

тов в макроструктуре материала, в связи с чем происходит снижение модуля упругости этих образцов [6].

Выводы

Предложенная термовакuumная технология получения диоксида циркония из гидроксида циркония позволяет создать непрерывный энергосберегающий высокоэффективный метод, сократив при этом технологический процесс (вместо трех операций — одна).

Создана высокопроизводительная установка вакуумной сушки гидроксида циркония, в которой использован метод кондуктивной передачи тепла к высушиваемому объекту.

Диоксид циркония, полученный данным способом, имеет фракцию порошка < 10 мкм с высокой чистотой при полном отсутствии конгломератов.

Список литературы

1. Пат. 81138 Укр., МКІ⁸ F 26 В 9/06, F 26 В 3/20. Пристрій для термовакuumного сушіння / В.О.Кутовий. — Оpubл. 10.12.07, Бюл. № 20.
2. Лыков А.В. Теплообмен : Справ. — М. : Энергия, 1972. — 560 с.
3. Вейник А.И. Техническая термодинамика и основы теплопередачи. — М. : Металургиздат, 1956. — 448 с.
4. Кутовой В.А., Николаенко А.А. Вакуумная технология получения диоксида циркония // Материалы V науч.-практ. конф. материаловедческих обществ России «Цирконий : Металлургия, свойства, применение» (Ершово, 24–28 нояб. 2008 г.). — Москва, 2008. — С. 33–35.
5. Караулов А.Г., Гребенюк А.А., Гулько Н.В. и др. Влияние длительных изотермических выдержек на изменение свойств огнеупоров из двуокиси циркония // Огнеупоры. — 1968. — № 9. — С. 45–51.
6. Smoot T.W., Whittemore D.S. Destabilization of Zirconia // J. Amer. Ceram. Soc. — 1965. — Vol. 48, № 3. — P. 163.

Поступила в редакцию 10.02.10

Zirconium Hydroxide Obtaining by Thermal and Vacuum Method

Kutovoy V.A., Nikolaenko A.A.

National Scientific Center «Kharkov Institute of Physics and Technology»

The method of zirconium dioxide obtaining from zirconium hydroxide is developed. The schematic of thermal vacuum apparatus is provided. The macroscopic and microscopic structures of obtained material are investigated, zirconium dioxide composition is determined. The efficiency of the method for power consumption in 3 times reduction is displayed.

Key words: zirconium dioxide, thermal and vacuum installation, energy efficiency.

Received February 10, 2010

УДК 6225.577.4(477.6)

Оптимизация характеристик безламельных электродов химических источников тока

Ракитянская О.Ф., Трухтанова Л.В., Полищук В.Е.

Одесский национальный университет

Исследованы условия формирования электродов различного типа (в том числе безламельных) на основе электродного материала, содержащего никель-кобальтовую шпинель. Изучены его свойства в зависимости от различных технологических факторов. Дано объяснение найденным закономерностям. Найден оптимальный состав этого материала. Разработанные электроды могут быть использованы в новых модификациях источников тока с увеличенным ресурсом работы.

Ключевые слова: безламельный электрод, шпинель, химический источник тока.

Досліджено умови формування електродів різного типу (у тому числі безламельних) на основі нового електродного матеріалу, що містить нікель-кобальтову шпінель. Вивчено його властивості у залежності від різних технологічних факторів. Дано пояснення знайдених закономірностей. Знайдено оптимальний склад цього матеріалу. Розроблені електроди можуть бути використовані у нових модифікаціях джерел струму зі збільшеним ресурсом роботи.

Ключові слова: безламельний електрод, шпінель, хімічне джерело струму.

Развитие отечественной энергетики требует уделить внимание поиску путей создания новых химических источников тока (ХИТ) с высокими эксплуатационными характеристиками и усовершенствования модификаций существующих видов ХИТ. Целью исследований и разработок в связи с этим является выбор оптимальных типов электродов и активных масс, используемых в этих источниках, в том числе тех, где положительный электрод сформирован на базе NiOОН. Усовершенствование ХИТ с оксидно-никелевым электродом связано с улучшением электрохимических характеристик его активного материала.

