

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ОКИСЛЕННЫХ Ni-Co СПЛАВОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ПУТЕМ

Софронков А.Н.

*Профессор кафедры защиты окружающей среды
Одесского государственного экологического университета*

Костик В.В.

*Доцент кафедры защиты окружающей среды
Одесского государственного экологического университета*

Васильева М.Г.

*Старший преподаватель кафедры защиты окружающей среды
Одесского государственного экологического университета*

CATALYTIC ACTIVITY OF OXIDIZED Ni-Co ALLOYS OBTAINED BY ELECTROCHEMICAL WAY

Sofronkov A.

*professor, Environmental Chemistry Faculty of the
Odessa State Ecological University*

Kostik V.

*Assistant professor, Environmental Chemistry Faculty of the
Odessa State Ecological University*

Vasilieva M.

*Senior Lecturer, Environmental Chemistry Faculty of the
Odessa State Ecological University*

Аннотация

Нами было рассмотрено электровосстановление молекулярного кислорода на сплаве. Сплав был получен электрохимическим путём.

Изучена активность сплава в реакции разложения H_2O_2 . Была показана возможность использования окисленного сплава Ni-Co в качестве катализатора кислородного электрода топливного элемента.

Abstract

The electroreduction of molecular oxygen on an alloy Ni-Co was examined. The alloy was obtained by electrochemical way.

The connexion between the structure of the alloy and the activity in the decomposition reaction H_2O_2 was established. The possibility of using an oxidized alloy Ni-Co as a fuel cells catalyst was shown.

Ключевые слова: электрокатализ, структура сплавов, применение в топливном элементе.

Keywords: electrocatalysis, alloy structure, application in fuel cells.

Применение сплавов металлов и их оксидов в качестве катализаторов электрохимического горения известно [1-3].

Исследуемые катализаторы получали путем совместного соосаждения растворимых солей указанных металлов с последующим прокаливанием при определенных температурах. Сплавы Ni-Co были получены нами путем электроосаждения на проводящую основу (оттоженую в токе водорода никелевую сетку). Состав электролита подбирался так, чтобы процентное содержание кобальта в системе составляло 10, 20, 30, 40 и 50 %. Полученные сплавы окисляли на воздухе в течение 4 часов при температурах 573, 673, 773 К, затем восстанавливали в токе водорода при $T=473\text{K}$ в течение 1,5 часов и вновь окисляли при первоначальных температурах. Электроосаждение производили из электролита следующего состава, соответственно изменяя концентрацию $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$: $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ – 140 г/л, $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ – 70, 55, 40, 30, 15 г/л, H_3BO_3 – 30 г/л, KCl – 12 г/л. Режим электролиза – $i_k=1,5 \text{ A/дм}^2$, $T = 323 \text{ K}$, $\text{pH} = 5$.

Содержание никеля и кобальта в полученном сплаве производили фотокалориметрическим методом [4] (с помощью 8-оксихинолина). Сплав окисляли на воздухе.

Рентгенофазовый анализ производили на рентгеновской установке УРС – 50 ИМ. Условие съемки: $\lambda_{\text{Co}} = 1,78 \text{ \AA}$, $U = 40 \text{ кВ}$, $I = 15 \text{ мкА}$) [5].

Межплоскостные расстояния находили с помощью таблиц Толкачева [6], а полученные соединения идентифицировали по Американской рентгеновской картотеке [7]. Данные рентгенофазового анализа приведены на рис. 1.

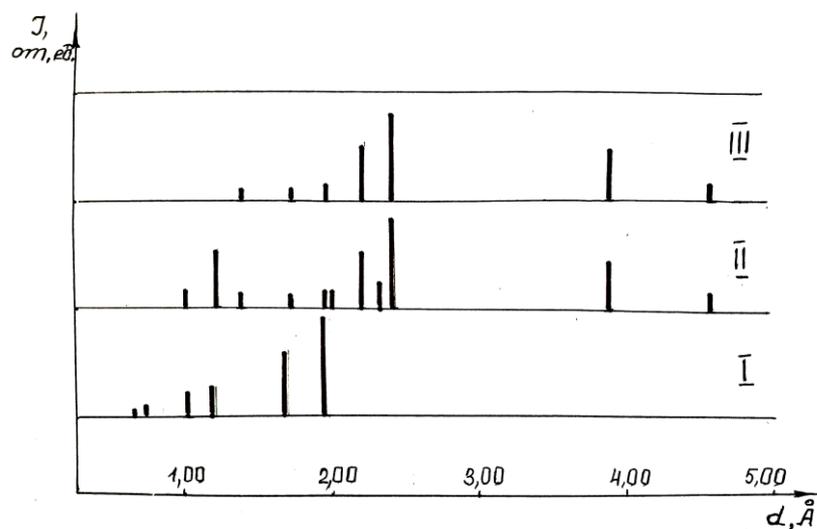
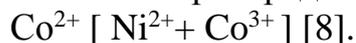


Рис.1. Межплоскостные расстояния и интенсивности линий на рентгенограммах сплава Ni-Co, полученного электрохимическим путем.

