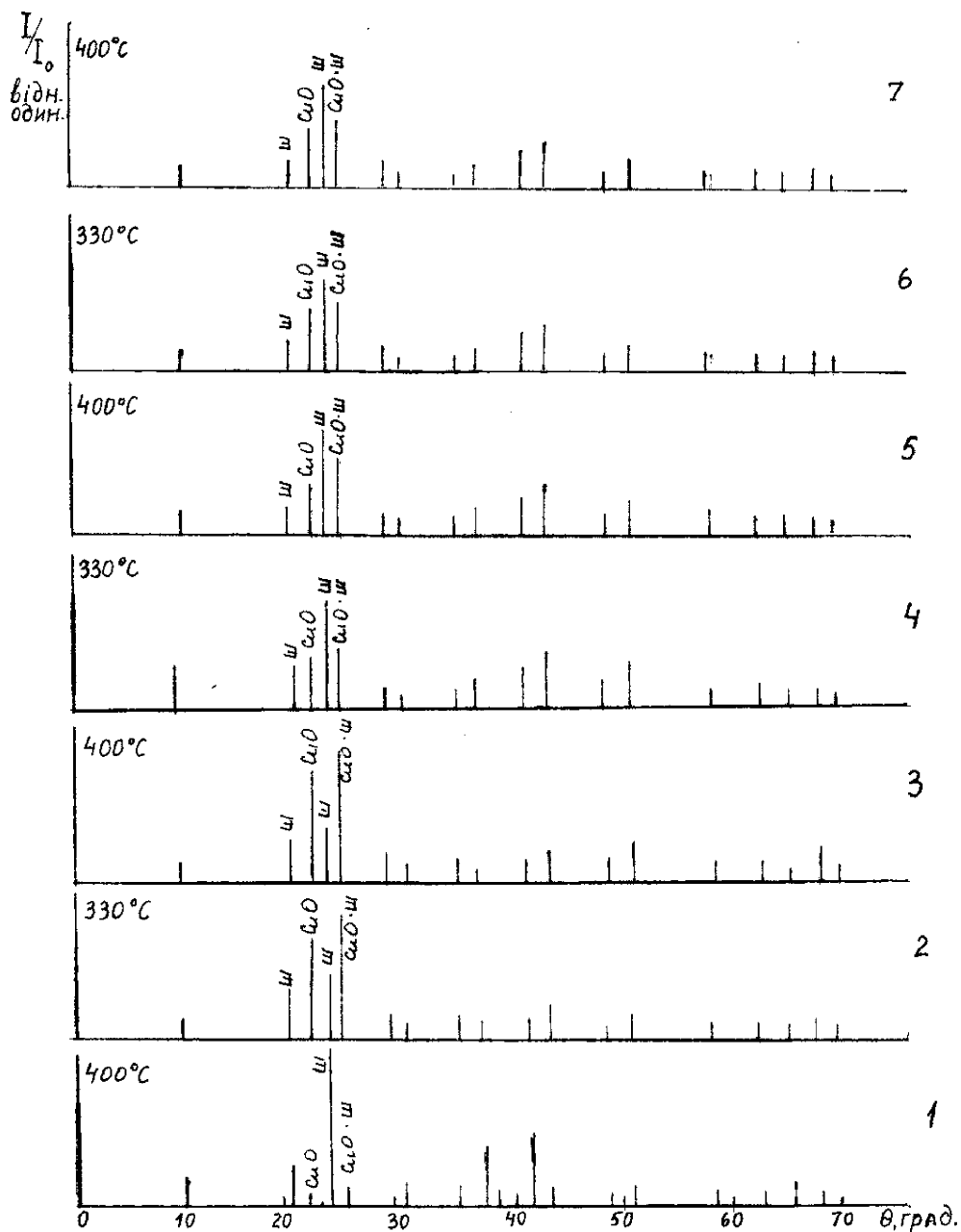


Рис. 1. Штрих — рентгенограми отриманих зразків (1 — карбонатний спосіб, 2-7 — екстракційно-піролітичний спосіб) мідь-кобальтової шпінелі (ш- CuCo_2O_4).
 1 — CuCo_2O_4 ; 2, 3 — CoCu_2O_4 , буферний розчин NaOH ; 4, 5 — CuCo_2O_4 , буферний розчин NaOH ; 6, 7 — CuCo_2O_4 , буферний розчин KOH

