

Экспериментально установили зависимость степени набухания гидрофобно модифицированных гелей ПАК от рН внешнего раствора. Без гидрофобных групп при низких величинах кислотности гель почти не содержит воду, он сколлапсирован, а при повышении рН начинает набухать, и когда ионизация достигает максимума, 1 г полимера (в расчете на сухой вес) способен поглотить 300 г воды. В модифицированном геле гидрофобные взаимодействия вызывают образование агрегатов, которые играют роль дополнительных сшивок и препятствуют набуханию. Чтобы перевести такой гель в набухшее состояние, необходимо разрушить агрегаты. Для этого нужно ввести дополнительное количество заряженных звеньев (т.е. повысить рН среды). Чем больше ассоциирующих групп и чем сильнее их притяжение друг к другу, тем значительно смещается рН переход.

Список использованной литературы

1. Ергожин Е.Е., Уткелов Б.А. Хелатные полимерные реагенты.- Алматы, Гылым, 1998. – 247 с.
2. Аширов А. Ионообменная очистка сточных вод, ратсворов и газов. – Л., 1983. – 295 с.
3. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А., Кудайбергенов С.Е. Полимерные комплексы и катализаторы. Алма – Ата. 1982. – 191 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСИДА МОЛИБДЕНА С ДОБАВКАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА КИСЛОРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА

**Софронков А.Н.
Калинчак В.В.
Васильева М.Г.
Шевченко С.В.**

Профессор, зав. кафедры химия окружающей среды Одесского государственного экологического университета; Профессор, зав. кафедры теплофизики Одесского национального университета им. И. И. Менчикова; Старший преподаватель кафедры химия окружающей среды Одесского государственного экологического университета; Старший преподаватель кафедры химия окружающей среды Одесского государственного экологического университета

RESEARCH OF OXIDE OF MOLYBDENUM WITH ALKALINE METALS ADDITIONS AS CATALYST OF OXYGEN ELECTRODE

**Sofronkov A.N.
Kalinchak V.V.
Vasilieva M.G.
Shevchenko S.V.**

Professor, head of environmental chemistry department of the Odessa State Environmental University; Professor, head of thermophysics department of the Odessa I.I. Mechnikov National University; Senior lecturer of environmental chemistry department of the Odessa State Environmental University; Senior lecturer of environmental chemistry department of the Odessa State Environmental University

Аннотация

В работе рентгенофазовым, электронномикроскопическим, ИК-спектроскопическим и каталитическим методами исследована оксидная система $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ с различным процентом содержания лития. Система получена методом золь-гель технологии и используется в качестве катализатора кислородного (воздушного) элек-

тродов различных химических источников тока. Установлена высокая каталитическая активность в реакции разложения пероксида водорода. Показана связь каталитической активности со структурой и строением исследуемых систем и возможность использования данных систем в электрохимических генераторах.

Abstract

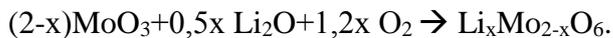
During the work oxide system $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ with different percentage of lithium was investigated by X-ray phase, electron microscopy, infrared spectroscopy and catalytical methods. The system has been obtained by sol-gel technology and is applied as a catalyst of oxygen (air) electrode of different chemical sources of electric energy. High catalytic activity in decomposition reaction of hydrogen peroxide was established. Connection of catalytic activity with the structure and composition of investigated systems and the possibility of appliance of the given systems in electrochemical generators is demonstrated.

Ключевые слова: синтез, электрокатализ, оксидные системы, строение, структура

Keywords: synthesis, electrocatalysis, oxide systems, composition, structure.

Соединение на основе оксидов металла переменной валентности находят в последнее время широкое применение в различных областях науки и техники [1-3]. В частности [4] перспективно их использование в качестве катодов различных химических источников тока (топливных элементов, металл-воздушных, аккумуляторов). В данной работе, в качестве катализатора кислородного (воздушного) электрода использованы твёрдые растворы оксидов молибдена и лития.

Образование твёрдого раствора в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ можно представить следующей схемой:



Указанные катализаторы готовили на основе золь-гель технологии путём гидролиза молибденовой сини. Гель деспиргировали с помощью магнитной мешалки.

