

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

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

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научные руководители:

д.х.н., профессор Кузнецов В.В.

д.х.н., профессор Подловченко Б.И.

Москва – 2019

Оглавление

Введение.....	5
1 Литературный обзор	9
1.1 Адсорбция и окисление растворенного и адсорбированного монооксида углерода на платиновых катализаторах в условиях низкотемпературного топливного элемента.....	9
1.2 Электроокисление метанола	12
1.3 Адсорбция кислорода на платине. Кинетика и механизм электровосстановления адсорбированного кислорода.....	15
1.4 Использование гальванического вытеснения для синтеза катализаторов НТЭ17	
1.5 Оксидные соединения молибдена	18
1.6 Некоторые закономерности реакции электрохимического выделения водорода (РВВ) и направленный поиск каталитически активных электродных материалов для нее	24
1.7 Выводы по литературному обзору	28
2 Методическая часть	29
2.1 Рабочие реактивы, растворы, газы	29
2.2 Синтез молибденовых бронз H_xMoO_3	29
2.3 Получение электродов-катализаторов по окислительно-восстановительной реакции в условиях разомкнутой цепи	30
2.4 Электроосаждение Co–Mo и Ni–Re покрытий.....	31
2.5 Определение химического состава и массы компонентов, входящих в состав каталитически активных материалов, синтезированных в работе	31
2.6 Исследование морфологии полученных материалов и их локального химического анализа.....	32
2.7 Дифрактометрические исследования	32
2.8 Определение степени окисления элементов в поверхностных слоях полученных катализаторов.....	33
2.9. Электрохимические измерения.....	33
2.9.1 Ячейка для проведения электрохимических измерений.....	33
2.9.2 Оборудование и режимы электрохимических измерений.....	35
2.9.3 Метод циклической вольтамперометрии.....	35
2.9.4 Измерения в потенциостатических условиях.....	36

2.9.5 Определение площади электрохимически активной поверхности благородных металлов	36
2.9.6 Определение каталитической активности материалов	37
3 Композиционные электродные материалы, включающие молибденовые бронзы и благородные металлы	38
3.1 $nPd \cdot (H_{x-2n}MoO_3)$ катализатор и его электрохимические свойства.....	38
3.1.1 Синтез $nPd \cdot (H_{x-2n}MoO_3)$ в условиях разомкнутой цепи. Циклические вольтамперограммы полученного материала	38
3.1.2 Морфология, химический и фазовый составы материала $nPd \cdot (H_{x-2n}MoO_3)$...	46
3.1.3 Электроокисление монослоя $CO_{адс.}$ на $nPd \cdot (H_{x-2n}MoO_3)$ композитных катализаторах.....	51
3.1.4 Электроокисление CH_3OH и $HCOOH$ на $nPd \cdot (H_{x-2n}MoO_3)$	53
3.1.5 Выводы по разделу.....	57
3.2 Модификация водородсодержащих молибденовых бронз микроколичествами платины и палладия. Материалы $nPt \cdot mPd \cdot (H_{x-2(n+m)}MoO_3)$	58
3.2.1 Синтез, химический состав, и электрохимические свойства композитов $nPt \cdot mPd \cdot (H_{x-2(n+m)}MoO_3)$	58
3.2.2 Морфология композитов $nPt \cdot mPd \cdot (H_{x-2(n+m)}MoO_3)$	61
3.2.3 Десорбция монослоя CO с поверхности композитов $nPt \cdot mPd \cdot (H_{x-2(n+m)}MoO_3)$	63
3.2.4 Оценка скорости РЭОМ композитов $nPt \cdot mPd \cdot H_{x-2(n+m)}MoO_3/CU$	64
3.2.5 Выводы по разделу.....	68
3.3 Материал $nPt \cdot mRu \cdot (H_{x-2n-3m}MoO_3)$	69
3.3.1 Синтез $nPt \cdot mRu \cdot (H_{x-2n-3m}MoO_3)$ –электродов в условиях разомкнутой цепи и их ЦВА	69
3.3.2. Фазовый состав композита системы $nPt \cdot mRu \cdot (H_{x-2n-3m}MoO_3)$ и валентное состояние элементов в нем.....	74
3.3.3 Электрокаталитические свойства $nPt \cdot mRu \cdot (H_{x-2n-3m}MoO_3)/CU$ –электродов электродов в реакциях окисления оксида углерода(II) и CH_3OH	80
3.3.4 Выводы по разделу.....	86
4 Каталитические материалы для реакции выделения водорода (РВВ), не содержащие благородных металлов. Синтез каталитически активных материалов методом электроосаждения.....	87
4.1 Электрохимическое получение сплавов $Ni-Re$ и $Co-Mo$	88
4.2 Морфология электродных осадков $Ni-Re$ и $Co-Mo$	90

4.3 Структура электролитических осадков Ni–Re и Co–Mo.....	92
4.4 Степени окисления элементов в электролитических осадках Ni–Re и Co–Mo	97
4.5 Электрокаталитические свойства Ni–Re и Co–Mo катодов в РВВ	102
4.6 Выводы по разделу.....	112
5. Выводы	113
Список терминов	114
Список использованной литературы.....	115

Введение

Актуальность темы

В связи с исчерпанием 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. Это 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 установлено, что материалы, содержащие оксидные соединения молибдена, проявляют высокую каталитическую активность в процессе электроокисления $\text{CO}_{\text{раств}}$, однако сведения об их электрокаталитических свойствах в реакциях электроокисления метанола (РЭОМ) и муравьиной кислоты (РЭОМК) противоречивы. Деграция 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 представляло интерес использовать 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 «вулканообразной» 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 составляют актуальную научную задачу.

Цели работы и задачи исследования:

Методами осаждения в условиях разомкнутой цепи 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:

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.

Провести систематическое исследование состава и структуры полученных катализаторов.

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

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

Получить информацию о кинетике РВВ на Re–Ni и Co–Mo катодах в щелочных средах.

Научная новизна работы:

Впервые методом осаждения в отсутствие внешней поляризации получены каталитические системы $n\text{Pd}\cdot(\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_3)$, $n\text{Pt}\cdot m\text{Pd}\cdot(\text{H}_{x-2(n+m)}\text{MoO}_3)$ и $n\text{Pt}\cdot m\text{Ru}\cdot(\text{H}_{x-2n-3m}\text{MoO}_3)$. 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.

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 монослоя $\text{CO}_{\text{адс}}$ в область менее положительных значений.

$n\text{Pt}\cdot m\text{Pd}\cdot(\text{H}_{x-2(n+m)}\text{MoO}_3)$ и $n\text{Pt}\cdot m\text{Ru}\cdot(\text{H}_{x-2n-3m}\text{MoO}_3)$ 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 $\text{Pt}\text{--}\text{Ru}\text{--}\text{H}_x\text{MoO}_3$. Впервые получен композит $\text{Pd}\text{--}\text{H}_x\text{MoO}_3$, в котором активность Pd в РЭОМ не уступает активности Pt .

