

На правах рукописи

Баталов Роман Сергеевич

**СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ МОЛИБДЕНА И
РЕНИЯ**

02.00.01 – Неорганическая химия

02.00.05 – Электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2019

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» на кафедре общей и неорганической химии и в ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» на кафедре электрохимии.

Научные руководители: доктор химических наук, профессор
Кузнецов Виталий Владимирович
профессор кафедры общей и неорганической химии
ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева

доктор химических наук, профессор
Подловченко Борис Иванович
главный научный сотрудник кафедры электрохимии
ФГБОУ ВО МГУ им. М.В. Ломоносова

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Вольфович Юрий Миронович
главный научный сотрудник лаборатории процессов
в химических источниках тока ФГБУН Институт
физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН

доктор химических наук
Новоселов Николай Петрович
профессор, заведующий кафедрой теоретической и
прикладной химии ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский
государственный университет промышленных
технологий и дизайна

Ведущая организация **ФГБОУ Ивановский государственный химико-технологический университет**

Защита состоится 29 августа 2019 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета Д. 212.204.07 при ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» по адресу: 125047, г. Москва, Миусская площадь, д.9 в аудитории 443 (конференц-зал)

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева (<https://diss.muctr.ru/author/1091/>).

Автореферат разослан ____ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Д 212.204.07, кандидат химических наук

Шаталов Кирилл Ильич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

В связи с истощением традиционных невозобновляемых источников энергии на основе нефти и газа возникает задача поиска путей получения энергии альтернативными способами. Большие надежды в этом отношении возлагаются на разработку эффективных и экологически чистых топливных элементов, в которых химическая энергия топлива непосредственно переводится в электрическую, минуя стадии тепловой и механической энергии. Создание электрохимических генераторов позволит существенно увеличить эффективность использования топлива и решить ряд экологических проблем, вызванных сжиганием большого количества горючих ископаемых. Среди топливных элементов особый интерес представляют низкотемпературные топливные элементы (НТЭ), отличающиеся относительной простотой эксплуатации, надежностью и компактностью. Создание эффективных НТЭ требует разработки электродных материалов, обладающих высокими каталитической активностью и химической стойкостью. Для развития технологии НТЭ необходимы как поиск новых удобных способов синтеза электродов-катализаторов, так и всестороннее изучение кинетики и механизма протекающих на них электрохимических реакций.

Особый интерес для НТЭ представляют материалы, проявляющие каталитическую активность в отношении окисления наиболее простых углеродсодержащих соединений, молекулы которых содержат только один атом углерода: оксида углерода(II), метанола и муравьиной кислоты. В этом отношении перспективны композиты, содержащие платину и/или палладий и оксиды *d*-элементов, таких как рутений, вольфрам, молибден и рений. Использование систем, содержащих благородный металл и кислородсодержащие соединения переходных металлов, позволяет создать катализаторы, толерантные к монооксиду углерода и продуктам его хемосорбции, что дает возможность заменить дорогостоящий электролитический водород на значительно более дешевый водород, получаемый высокотемпературной конверсией, при реализации водородно-кислородного НТЭ. Монооксид углерода и еще ряд частиц (HCO , $:\text{C}(\text{OH})_2$ и др.) входят в состав прочносвязанных с поверхностью электрода адсорбатов, тормозящих электроокисление метанола и муравьиной кислоты. Включение оксидов переходных металлов в катализаторы снижает ингибирующее действие продуктов прочной хемосорбции. В настоящее время доказано, что материалы, содержащие оксидные соединения молибдена, проявляют высокую каталитическую активность в реакции окисления растворенного монооксида углерода, однако в отношении их каталитических свойств по отношению к реакциям электроокисления метанола (РЭОМ) и муравьиной кислоты (РЭОМК) в литературе нет единой точки зрения. Деградация молибденсодержащих катализаторов, приводящая к потере каталитической активности, вызвана неустойчивостью оксидов молибдена в

условиях РЭОМ и РЭОМК. Сказанное заставляет обратиться к композитным материалам на основе химически устойчивых молибденовых бронз. Для синтеза катализаторов может быть использован не применявшийся ранее метод «бестокового» осаждения благородного металла по реакции его ионов с восстановленными формами молибденовых бронз. Материалы, получаемые этим способом, не исследованы; их изучение является актуальным.

Другой важной проблемой, непосредственно связанной с водородной энергетикой, является поиск путей снижения стоимости электролитического водорода, который может быть использован в водородно-кислородных НТЭ. В этом отношении перспективны системы, состоящие из металлов, расположенных на разных ветвях «вулcanoобразной» зависимости тока обмена водородной реакции (РВВ) от энтальпии связи металл-водород. Особый интерес вызывают катодные материалы, включающие рений, характеризующиеся очень низким значением перенапряжения РВВ и устойчивостью при электролизе. Детальное исследование состава и структуры таких материалов, а также кинетики и механизма РВВ на них составляет актуальную научную задачу.

Цель работы:

Методами бестокового осаждения и электроосаждения с использованием соединений молибдена и рения получить ряд каталитических систем, проявляющих высокую активность в реакциях окисления НСО–соединений и электрохимического выделения водорода.

Задачи исследования:

1. По редокс-реакции между восстановленными формами водородсодержащих молибденовых бронз и раствором, содержащим соли благородных металлов, в условиях разомкнутой цепи получить композитные материалы $n\text{Pd} \cdot (\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_3)$, $n\text{Pt} \cdot m\text{Pd} \cdot (\text{H}_{x-2(n+m)}\text{MoO}_3)$ и $n\text{Pt} \cdot m\text{Ru} \cdot (\text{H}_{x-2n-3m}\text{MoO}_3)$, перспективные в качестве анодных катализаторов в НТЭ.

2. Провести систематическое исследование состава и структуры полученных катализаторов.

3. Определить активность катализаторов, синтезированных с использованием молибденовых бронз, в практически важных реакциях окисления адсорбата монооксида углерода, метанола и муравьиной кислоты. Оценить возможность использования этих материалов в качестве анодных катализаторов НТЭ.

4. Электроосаждением получить каталитически активные в РВВ системы Re–Ni, определить состав и структуру полученных материалов с помощью современных физико-химических методов.

5. Получить информацию о кинетике РВВ на Re–Ni катодах в щелочных средах.

Научная новизна работы:

1. Впервые методом осаждения в отсутствие внешней поляризации получены каталитические системы $n\text{Pd}(\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_3)$, $n\text{Pt}\cdot m\text{Pd}(\text{H}_{x-2(n+m)}\text{MoO}_3)$ и $n\text{Pt}\cdot m\text{Ru}(\text{H}_{x-2n-3m}\text{MoO}_3)$. Показано, что синтезированные катализаторы представляют собой двухфазные системы и что большая протяженность межфазных границ платиновый металл – оксидные соединения молибдена благоприятна для проявления каталитических свойств полученных материалов.