Таблиця 2

Електропровідність зразків CuCo_2O_4

№ п/п	Співвідношення Co:Cu	Склад буф. розчину	t, °C термообробки	Електропровідність, См м^{-1}
1.	1:2	NaOH	330	$2,8 \cdot 10^{-3}$
2.	1:2	NaOH	400	$2,1 \cdot 10^{-2}$
3.	1:2	NaOH	450	$1,5 \cdot 10^{-2}$
4.	2:1	NaOH	330	$2,1 \cdot 10^{-1}$
5.	2:1	NaOH	400	$1,5 \cdot 10^{-1}$
6.	2:1	KOH	330	$2,5 \cdot 10^{-1}$
7.	2:1	KOH	400	$2,1 \cdot 10^{-1}$
8.	2:1	KOH	500	$6,8 \cdot 10^{-3}$
9.	2:1	KOH	700	$5,3 \cdot 10^{-3}$

Як свідчать отримані дані, наявність фази CuO спричиняє низьку електропровідність зразків (перші три рядки). Зменшення кількості фази CuO та відповідно збільшення кількості фази шпінелі приводить до збільшення (на порядок) електропровідності.

Оптимальною температурою фазоутворення є 330–400°C. При збільшенні температури до 450°C, починається ріст опору, що пов'язане з розкладом шпінелі на окремі оксиди.

Склад буферного розчину практично не впливає на опір зразків, але впливає на повноту екстракції металів з розчину їх солей (таблиця 3).

Таблиця 3

Вплив складу буферного розчину на повноту екстракції

№ п/п	Співвідношення Co:Cu		Склад буф. розчину	Склад рафінату, $\text{кг/л} \cdot 10^{-3}$	
	теоретичне	фактичне		Co	Cu
1.	1:2	1:2,5	NaOH	1,1-1,15	-
2.	2:1	1,8:1	NaOH	1,9	-
3.	2:1	1,5:1	KOH	2,8	0,95

Електрохімічна активність зразків вимірювалась в елементі Zn-повітря з катодом на основі синтезованих оксидів. Катод являв собою порошок, запресований у плексигласову ячейку у вигляді стовпчика висотою 10 мм та діаметром 2 мм з Ni-струмовідводом. Маса катоду — 500 мг з додаванням графіту для підвищення електропровідності (10–15%). Катод занурювався в електроліт — 6 N KOH без додаткового контакту з киснем повітря. Елемент розряджався від рівноважного значення ЕРС (1,7–1,8 В) струмом $1 \cdot 10^{-4}$ – $3 \cdot 10^{-4}$ А до напруги 1 В. Заряд проводився струмом 1.10–3 А до напруги 1,9 В. Для визначення стабільності характеристик катода елемент циклувався 5–6 разів без зменшення характеристики. Визначені фізико-хімічні характеристики отриманих зразків наведені у таблиці 4.

Для порівняння була виготовлена мідь-кобальтова шпінель карбонатним способом, тобто осадженням Co^{2+} та Cu^{2+} карбонатом натрію. Провести пряме осадження обох металів неможливо, бо карбо-

нат кобальту осаджується при рН 9,65. В цих умовах іони Cu^{2+} знаходяться у розчині, утворюючи комплекс $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CO}_3)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Тому на другій стадії до отриманої суспензії додають розчин NaOH (до рН 11,5) для розкладу комплексу та осадження іонів міді у вигляді $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Отриманий осад відмивали, висушували та термооброблювали при 400°C протягом 6 годин. Таким чином, двостадійність процесу призводить до неоднорідності отриманого осаду.

Таблиця 4

Фізико-хімічні характеристики зразків шпінелі CuCo_2O_4 , отриманих за різними технологіями

№ п/п	Фізико-хімічні характеристики	KOH		NaOH	
		330 °	400 °	330 °	400 °
1.	Кількість фази, %	61	64	70	69
2.	Співвідношення Co:Cu (фактичне)	2:1,3	2:1	1,8:1	1,8:1
3.	ρ , Ом·м 10^{-2}	4,0	4,8	5,11	6,7
4.	Електрохімічна ємність, А·с/кг 10^{-4}	648-720	648-720	252-648	540-612

Рентгенофазовий аналіз показує наявність шпінелі CuCo_2O_4 та CuO (рис. 1). Оптимальна температура віджигу $370\text{--}400^\circ\text{C}$. При подальшому підвищенні температури шпінель розпадається на окремі оксиди. Питома електропровідність $1 \cdot 10^{-4}$ См. м $^{-1}$. Електрохімічна ємність — $288 \cdot 10^{-4}$ А·с/кг.