$\text{Re}\text{--}\text{Ni}$ и $\text{Co}\text{--}\text{Mo}$ катоды, полученные электролизом, проявили высокую каталитическую активность и устойчивость в РВВ в щелочных растворах. Установлено, что в состав материала $\text{Re}\text{--}\text{Ni}$ -катада 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 метанолю-кислородном ТЭ в качестве материала анода. Токи окисления метанола на $n\text{Pt}\cdot m\text{Ru}\cdot(\text{H}_{x-2n-3m}\text{MoO}_3)$ -электродах стабильны во времени. Способ бестокового осаждения, примененный в настоящей работе, позволяет существенно снизить содержание дорогостоящих платиновых металлов в катализаторах.

2. $\text{Re}\text{--}\text{Ni}$ 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:

Метод синтеза каталитически активных 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 $n\text{Pt}\cdot m\text{Ru}\cdot(\text{H}_{x-2n-3m}\text{MoO}_3)$ по окислительно-восстановительной реакции между восстановленными формами водородсодержащих молибденовых бронз и соединениями благородных металлов в условиях разомкнутой цепи.

Данные о химическом составе полученных композитных материалов, их структуре и морфологии.

Результаты определения каталитической активности $n\text{Pd}\cdot(\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_3)/\text{Cu}$, $n\text{Pt}\cdot m\text{Pd}\cdot(\text{H}_{x-2(n+m)}\text{MoO}_3)/\text{Cu}$ и $n\text{Pt}\cdot m\text{Ru}\cdot(\text{H}_{x-2n-3m}\text{MoO}_3)/\text{Cu}$ в реакциях окисления HCO-соединений.

Электрохимический способ получения Re-Ni и Co-Mo катодов для реакции выделения водорода в щелочных средах. Химический состав, структура и морфология полученных материалов. Определение каталитической активности и устойчивости Re-Ni и Co-Mo катодов в РВВ; анализ механизмов 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

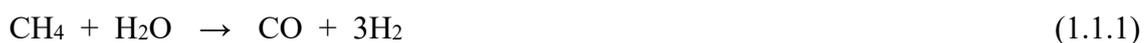
Результаты работы были доложены на международных электрохимических конференциях: 69-ой Международной конференции Международного Электрохимического общества (69th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2-7 September 2018, Bologna, Italy), Международной конференции по электроактивным 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 4 тезиса докладов.

1 Литературный обзор

1.1 Адсорбция и окисление растворенного и адсорбированного монооксида углерода на платиновых катализаторах в условиях низкотемпературного топливного элемента

В водородно-воздушных низкотемпературных топливных элементах (НТЭ) на аноде происходит реакция окисления молекулярного водорода, для чего используются платиносодержащие катализаторы [1–9]. Эксплуатация этих НТЭ требует применения особо чистого электролитического водорода, не содержащего примесей, обладающего высокой стоимостью. В любом случае на электролиз воды затрачивается большее количество энергии по сравнению с тем, которое может быть получено из полученного водорода даже в самом совершенном топливном элементе. Сказанное ограничивает возможную область применения водородно-воздушных НТЭ лишь единичными уникальными установками и сдерживает их возможную коммерциализацию. Эксплуатация водородно-воздушных НТЭ может быть существенно удешевлена при использовании пиролизического водорода, получаемого по реакциям:



Пиролизический водород содержит 10–1000 ppm монооксида углерода. В процессе работы водородно-воздушного НТЭ происходит адсорбция СО на активных местах платиносодержащего катализатора, что вызывает его быстрое отравление. Наиболее целесообразным методом решения указанной проблемы является создание толерантных к СО анодных катализаторов. Другие методы борьбы с отравлением катализатора, такие как периодическое наложение быстрых анодных импульсов и введение небольших количеств кислорода в пиролизический водород, имеют лишь ограниченное применение. Для эффективной разработки СО-толерантных катализаторов необходимы сведения о механизмах адсорбции монооксида углерода на платиносодержащих катализаторах.

В работе [10] показано, что блокировка поверхности благородных металлов в газовой среде происходит за счет хемосорбции СО на активных центрах поверхности катализатора. Параметры, влияющие на прочность связи СО–М, – природа металла и кристаллографическая ориентация граней, выходящих на поверхность электрода, способ координации молекул СО (линейная или мостиковая) и степень заполнения поверхности хемосорбированными молекулами СО. Следует также учитывать взаимодействие в системе подложка – катализатор.

Согласно сведениям [11], монооксид углерода способен адсорбироваться на поверхности металла в двух формах: линейной и мостиковой. При терминальной (линейной) координации адсорбированная молекула СО связана с одним атомом платины, а при мостиковой – с несколькими (двумя или тремя). Способ координации молекул СО может быть определен из данных ИК-спектроскопии: для мостиковой координации монооксида углерода частота

валентных колебаний углерод–кислород смещена в сторону меньших волновых чисел [12]. Методика, используемая в координационной и металлоорганической химии, может быть использована и в электрохимических исследованиях путем снятия ИК-спектров приэлектродной области.

На платиновом электроде окисление обеих форм адсорбированного монооксида углерода в растворе, содержащем 0,5 М серной кислоты, происходит при потенциалах 0,7–1,0 В (здесь и далее потенциалы приведены относительно обратимого водородного электрода сравнения в том же растворе). Положение пика десорбции прочносвязанного с поверхностью платины монооксида углерода зависит от кристаллографической ориентации граней, выходящих на поверхность электрода и условий проведения эксперимента. В ряде случаев [5,11,13,14] на вольтамперограммах, записанных с постоянной скоростью развертки потенциала, удается обнаружить «предпик» (плато) при потенциалах 0,4–0,5 В. Природа процессов, соответствующих токам, наблюдаемым в области предпика, исследовалась на монокристаллических электродах и до конца не понятна. Возможно, при этих потенциалах происходит окисление слабосвязанных с поверхностью электрода молекул монооксида углерода.

Заполнение поверхности платинового электрода адсорбированными частицами монооксида углерода зависит от его потенциала. При 0,0 – 0,5 В заполнение поверхности частицами СО максимально. Это приводит к практически полной блокировке активных мест на поверхности электрода, приводящей к невозможности окисления как монооксида углерода, растворенного в электролите, так и ряда других НСО-соединений, при дегидрировании которых на поверхности электрода образуются СО-подобные частицы, прочно связанные с его поверхностью.

При приведении монооксида углерода в контакт с платиновым электродом, поляризованным при 0,05–0,15 В через электрод протекают анодные токи, вызванные вытеснением адсорбированных атомов водорода:



Молекула СО представляет собой диполь, поэтому его адсорбция изменяет строение двойного электрического слоя на Pt/Pt электроде [15]. В результате адсорбции полярных молекул монооксида углерода потенциал полного нулевого заряда Pt/Pt-электрода смещается в сторону более положительных потенциалов. По этой причине при адсорбции СО в области потенциалов двойнослойной области (0,3 В) через электрод протекают катодные токи, соответствующие зарядению двойного электрического слоя.