Комплексные растворы полимерного электролита изготавливали путём растворения полиэтиленоксида (ПЭО) (относительная молекулярная масса- $5 \cdot 10^6$) и триортметансульфоната лития в дистиллированной воде так, чтобы получить 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 и 10% растворы ПЭО- LiCF_3SO_3 . Коллоидные растворы полипиррола (ПП) получали путём окисления пиррола хлористым железом (FeCl_3).

Далее производили тщательное смешивание геля молибденовой сини с полиэтиленоксидом и коллоидного полипиррола, обеспечивающее дисперсность и однородность смеси.

Кислородные электроды изготавливали из дисперсного никеля путём прессования в специальной прессформе (диаметр- $5 \cdot 10^{-2}$ м, толщина- $5 \cdot 10^{-4}$ м, давление прессования- $9,8 \cdot 10^5$ н/м²). [5]

Затем на прессованные никелевые электроды литьём наносили полученные композиты, сушили их в вакуумном шкафу (Р-10 мм Hg) при $T=393^\circ\text{K}$, а затем прокаливали при $T=793^\circ\text{K}$ в течении 1h. Полученные таким образом электроды исследовали в обычной электрохимической стеклянной ячейке, где определяли скорость разложения H_2O_2 и снимали поляризационные кривые, на основании которых строили тафелевские кривые по которым оценивали активность электродов. [6]

Предварительно образующиеся плёнки исследовали методами рентгенографии и электронной микроскопии. Результаты исследования показали однородность плёнок и отсутствие каких-либо выделяющихся образований. Просвечивающая электронная микроскопия показала, что гель оксида молибдена обладает структурой, содержащей лентообразные переплетающиеся волокна толщиной - $15 \cdot 10^{-6}$ м. [7]

Из рентгенографических исследований установил, что прерывистые линии на рентгенограммах соответствуют (межплоскостные расстояния- d) MoO₃ и имеют преимущественные направления (перпендикулярные подложки). [8]

Для подтверждения рентгенофазового анализа об отсутствии в системе новых фаз на установке UR-20 были сняты ИК- спектры (взвесь в вазелиновом масле). ИК- спектры MoO₃ содержат две узкие полосы поглощения- 970 и 920 см⁻¹ и сплошную область поглощения в интервале 620-480 см⁻¹. Введение щелочного оксида металла не приводит к заметным изменениям в спектрах по сравнению со спектром MoO₃. Появляется добавленная узкая полоса поглощения 945 см⁻¹. По мере увеличения концентрации щелочного металла происходит изменение характера спектра: узкая полоса поглощения 970 см⁻¹, обусловленная колебанием связи Mo=O, сдвигается в область меньших волновых чисел 970

см⁻¹, что свидетельствует об уменьшении характера двойной связи и увеличением подвижности. Значительно увеличивается величина полосы поглощения при 920 см⁻¹ и почти совсем исчезает широкая полоса поглощения в области 620-480 см⁻¹. Увеличивается интенсивность полосы поглощения $\nu=945$ см⁻¹ (Li-O). Данные ИК-спектра подтверждают, что образование новых фаз в системе Li₂O-MoO₃ не происходит- новых полос поглощения не возникает. [9]

Для определения каталитической активности катализаторы испытывали в модельной реакции разложения пероксида водорода [10]. Так как известно, что восстановление кислорода на оксидных системах идёт через образование перекиси водорода- $O_2 + H_2O + 2e \leftarrow \rightarrow HO_2^- + OH^-$.

Удельную поверхность катализаторов определяли методом БЭТ. [11] Некоторые кинетические характеристики катализаторов Li_xMo_{2-x}O₆ в реакции разложения пероксида водорода представлены в таблице, где n- порядок реакции, E- энергия активации, K- константа скорости, A- предэкспоненциальный множитель, S- удельная поверхность, S*- энтропия активации.

