

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ $\text{Li}_x\text{M}_{2-x}\text{O}_6$

Софронков А. Н.¹, Гавдзик А.А.², Васильева М.Г.¹

¹*Одесский государственный экологический университет (г. Одесса, Украина)*

²*Ополевикий государственный университет (г. Ополе, Польша)*

Проблема непосредственного превращения химической энергии топлива в электрическую весьма актуальна. С этим связано то, что соединения на основе оксидов металлов переменной валентности находят в последнее время широкое применение в различных областях науки и техники. В частности 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, приготовленных различными методами:

1. Твёрдые растворы на основе оксида молибдена готовили путём обработки пропиткой оксида молибдена MoO_3 уксуснокислыми литием для получения твёрдого раствора различной концентрации (1%, 2,5%, 5%, 7,5%, 10% Li).

Указанные системы прокаливали при различных температурах (673, 723, 773, 823, 873 К). Далее, первоначально определяли активность приготовленных металлургическим путём катализаторов в модельной реакции разложения H_2O_2 .

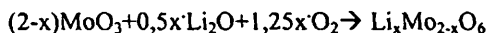
2. Во второй серии экспериментов указанные катализаторы готовили на основе золь-гель технологии путём гидролиза молибденовой кислоты и далее проводили тщательное смешивание геля молибденовой сини с полиэтиленоксидом и коллоидного полипиррола, обеспечивающие дисперсность и однородность смеси.

Катализаторы, полученные методом золь-гель технологии наносили на прессованные никелевые электроды литием, затем выдерживали в вакуумном шкафу ($P \sim 10$ мм Hg) при $T = 393^\circ\text{K}$ и прокаливали при $T = 793^\circ\text{K}$ в течении 1h. Полученные таким образом электроды исследовали с помощью потенциостата «Sistem-500» 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.

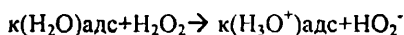
Предварительно полученные плёнки исследовали методами рентгенографии и электронной микроскопии. Результаты исследования показали однородность плёнок и отсутствие каких-либо выделяющихся образований. Просвечивающая электронная микроскопия показала, что гель оксида молибдена обладает структурой, содержащей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

Из рентгенографических исследований установили, что прерывистые линии на рентгенограммах соответствуют (межплоскостные расстояния - d) MoO_3 и имеют преимущественные направления (перпендикулярные подложке).

Образование твёрдого раствора в полученных системах осуществляли по следующей схеме:

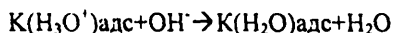


Как известно, к каталитическому разложению пероксида водорода в жидкой фазе применим как цепной, так и нецепной механизм реакции, которая может протекать с участием как ионов, так и радикалов. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что лимитирующей стадией разложения пероксида водорода на катализаторах $\text{Li}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_6$ не является адсорбция или образование поверхностных пероксидных соединений, т.к. в подобных случаях промежуточное активное состояние не может иметь одинаковый энергетический барьер. Определяющей скоростью реакции может быть диссоциация молекулы пероксида водорода по уравнению:

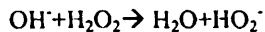


Так как теплоты образования H_2O и H_3O^+ на катализаторе равны, то при соизмеримой теплоте адсорбции H_2O и H_3O^+ на катализаторе для протекания реакции требуется 28 кДж/моль.

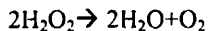
Полученная величина теплового эффекта реакции близка по своему значению к найденному экспериментально значению энергии активации каталитического разложения H_2O_2 на исследуемых катализаторах. Образовавшиеся по реакции ионы могут рекомбинировать по реакции:



Либо участвовать в продолжении цепи реакции:



что способствует суммарной реакции:



Таким образом показано, что значение стационарного потенциала электрода на основе $\text{Li}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_6$ в щелочном растворе, насыщенном кислородом, определяется обратимым протеканием реакции $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e \leftrightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$. А твёрдые растворы на основе оксида молибдена с добавками щелочных металлов могут быть использованы в качестве катализатора кислородного (воздушного) электрода электрохимического источника тока.