

Н. Д. Иванова, Е. И. Болдырев, М. О. Данилов, А. В. Филатов,
О. А. Стадник, В. Н. Новиченко, Н. Н. Щербатюк

Каталитическая активность оксидных соединений молибдена на различных носителях в реакции восстановления кислорода

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины В. Н. Беляковым)

Розроблено метод електрохімічного синтезу плівок оксидних сполук молібдену, нанесення їх на різні металічні носії та вуглецевий матеріал. Оцінено каталітичну активність отриманих каталізаторів на різних носіях у реакції відновлення кисню. Показано, що найбільшу каталітичну активність має оксидна сполука молібдену, що нанесена на вуглецеву матрицю. Її величина близька до каталізатора на основі срібла. Отже, каталізатор на основі оксиду молібдену може бути рекомендований до застосування як катодний матеріал у паливному елементі.

Оксидные соединения переходных металлов, в том числе и оксидные соединения молибдена, находят широкое применение в качестве каталитически активных материалов: катализаторов мягкого окисления углеводородов [1], катодных материалов в химических источниках тока — батареях и аккумуляторах [2]. Необходимо отметить, что, как правило, это соединения молибдена нестехиометрического состава, поскольку известно, что каталитическая активность увеличивается с ростом количества дефектов структуры и степени отклонения состава соединения от стехиометрии [3]. Степень дисперсности материала, увеличение его удельной поверхности также приводят к росту его каталитической активности [4]. Ранее был разработан электрохимический метод синтеза оксидных соединений переходных металлов нестехиометрического состава [5], позволяющий регулировать дисперсность их частиц потенциалом электрода.

Цель работы — определение каталитической активности полученных оксидных соединений молибдена в реакции восстановления кислорода, а также исследование влияния различных носителей катализатора (сталь, никель в виде пластины и решетки; сажа) на их активность в указанной реакции.

Для этого были получены оксидные соединения молибдена из водных растворов, содержащих $г \cdot л^{-1}$: $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (“х. ч.”) — 10; HF (“о. ч.”) — 1 (обр. № 1), 2 (обр. № 2), 4 (обр. № 3).

Условия электролиза: температура электролита — комнатная; плотность тока — 0,5–1,0 $A \cdot дм^{-2}$, время электролиза — 10 мин. При данных условиях толщина покрытия составляла 10–12 мкм.

Состав синтезируемых соединений анализировали с помощью энергодисперсионного микроскопа JSM-6490 LV, размер частиц — ТЕМ 1230 (JEOL, Япония).

Каталитическую активность оценивали по величине токов обмена, которые получены из анализа вольт-амперных зависимостей, согласно известной методике [6]. Электрохимические характеристики оксидных соединений молибдена приведены в табл. 1. Как видно

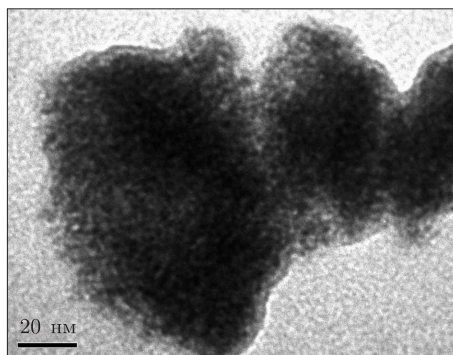


Рис. 1. Микрофотография оксидного соединения молибдена, синтезированного электрохимическим методом в виде порошка

из данных таблицы, наибольшей каталитической активностью обладает образец 1, который использовали для дальнейших исследований.

Структуру синтезированных оксидных соединений молибдена определяли с помощью рентгеноструктурного анализа (ДРОН-3.0) в коротковолновом молибденовом K_{α} -излучении (с монохроматором) в диапазоне 2θ до 40° . Полученные рентгенограммы характеризуются очень размытыми линиями на малых углах. Это явление характерно для рентгеноаморфного мелкодисперсного материала, а также для соединений с очень большим количеством дефектов в кристаллической решетке. Вывод о мелкодисперсности частиц согласуется с результатами электронно-микроскопических исследований полученных оксидных соединений молибдена (18–20 нм) (рис. 1).

Для более четкого выделения линий кривые рентгенограммы обрабатывали следующим образом. Для каждой рентгенограммы уровень фона описывали кривой, соответствующей уравнению: $y = a + br^x$, которую затем вычитали из экспериментальных кривых. На рис. 2 представлены обработанные результаты рентгенограммы для рассматриваемых соединений оксидов молибдена исходного образца и образцов после термообработки при различных температурах.

