



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **58687** (13) **U**
(51) МПК
H01M 4/52 (2011.01)
B01J 23/74 (2011.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ КАТАЛІЗАТОРА ДЛЯ ПОВІТРЯНОГО ЕЛЕКТРОДА

1

(21) u201010147

(22) 17.08.2010

(24) 26.04.2011

(46) 26.04.2011, Бюл.№ 8, 2011 р.

(72) РАКИТЯНСЬКА ОЛЬГА ФЕДОРІВНА, ТРУХТАНОВА ЛЮДМИЛА ВАЛЕНТИНІВНА, ГАРКУН ВСЕВОЛОД КУЗМІЧ, СТУПІЧЕНКО РАІСА МИКОЛАЇВНА

(73) ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І.І. МЕЧНИКОВА

2

(57) Спосіб одержання каталізатора для повітряного електрода - нікель-кобальтової шпінелі, що одержують із нітратних солей Ni та Co, який **відрізняється** тим, що вихідні нітратні солі змішують із карбамідом (з загартуванням) та ретуром (готовою шпінеллю), нагрівають при температурі 200-215 °C з швидкістю нагріву 0,5 °C/хв. в пароповітряному середовищі та прокалюють на другій стадії термолізу при температурі 350 °C протягом 6 годин.

Корисна модель належить до виробництва каталізаторів для електродів хімічних джерел струму та може бути використана в енергетичній промисловості.

Досягнутий рівень техніки в даній області характеризується такими прикладами.

Відомий спосіб (Авт.Св. СРСР №458324 кл. B01J37/03, 1973), згідно якого одержують каталізатор - нікель-кобальтову шпінель шляхом спільного осадження аміаком нікеля та кобальту із розчину суміші нітратних солей із наступним висиханням осадку та прокалюванням його при 350-400°C до утворення структури зворотної шпінелі. Одержана шпінель має питому електропровідність порядку 2-3Cm cm⁻¹ та питому поверхню (згідно метода БЕТ) 40-50м²/г.

Основним недоліком цього способу є той факт, що в процесі термолізу спільно осаджених гідроксидів Ni та Co відбувається значне виділення шкідливих газоподібних оксидів азоту, що значно погіршує умови праці та забруднює навколишнє середовище.

Відомий також спосіб (Авт. Св. СРСР № 1554702 кл. H01M4/88, 1988) здобуття каталізатора Ni/Co шпінелі шляхом соосадження гідроксидів Ni та Co аміаком із включенням етапу відмивання осадку дистильованою водою перед сушкою та термообробкою.

Цей спосіб має можливість одержати каталізатор із електропровідністю 6Cm·cm⁻¹, однак, не виключає газовиділення оксидів азоту при термолізі та не забезпечує екологічну чистоту процесу.

Найбільш близьким до заявленого об'єкту (прототип) є спосіб (Патент Росії SU 1825317 A3, B01J37/03, 23/74, 1993) щодо одержання каталізатора шляхом соосадження аміаком гідроксидів Ni та Co із розчинів нітратів цих металів, відділення та промивки осадку, його термообробки із наступним прокалюванням. Осадок перед термообробкою змішується із карбамідом в кількості 150-200% від стехіометричного рахунку на вміст первинних нітратів, а термообробку на першій стадії проводять при 220-280°C протягом 1,5 годин.

Спосіб дозволяє запобігти виділення шкідливих газів в процесі виробництва каталізатора (ступінь денітрації досягає 98%), що значно покращує умови праці та виключає забруднення повітряного басейну.

Недоліком цього способу є значна трудомісткість процесу синтезу, пов'язана із значною кількістю технологічних операцій та зниженим виходом продукту через неконтрольоване комплексування при осадженні гідроксидів. Електропровідність шпінелі знаходиться у межах 7Cm·cm⁻¹.

Задачею, на рішення якої спрямована пропонуєма корисна модель, є підвищення електропровідності матеріалу, скорочення кількості технологічних операцій, зменшення відходів виробництва при відсутності газовиділення оксидів азоту та підвищення виходу синтезованого продукту.