2. На полученных электродах обнаружен существенный каталитический эффект в отношении реакции окисления $\text{CO}_{\text{адс}}$ и CO в растворе. Эффект вызван влиянием молибденовых бронз на электродесорбцию $\text{CO}_{\text{адс}}$, о чем свидетельствует сильное смещение потенциала пика десорбции $\text{CO}_{\text{адс}}$ в область менее положительных значений.

3. $n\text{Pt}\cdot m\text{Pd}(\text{H}_{x-2(n+m)}\text{MoO}_3)$ и $n\text{Pt}\cdot m\text{Ru}(\text{H}_{x-2n-3m}\text{MoO}_3)$ показали высокую и стабильную активность в отношении РЭОМ в расчете как на истинную поверхность платины, так и на ее массу. Наиболее сильно каталитический эффект выражен в системе $n\text{Pt}\cdot m\text{Ru}(\text{H}_{x-2n-3m}\text{MoO}_3)$. Впервые получен композит $\text{Pd}-\text{H}_x\text{MoO}_3$, в котором активность Pd в РЭОМ близка к активности Pt .

4. $\text{Re}-\text{Ni}$ катоды, полученные электролизом, проявили высокую каталитическую активность и устойчивость в РВВ в щелочных растворах. Установлено, что в состав материала $\text{Re}-\text{Ni}$ -катода входит большое количество не восстанавливающихся при катодной поляризации оксидов рения, с присутствием которых, очевидно, и связан каталитический эффект в отношении РВВ.

Практическая значимость:

1. Системы из молибденовых бронз, модифицированных в условиях разомкнутой цепи благородными металлами, перспективны как катализаторы, толерантные к отравлению монооксидом углерода, в водородно-кислородных НТЭ. Они также могут быть использованы в метанольно-кислородном ТЭ в качестве материала анода. Токи окисления метанола на $n\text{Pt}\cdot m\text{Ru}(\text{H}_{x-2n-3m}\text{MoO}_3)$ -электродах стабильны во времени. Способ бестокового осаждения, примененный в настоящей работе, позволяет существенно снизить содержание дорогостоящих платиновых металлов в катализаторах.

2. $\text{Re}-\text{Ni}$ катоды, полученные электроосаждением, представляют интерес в качестве материала катода в электролизерах. Они характеризуются низким перенапряжением РВВ и высокой устойчивостью.

3. На основании полученных результатов может быть разработана эффективная стратегия синтеза новых каталитических материалов, содержащих соединения молибдена и рения, для ряда практически важных процессов водородной энергетики.

Достоверность и обоснованность выводов следует из привлечения независимых методов исследования, воспроизводимости и внутренней непротиворечивости полученных экспериментальных данных, их согласованности с развитыми к настоящему времени представлениями о кинетике и механизме изучаемых процессов. Результаты работы были опубликованы в ведущих отечественных и международных журналах и доложены на ряде конференций.

На защиту выносятся:

1. Метод синтеза каталитически активных композитных материалов $n\text{Pd}(\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_3)$, $n\text{Pt}\cdot m\text{Pd}(\text{H}_{x-2(n+m)}\text{MoO}_3)$ и $n\text{Pt}\cdot m\text{Ru}(\text{H}_{x-2n-3m}\text{MoO}_3)$ по окислительно-восстановительной реакции между восстановленными формами водородсодержащих молибденовых бронз и соединениями благородных металлов в условиях разомкнутой цепи.
2. Данные о химическом составе полученных композитных материалов, их структуре и морфологии.
3. Результаты определения каталитической активности $n\text{Pd}(\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_3)/\text{Cu}$, $n\text{Pt}\cdot m\text{Pd}(\text{H}_{x-2(n+m)}\text{MoO}_3)/\text{Cu}$ и $n\text{Pt}\cdot m\text{Ru}(\text{H}_{x-2n-3m}\text{MoO}_3)/\text{Cu}$ в реакциях окисления HCO -соединений.
4. Электрохимический способ получения Re-Ni катодов для реакции выделения водорода в щелочных средах. Химический состав, структура и морфология полученных материалов.
5. Определение каталитической активности и устойчивости Re-Ni катодов в РВВ: анализ механизма процесса выделения водорода.

Личный вклад автора

Все экспериментальные данные получены автором лично. Выбор стратегии экспериментального исследования, анализ полученных результатов и подготовка публикаций были проведены совместно с руководителями. Диссертация написана автором лично.

Апробация работы

Результаты работы были доложены на международных электрохимических конференциях: 69-ой Международной конференции Международного Электрохимического общества (69th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2-7 September 2018, Bologna, Italy), Международной конференции по электроактивным материалам (WEEM-2015, 1-5 June 2015, Bad Herrenalb, Germany), 10-м Международном Фрумкинском Симпозиуме по электрохимии (Москва, 20–23 октября 2015 г) и на ряде других конференций.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 статей (в журналах, рекомендованных ВАК) и 12 тезисов докладов

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, описания применявшихся методик исследования, экспериментальной части, включающей 2 главы, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 183 наименования. Диссертация написана на русском языке и содержит 130 страниц, 57 рисунков, 10 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Введение

Во введении описаны проблематика и основные аспекты метанольно-воздушных и водородно-воздушных НТЭ, обоснована актуальность темы, сформулированы новизна и практическая значимость диссертационного исследования, поставлены цель и задачи работы, а также приведены положения, выносимые на защиту.

Глава 1. Обзор литературы

В литературном обзоре приведены краткие сведения об общих принципах работы НТЭ и истории их развития, что позволяет сделать вывод о перспективности этих источников энергии для развития электрохимической энергетики. Анализ литературы позволил сформулировать основные проблемы коммерциализации НТЭ, одной из которых является отравление анодного катализатора на основе благородного металла прочносвязанными с его поверхностью углеродсодержащими частицами ($\text{CO}_{\text{адс}}$, $\text{HCO}_{\text{адс}}$, $:\text{C}(\text{OH})_{2\text{адс}}$ и др.). Решение указанной проблемы возможно путем разработки эффективных композитных материалов. Представлено описание бифункционального механизма электрокатализа, использование которого позволяет снизить степень отравления поверхности базового металла катализатора продуктами хемосорбции. Отмечена важность коррозионной стойкости композитов. Одним из перспективных материалов для изготовления анодов НТЭ являются водородсодержащие молибденовые бронзы, поэтому приведено краткое описание их структуры и свойств.

Обсуждена проблема создания катализаторов РВВ, не содержащих благородные металлы. Разработка таких материалов необходима для удешевления производства особо чистого электролитического водорода, использование которого в ряде случаев является предпочтительным. Приведены основные сведения о кинетике и механизме РВВ, а также о принципах разработки материалов, проявляющих каталитическую активность в ней.

Глава 2. Методики экспериментов

В разделе приведены экспериментальные методики, использованные в работе. Описан синтез каталитически активных систем, рассмотрены основы современных физическо-химических методов (XPS, XRD, SEM и др.), использовавшихся для охарактеризовывания полученных материалов. Особое внимание в методической части

работы уделено электрохимическим методам исследования, применявшимся для определения электрокаталитических свойств полученных материалов. Отмечено, что тестирование активности синтезированных композитов в окислении НСО-соединений проводилось в сернокислых растворах по стационарным токам в области низких потенциалов ($<0,6$ В)¹, поскольку такие данные представляют основной интерес для практики НТЭ с протонообменными мембранами.