В последнее время на практике широкое применение нашли безламельные электроды разных типов, в частности, металлокерамические и фольговые. Производятся ХИТ (в том числе аккумуляторы) с безламельными прессованными и намазными электродами, в которых нуждаются некоторые отрасли промышленности. Недостатком аккумуляторов с прессованными электродами является значительное набухание положительного активного материала в процессе эксплуатации.

В связи с этим необходимым является поиск путей создания оксидно-никелевого безламельного электрода с минимально набухающей массой. Во всех случаях при разработке этих электродов проблема обеспечения прочности материала при его высоких эксплуатационных характеристиках в электроде является первостепенной. Важен также выбор связующих и активирующих добавок, концентрацию и тип которых следует выбирать в зависимости от состава предложенной активной массы.

Одним из таких электродных материалов может быть разработанная ранее активная масса, сформированная на базе NiOОН, в составе которой содержится никель-кобальтовая шпінель NiCo₂O₄. Этот материал и его варианты разработаны, исследованы и рекомендованы к производству [1–5]. Ожидаемая перспективность его использования при формировании безламельных электродов связана, в первую очередь, со значительным (в 3 раза) снижением эффекта поляризационного набухания при эксплуатации в электроде по сравнению с серийными аналогами, с улучшенными удельными

характеристиками и повышенным ресурсом работы ХИТ, в котором этот материал используется. Это должно способствовать получению достаточно прочного безламельного электрода. При его разработке были использованы полученные ранее результаты.

При проведении настоящей работы необходимой являлась разработка технологических аспектов при поиске путей и условий формирования прочных электродов разного типа и исследование их свойств в зависимости от различных факторов.

Состав электродного материала был следующим, % (мас.): Ni(OH)₂ – 80; графит – 10; шпінель NiCo₂O₄ – 10. Активирующими добавками были Mn или Co в некоторых вариантах массы. Связующим компонентом после проведения поисковых исследований был выбран политетрафторэтилен, вводимый в массу из водного раствора суспензии Ф4Д в пропорции 1 : 25. Количество фторопласта составляло 10 % по отношению к массе электропроводной добавки либо всей массы. Этот материал использовался при формировании прессованных электродов.

Для намазных образцов готовили пасту на основе описанной выше массы из расчета: 1 г массы на 0,8 мл воды до достижения гомогенной консистенции. Гомогенизация массы достигалась подбором дисперсности компонентов, входящих в ее состав. Средний размер частиц NiOОН, основного активного компонента, составлял 100 мкм.

Были сформированы два варианта безламельных электродов. Прессованный образец представлял собой таблетку из разработанной массы, спрессованной в тонком никелевом кольце с токоотводом. Электрод намазного типа формировался нанесением пасты на токопроводящую основу подобранного вида. Паста на токопроводящей основе сушилась на протяжении 2 ч, пластины прессовались при подобранном определенном давлении и повторно сушились в течение 12 ч при комнатной температуре.

При разработке методики и технологии формирования указанных электродов необходимым являлся выбор режимов сушки, прессования массы, поиск типов основ и метода обеспе-

чения основного параметра — прочности электрода. Исследовались электрофизические и структурные свойства материала и способность электрода впитывать электролит. Эффект впитываемости (привес) рассчитывался в процессе нахождения электрода в 40 %-м растворе КОН на протяжении 2 или 72 ч. Набухание электродов отмечалось при изменении толщины после пропитки их электролитом. Электродные испытания всех образцов проходили в избытке электролита в специальных ячейках в режимах работы Ni-Cd-аккумулятора Д-0,03Д.

Согласно проведенным исследованиям найдены технологические факты, позволяющие сформировать оптимальный вариант безламельного электрода. Были отмечены основные закономерности, которые учитывались при разработке образцов. В литературе указано, что средний размер электрохимически активного компонента Ni(OH)₂ при формировании намазного электрода должен быть в 3–7 раза ниже размера пор основы до нанесения пасты. В разработанном варианте эта разница составляла 4,5 раза.