Таблица

Некоторые кинетические характеристики катализаторов Li_xMo_{2-x}O₆ (Тпр.- 793 К)

Катализатор % Li	n	E, кдж/моль	K·10 ⁻⁶	lgA, моль·м ⁻² ·с ⁻¹	Суд., м ² ·г ⁻¹	S* дж·к ⁻¹ ·моль ⁻¹
1,0	0,9	21,3	0,53	3,66	14,1	348,0
2,5	1,0	20,9	0,84	3,85	15,0	294,0
5,0	1,0	19,8	0,98	3,91	15,3	195,0
7,5	1,0	17,3	1,52	4,07	15,0	210,0
10,0	1,0	20,0	1,02	3,82	15,0	277,0

Как известно [12], потенциалы кислородного электрода во всей области значений pH устанавливается очень медленно и плохо воспроизводится.

Причина такого поведения заключается в большой энергии связи в молекуле кислорода. Разорвать эту связь ниже температуры 423 К удаётся лишь окольным путём через образование пероксида водорода. Электрод на основе Li_xMo_{2-x}O₆ (7,5 % лития) (наибольшая каталитическая активность в реакции разложения пероксида водорода), наибольшее значение тока обмена на исследуемых электродах, погруженных в раствор 1М КОН, через который осуществляется барботаж кислорода, при атмосферном давлении принимается потенциал $\phi=0,93$ В. Как известно [13], эта величина является функцией парциального давления кислорода. Значение $d\phi/d[\lg P_{O_2}]=0,029$, т.е. зависимость $\phi=f(\lg P_{O_2})$, подчиняется уравнению Нернста, которое для реакции $O_2 + H_2O + 2e \leftarrow \rightarrow HO_2^- + OH^-$ имеет вид $\phi = \phi_0 + 2,3RT/2F - \lg P_{O_2} \cdot a_{H_2O} / a_{HO_2^-} \cdot a_{OH^-}$

В интервале концентраций пероксида водорода, где наклон прямой близок к величине $2,3RT/2F$, нами была определена величина квазистационарного потенциала си-

стемы O_2/HO_2^- . Для расчёта использовали следующие значения: φ - экспериментальное полученное значение потенциала электрода, $P_{O_2} = 1$ атм, $a_{OH^-} = 0,755$, $a_{OH_2} = a_{H_2O_2}$. Расчёт показал, что среднее значение потенциала $\varphi = 0,773$ В (согласно [14] эта величина 0,770-0,780 В).

Таким образом показано, что значение стационарного потенциала электрода на основе $Li_xMo_{2-x}O_6$ в щелочном растворе, насыщенном кислородом, определяется обратимым протеканием реакции $O_2 + H_2O + 2e \rightleftharpoons HO_2^- + OH^-$. А твёрдые растворы на основе оксида молибдена с добавками щелочных металлов могут быть использованы в качестве катализатора кислородного (воздушного) электрода электрохимического источника тока.

Литература

1. Пальгуйев С. Ф., Зальдерман В. К., Земцов В. И. Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств. –М.; Наука,- 1990, 197 с.
2. F. Ocusi, Energy Consew, 1991, 43, №7, p. 18-20
3. M. Junickiw, T. Hiroaki, N. Kazunori, S. Tadashi. Solid State Ionics, 1991, 49. p. 111-118
4. R. Xuo, X. Huang, Z.Zhang, L. Wang 5th Lut Meet on Lithium Batterias, 1990 Beijing, China, p. 14-16
5. Юсти Э., Виндель А., Топливные элементы, -М.; МИР, 1964, 480 с.
6. Феттер К., Электрохимическая кинетика, -М.; Химия, 1967, 856 с.
7. Шиммель Г., Методы электронной микроскопии, -М.; МИР, 1972, 300 с.
8. Американская рентгеновская картотека Общества испытателей материалов,, 1957
9. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник под ред. К. С. Краснова, -Л. Химия, 1979, 446 с.
10. Фильштих, Топливные элементы, -М.; МИР, 1968, 419 с.
11. Грег С., Синг. К., Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость., -М.; МИР. 1970, 407 с.
12. Фрумкина А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н., Кинетика электродных процессов. –М.; Изд-во МГУ, 1952, 318 с.
13. Левин А. И. Теоретические основы электрохимии. –М., Metallurgia, 453 с.
14. Латимер В. А. Окислительное состояние элементов и их потенциал в водных растворах. –М.; ИЛ, 1954, 284 с.