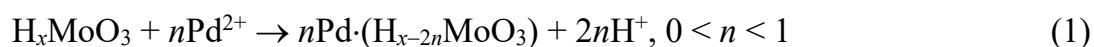
Глава 3. Анодные катализаторы НТЭ: синтез, химический состав, структура и свойства

Отправной точкой для этого раздела работы являлся обнаруженный ранее [В.В. Кузнецов, Б.И. Подловченко и сотр.] каталитический эффект для $n\text{Pt} \cdot (\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_3)/\text{СУ}$ -электродов в отношении РЭОМ и окисления адсорбированного СО.

В настоящей работе проведен поиск других композитов, каталитически активных в реакциях окисления НСО-соединений. Для получения смешанных катализаторов $n\text{Pd} \cdot (\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_3)$; $n\text{Pt} \cdot m\text{Pd} \cdot (\text{H}_{x-2(n+m)}\text{MoO}_3)$; $n\text{Ru} \cdot m\text{Pt} \cdot (\text{H}_{x-3n-2m}\text{MoO}_3)$ использовалась окислительно-восстановительная реакция в кислых водных растворах между восстановленными формами водородсодержащих молибденовых бронз и солями благородных металлов в отсутствие тока.

В разделе 3.1 описано получение материала $n\text{Pd} \cdot (\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_3)$ методом бестокового осаждения палладия и приведены результаты исследования каталитических свойств полученных композитов. Представляло интерес установить, будет ли проявляться активирующее действие молибденовых бронз на палладий, индивидуально крайне неактивный в электроокислении СО и CH_3OH .

Для проведения редокс-реакции в растворе, содержащем хлорид палладия(II), были выбраны два типа водородсодержащих молибденовых бронз H_xMoO_3 : красные ($x = 1.55\text{--}1.72$, композит, полученный в результате этого синтеза, обозначен $n\text{Pd} \cdot (\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_3)_{\text{кр}}/\text{СУ}$) и зеленые ($x \approx 2$, композит обозначен $n\text{Pd} \cdot (\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_3)_{\text{зел}}/\text{СУ}$). В первом случае осаждение палладия происходит за счет окислительно-восстановительных переходов молибденовых бронз, наблюдающихся на циклических вольтамперограммах при $E = 0,26\text{--}0,30$ В, а во втором случае источником электронов для восстановления соединений Pd(II) являются как эти переходы, так и редокс-переход, происходящий при более низких потенциалах (~ -0.15 В). Осаждение палладия может быть выражено общим уравнением:



¹ Здесь и далее все потенциалы, если не оговорено иное, приведены относительно обратимого водородного электрода в том же растворе.

Были сняты экспериментальные зависимости бестокового потенциала от времени после введения Pd^{2+} («транзиенты бестокового потенциала»). При использовании в качестве восстановителя красных молибденовых бронз на этих кривых наблюдается задержка роста потенциала при $E \approx 0,26$ В, соответствующая их окислению до «синих» молибденовых бронз. Кроме этого, наблюдается небольшая по времени задержка потенциала при $E \approx 0,06$ В, соответствующая, по-видимому, α, β -переходу $\text{Pd}(\text{H})$. При использовании в качестве восстановителя $(\text{H}_x\text{MoO}_3)_{\text{зел}}$ дополнительно появляется «задержка» при потенциалах $-0,1 \dots 0,0$ В, соответствующая переходу «зеленые молибденовые бронзы» $\rightleftharpoons$ «красные молибденовые бронзы». Процесс бестокового осаждения заканчивали при достижении стационарного потенциала электрода $\sim 0,7$ В.

В случае применения $(\text{H}_x\text{MoO}_3)_{\text{кр}}$ в качестве восстановителя палладиевые кластеры образуются на поверхности молибденовых бронз (рис. 1), что способствует формированию благоприятной для катализа большой длины границы «палладий – $\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_3$ ». Расчет удельной поверхности палладия на основе данных о массе осажденного палладия (ICP AES) и площади электрохимически активной поверхности (ПЭАП) (по величине заряда, соответствующего десорбции монослоя CO) привел к значениям ~ 18 $\text{м}^2/\text{г}$ для $n\text{Pd} \cdot (\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_3)_{\text{кр}}$ и ~ 6 $\text{м}^2/\text{г}$ для $n\text{Pd} \cdot (\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_3)_{\text{зел}}$. Когда в качестве восстановителя используются зеленые молибденовые бронзы, значительное количество палладия образуется на стеклогуглеродной подложке и не контактирует с частицами молибденовой бронзы. Обнаруженные различия в морфологии и размере частиц палладия связаны с особенностями кристаллизации Pd в условиях его бестокового осаждения.

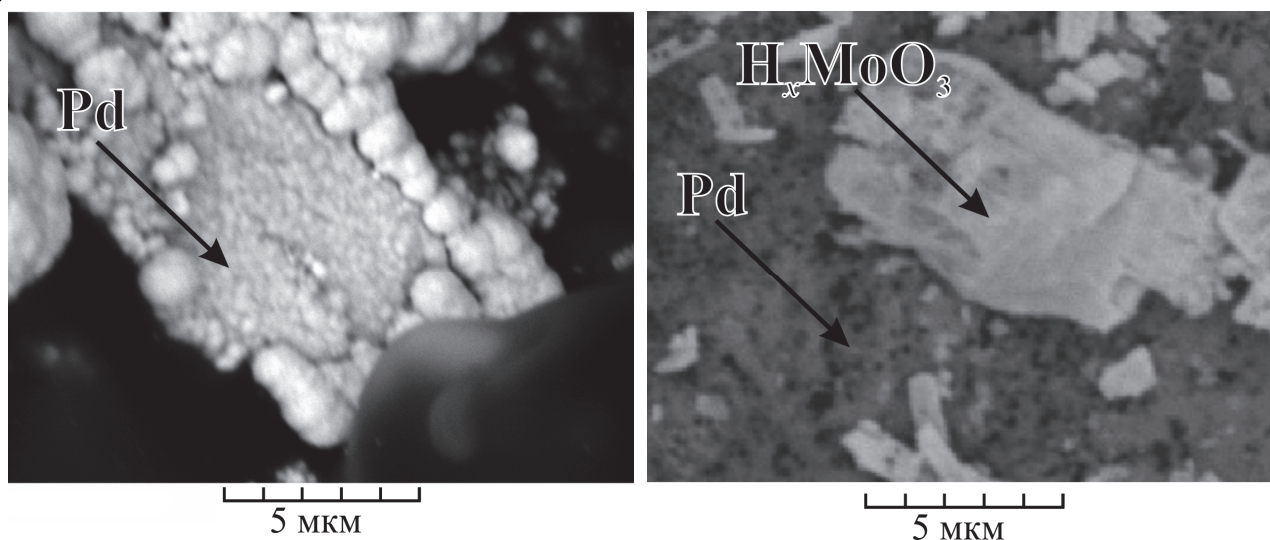


Рис.1. Морфология $n\text{Pd} \cdot (\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_3)/\text{Cu}$ -электродов по данным СЭМ. Слева представлен композит, полученный с использованием красных молибденовых бронз в качестве восстановителя, справа – материал, полученный с использованием зеленых молибденовых бронз.