Из разных видов токопроводящих основ (сеток, матриц) выбрана сетка диаметром 450 мкм, прошитая проволокой из Ni для обеспечения прочного контакта массы с основой. При этом соответственно снижается набухание материала в электролите, что позволяет максимально использовать объем электрода. Для дальнейшего усиления прочности при прессовании образцов использована сепараторная ткань. Положительное влияние на указанную характеристику оказало наличие в образце щелочестойкого клеевого компонента (поливинилацетата в толуоле), который наносился на пластины различными способами. Оптимальным следует считать метод введения этого компонента в раствор при изготовлении пасты. Прочность электродов при этом значительно возрастает.

С целью снижения себестоимости электрода в одном из разработанных вариантов использовалась неметаллическая основа — графитированная ткань. Для выбранных основ оптимальное давление прессования составляло 160 МПа. В результате проведенных исследований различных образцов найдены оптимальные технологические условия для создания активного и прочного электрода. Далее приведены данные измерений характеристик масс и электродов с учетом найденных закономерностей.

Электропроводность активной массы после введения связующего составляла 5 См·см⁻¹. Введение клеевого компонента существенного изменения в эту величину не вносит. Количество электролита, который впитывает электрод после нахождения в растворе КОН, достаточно велико.

Таблица 1. Сопоставление характеристик прессованных электродов

Номер образца	Масса	Тип электрода	Привес, г
1	стандартная	ламельный	0,17
2	стандартная	безламельный	0,16
3	разработанная	ламельный	0,22
4	разработанная	безламельный	0,20
5	разработанная	ламельный	0,23
6	разработанная	безламельный	0,21

Примечание. Образцы №№ 1–4 — без связующей добавки, остальные — с Ф4Д.

В табл.1 сведены данные привеса образцов после пропитки для электродов прессованного варианта (таблетка в кольце). Из нее следует, что количество электролита, который впитывает прессованный безламельный электрод с разработанной активной массой, находится в пределах 0,20–0,23 г, то есть выше, чем у стандартного образца (80 % ГЗН + 20 % графита), но аналогично электроду ламельного типа. Для прессованных электродов зависимость способности впитывать электролит от давления прессования имеет тенденцию, аналогичную стандартной массе.

В табл.2 сведены результаты исследований характеристик оптимальных вариантов электродов намазного типа в зависимости от найденных технологических аспектов. Все образцы получены по описанной методике. Наличие указанных компонентов при формировании электродов дает возможность получить при их высокой прочности достаточно высокий процент способности впитывать электролит и продолжительное время разряда. Введение клея дает положительный результат (образец № 5). Следует принять во внимание, что Ф4Д может не вноситься в массу как связующая добавка.

Таблица 2. Характеристики оптимальных намазных электродов

Номер образца	Технологические условия формирования электродов		Привес в электролите, г	Продолжительность разряда, ч
	связующая добавка	клеевой компонент (метод введения)		
1	Ф4Д	–	0,21	3,2
2	–	–	0,22	4,1
3	Ф4Д	–	0,24	5,0
4	Ф4Д	на основу	0,25	7,0
5	–	в пасту	0,20	7,0
6	Ф4Д	в раствор	0,26	9,0

Примечание. Образец № 1 — без, остальные — при наличии сепаратора и прошитой основы.

Таблица 3. Электрохимические характеристики различных типов разработанных электродов

Номер образца	Наличие связующего	Тип электрода	Тип основы	Привес, г	Продолжительность разряда, ч
1		намазной	сетка	0,20	8
2	+	намазной	сетка	0,23	10
3	-	намазной	ткань	0,21	11
4	+	намазной	ткань	0,24	12
5	+	прессованный	-	0,20	11

Привес образца при этом снижается незначительно. Оптимальное время разряда (9 ч) и максимальный процент впитывания электролита наблюдается на образце № 6 при наличии Ф4Д и всех отмеченных выше технологических факторов. Все образцы отличаются высокой прочностью в процессе нахождения в электролите и циклировании.