Окисление СО в области достаточно низких анодных потенциалов, представляющее особый интерес для практики, возможно через слабосвязанные с поверхностью электрода частицы, состав которых может быть условно передан формулой $\text{COOH}_{\text{адс}}$. Обычно для описания

электрохимического окисления монооксида углерода предполагают механизм «параллельных» реакций (dual paths mechanism). Однако для осуществления возможности протекания реакции через слабосвязанные с поверхностью электрода формы монооксида углерода необходимо освобождение хотя бы части (достаточно небольшой) активных мест на его поверхности. Это может быть достигнуто с помощью введения другого металла (Ru, Mo, Sn) в состав материала электрода. Одной из наиболее толерантных к отравлению монооксидом углерода систем является Pt–Mo. Очевидно, что окисление прочносвязанного монооксида углерода достигается в результате образования на поверхности молибдена оксидных соединений, вступающих в поверхностно-лимитируемую химическую реакцию с $\text{CO}_{\text{адс}}$. В таком случае использование оксидных соединений молибдена для разработки толерантных к отравлению монооксидом углерода композитных материалов следует признать перспективным.

Адсорбция монооксида углерода происходит на платине достаточно быстро, в то время как взаимодействие $\text{CO}_{\text{адс}}$ и $\text{OH}_{\text{адс}}$ относительно медленно, т.е. процесс электрохимического окисления CO может быть описан механизмом Ленгмюра-Хиншельвуда. При его реализации происходит поверхностная диффузия адсорбированных молекул монооксида углерода по поверхности платины к местам ее контакта с металлом-модификатором. При этом существенное значение играет состояние поверхности платины

При электроокислении адсорбированного монооксида углерода на монокристаллических гранях Pt(111) [16] и ступенчатых гранях платины [17] было выяснено существование двух форм адсорбированного монооксида углерода: слабосвязанного, окисляющегося при низких анодных потенциалах 0,4 – 0,6 В (потенциалах предпика на потенциодинамических кривых окисления $\text{CO}_{\text{адс}}$) и сильносвязанного, окисляющегося при потенциале более 0,62 В. Очевидно, что форма адсорбированного монооксида углерода зависит от энергии его связи с поверхностью электрода. Активность катализатора с большим количеством ступеней на единицу поверхности выше [18]. Такие структурные эффекты наблюдаются и для Pt–Ru катализаторов [19].

Известно, что адсорбция монооксида углерода возможна в линейной и мостиковой формах, которые могут обладать различной электрохимической активностью. Согласно [20] большая часть молекул CO адсорбирована на поверхности платины в линейной форме, причем доля мостиковых молекул монооксида углерода мало зависит от потенциала электрода. Это свидетельствует о том, что решающее значение для электрокатализа имеет энергия связи молекулы CO с поверхностью электрода, а не форма его связывания (линейная или мостиковая).

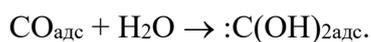
1.2 Электроокисление метанола

Перспективность использования метанола в качестве топлива для НТЭ вызвана следующими причинами. Во-первых, полное окисление молекулы CH_3OH сопровождается переходом во внешнюю цепь шести электронов. Во-вторых, молекула метанола не содержит связей углерод-углерод, разрыв которых в условиях НТЭ затруднен, а эффективные катализаторы для этого пока неизвестны [21]. По этой причине, полное окисление молекулы CH_3OH в условиях НТЭ относительно просто реализовать.

Первой стадией окисления молекул метанола является дегидрирование его молекул, катализируемое платиновым катализатором. Известно, что платина является наиболее эффективным катализатором для разрыва $\text{C}-\text{H}$ связей, в то время как на платине этот процесс затруднен [22]



В дальнейшем при взаимодействии $\text{CO}_{\text{адс}}$ с молекулами воды может происходить образование частиц $:\text{C}(\text{OH})_{2\text{адс}}$ [23]:



При потенциалах двойнослойной области образовавшиеся на поверхности платины атомы водорода в дальнейшем окисляются:



Протекание реакции (1.2.1a) вызывает протекание значительных анодных токов в первые секунды после приведения метанола в контакт с поляризованным платиновым электродом.

Продукты дегидрирования метанола ($\text{CO}_{\text{адс}}$, $\text{HCO}_{\text{адс}}$, $:\text{C}(\text{OH})_{2\text{адс}}$) адсорбируются на поверхности платины, образуя слой прочносвязанного хемосорбированного вещества (ПХВ). Адсорбция продуктов дегидрирования метанола на электродах, представляющих собой металлы платиновой группы может быть представлена как адсорбция на энергетически неоднородной поверхности [24]. Скорость накопления адсорбированных частиц ПХВ может быть выражена уравнением:

$$\theta_{\text{ПХВ}} = \text{const} + \frac{1}{\alpha f} \ln(\tau) \quad (1.2.2),$$

где α – константа, f – фактор неоднородности поверхности, τ – время адсорбции.

Исследуя продукты хемосорбции метанола на Pt электроде с небольшим фактором шероховатости, авторы работы [21] обнаружили частицы $\text{CO}_{\text{адс}}$, адсорбированные как в линейной, так и мостиковой формах. При переходе к высокодисперсной платине преобладающей частицей в ПХВ становится $\text{HCO}_{\text{адс}}$.

Прямым методом изучения частиц, адсорбированных на поверхности платинового электрода, является ИК-спектроскопия приэлектродного слоя (SEIRAS – surface-enhanced infrared absorption spectroscopy) [20]. При проведении этого исследования было подтверждено,

что при потенциалах до 0,8 В на поверхности электрода присутствуют адсорбированные частицы СО. Кроме того, при потенциалах менее положительных, чем 0,6 В были зафиксированы и слабосвязанные с поверхностью платины частицы НСОО^- , относительно легко окисляющиеся до СО_2 .

Соотношение между частицами $\text{СО}_{\text{адс}}$ и НСО на поверхности электрода зависит от степени заполнения поверхности платины ПХВ. Состав продуктов хемосорбции метанола зависит от его концентрации в растворе [25]. В работе [26] показано, что обычно частицы СО адсорбированы преимущественно в линейной форме.

С точки зрения эффективности использования метанола в НТЭ существенный интерес представляет идентификация конечных продуктов окисления метанола. В [27,28] обнаружено, что состав продуктов окисления метилового спирта зависит от удельной площади поверхности платинового электрода: на гладкой платине в продуктах окисления обнаружено значительное количество формальдегида, в то время как для электрода на основе дисперсной платины характерно полное окисление молекул $\text{СН}_3\text{ОН}$ до СО_2 . Эффективность электроокисления метанола увеличивается с возрастанием фактора шероховатости платинового электрода [29]. Результаты хроматографического определения продуктов окисления метанола при различных потенциалах приведены в [30].