$n\text{Pd} \cdot (\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_3)$ проявил существенную каталитическую активность в отношении окисления адсорбата монооксида углерода (рис. 2). Потенциалы десорбции CO (кривые 1 и 2) смещаются в сторону менее положительных потенциалов по сравнению с э.о. Pd (кривая 3), а сам пик десорбции становится более широким, что свидетельствует о дестабилизации адсорбированного слоя CO. Каталитический эффект для $n\text{Pd}(\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_3)_{\text{зел}}$ меньше. Это различие является косвенным доказательством решающей роли границ палладий – оксиды молибдена при окислении адсорбата CO.

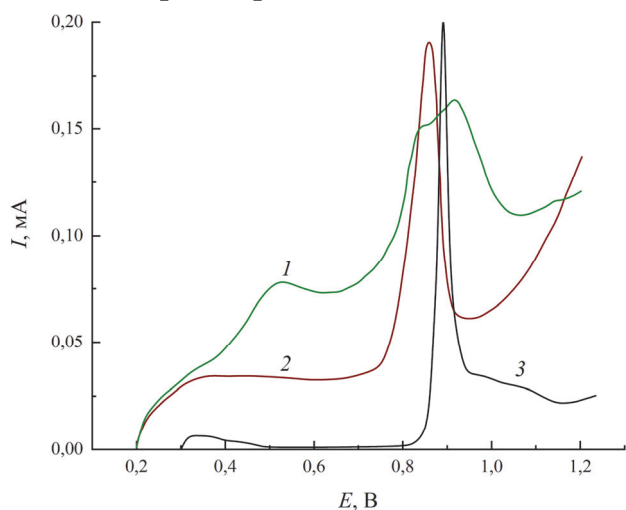


Рис. 2. Электрохимическая десорбция монослоя CO: 1 – $n\text{Pd}(\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_3)_{\text{зел.}}/\text{CU}$; 2 – $n\text{Pd}(\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_3)_{\text{кр.}}/\text{CU}$; 3 – $\text{Pd}_{\text{э.о.}}/\text{CU}$
 $E_{\text{адс}} = 200 \text{ мВ}$, $\nu = 2 \text{ мВ/с}$.

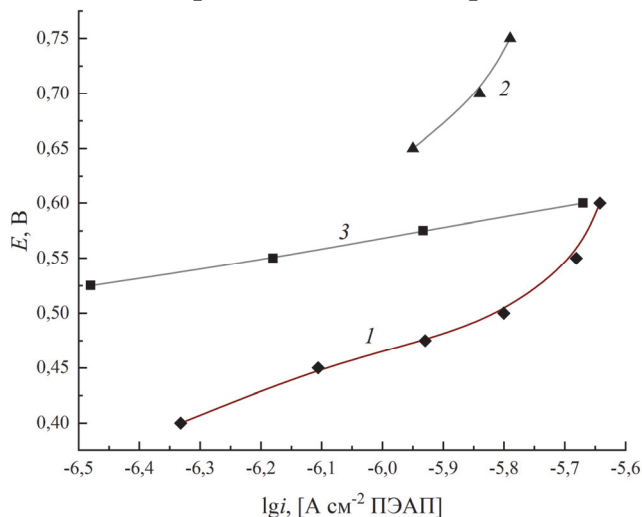


Рис. 3. Стационарные поляризационные кривые электроокисления 1,0 М CH_3OH на:
1 – $n\text{Pd} \cdot (\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_3)_{\text{кр.}}/\text{CU}$, 2 – $\text{Pd}_{\text{э.о.}}$,
3 – э.о. Pt/CU . Фон – 0,5 М H_2SO_4 .

Каталитический эффект молибденовых бронз в отношении РЭОМК на Pd-содержащем катализаторе оказался очень небольшим. В то же время ускорение РЭОМ, происходящее вследствие контакта наночастиц палладия с $(\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_3)_{\text{кр}}$ весьма велико (кривые 1 и 2 рис.3). По-видимому, вследствие контакта с молибденовыми бронзами на поверхности Pd создается оптимальная поверхностная концентрация кислородсодержащих групп, что способствует ускорению протекания стадий как дегидрирования, так и окисления продуктов хемосорбции метанола.

Для ускорения стадии дегидрирования CH_3OH представлялось интересным получить смешанные $n\text{Pt} \cdot m\text{Pd} \cdot (\text{H}_{x-2(n+m)}\text{MoO}_3)/\text{CU}$ электроды на основе «красных» бронз, что и было выполнено в разделе 3.2 настоящей работы. Синтезированы два катализатора: обогащенный Pt (p (Pt)/ p (Pd) = 7,6)² и обогащенный

² Символом p обозначены атомные доли элементов, вычисленные в предположении $p(\text{Pt}) + p(\text{Pd}) = 100 \%$.

Pd ($p(\text{Pt})/p(\text{Pd}) = 0,32$). По данным СЭМ было установлено равномерное распределение Pt и Pd по поверхности электрода.

Для обоих композитов найдено смещение максимума пика десорбции $\text{CO}_{\text{адс}}$ по сравнению с э.о. Pt/CУ ($\sim 0,8$ В), особенно сильное для композита с $p(\text{Pt})/p(\text{Pd}) = 7,6$. Удельная ПЭАП (Pt+Pd) составила $10,3 \text{ м}^2/\text{г}$ для композита с $p(\text{Pt})/p(\text{Pd}) = 7,6$ и $7,2 \text{ м}^2/\text{г}$ для композита с $p(\text{Pt})/p(\text{Pd}) = 0,32$.

Оба катализатора при $E = 0,40 - 0,45$ В показали активность в РЭОМ (кривые 1 и 2 рис. 4), более, чем на порядок, выше активности э.о. Pt/CУ (кривая 4), а композит с $p(\text{Pt})/p(\text{Pd}) = 7,6$ оказался даже более активным по сравнению с $n\text{Pt}(\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_3)/\text{CУ}$ при $E < 0,55$ В (кривая 1).