Согласно всем проведенным исследованиям и найденным технологическим факторам, которые следует учитывать при формировании активного и прочного безламельного электрода, были выбраны условия, которые дают возможность получить оптимальный по своим характеристикам образец.

В табл.3 сведены характеристики всех вариантов таких электродов. Они свидетельствуют о высоких характеристиках всех типов приведенных электродов. Привес, то есть способность электродов впитывать электролит, находится в пределах 0,20–0,24 г для всех вариантов приведенных образцов: намазных и прессованных. Наличие связующей добавки в массе электрода незначительно повышает эту характеристику (образцы № 3 и № 4). Продолжительность разряда при циклировании в электролите для описанных вариантов находится в пределах 8–12 ч. Оптимальным по своим характеристикам является электрод намазного типа, сформированный с учетом всех найденных закономерностей и технологических условий, на токопроводящей неметаллической основе (графитированная ткань) — образец № 4. Время его разряда равно 12 ч при привесе 0,24 г. Электрод отличается высокой прочностью. Ход зарядных и разрядных кривых для сформированных электродов аналогичен тем, которые наблюдаются на ламельных электродах. Разрядные кривые приведены на рис.1.

Активные массы, которые были взяты для формирования образцов, исследовались до и после их работы в электродах. Изучались их структурные свойства при использовании методов рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии, микроскопии, объемной порис-

тости. Отработанные массы предварительно отмывались от щелочи и сушились при 50 °С.

Рентгенофазовый анализ образцов подтверждает наличие в них прогнозируемых фаз. Введение фторопласта не влияет на интегральную интенсивность линий на дифрактограммах. Изучение продуктов заряда электродов показало наличие в образцах фаз γ -NiOOH, Ni(OH)₂, (следы), графита и NiCo₂O₄. На разряженных образцах отмечено исчезновение линии γ -NiOOH и восстановление фазы Ni(OH)₂. Полученные данные согласуются с выводами в [5], где считают одинаковой эффективность разряда модификаций γ -NiOOH и β -NiOOH, а возможность образования β -фазы в электродах проблематичной. В основном при заряде наблюдается фаза γ -NiOOH. Форма разрядных кривых разработанных электродов свидетельствует о полноте проведенного разряда при наличии в продуктах заряда этой фазы.

Эти выводы нашли подтверждение в результатах исследования активных масс методом инфракрасной спектроскопии (рис.2). Видно, что в спектре исходного образца (кривая 1) присутствуют полосы, характерные для Ni(OH)₂ (3630 и 1620 см⁻¹) и шпинели (525 и 440 см⁻¹). Для продуктов заряда (кривая 3) характер спектра меняется: наблюдаются полосы у 550 и 640 см⁻¹, которые относятся к фазе

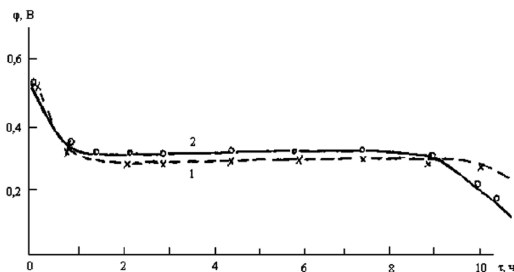


Рис.1. Разрядные кривые электродов: 1 — намазной; 2 — прессованный.

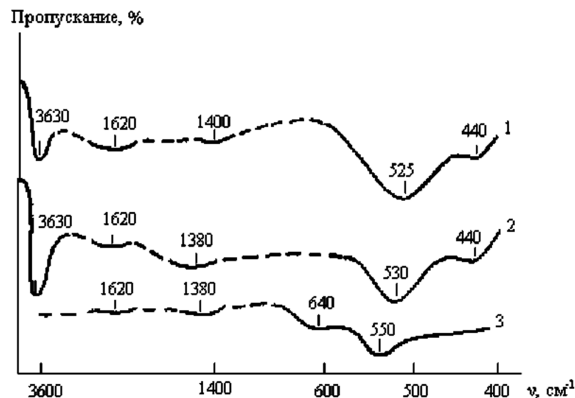


Рис.2. Инфракрасные спектры электродных материалов: 1 — исходный; 2 — в разряженном состоянии; 3 — в заряженном состоянии.