Хімічний аналіз синтезованих зразків свідчить про співвідношення металів Co:Cu = 2,5:0,9; 2,38:0,98. Аналогічна залежність від співвідношення металів спостерігається і при використанні інших методів синтезу (Cu:Co = 1:2; 1:1; 2:1, $Q \approx 250 \cdot 10^{-4}$ А·с/кг). Катодна ємність зразків, отриманих іншими способами, в 2–3 рази менша при наявності потрібної фази. Це явище може бути пов'язане з кількістю синтезованої фази, її дисперсністю та загальною однорідністю зразків, що впливає на проходження електрохімічної реакції на більшій довжині трьохфазної границі.

При виявленні залежності властивостей синтезованих зразків від співвідношення металів знайдено, що кількість шпінелі визначається кількістю кобальту. Але кількість утвореної шпінелі не однозначно впливає на електрохімічну активність зразків у реакції електровідновлення кисню. Так, при вмісті шпінелі у кількості > 60% електрохімічна ємність складає $\approx 700 \cdot 10^{-4}$ А·с/кг, а при утриманні шпінелі у кількості < 40% ємність складає $\approx 600 \cdot 10^{-4}$ А·с/кг. Достатньо висока ємність спостерігається для зразків з утриманням Co від 35 до 75%.

Таким чином, зразки мідь-кобальтової шпінелі, отримані екстракційно-піролітичним методом, по своїм фізико-хімічним властивостям значно відрізняються від зразків, отриманих по іншим технологіям: мають високу електропровідність, електрохімічну активність і стабільність.

Література

1. *Тарасевич М. Р.* Электрохимия углеродных метариалов. — М.: Наука, 1984. — 256 с.
2. *О некоторых электрокаталитических свойствах оксидных систем типа перовскитов / Ф. В. Макордей, М. В. Уминский, І. П. Колесникова, Н. М. Щадних // Вопросы и ким. технологии. — 1999. — № 1. — С. 12–15.*
3. *Абакумов А. М., Антипов Е. В., Ковба Л. М. // Успехи химии. — 1995. — Т. 64. — С. 769.*
4. *Третьяков Ю. Д., Гудилин Е. А.* Химические принципы получения сверхпроводниковых оксидов металлов // Успехи химии. — 2000. — Т. 69, № 1. — С. 22–36.
5. *Применение экстракционно-пиролитического метода для получения литиевого источника тока / Т. Н. Патрушева, Г. И. Сухова, В. А. Герасимов, А. И. Холькин // Тезисы докладов и лекций 12 Российской конференции по экстракции. М., 2001. — С. 174.*
6. *Холькин А. И., Патрушева Т. Н.* Экстракционно-пиролитический метод. — М: Мир, 2006. — 292 с.

І. П. Колесникова, Н. М. Щадних, Ф. В. Макордей, В. Е. Полищук, І. А. Блайда

Одесский национальный университет им. І. І. Мечникова,
Проблемная научно-исследовательская лаборатория топливных элементов,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

ИССЛЕДОВАНИЯ МЕДЬ-КОБАЛЬТОВОЙ ШПИНЕЛИ, ПОЛУЧЕННОЙ ЭКСТРАКЦИОННО-ПИРОЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Резюме

Получена медь-кобальтовая шпинель экстракционно-пиролитическим методом, которым можно синтезировать химически и морфологически однородный катализатор. Разработаны технологические условия изготовления сложных оксидов. Исследованы количественный и фазовый состав, электропроводность и электрохимическая активность образцов в реакции электровосстановления кислорода.

Ключевые слова: экстракционно-пиролитический метод, оксидные катализаторы, электрохимическая емкость.

I. P. Kolesnikova, N. M. Schadnuh, F. V. Makordey, V. E. Polishchuk, I. A. Blyada

I. I. Mechnikova National University of Odessa,
Research Laboratory of Full cells,
Str. Dvoryanskaya, 2, Odessa, 65026, Ukraine

STUDY OF THE COPPER-COBALT SPINEL, RECEIVED BY EXTRACTIVE-PYROLYTIC METHOD

Summary

The study of a physicist-chemical characteristics were carried. Copper-cobalt spinel was received by extractive-pyrolytic method which creates the conditions of syntheses of chemical and morfological uniform catalyst. Technological conditions of getting the complex oxideses were worked up. Received thereby catalyst has a high electrochemical activity in reaction of electroduction an oxygen.

Keywords: extractive-pyrolytic method, oxide catalysts, electrochemical capacity.