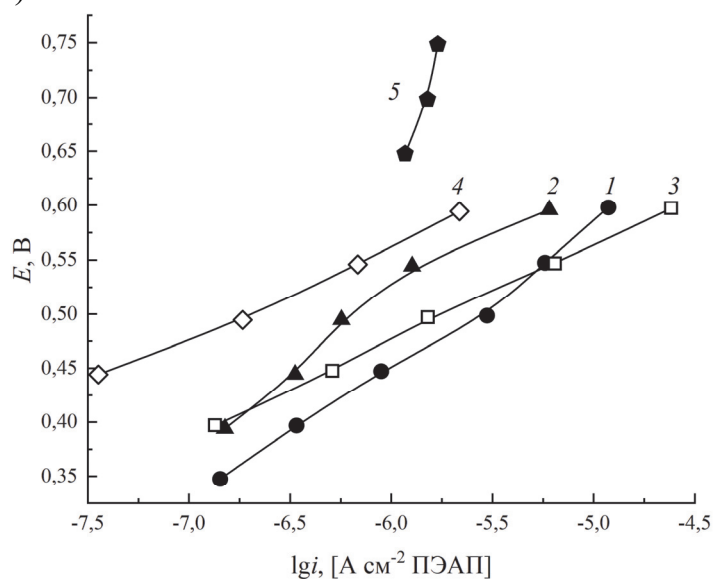


Рис. 4. Стационарные поляризационные кривые РЭОМ в растворе 1 М CH_3OH + 0,5 М H_2SO_4 , нормированные на ПЭАП, для: 1 – $n\text{Pt} \cdot m\text{Pd} \cdot (\text{H}_{x-2(n+m)}\text{MoO}_3)/\text{CУ}$ ($p(\text{Pt})/p(\text{Pd}) = 7,6$), 2 – $n\text{Pt} \cdot m\text{Pd} \cdot (\text{H}_{x-2(n+m)}\text{MoO}_3)/\text{CУ}$ ($p(\text{Pt})/p(\text{Pd}) = 0,32$), 3 – $n\text{Pt} \cdot (\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_3)/\text{CУ}$, 4 – э.о. Pt/CУ, 5 – э.о. Pd/CУ.

Из литературы известно, что из смешанных катализаторов наибольшую активность в РЭОМ и окислении $\text{CO}_{\text{адс}}$ показывают Pt–Ru композиты. Представляло интерес (раздел 3.3) получить катализаторы, содержащие Pt и Ru, нанесенные на поверхность молибденовых бронз. С этой целью были протестированы два способа осаждения благородных металлов на красные молибденовые бронзы: 1) последовательное осаждение Pt и Ru; 2) их совместное осаждение из смешанного раствора, содержащего K_2PtCl_4 и RuCl_3 . Большое количество рутения в полученном материале и более равномерное распределение благородных металлов по поверхности электрода были достигнуты в случае их совместного осаждения (табл. 1). Был получен образец композита $n\text{Ru} \cdot m\text{Pt} \cdot (\text{H}_{x-3n-2m}\text{MoO}_3)$ с содержанием Ru 17 ат.%, однако его активность не превышала активности композита I с ~ 8 ат.% Ru ($p(\text{Ru})/p(\text{Pt}) = 0,09$ (табл.

1)). Отметим, что относительное количество рутения в исследованных нами материалах было существенно ниже по сравнению с PtRu-катализаторами, обычно используемыми на практике, для которых $p(\text{Ru})/p(\text{Pt}) \approx 1$.

На дифрактограммах композита $n\text{Ru} \cdot m\text{Pt} \cdot (\text{H}_{x-3n-2m}\text{MoO}_3)$ были обнаружены рефлексы, соответствующие фазам оксидных соединений Mo и Pt. Рефлексы, соответствующие Ru отсутствовали. По-видимому, на поверхности молибденовых бронз образуется фаза, представляющая собой твердый раствор рутения в платине.

Таблица 1

Характеристики $n\text{Ru} \cdot m\text{Pt} \cdot (\text{H}_{x-3n-2m}\text{MoO}_3)/\text{СУ}$ -электродов

Метод осаждения	Концентрации и Pt и Ru в растворе осаждения, $c \times 10^3$, моль/л		$c(\text{Pt(II)})/c(\text{Ru(III)})$, в растворе	Массы осажженных металлов, мкг		Отношение атомных долей рутения и платины в полученных композитах $\frac{p(\text{Ru})}{p(\text{Pt})}$		S_{Pt} , см^2
	K_2PtCl_4	RuCl_3		Pt	Ru	в объеме композита	поверхность электрода	
Соосаждение (Композит I)	5,0	0,82	6,1	130	~6	0,09	0,10	40
Последовательный (Композит II)	10,0	1,64	6,1	223	~4,5	0,04	0,05	45

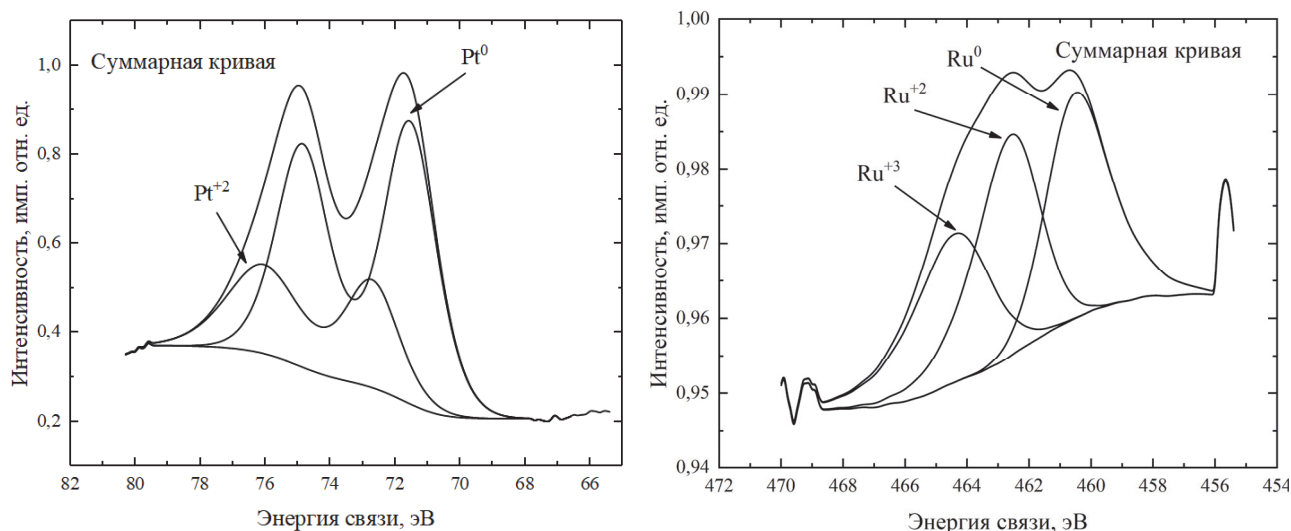


Рис. 5. Спектры РФЭС высокого разрешения $\text{Pt}4f$ (слева) и $\text{Ru}3d$ (справа) для $n\text{Ru} \cdot m\text{Pt} \cdot (\text{H}_{x-3n-2m}\text{MoO}_3)/\text{СУ}$ -электрода. Аналитическая глубина ~5 нм.

Исследования, проведенные методом РФЭС, показали, что подавляющее большинство платины в полученном композите находится в нулевой степени окисления (рис. 5). Состояние рутения более сложное: были зафиксированы как

металлическое (Ru(0)), так и окисленные (Ru(+2), Ru(+3)) состояния. Для молибдена присутствует широкий спектр степеней окисления – от +3 до +6.