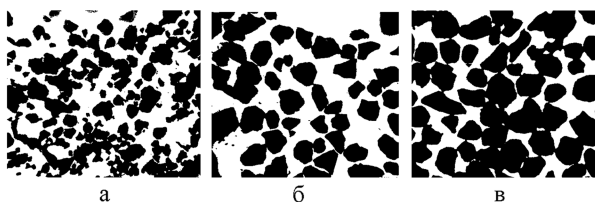


Рис.3. Микрофотографии разработанных масс: а – исходная; б – заряженная; в – разряженная.

γ -NiOOH. Полосы шпинели перекрываются указанными линиями. Полоса у 3630 см^{-1} , ответственная за валентные колебания OH^- -групп в $\text{Ni}(\text{OH})_2$, исчезает. В разряженных образцах (кривая 2) наблюдаются полосы, характерные для $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – 3630 и 1620 см^{-1} (обусловленная деформационными колебаниями молекул воды), то есть восстанавливается полностью фаза $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Таким образом, результаты, полученные при использовании двух методов, однозначно свидетельствуют о наличии в заряженных электродных массах фазы γ -NiOOH, что не влияет отрицательно на проведение полного разряда электродов.

Данные микроскопических исследований (увеличение в 100 раз) свидетельствуют об укрупнении частиц электродного материала в процессе его работы в электроде. Из микрофотографий, представленных на рис.3, видно, что исходная масса имеет вид хаотично расположенных частиц разного размера.

При введении фторопласта картина распределения становится более однородной. В процессе работы электрода происходит укрупнение структуры электродной массы на заряженных и на разряженных образцах. Укрупнение зерен NiOOH при работе массы в электроде не влияет на его работоспособность и на изменение его толщины. При этом эффекте происходит лишь перераспределение конгломератов по объему электрода.

Результаты исследования объемной пористости масс приведены в табл.4. Из нее следует, что разработанный активный материал имеет пористость значительно более высокую, чем стан-

Таблица 4. Объемная пористость масс при их работе в электродах

Номер образца	Тип активной массы	Состояние образца	Пористость, %
1	стандартная	исходный	37
2	стандартная	заряженный	36
3	стандартная	разряженный	35
4	разработанная	исходный	50
5	разработанная	исходный	43
6	разработанная	заряженный	42
7	разработанная	разряженный	44

Примечание. В образцах №№1–4 связующая добавка отсутствует, в остальных – имеется.

дартный образец (без NiCo_2O_4) – 50 и 37 % соответственно. Введение фторопласта меняет пористость незначительно (43 %). В продуктах заряда и разряда этих масс пористость находится в пределах 42–44 %.

Выводы

Совокупность проведенных технологических разработок и исследований, полученные результаты, их обоснование, сопоставление с известными аналогами свидетельствуют о том, что разработанный электродный материал, в состав которого входит смесь графита и никель-кобальтовой шпинели, может быть использован для формирования разного типа электродов химических источников тока, в том числе безламельных.

Доказана возможность значительного (до 30 %) увеличения закладки электрохимически активного материала в положительный безламельный электрод ХИТ, за счет чего его ресурс работы может быть повышенным.

Рекомендован к практическому использованию в ХИТ электрод намазного типа с использованием неметаллической токопроводящей основы, что дает возможность снижения себестоимости источника тока, экономии средств и сырья.

Найденные при разработке этих электродов закономерности дают возможность создания дешевых, надежных в эксплуатации источников тока со значительно повышенным (в 6 раз) сроком службы и расширенным по сравнению с аналогами температурным диапазоном, в которых нуждается отечественная медицина и радиоэлектронная промышленность.