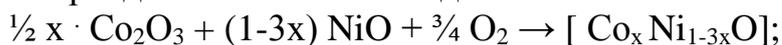
Образование шпинели в исследуемых системах может быть представлено следующим образом:



Катионное распределение в этом соединении



Процесс образования главного компонента каталитического процесса можно проедставить в таком виде:



Структура этого соединения показывает, что оно содержит два неравнценных атома кислорода



Кислород в активированном состоянии $[\text{O}(2p^5)]$ не может быть стабильным [9,10], на вершине потенциального барьера – он не только способствует перескоку дырки, но может окислять молекулы адсорбированные на поверхности катализатора, либо переходить в раствор в виде иона. Каталитическое окисление можем представить в виде следующей схемы:

$\text{O}^-(2p^5) + \text{A}_\sigma \leftrightarrow \text{O}^{2-}(2p^6) + \text{A}_\sigma^+$, где (A_σ) – окисляемое вещество на поверхности, а химическое растворение может протекать по реакции



Каталитическую активность окисленных никель-кобальтовых сплавов осуществляли в модельной реакции разложения пероксида водорода (при интенсивном перемешивании) в электрохимической ячейке, позволяющей одновременно контролировать количество выделившегося кислорода и потенциал электрода. Навеска катализатора во всех опытах была постоянной и составляла 50 мг. Это количество катализатора помещали в раствор (30% KOH). Концентрация H_2O_2 составляла 0,2 моль/литр. Удельную поверхность полученных катализаторов определяли методом БЭТ. Кинетические кривые снимали при различных температурах – 303, 313, 323 К. Из этих кривых определяли энергию активации процесса, значение предэкспоненциального множителя, а порядок реакции - из соотношения $K=f(\text{HO}_2^-)$. ----Кинетические кривые приведены на рис. 2, а рассчитанные характеристики процесса – в таблице 1.

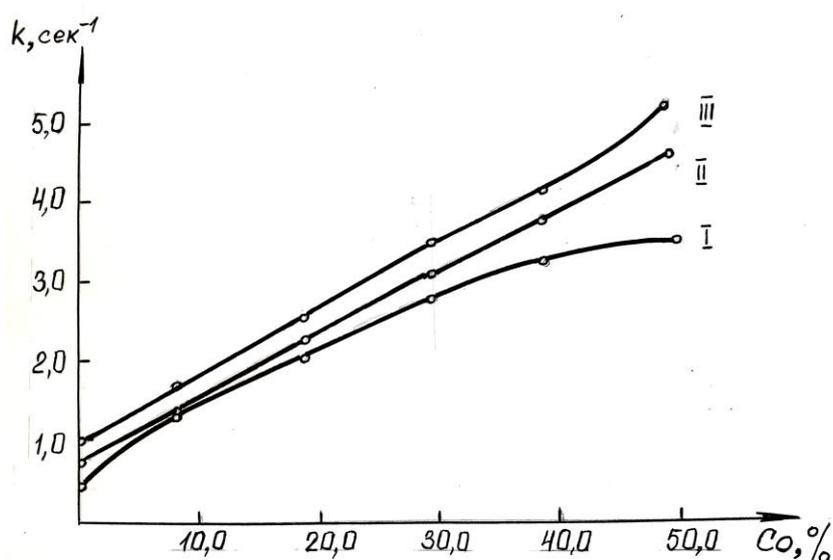


Рис.2. Зависимость константы скорости разложения H_2O_2 от содержания кобальта в сплаве

I – сплав Ni-Co

II - сплав Ni-Co, окисленный при T= 573 К, (время окисления – 3 часа)

III - сплав Ni-Co, окисленный при T= 773 К, (время окисления – 4 часа)

Таблица 1.

**Кинетические характеристики окисленного сплава Ni-Co
в реакции разложения H₂O₂ (T_{окисл.}=773 К)**

Содержание Со в катализато- ре, %	Время окисле- ния , час	Поря- док ре- акции, n	Энергия активации E,кДж/мол ь	Значение предэкспо- ненциального множи- теля, -lgA
48,9	4	1	33,0	1,40
39,6	4	1	35,0	1,75
29,9	4	1	35,9	2,05
19,8	4	1	38,0	2,10
9,7	4	1	41,1	2,20

Расшифровка рентгенограмм показала, что процентное содержание фазы NiCo₂O₄, в условиях опыта, больше при соотношениях Ni : Co, нежели при других соотношениях. Зависимость константы скорости разложения пероксида водорода и величина предельного тока (при η = 200 mV) также приходится на это соотношение.