Полученные образцы $n\text{Ru} \cdot m\text{Pt} \cdot (\text{H}_{x-3n-2m}\text{MoO}_3)$ характеризуются крайне ранней десорбцией адсорбированного монослоя монооксида углерода: анодные токи, соответствующие этому процессу наблюдаются уже при $E > 0,26$ В, а максимум основного пика десорбции $\text{CO}_{\text{адс}}$ наблюдается при $\sim 0,3$ В (рис.6) против 0.5–0.6 В для PtRu/CУ (по литературным данным). Этот результат позволил ожидать хорошие свойства синтезированного материала в реакциях электроокисления растворенного СО и РЭОМ, поскольку монооксид углерода является одним из основных каталитических «ядов», блокирующих активную поверхность платины.

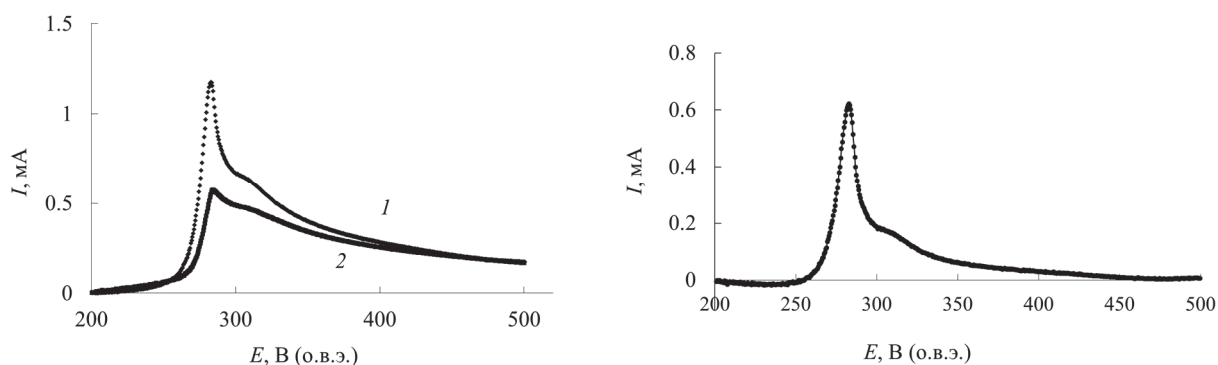


Рис. 6. Десорбция $\text{CO}_{\text{адс}}$ с $n\text{Ru} \cdot m\text{Pt} \cdot (\text{H}_{x-3n-2m}\text{MoO}_3)/\text{CУ}$ -электрода (Композит I): 1 – 1-й цикл; 2 – 2-й цикл. Накопление СО проводили при $E = 0,2$ В. $\nu = 2$ мВ/с. На врезке – кривая, соответствующая десорбции монослоя СО, полученная вычитанием фоновой кривой 2 из кривой 1.

$n\text{Ru} \cdot m\text{Pt} \cdot (\text{H}_{x-3n-2m}\text{MoO}_3)/\text{CУ}$ (Композит I) проявил каталитическую активность в реакции окисления растворенного СО, превышающую активность э.о. PtRu/CУ и $n\text{Pt} \cdot (\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_3)/\text{CУ}$. Потенциалы окисления растворенного СО совпадали с потенциалами окисления адсорбированного монослоя СО.

Токи РЭОМ на $n\text{Ru} \cdot m\text{Pt} \cdot (\text{H}_{x-3n-2m}\text{MoO}_3)/\text{CУ}$ -электроде были зафиксированы при $E > 0,3$ В (рис. 7). Активность полученного катализатора превысила активность $n\text{Pt} \cdot (\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_3)$ и э.о. PtRu в 4–5 раз, что позволяет говорить об аддитивном действии соединений рутения и молибдена на РЭОМ. Каталитический эффект был стабильным в течение, по крайней мере, 16 часов (рис. 7, врезка). После потенциостатирования электрода в течение этого времени при $E = 0,45$ В в анолите не были обнаружены соединения молибдена и рутения, а также продукты неполного окисления метанола (формальдегид и муравьиная кислота).

Высокие поляризационные характеристики композитов $n\text{Ru} \cdot m\text{Pt} \cdot (\text{H}_{x-3n-2m}\text{MoO}_3)$ следует объяснять бифункциональным катализом, в котором Ru и оксиды Mo аддитивно выступают как доноры активного кислорода. Однако наклоны тафелевских

участков составили ~ 80 мВ для э.о. Pt, ~ 90 мВ – $n\text{Pt}\cdot(\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_3)$, ~ 110 мВ – $n\text{Ru}\cdot m\text{Pt}\cdot(\text{H}_{x-3n-2m}\text{MoO}_3)$. Это позволят полагать, что скорость РЭОМ лимитируется не только стадиями типа $\text{RH}_{\text{адс}} + \text{OH}_{\text{адс}} \rightarrow \text{R}_{\text{адс}} + \text{H}_2\text{O}$ ($\frac{dE}{d \lg i} \approx 59$ мВ), но и стадиями типа

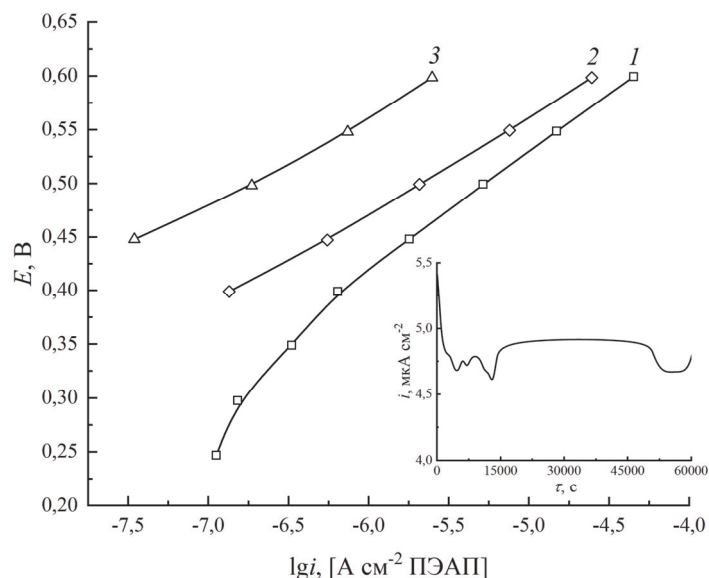
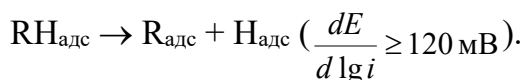


Рис.7. Стационарные поляризационные кривые окисления метанола в растворе 1,0 М CH_3OH + 0,5 М H_2SO_4 : 1 – на $n\text{Ru}\cdot m\text{Pt}\cdot(\text{H}_{x-3n-2m}\text{MoO}_3)/\text{CY}$ -электроде, 2 – на $n\text{Pt}\cdot(\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_3)/\text{CY}$ -электроде, 3 – на э.о. Pt/CY электроде. На врезке – потенциостатический транзистент тока $E = 0,45$ В ($n\text{Ru}\cdot m\text{Pt}\cdot(\text{H}_{x-3n-2m}\text{MoO}_3)/\text{CY}$).