Список литературы

1. Ракитянская О.Ф., Ступиченко Р.Н., Трухтанова Л.В. Свойства электродного материала, содержащего NiCo_2O_4 // Укр. хим. журн. – 1999. – Т. 65, № 7. – С. 40–45.
2. Ракитянська О.Ф., Ступіченко Р.М., Трухтанова Л.В. До проблеми забезпечення практичного використання електродного матеріалу з NiCo_2O_4 у виробництві акумуляторів // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2002. – Вип. 42, ч. 2. – С. 111–113.
3. Ракитянская О.Ф., Ступиченко Р.Н., Трухтанова Л.В., Полищук В.Е. Технологические особенности при разработке упрощенного способа синтеза NiCo_2O_4 // Экологические технологии и ресурсосбережение. – 2006. – № 2. – С. 39–41.
4. Ракитянская О.Ф., Ступиченко Р.Н., Трухтанова Л.В., Полищук В.Е. Обоснование условий проведения синтеза NiCo_2O_4 упрощенным способом // Там же. – 2007. – № 1. – С. 29–32.
5. Barnard R., Grickmore G.T., Lee Y.A., Tye F.L. The cause of residual capacity in nickel oxyhydroxide electrodes // J. Appl. Electrochem. – 1980. – Vol. 10. – P. 61–70.

Поступила в редакцию 17.10.09

Characteristics Optimisation of Tubular-Plate Electrodes for Chemical Current Sources

Rakityanskaya O.F., Truchtanova L.V., Polischuk V.E.

Odessa National University, Ukraine

The conditions of various types electrodes formation (including tubular-plate) containing nickel and cobalt spinel are investigated. The electrode properties are investigated depending on various technological factors. The explanation of the founded laws is given. The optimum structure of the material is determined. The electrodes can be applied for new current sources modifications with increased resource service life are developed.

Key words: tubular-plate electrode, spinel, chemical source of electrical energy.

Received October 17, 2009

УДК 547.211:542.943

Синтез цеолита типа шабазита и изучение свойств катализаторов на их основе в процессе углекислотной конверсии метана

Рустамова С.Т., Ахмедов М.М., Аббасова Н.И., Талыблы А.И., Мунишиева М.К., Ганбаров Д.М., Алиева С.Б.

Институт химических проблем НАН Азербайджана, Баку

Синтезированы образцы цеолита типа шабазита. Охарактеризованы свойства катализаторов на их основе в процессе углекислотной конверсии метана в синтез-газ. Показано, что природа катиона цеолита оказывает влияние на активность катализатора. Полученные катализаторы охарактеризованы методами температурно-программированного восстановления водородом и термопрограммированной десорбции аммиака.

Ключевые слова: метан, цеолит, углекислотная конверсия, синтез-газ.

Синтезовано зразки цеоліта типу шабазита. Охарактеризовано властивості катализаторів на їх основі у процесі вуглекислотної конверсії метану у синтез-газ. Показано, що природа катіона цеоліта впливає на активність катализатора. Одержані катализатори охарактеризовано методами температурно-програмованого відновлення воднем та термопрограмованої десорбції аміаку.

Ключові слова: метан, цеоліт, вуглекислотна конверсія, синтез-газ.

Оксиды переходных металлов, диспергированные на поверхности оксидных или цеолитных носителей, являются активными катализаторами окисления метана. Процесс углекислотной конверсии метана (УКМ) изучен на кобальтовых системах [1–3], на никеле, нанесенном на оксиды, кордиерит, цеолит [4–8].

При окислении метана в синтез-газ наибольшей активностью и изученностью характеризуются никельсодержащие катализаторы, которые неустойчивы во времени вследствие зауглероживания. Анализ литературных данных показывает, что решение данной проблемы заключается в увеличении степени дисперсности активного компо-

нента, вплоть до наноразмерного состояния, а также увеличение основности поверхности носителя, что можно добиться введением щелочных или щелочно-земельных металлов.

Представляется перспективным использование цеолитов в качестве носителя никелевого катализатора, так как высокая термическая и химическая устойчивость молекулярных сит, система каналов и полостей строго определенного размера представляет собой почти идеальные матрицы для стабилизации ультрадисперсных частиц требуемых размера, формы и состава.

Высокая активность модифицированных цеолитсодержащих туфов в процессе конверсии