Наиболее адекватно электроокисление метанола, как и других НСО -соединений, описывает модель «параллельных реакций» [24,31–34]:

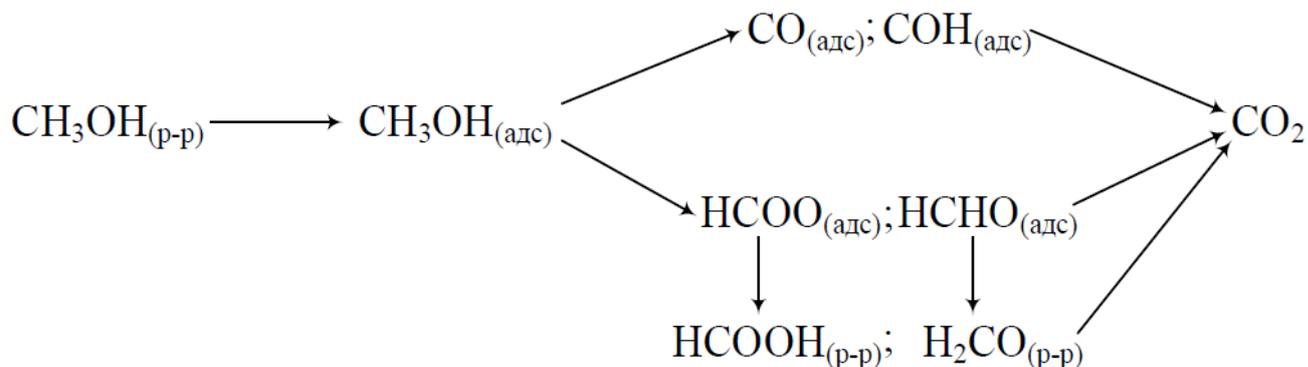


Рисунок 1.2.1. Пути электрохимического окисления метанола на платине

Окисление молекулы метанола может протекать как через прочносвязанные, так и через слабосвязанные с поверхностью электрода частицы. Образование адсорбата на поверхности электрода протекает в результате протекания реакций дегидрирования метанола в результате разрыва связей С–Н. Этот процесс начинается при потенциалах электрода положительнее 0,3 В. При менее положительных потенциалах большая часть поверхности электрода занята $\text{Н}_{\text{адс}}$, и процесс дегидрирования молекул метанола не протекает.

Окисление ПХВ становится возможным лишь при достаточно отрицательных потенциалах анода ($> 0,6$ В), поэтому основным токообразующим путем реакции является маршрут через слабосвязанные с поверхностью электрода частицы ($\text{HCOO}_{\text{адс}}$, $\text{НСНО}_{\text{адс}}$ и другие продукты односторонней адсорбции). Окисление метанола в области невысоких анодных потенциалов тормозится блокировкой активных мест на поверхности электрода прочносвязанными продуктами хемосорбции метилового спирта.

При потенциалах положительнее $0,45$ В на платине начинается адсорбция кислородсодержащих частиц $\text{Pt-OH}_{\text{адс}}$. Адсорбированные формы кислорода взаимодействуют с частицами ПХВ, что приводит к освобождению части активных мест на поверхности платины, на которых становится возможным протекание реакции окисления метанола через слабосвязанные с поверхностью катализатора частицы. Это приводит к появлению стационарных токов окисления метанола, которые начинают уверенно фиксироваться при потенциалах анода положительнее $0,45$ В. Анализ механизма окисления CH_3OH на металлах платиновой группы позволяет сформулировать подходы к катализу этой реакции. При реализации бифункционального механизма электрокатализа [35] платину модифицируют вторым компонентом, на котором адсорбция кислородсодержащих частиц начинается при менее положительных потенциалах электрода, чем на Pt, что приводит к облегчению процесса окисления ПХВ. В качестве катализаторов, «работающих» по бифункциональному механизму, используются системы Pt–Ru [35,36], Pt–Sn, Pt–W и ряд других. Важно, чтобы в области потенциалов окисления метанола катализатор был коррозионно устойчивым.

Активность Pt–Ru катализаторов существенно зависит от содержания рутения в них, количество нанесенного катализатора и способа их приготовления [37]. Одним из удобных способов получения каталитических систем является электроосаждение [37]. Для электролитических осадков Pt–Ru максимум их каталитической активности наблюдается при соотношении атомных долей платины и рутения 90:10. Однако в составе коммерческого Pt–Ru катализатора E–ТЕК содержится большее количество рутения.

Существенный интерес с точки зрения получения высокоактивных катализаторов представляют тройные системы Pt–Ru–M. В [36] в качестве третьего компонента, вводимого в состав катализатора, были протестированы различные металлы M: Au, Co, Cu, Fe, Mo, Ni, Sn и W. Наилучший каталитический эффект в области низких потенциалов анода, был получен при введении молибдена, причем обнаруженный эффект был хорошо воспроизводимым (стандартное отклонение величин плотности тока не превышало 5%). Этот результат согласуется с выводами работы [38], что позволяет считать тройную систему платина–рутений–молибден перспективной для электрокатализа реакций окисления адсорбата CO и метанола.

Активация Pt–Ru катализатора может быть достигнута путем его нанесения на активную подложку. В [39] частицы Pt–Ru были нанесены на пленки оксидов циркония и вольфрама, что позволило создать высокоактивный катализатор. В качестве каталитически активной подложки для активирования Pt и Pt–Ru могут быть использованы и оксиды молибдена [36].

Введение оксидов молибдена в состав платиносодержащего катализатора окисления метанола приводило к значительному увеличению активности в области низких потенциалов анода [40]. Каталитическая система Pt–MoO_x в [41] была нанесена на стеклоуглеродную подложку. Оптимальное атомное соотношение Pt:Mo составляло 1:1,5–2.

При разработке катализаторов РЭОМ, содержащих оксиды молибдена, особое внимание должно быть уделено вопросу об устойчивости электродного материала [42]. Для катализатора, содержащего электроосажденные оксиды молибдена, было обнаружено удаление молибденсодержащих соединений с поверхности электрода при $E > 0,3$ В [42]. Деградация материала электрода проходила в результате химического взаимодействия между оксидными соединениями молибдена и продуктами окисления СН₃ОН, что приводит к образованию растворимых координационных соединений Mo(III), удаляющихся с поверхности электрода. Удаление соединений молибдена из поверхностных слоев катализатора наблюдалось также в [43]. Деградация катализатора приводит к практически полной потере каталитической активности в РЭОМ, что особенно сильно выражено при повышенных температурах [44].