В главе 4 описаны каталитические свойства полученных электрохимическим синтезом сплавов Re–Ni и Co–Mo, перспективных в качестве катализаторов реакции электрохимического выделения водорода (РВВ) в щелочных растворах. Для описания зависимости скорости РВВ от материала катода исходят из феноменологической зависимости тока обмена водородной реакции от энтальпии связи М–Н. Оптимальное, с позиций принципа Сабатье, значение $\Delta H_{\text{связи М-Н}}$ достигается для платины и палладия. С этой точки зрения представляется целесообразным получение смешанных систем, содержащих металлы группы железа и тугоплавкие металлы, которые расположены на разных ветвях упомянутой выше куполообразной зависимости. Электронные свойства получаемых при этом сплавов напоминают платину, что и обеспечивает высокие каталитические свойства в РВВ. Для исследований в этой работе были выбраны системы Co–Mo и Re–Ni, полученные электролизом смешанных водных растворов соединений соответствующих металлов.

Со–Мо покрытия, содержащие до 50 ат.% молибдена были осаждены из аммонийно-цитратных растворов при pH 6,0. Полученные материалы являются

рентгеноаморфными; на дифрактограммах можно выделить лишь один размытый рефлекс, соответствующий главному отражению кубической модификации Со. Данные РФЭС свидетельствуют о том, что Мо и Со включаются в осадок в нулевой степени окисления, а окисленные формы этих элементов фиксируются лишь в поверхностном слое толщиной не более 10 нм. Прокаливание осадка в атмосфере водорода при температуре 650 °С в течение 1 ч приводит к образованию интерметаллидов Co_3Mo и $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}_2$.

Электролитический осадок Со–Мо (без термообработки) проявляет высокую каталитическую активность в РВВ. Коэффициент тафелевского наклона вольтамперных зависимостей заметно меньше 120 мВ (80–95 мВ), причем прямопропорциональная зависимость между перенапряжением и логарифмом плотности тока наблюдается лишь в узком интервале потенциалов. Кинетика РВВ на Со–Мо катодах может быть адекватно описана в предположении о параллельных маршрутах Фольмера–Гейровского и Фольмера–Тафеля.

Существенным недостатком Со–Мо катодов является то, что в процессе электрохимического выделения водорода на них в щелочных растворах происходит постепенное удаление Мо с поверхности электрода. Это подтверждается как анализом католита, так и исследованием поверхностных слоев катода после его длительной поляризации методом РФЭС. Следует отметить, что отмеченное явление не приводит к снижению катодных токов, протекающих через электрод в потенциостатических условиях: по-видимому, снижение удельной каталитической активности катодного материала компенсируется увеличением его истинной площади поверхности.

Значительно более устойчивыми в условиях РВВ в щелочных растворах являются Re–Ni-катоды, полученные электроосаждением из цитратных растворов (рН 1.6–1.9). После длительного электролиза на этих катодах 1.0 М NaOH в растворе не были обнаружены соединения Re и Ni. РФЭС показал, что химический состав поверхностных слоев также существенно не изменился. Непосредственно после электроосаждения Re–Ni покрытия являются рентгеноаморфными. Согласно РФЭС, Ni включается в состав формирующихся на катоде осадков в нулевой степени окисления. Химическое состояние рения более сложное: в осадке зафиксированы как Re(0), так и Re(+4) (рис. 8). Количество окисленного рения не уменьшается до нуля при проведении ионного травления, следовательно, он присутствует не только в поверхностном слое в результате взаимодействия с атмосферным воздухом, но и в глубине покрытия. Атомы рения в положительных степенях окисления, скорее всего, входят в состав оксидов. Справедливость этого предположения подтверждается существенными количествами O^{2-} , зафиксированными в глубине катодного осадка. Электролитические осадки Re–Ni содержат значительное количество абсорбированного в процессе их электрохимического синтеза водорода (от 1.9 до 7.9 см³/г, объем водорода пересчитан на нормальные условия). Оксиды рения, входящие в состав катодного осадка,

абсорбированным водородом при температурах, близких к комнатной, не восстанавливаются.

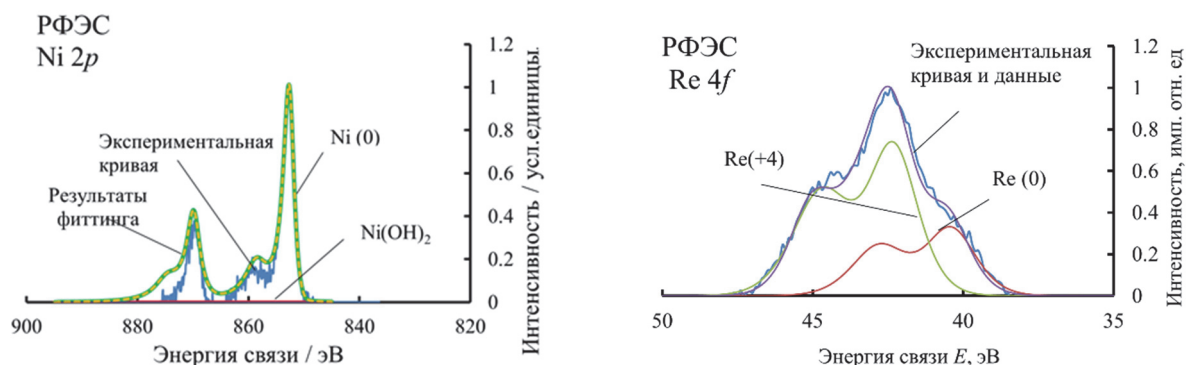


Рис. 8. Спектры РФЭС высокого разрешения для электролитического осадка Ni–Re: Ni 2p – слева и Re 4f – справа. Аналитическая глубина ~10 нм.

Рекристаллизация осадков Re–Ni происходит лишь после термообработки в вакууме (450 °С, 1 ч). Возможно, что в процессе термообработки оксиды рения, входящие в состав покрытий, восстанавливаются водородом, накопленным осадком в процессе электроосаждения. Об этом свидетельствует уменьшение количества кислорода, фиксируемого в Re–Ni осадках после их термообработки.

Re–Ni-катоды проявляют высокие каталитические свойства в РВВ. Токи обмена, определенные по тафелевским участкам вольтамперных кривых, приведены в табл. 2.