Вказана задача вирішується способом одержання каталізатора для повітряного електрода - нікель-кобальтової шпінелі із нітратних солей Ni та Co, який відрізняється тим, що з метою скорочен-

(13) **U**
(11) **58687**
(19) **UA**

ня кількості технологічних операцій, зростання виходу продукта та зростання його електропровідності вихідні нітратні солі змішують із карбамідом (з загартуванням) та ретуром (готовою шпінеллю), нагрівають при 200-215°C з швидкістю нагріву 0,5°C/хв в пароповітряному середовищі та прокалюють на другій стадії термолізу при 350°C протягом 6 годин.

Технічним результатом корисної моделі є створення спрощеної технології, синтезу цього каталізатора.

Спільними ознаками пропонуємої корисної моделі та прототипу є змішування вихідних нітратів із карбамідом в певному стехіометричному співвідношенні та їх прокалювання.

Відмітними ознаками є проведення в процесі термолізу повільного процесу нагрівання суміші в області температур 200-215°C із швидкістю 0,5°C/хв. та наявність пароповітряного середовища. У пропонуємій технології відсутні операції щодо розчинення солей, осадження гідроксидів, промивки осадку, що значно полегшує трудомісткість технологічного процесу, усуває кількість промивних вод, збільшує вихід продукта та електропровідність каталізатора. Ця технологія поряд із вказаними перевагами забезпечує повну екологічну чистоту процесу.

Пропонуємий спосіб здійснюється наступним чином.

Маса готується шляхом послідовного змішування компонентів: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (20г), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (38г),

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (35г). Одержану суміш висушують в сушильній шафі при температурі 85°C на протязі 30 хвилин до її розплавлення із наступним висиханням на повітрі (3 доби) при кімнатній температурі. Умови висихання розплаву були різними: без перемішування маси, при неперервному перемішуванні а також із загартуванням на льоду до повного затвердіння розплаву. Одержану масу дроблять, розтирають та перепускають через сито (0,5мм).

Наважку маси (20,7г) змішують із ретуром (голова нікель-кобальтова шпінель, 7,5г), який вводять для подавлення бурного протікання реакції при нагріванні, переносять до сушильної шафи для проведення першої стадії термолізу, нагрівають при 200-215°C. Швидкість нагріву в інтервалі цих температур складає 0,5°C/хв. В цих умовах досягається повна (100%) денітрація технологічного процесу. Першу стадію термолізу проводять у повітряному чи пароповітряному середовищі (у шафу вносять ємність із водою).

Після проведення першої стадії термолізу масу прокалюють при температурі 350°C протягом 6 годин (друга стадія) при довільній швидкості нагріву. Досліджують електропровідність продукту, розраховують його кінцевий вихід.

В таблиці наведені результати досліджених характеристик зразків із масами, що одержано в різних технологічних умовах їх виготовлення

Таблиця

№ зразка	Умови виготовлення маси		Характеристики кінцевого продукта (після прокалювання при 350°C)	
	Одержання розплаву до затвердіння	Середовище на першій стадії термолізу (200-215°)	Електропровідність, σ , См·см ⁻¹	Вихід на другій стадії, %
1	Без перемішування	Повітряне	7,5	78
2	Без перемішування	Пароповітряне	12,0	88
3	Непереривне перемішування	Пароповітряне	16,5	91
4	Загартування	Пароповітряне	18,0	98

Результати, що наведено в таблиці, свідчать про те, що пропонуємий спосіб синтезу каталізатора - нікель-кобальтової шпінелі забезпечує значне (на 20%) збільшення виходу продукта та ріст (в 2,5 рази) його електропровідності порівняно із відомими аналогами. При цьому електрохімічні

характеристики продукта залишаються постійними. Означений спосіб дає можливість його перспективного використання у виробництві вітчизняних джерел струму в різних галузях енергетики із забезпеченням екологічної чистоти та зниженої трудомісткості технологічного процесу.