1.3 Адсорбция кислорода на платине. Кинетика и механизм электровосстановления адсорбированного кислорода

Закономерности адсорбции кислородсодержащих частиц на поверхности платинового электрода важны для катализа реакций окисления монооксида углерода и метанола, поскольку частицы ОН_{адс} участвуют в окислении ПХВ по механизму Ленгмюра–Хиншельвуда. Результаты исследований адсорбции кислорода на поверхности платины обобщены в работах [45,46,55–59,47–54]. Возникновение частиц ОН_{адс} на поверхности платины в кислых растворах происходит в результате протекания реакции



Адсорбция кислородсодержащих частиц на поверхности Pt электрода является структурочувствительным процессом. В [56,57,60] показано, что на потенциал адсорбции кислорода влияет кристаллографическая ориентация поверхности электрода, а также состав электролита. В общем случае адсорбция кислородсодержащих частиц из сернокислых растворов необратима: разница потенциалов пиков адсорбции и десорбции превышает 0,06 В [45,56,61]. Обратимость процесса адсорбции кислорода может быть реализована лишь при относительно небольших степенях заполнения поверхности электрода, не превышающих 0,2 [45,56,61]. При

более положительных потенциалах электрода адсорбция кислорода становится необратимой.

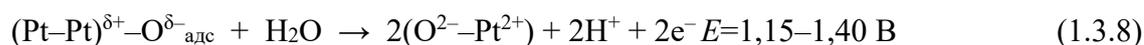
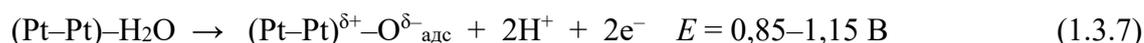
Протекание механизма «замены мест» [54,61]



приводит к структурным изменениям поверхности платинового электрода. В результате протекания реакций (1.3.3)–(1.3.5) в области положительных потенциалов на поверхности электрода образуется трехмерная фаза оксида.

Прямым экспериментальным методом изучения адсорбции кислородсодержащих частиц является использование кварцевого резонатора. В работе [59] исследования показали стабильное увеличение массы поверхности в диапазоне потенциалов $E = 0,85-1,40 \text{ В}$.

Используя комплексный подход к изучению процесса адсорбции кислорода (циклическая вольтамперометрия (ЦВА), кварцевое микровзвешивание, Ожэ–спектроскопия), авторы работы [53] предложили уточненный механизм адсорбции кислородсодержащих частиц на платине:

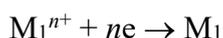


Авторы предполагают, что адсорбция кислородсодержащих частиц на поверхности платины начинается со взаимодействия положительно заряженной поверхности платины с диполями воды (1.3.6), что протекает уже при небольших положительных потенциалах электрода. Разряд молекул воды, приводящий к образованию адсорбированных атомов кислорода, возможен при значительно более положительных потенциалах, при этом достигается степень заполнения поверхности $\text{O}_{\text{адс}}$, составляющая приблизительно 0,5 (1.3.7). При дальнейшем смещении потенциала электрода в положительную сторону происходит образование фазы оксидов платины (1.3.8). С ростом заполнения поверхности частицами адсорбированного кислорода, увеличивается доля частиц, которые участвуют в процессе «перемены мест», что приводит к образованию фазовых оксидов платины.

В ряде работ указывается на отсутствие частиц гидроксида платины на поверхности электрода при его анодной поляризации в кислых растворах. Такой вывод был сделан на основе данных прямых методов изучения межфазной границы. В работах [47,48,51] спектральными методами обнаружено, что даже на начальных стадиях адсорбции кислорода происходит образование частиц $\text{Pt-O}_{\text{адс}}$, а не $\text{Pt-OH}_{\text{адс}}$ [62].

1.4 Использование гальванического вытеснения для синтеза катализаторов НТЭ

Поиск эффективных и относительно простых способов приготовления каталитических материалов для НТЭ привел к созданию методики «гальванического вытеснения» [63–65]. При реализации процесса гальванического вытеснения электрод из менее благородного металла погружается в раствор, содержащий соль благородного металла. Осаждение благородного металла на поверхность менее благородного металла происходит в результате протекания сопряженных электрохимических реакций при потенциале разомкнутой цепи:



$M_2 \rightarrow M_2^{m+} + me$, где M_1 – более благородный металл, M_2 – менее благородный металл.

Контроль процесса гальванического вытеснения можно проводить путем измерения зависимости величины бестокового потенциала от времени. Повышение $E_{\text{стац}}$ до равновесного потенциала пары M_1^{n+}/M_1 соответствует образованию плотной беспористой оболочки металла M_1 на поверхности металла M_2 .

Важным преимуществом процесса гальванического вытеснения является то, что при его использовании могут быть получены системы «оболочка–ядро» [63–65]. Такие системы считаются перспективными для электрокаталитических приложений. Толщина «оболочки» обычно не превышает 1 нм, поэтому в тонком поверхностном слое M_1 приобретает свойства, отличные от его массивных образцов из-за перекрывания волновых функций орбиталей атомов M_1 и M_2 .

Для создания систем «оболочка–ядро» возможно использование не только менее благородных металлов, но и других восстановителей, например, оксидов поливалентных металлов в промежуточных степенях окисления. В общем случае в условиях разомкнутой цепи протекают следующие сопряженные реакции:



Следует учитывать, что при применении восстановителей, потенциал которых отрицательнее 0 В в шкале обратимого водородного электрода в том же растворе, возможно также восстановление воды, приводящее к уменьшению количества восстановленного по реакции (1.4.2) металла.

Изменяя условия проведения процесса осаждения благородного металла в условиях разомкнутой цепи, можно получать двухмерные или трехмерные структуры [63–67]. При использовании монослоя менее благородного металла, который может быть получен в условиях «подпотенциального» осаждения, можно получить структуры, содержащие монослои

платинового металла [63–65]. В принципе, использование таких методик открывает возможность синтеза сложных двухмерных структур, содержащих монослои различных металлов.

В ряде случаев получить монослои благородного металла не удастся. В [68,69] получить структуры «оболочка-ядро» в системах Pt–M (M = Fe, Cu, Pb, Au и др.) не удалось из-за неполного восстановления платины. В работе [66,67] было проведено бестоковое осаждение платины на титан. Поскольку поверхность титана покрыта оксидным слоем, получить систему «оболочка-ядро» в этих условиях не удалось. То же справедливо и для систем Cu–SiO₂–Pd²⁺ [70] и Ag–Pd²⁺ [71].

Существенное влияние на электрохимические свойства систем, полученных осаждением менее благородного металла в условиях разомкнутой цепи, оказывает сплошность образующегося слоя металла. В [72] слой платины, сформированный на поверхности меди, был, по-видимому, пористым, что не позволяло исключить контакт медного «ядра» с электролитом.

1.5 Оксидные соединения молибдена

Оксидные соединения молибдена перспективны как каталитически активные подложки для нанесения благородных металлов. Наличие у молибдена многих степеней окисления открывает возможности для реализации процесса бестокового осаждения платиновых металлов в условиях разомкнутой цепи с использованием оксидных соединений Mo в промежуточных степенях окисления в качестве восстановителей.

Оксидные соединения молибдена относятся к структурному типу ReO₃. В основе этого структурного типа лежат октаэдры MO₆, объединенные в бесконечный каркас своими вершинами (рисунок 1.5.1). Сами атомы Re образуют примитивную кубическую ячейку [73].