Наличие мелкодисперсных частиц и сложение линий от соединений переменного состава, в том числе нестехиометрических, позволяют объяснить очень широкие пики на рентгенограмме исходного образца, но не дают возможности однозначно определить состав данного соединения. Положение пиков позволяет предположить наличие соединений на основе гидратированной фазы H_2MoO_3 , что не исключает присутствие таких фаз, как $Mo_{3-x}(OH)_x$, $MoO_3(H_2O)_2$, $MoO_3(H_2O)_{0,5}$, $Mo_3O_8 \cdot H_2O$. Наши результаты согласуются с приведенными в литературе [7] данными: соединения Mo_4O_{11} , Mo_8O_{23} , Mo_9O_{26} , $Mo_{17}O_{47}$ имеют кристаллическую решетку типа рутила, в которой происходит снижение валентности металла.

Термообработка при $170^{\circ}C$ не приводит к заметному изменению формы и положения линий. На этом этапе происходит удаление только воды, однако уже после $280^{\circ}C$ наблюдается

Таблица 1

Номер образца	HF, г · л ⁻¹	η , В	$i_0 \cdot 10^2$, мА · см ⁻²
1	1	0,46	2,1
2	2	0,48	1,7
3	4	0,54	0,8

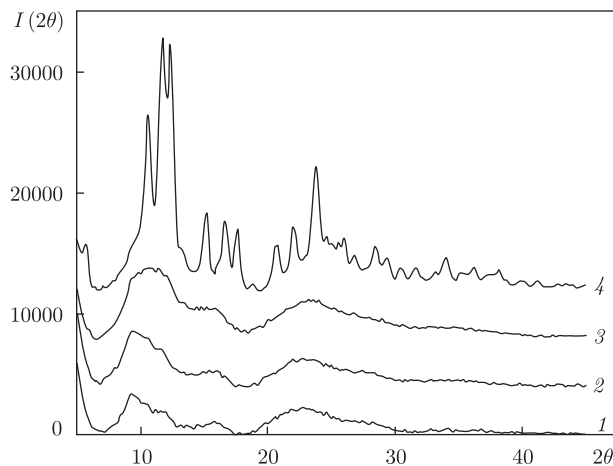


Рис. 2. Рентгенограмма оксидных соединений молибдена при различных температурах термообработки: исходный образец (1); при 170 °С (2); при 280 °С (3); при 340 °С (4)

небольшое смещение дифракционных максимумов в сторону больших углов и появление новых широких пиков. Следовательно, при такой температуре начинается образование новой фазы. После термообработки при 340 °С от старых фаз остаются только следы, а новая фаза дает гораздо более узкие пики, что обусловлено большей однородностью ее состава и меньшим количеством дефектов. При этом также происходит укрупнение частиц. Однако достаточно широкие пики препятствуют точной идентификации соединения. Наиболее подходящие фазы — это MoO_2 , $\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{OH})$, MoO_3 .

Для исследования влияния носителя катализатора на восстановление кислорода применяли макет ячейки кислородного электрода топливного элемента с цинковым анодом в щелочном электролите при повышенном давлении кислорода [8]. Кислород к электроду подавали от электрохимического генератора кислорода. Разрядные характеристики устанавливали в гальваностатическом режиме относительно цинкового электрода. При нагрузке 0,4 В (относительно нормального водородного электрода) определяли рабочую плотность тока, т. е. скорость реакции восстановления кислорода для каждого типа носителя катализатора. В качестве носителей катализаторов использовали материалы: нержавеющая сталь — пластина, решетка; никель — пластина, решетка; углеродный материал — сажа, прессованная в виде таблетки. Значения рабочей плотности тока ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) процесса электровосстановления кислорода с участием катализатора на различных носителях приведены в табл. 2. Материалы носителей являются доступными и дешевыми, на них легко можно наносить электрохимически тонкие слои катализатора. Геометрическая поверхность носителей была одинаковой, но для углеродного материала (сажи) учитывалась ее удельная поверхность. Весовое количество нанесенного катализатора во всех случаях было одинаковым. Распределение оксидного соединения молибдена на металлическом носителе является равномерным как на пластинах, так и решетках (рис. 3, а). При его на-

Таблица 2

Сталь		Никель		Углерод
Пластина	Решетка	Пластина	Решетка	Сажа
60	360	80	400	480

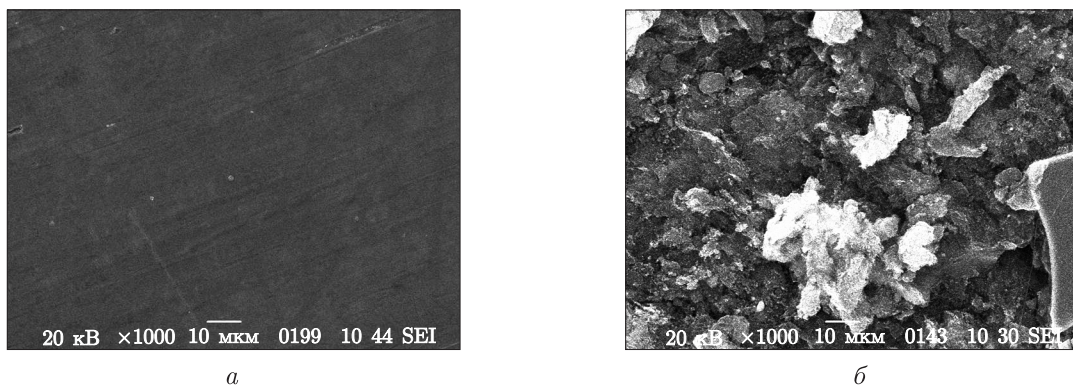


Рис. 3. Микрофотография оксидного соединения молибдена на пластине из нержавеющей стали (а) и на таблетке из сажи (б)

несении на углеродный носитель распределение катализатора носит островковый характер (рис. 3, б).