В реакции изотопного обмена кислорода [12] наблюдается несколько иная картина, что, по нашему мнению, может быть связано с различными механизмами хемосорбции кислорода и способом приготовления катализатора, что не способствует образованию главного компонента таких систем:

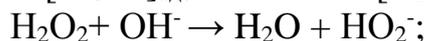
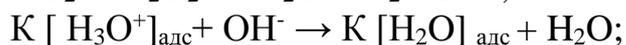
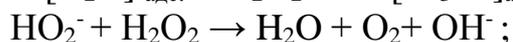
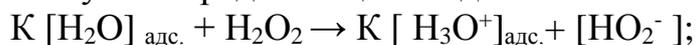


Увеличение времени окисления приводит к некоторому увеличению активности сплава, полученного электроосаждением. Это связано с тем, что металлический кобальт окисляется в 25 раз интенсивнее никеля и легко диффундирует через поверхностный активный слой [13]. В результате при увеличении времени окисления увеличивается содержание фазы NiCo₂O₄, что увеличивает каталитическую активность в реакции разложения пероксида водорода.

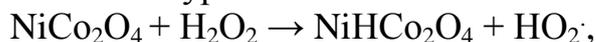
Область электрохимического восстановления кислорода сдвигается в сторону более положительных значений потенциала с увеличением содержания кобальта в системе. На наш взгляд, это объясняется уменьшением энергии активации адсорбции, что связано с подвижностью кислорода в системах на основе шпинелей. Кривые, полученные на электродах с соотношением Ni – Co = 1 : 1 имеют два четких максимума в области потенци-

алов (-50) – (-100) и (-150) – (-200) mV, что объяснимо слабо и прочно связанного кислорода с поверхностью.

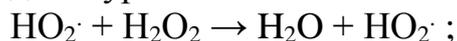
Известно [14], что каталитическое разложение H_2O_2 в жидкой фазе может протекать как с участием радикалов, так и ионов. Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод о том, что разложение H_2O_2 на изученных катализаторах не происходит с участием ионов, так как в этом случае определяющей стадией была бы одна из:



Так как теплоты образования H_2O и H_3O^+ в растворах равны [15], то для протекания реакции требуется энергия равная примерно 28,6 кДж/моль. Это значение существенно отличается от значения, полученного нами в эксперименте. Видимо, на первой стадии, происходит взаимодействие согласно уравнению:



а затем образующийся радикал участвует в разложении пероксида водорода по уравнению:



На основании вышеизложенного, показана возможность использования окисленных сплавов Ni-Co, полученных электрохимическим путем, в качестве катализатора электрохимических генераторов.

Литература

1. Фильштих В. Топливные элементы.- М.: МИР.- 1968.- 419 с.
2. Лидоренко Н.С., Мучник Г.Ф. Электрохимические генераторы тока.-М.: Энергоиздат.-1982, 448 с.
3. Софронков А.Н. Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук.- Днепропетровск, 1990.- 411 с.
4. Булатов М. И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотокolorиметрическим и спектрофотометрическим методам анализа.-Л.: Химия.-1976.-376 с.
5. Русаков А.А. Рентгенография металлов.-М.: Атомиздат.- 1977.- 479с.
6. Толкачев С.С. Таблицы межплоскостных расстояний.-М.: Химия.- 1968.-131 с.
7. Рентгеновская картотека американского общества исследования материалов (ASTM), 1957.
8. Бляссе Ж.- Кристаллохимия феррошпинелей.- М.: Metallургия.- 1968.- 194 с.
9. Об условиях образования твердых растворов $Li_xNi_{1-x}O$ и их каталитических и полупроводниковых свойствах. Э.Г.Мисюк, О.К.Давтян,

А..Софронков, М.В.Уминский// Электрохимия.- 1966.- Т.2, В.3.- С. 311-318.

10. Давтян О.К. Кинетика и катализ химических и электродных процессов.-, Ереван.: АН Армянской СР.- 1984.- 385 с.

11. Восстановление молекулярного кислорода на угле. В.Берл// Trans. Elektrochemical Soc.-1943.- 83.- С.126-133.

12. Энергия связи кислорода и каталитическая активность некоторых оксидов. В.В.Поповский, Г.К.Боресков, В.А.Сазонов// Кинетика и катализ.- 1969.- Т.10.- С. 786-795.

13. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности.- М.: ИЛ.- 1963.- 275 с.

14. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц Л.М.- Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ.-М.: Химия.- 1968.-320 с.

15. Изучение механизма каталитического разложения перекиси водорода с помощью метода МОКАО. Л.И.Чернявский, В.Д. Сутула// Кинетика и катализ.- 1969.- Т.10, В.6.- С.1264-1269.