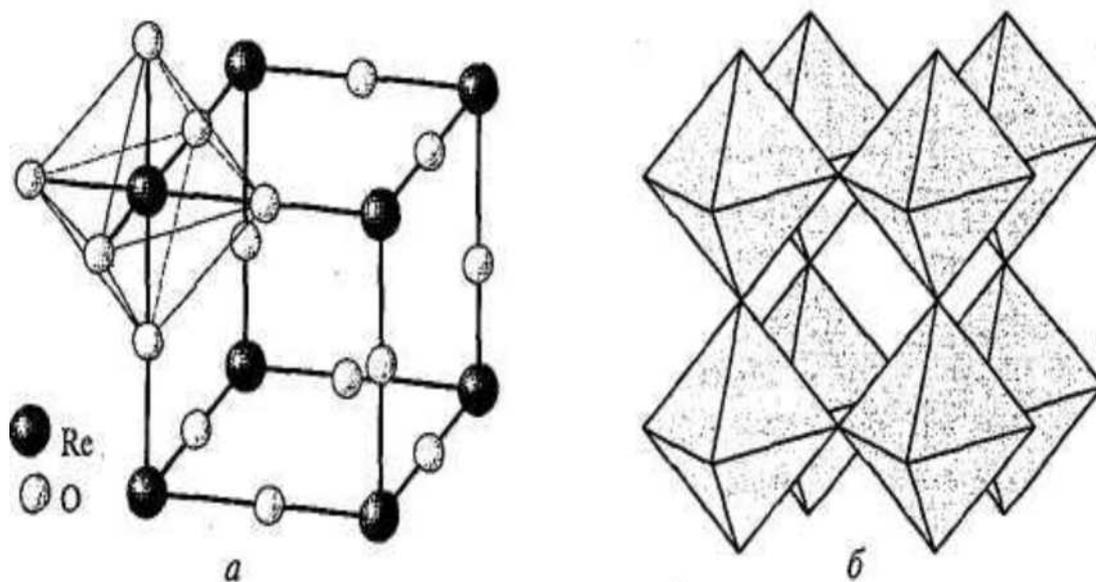


Рисунок 1.5.1. Структура ReO₃ в виде атомов (а) и в форме полиэдров (б) [73].

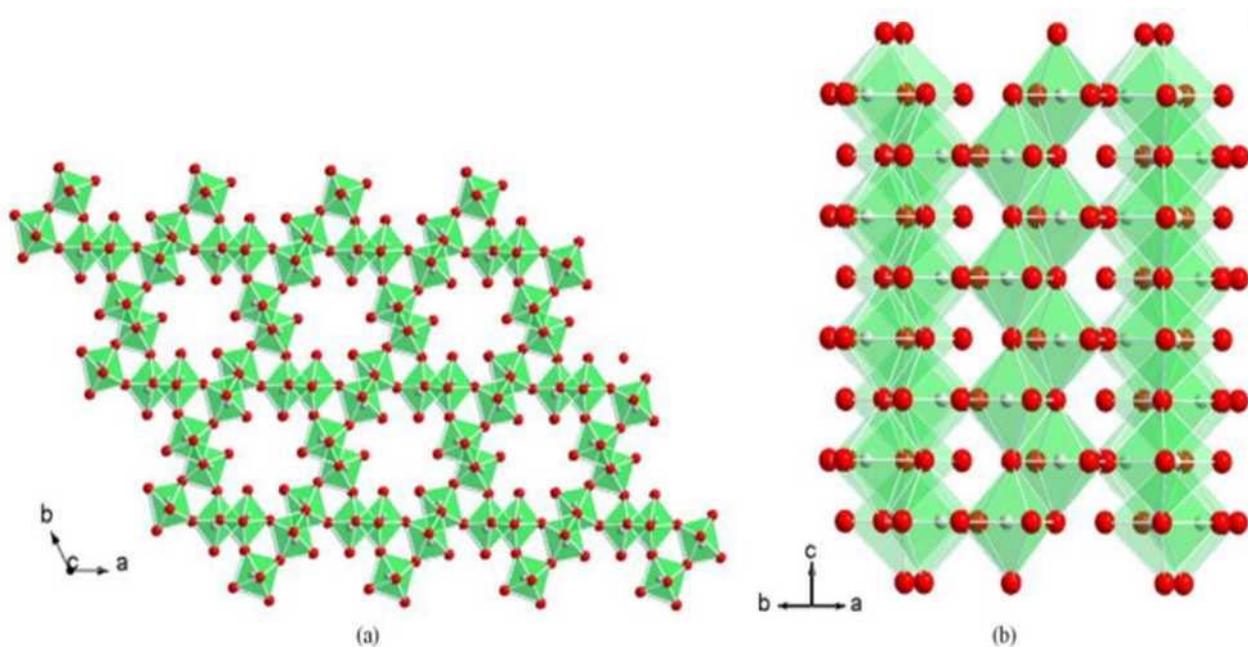


Рисунок 1.5.3. Схематическое представление гексагональной структуры MoO_3 [76].

Восстановление оксидов молибдена смешанного состава $\text{MoO}_3 - \text{MoO}_2$ протекает без затруднений [77] (по-видимому, из-за того, что оксиды молибдена в более низких степенях окисления обладают большей электропроводностью [78]) с образованием различных фаз состава $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}$ или $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-2}$ [74] синего или фиолетового цвета (порошок). В этом случае структура ReO_3 содержит кислородные вакансии V_O^X . Большое количество таких вакансий приводит к их упорядочению и формированию структур кристаллографического сдвига (рисунок 1.5.4.), называемыми фазами Магнели. Эти соединения отличаются высокими электропроводностью и химической стойкостью [79] (рисунок 1.5.5.).

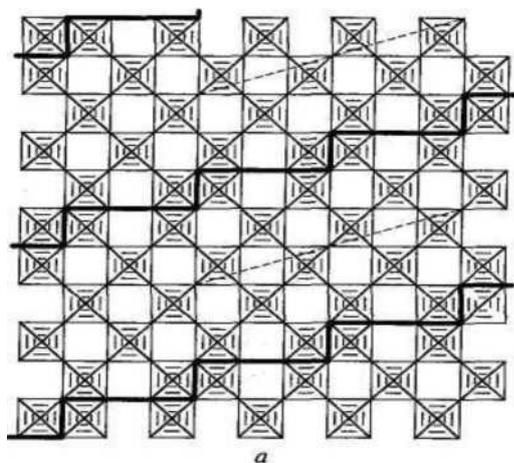


Рисунок 1.5.4. Схематическое представление структуры Mo_8O_{23} . На рисунке показаны фазы кристаллографического сдвига [74].