Табл. 2. Кинетические параметры РВВ на Ni–Re-электродах

$x(\text{Re})$, ат. %	$\log j_0$ [A/cm ²]	b , мВ
55	–5,1	130–135
68	–4,1	115
72	–4,0	114
76	–4,3	93
76 (после термообработки)	–5	72
80	–3,6	81
88	–3,4	88
100 (электроосажденный Re)	–4,2	76

Увеличение содержания рения в составе материала катода приводит к увеличению плотности тока обмена РВВ и снижению тафелевского угла наклона вольтамперных зависимостей. Для катодов, содержащих более 80 ат.% рения значения тока обмена РВВ находятся в интервале $10^{-4} \dots 10^{-3}$ А/см², что лишь немного уступает платиновым катодам. Истинное значение тока обмена РВВ на Re, согласно современным литературным данным, составляет $\sim 10^{-5}$ А/см². Таким образом, на

основании полученных данных можно говорить о синергетическом действии рения и никеля в отношении РВВ.

Термообработка образцов, приводящая к восстановлению оксидов рения, приводит к снижению плотности тока обмена Re–Ni-катодов в РВВ. Это подтверждает предположение о высокой каталитической активности оксидов рения в промежуточных степенях окисления в реакции электрохимического выделения водорода.

Выделение водорода на Re–Ni катодах может быть описано маршрутом Фольмера-Гейровского с учетом возможной диффузии адсорбированных атомов водорода с поверхности вглубь материала катода. Высказанное предположение подтверждается результатами вольтамперометрических и импедансных измерений.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Способ бестокового осаждения в условиях разомкнутой цепи был использован для синтеза композитных материалов $n\text{Pd} \cdot (\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_3)$, $n\text{Pt} \cdot m\text{Pd} \cdot (\text{H}_{x-2(n+m)}\text{MoO}_3)$ и $n\text{Pt} \cdot m\text{Ru} \cdot (\text{H}_{x-2n-3m}\text{MoO}_3)$, перспективных в качестве анодных катализаторов НТЭ.

2. Контакт с молибденовыми бронзами приводит к необычно высокой активации палладия в реакциях окисления адсорбированного монослоя монооксида углерода и метанола.

3. $n\text{Pt} \cdot m\text{Pd} \cdot (\text{H}_{x-2(n+m)}\text{MoO}_3)$ -электроды, полученные по окислительно-восстановительной реакции в условиях разомкнутой цепи, проявляют каталитическую активность, сопоставимую с $n\text{Pd} \cdot (\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_3)$ -электродами и значительно превосходящую активность э.о. Pt/CU-электродов.

4. $n\text{Pt} \cdot m\text{Ru} \cdot (\text{H}_{x-2n-3m}\text{MoO}_3)$ -электроды, полученные методом осаждения в условиях разомкнутой цепи, проявляют крайне высокую каталитическую активность в реакциях окисления адсорбата СО и метанола в области низких анодных потенциалов. Окисление монослоя монооксида углерода начинается при потенциалах положительнее 0,26 В, а метанола – при $E > 0.3$ В.

5. Электроосаждение является перспективным методом для получения Со–Мо и Ni–Re электродов, проявляющих высокую каталитическую активность в реакции электрохимического выделения водорода в щелочных средах. Непосредственно после электроосаждения полученные материалы являются рентгеноаморфными, кристаллическая структура проявляется лишь после термообратки. В составе электролитических осадков Ni–Re зафиксированы значительные количества Re(+4).

6. Электролитическое выделение водорода на Со–Мо катодах характеризуется тафелевским углом наклона b существенно меньше 120 мВ и может

быть описано в рамках модели, предусматривающей параллельно протекающие маршруты Фольмера-Гейровского и Фольмера-Тафеля.

7. Увеличение содержания рения в составе электролитических осадков Ni–Re от 55 до 88 ат. % приводит к возрастанию тока обмена РВВ и уменьшению тафелевского угла наклона вольтамперных зависимостей от 120 до 80 мВ. Каталитическая активность электролитических осадков Ni–Re, содержащих более 80 ат. % рения, сопоставима с каталитической активностью платиновых электродов.

Список основных публикаций по теме диссертации:

1. Kuznetsov V.V., Podlovchenko B.I., Batalov R.S., Filatova E.A. $n\text{Ru}\cdot m\text{Pt}\cdot(\text{H}_{x-3n-2m}\text{MoO}_3)$ composite prepared by surface redox reaction as a highly active electrocatalyst for carbon monoxide and methanol oxidation // *Electrochim. Acta*. Pergamon, 2019. Vol. 300. P. 274–283. (Impact factor: 5.116 (2018))
2. Podlovchenko B.I., Kuznetsov V.V., Batalov R.S. Palladium catalyst modified with molybdenum bronze as a possible alternative to platinum in the methanol oxidation reaction // *J. Solid State Electrochem.* Springer Berlin Heidelberg, 2016. Vol. 20, № 2. P. 589–595. (Impact factor: 2.316)
3. Batalov R.S., Kuznetsov V.V., Podlovchenko B.I., Zaytsev V.A. Codeposition of platinum and palladium onto molybdenum bronzes under open-circuit conditions and the electrooxidation of methanol on the resulting catalysts // *Mendeleev Commun.* Elsevier, 2017. Vol. 27, № 6. P. 583–585. (Impact factor: 2.098)
4. Кузнецов В.В., Гамбург Ю.Д., Баталов Р.С., Жуликов В.В., Зайцев В.А. Реакция выделения водорода на каталитически активном сплаве Ni–Re, полученном электроосаждением. Исследование методом электрохимического импеданса // *Электрохимия*. 2018. Т. 54, № 7. С. 686–692. (Impact factor переводной версии: 0,88)
5. Кузнецов В.В., Баталов Р.С., Подловченко Б.И. Композиты $n\text{Pd}^0\cdot(\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_3)$ как катализаторы электроокисления метанола и муравьиной кислоты // *Электрохимия*. 2016. Т. 52, № 5. С. 463–474. (Impact factor переводной версии: 0,828)
6. Кузнецов В. В., Гамбург Ю. Д., Жалнеров М. В., Жуликов В. В., Баталов Р. С. Реакция выделения водорода на электролитических сплавах Co–Mo (W) и Ni–Re в щелочных средах // *Электрохимия*. 2016. Т. 52, № 9. С. 1011–1021. (Impact factor переводной версии: 0,828)
7. Кузнецов В.В., Гамбург Ю.Д., Жуликов В.В., Баталов Р.С., Филатова Е.А. Электрохимический синтез сплава никель-рений и его электрокаталитические свойства // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2018. Т. 26, № 4. С. 4–12. (Импакт фактор РИНЦ 2017: 0,496)

Список использованных сокращений

НТЭ – низкотемпературный топливный элемент

РЭОМ – реакция электрохимического окисления метанола

РЭОМК – реакция электрохимического окисления муравьиной кислоты

PVB – реакция выделения водорода

HCO-соединения – вещества, молекулы которых содержат один атом углерода:CO, CH₃OH, HCOOH.

XPS, РФЭС – X-ray photoelectron spectroscopy, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

XRD – X-ray diffraction, рентгенофазовый анализ

SEM – scanning electron microscopy, сканирующая электронная микроскопия

ICP-AES – атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой

ПЭАП – площадь электрохимически активной поверхности