Необходимо различать металлические носители и углеродные. В данном случае носители из нержавеющей стали и никеля (пластины) следует отнести к инертным подложкам, поскольку различие между данными по каталитической активности невелики. Расхождение для носителей в виде решеток несколько выше, поскольку их истинная поверхность значительно выше, чем пластин. Удельная поверхность углеродного носителя существенно больше, чем у металлических. Отметим, что углеродные носители являются катализаторами реакции восстановления кислорода. Слой оксидного соединения молибдена как катализатор, нанесенный на каталитически активный носитель, усиливает его каталитические свойства, т.е. наблюдается синергетический эффект.

Полученные результаты по каталитической активности оксидов молибдена сравнимы с данными катализатора, содержащего серебро (5%), для которого величина рабочей плотности тока при той же поляризации составляет $500 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ [9].

Таким образом, каталитически активные оксидные соединения молибдена были получены электрохимическим методом. Установлено, что условия синтеза определяют состав соединения, величину тока обмена и, следовательно, его каталитическую активность. Согласно представленным данным следует, что лучшим носителем катализатора на основе оксидного соединения молибдена является матрица из углеродного материала. Высокая скорость процесса восстановления кислорода определяется структурой как самого катализатора, так и его носителя. Полученные оксидные соединения молибдена применимы для кислородных электродов топливных элементов, а данные по их каталитической активности сопоставимы с результатами для катализаторов, содержащих драгоценные металлы.

1. Крылов О. В., Киселев В. Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. – Москва: Химия, 1981. – 288 с.
2. Temperoni C., Cignini P., Icovi M., Panero S. Non-stoichiometric molybdenum oxides as cathodes for lithium cells. Part III. Cells based on $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$ // J. Electroanal. Chem. – 1980. – **108**, No 2. – P. 169–180.
3. Mari C. M. Electrochemical uses of largely nonstoichiometric oxides // Solid State Ionics. – 1984. – **12**. – P. 419–430.
4. Trasatti S. Surface chemistry of oxides and electrocatalysis // Croatica Chem. Acta. – 1990. – **63**, No 3. – P. 313–329.
5. Иванова Н. Д., Болдырев Е. И., Стадник О. А. и др. Электрохимический синтез наноструктурных оксидов Cr, Mo, Co и их свойства // Доп. НАН України. – 2009. – № 2. – С. 131–134.

6. *Иванова Н. Д., Филатов К. В., Городынский А. В. и др.* Ионная проводимость и каталитическая активность соединений // Докл. НАН Украины. – 1992. – № 11. – С. 136–139.
7. *Besenhard J. O., Heydecker J., Wudy E., Fritz H. P.* Characteristics of molybdenum oxide and chromium oxide cathodes in primary and secondary organic electrolyte lithium batteries. Part II. Transport properties // Solid State Ionics. – 1983. – **8**, No 1. – P. 61–71.
8. *Иванова Н. Д., Данилов М. О., Болдырев Е. И., Вьюнова Н. В.* Определение кислорода в газовых средах газодиффузионным электродом на основе диоксида марганца // Журн. аналит. химии. – 2004. – **59**, № 10. – С. 1088–1090.
9. *Kostowskyj M. A., Gilliam R. J., Kirk D. W., Thorpe S. J.* Silver nanowire for alkaline fuel cell // Int. J. Hydrogen Energy. – 2008. – **33**, No 20. – P. 5773–5778.

*Институт общей и неорганической химии
им. В. И. Вернадского НАН Украины, Киев
Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова
НАН Украины, Киев
Институт ботаники им. М. Г. Холодного
НАН Украины, Киев*

Поступило в редакцию 29.03.2010

**N. D. Ivanova, Ye. I. Boldyrev, M. O. Danilov, A. V. Filatov, O. A. Stadnik,
V. N. Novichenko, N. N. Shcherbatyuk**

Catalytic activity of molybdenum oxide compounds on different supports in the oxygen reduction reaction

An electrochemical method for the synthesis of films of molybdenum oxide compounds and their deposition on different metallic substrates and a carbon matrix has been developed. The catalytic activities of the obtained catalysts on different supports in the oxygen reduction reaction are estimated. It is shown that the molybdenum oxide compound deposited on the carbon matrix has the highest catalytic activity and can be recommended for the application as a cathode material in fuel cells.