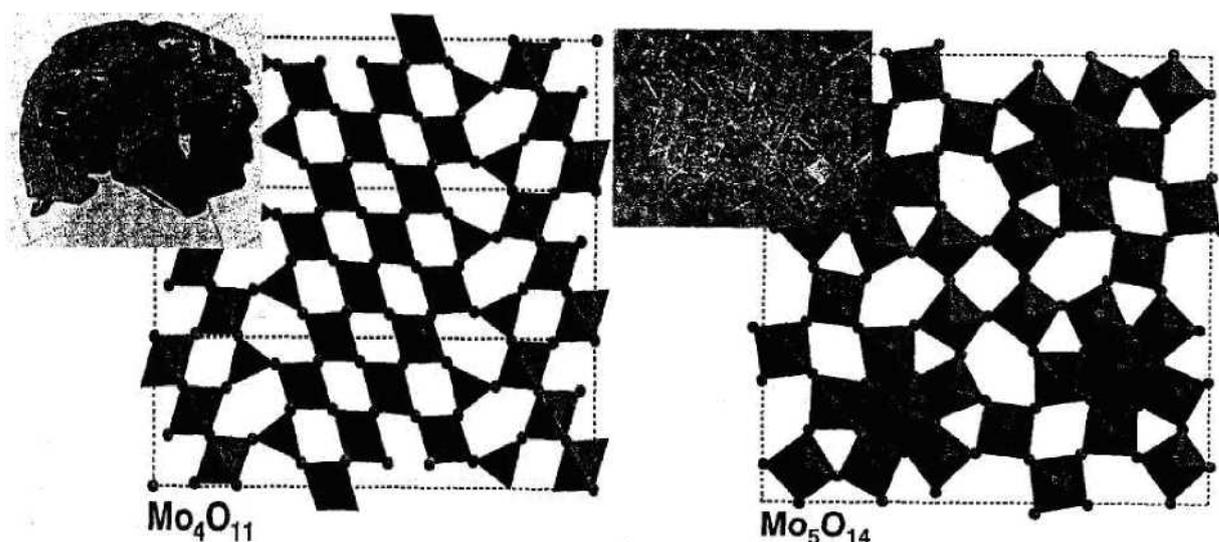


Рисунок 1.5.5. Схематическое изображение кристаллической решетки Mo_4O_{11} и Mo_5O_{14} [80].

Оксиды молибдена проявляют каталитическую активность в ряде реакций гетерогенного катализа, к которым относят окисление метанола, процессы изомеризации и гидрирование олефинов [77], селективного окисления легких алкенов и алканов кислородом. При этом каталитическая активность высшего оксида молибдена в гексагональной модификации ниже по сравнению с другими оксидными соединениями Mo [76]: каталитический эффект MoO_3 в отношении реакции окисления пропилена до акролеина пренебрежимо мал.

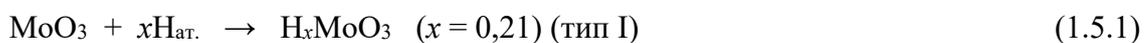
Для увеличения каталитической активности оксидов молибдена проводят их активацию соединениями ванадия и вольфрама [76]. Термообработка при температуре 700 К, проводимая в атмосфере, состоящей из 5% кислорода и 95% азота, приводит к частичному восстановлению оксидов до меньших степеней окисления (Mo^{+4}). Каталитическая активность кислородсодержащих соединений молибдена в промежуточных степенях окисления выше по сравнению с оксидом молибдена(VI). Термообработка, описанная выше, позволяет увеличить конверсию метанола в 3 раза, а увеличение выхода формальдегида повышается с 60% до 80%. Данные рентгенофазового анализа и Рамановской микроспектроскопии [81] подтверждают наличие фаз Mo_5O_{14} и некоторое количество фазы MoO_2 .

Особый интерес для практики гетерогенного катализа представляет явление синергизма, наблюдающееся в системах, включающих оксидные соединения переходных элементов. Перспективны для электрокатализа системы, в которых благородный металл распределен (диспергирован) в матрице оксида [81]. Это позволяет не только более рационально использовать благородный металл, но и получить каталитически более активную систему благодаря электронному взаимодействию в системе оксид металла I – металл II. Взаимодействия «металл-подложка» (SMSI – strong metal-support interaction), происходящие в обсуждаемых системах, изменяют электронные и каталитические свойства микрочастиц металлов. Этим

взаимодействием объясняется высокая каталитическая активность в различных процессах, одним из примеров являются окисление некоторых углеводородов и спиртов [76,77,80,82]. Взаимодействия металл-подложка имеют большое значение и в электрохимических процессах, описанных выше. В работе [83] показано, что удельная активность платинового катализатора изменяется на несколько порядков в зависимости от природы углеродной подложки, на которую нанесена платина. Основное влияние на каталитические свойства обсуждаемых систем оказывают электронные взаимодействия в системе углеродный носитель – платина.

Высокими каталитической активностью и химической стойкостью обладают молибденовые бронзы – структуры на основе кубической решетки MoO_3 , в которую внедрены атомы щелочных или щелочноземельных металлов, а также Cu(I) , Ag , In , Tl , Sn , Pb , редкоземельных металлов. Химический состав молибденовых бронз отвечает формуле Me_xMoO_3 . В результате частичного восстановления молибдена, бронзы имеют характерный цвет, металлический блеск и электронную проводимость [73]). Помимо ионов металлов в кристаллическую структуру молибденовых бронз могут внедряться атомы водорода, при этом происходит образование водородсодержащих молибденовых бронз.

Водородсодержащие молибденовые бронзы могут быть получены восстановлением оксида молибдена(VI) атомарным водородом, образующимся по реакции цинка с хлороводородной кислотой, *in statu nascendi*. Реакция образования водородсодержащих молибденовых бронз может быть представлена уравнением:



Хотя формально она может быть рассмотрена как гидрирование оксида молибдена, на самом деле, образование молибденовых бронз сопровождается уменьшением степени окисления атомов молибдена. Предельное значение x в уравнении (1.6.1) равно двум, т.е. степень окисления атомов молибдена может быть понижена только до +4, но не далее.

По значению x выделяют несколько типов молибденовых бронз, а именно: тип I ($x \approx 0,21$), тип II ($x = 0,91$), тип III ($x = 1,55$) и тип IV ($x = 1,90$). Восстановление атомов молибдена сопровождается изменением окраски от синей через темно-красную к зеленой. Водородсодержащие молибденовые бронзы обладают металлическим блеском и достаточной электропроводностью. В общем случае, чем больше водорода содержит молибденовая бронза, тем выше и ее электропроводность. Различные формы водородсодержащих молибденовых бронз могут быть идентифицированы методом рентгеновской дифракции. Сравнение длин связей представлено на рисунке 1.5.6 [84].

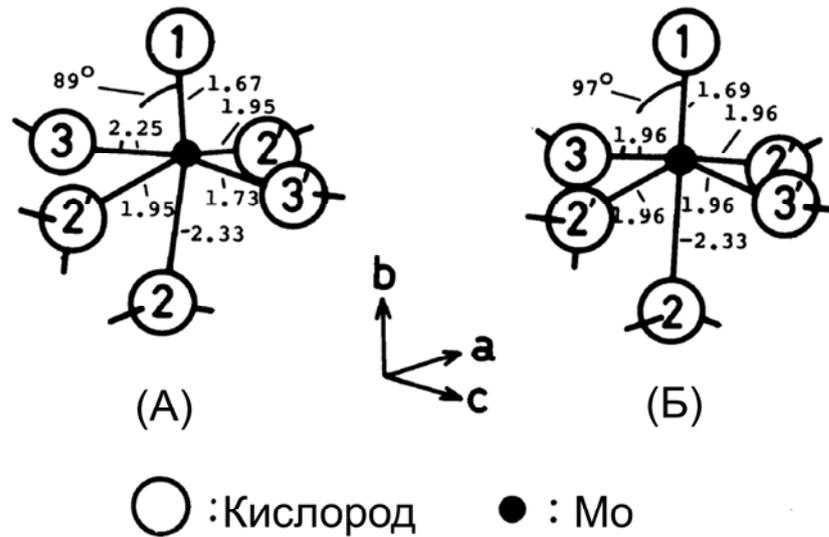


Рисунок 1.5.6. Схематичная модель положений кислорода вокруг атома молибдена. Значения длин связи в Å [84].

Зеленые молибденовые бронзы (тип IV) и в условиях контакта с кислородом воздуха быстро окисляются. Возможно также разложение этого типа молибденовых бронз в результате их реакции с ионами гидроксония, сопровождающейся выделением водорода. Красные молибденовые бронзы более устойчивы к окислению и лишь медленно темнеют на воздухе. Синие молибденовые бронзы устойчивы в атмосфере воздуха.

Аналогичные по составу водородсодержащие молибденовые бронзы менее устойчивы, поэтому их более целесообразно получать непосредственно на электроде при катодной поляризации [85]:



Аналогичным образом может быть дополнительно восстановлена и молибденовая водородсодержащая бронза.

Вольфрамовые молибденовые бронзы входят в состав Pd-H_xWO₃ катализаторов, предложенных для реакции окисления муравьиной кислоты [86–88]. Считают, что каталитический эффект достигается за счет ускорения процесса дегидрирования молекул муравьиной кислоты, который лимитирует реакцию окисления HCOOH в целом [89].

1.6 Некоторые закономерности реакции электрохимического выделения водорода (РВВ) и направленный поиск каталитически активных электродных материалов для нее

Задача синтеза устойчивых анодных катализаторов, толерантных к действию монооксида углерода, в настоящее время окончательно не решена. Поэтому остается потребность в особо чистом водороде для водородной энергетики. По этой причине представляют интерес оптимизация и удешевление процесса электрохимического получения водорода, что, в частности, связано с поиском катализаторов РВВ, не содержащих благородных металлов. Катализаторы РВВ должны удовлетворять следующим требованиям: 1) высокой каталитической активностью, 2) устойчивостью в процессе эксплуатации, 3) относительно небольшой стоимостью [90]. Направленный поиск электродных материалов для РВВ может быть осуществлен лишь на основе современных представлений о кинетике и механизме РВВ.

В настоящее время надежно установлено, что:

- РВВ протекает стадийно.
- Основными электрохимическими и химическими элементарными стадиями РВВ являются реакции Фольмера, Гейровского и Тафеля (см. ниже).
- Интермедиат РВВ – атомы водорода, находящиеся на поверхности электрода в адсорбированном состоянии.
- Атомы $H_{адс}$ образуются в реакции Фольмера. Возможно также образование $H_{адс}$ в реакции Тафеля при ее протекании в обратном направлении. Расход $H_{адс}$ происходит в реакциях Гейровского и Тафеля (при ее протекании в прямом направлении). Возможно также удаление атомов водорода с поверхности электрода вследствие их диффузии вглубь материала катода.

Рассмотрим основные стадии РВВ более подробно.

1. Стадия Фольмера представляет собой разряд ионов гидроксония (в кислых растворах) или молекул воды (в нейтральных и щелочных растворах), приводящий к образованию адсорбированных атомов водорода на поверхности электрода:



Во многих случаях реакция Фольмера является замедленной и определяет скорость РВВ в целом.

2. Стадия Гейровского – это электрохимическая десорбция $H_{адс}$ с поверхности электрода:



Реакции Фольмера и Гейровского являются электрохимическими процессами, а их скорость зависит от потенциала электрода.

3. Стадия Тафеля представляет собой химическую реакцию рекомбинации атомов водорода и может протекать как в прямом, так и в обратном направлении:



Известно, что при степенях заполнения поверхности электрода ниже равновесной $\theta < \theta^e$ реакция Тафеля протекает в обратном направлении, т.е. служит дополнительным источником адсорбированных атомов водорода на поверхности электрода [91].

Наиболее распространенными являются маршруты Фольмера-Гейровского и Фольмера-Тафеля, причем механизм Фольмера-Гейровского чаще реализуется на электродах из *d*-металлов, а Фольмера-Тафеля – на *p*-металлах [92]. Возможны и другие механизмы выделения водорода.

Диффузионные ограничения РВВ по ионам гидроксония возникают лишь в слабокислых растворах [93], а во всех остальных случаях РВВ является кинетически контролируемой. Механизм РВВ зависит, главным образом, от энтальпии связи М–Н и величины перенапряжения.

В случае значительного отклонения потенциала катода от равновесного значения ($|\eta| > 80$ мВ) во многих случаях справедливо уравнение Тафеля:

$$\eta = a + b * \lg(i_H) \quad (1.6.6)$$

где η – перенапряжение,

a, b – константы уравнения, зависящие от материала катода и состава раствора,

i_H – плотность тока РВВ.

Значение коэффициента b может дать информацию о кинетике электрохимического выделения водорода. Величина $b \approx 120$ мВ чаще всего свидетельствует о замедленности стадии Фольмера, причем коэффициент переноса этой стадии близок к единице.

Несоблюдение уравнения Тафеля может быть связано со следующими причинами: 1) сопоставимостью скоростей различных стадий, что не позволяет однозначно выбрать лимитирующую стадию процесса; 2) с заполнением части поверхности электрода адсорбированными атомами водорода. Степень заполнения поверхности адатомами водорода зависит от потенциала электрода $\theta_H = f(E)$, что искажает тафелевскую зависимость; 3) с отличием коэффициента переноса лимитирующей стадии от 0,5.

Протекание реакции Фольмера возможно лишь на активных центрах поверхности, свободных от адсорбированных атомов водорода, поэтому ток стадии Фольмера при выводе кинетического уравнения РВВ домножают на $(1 - \theta_H)$ [94]. Реакция Гейровского наоборот протекает лишь с участием адатомов водорода, поэтому в выражение для ее скорости входит

множитель θ_n . Стадия Тафеля – это химическая реакция второго порядка, поэтому в уравнение скорости для нее входит величина θ_n^2 .

На величину θ_n влияет диффузия адатомов водорода вглубь материала электрода [93,95–99]. Вклад диффузии $H_{ад}$ следует учитывать для материалов, склонных к наводороживанию [100,101]).

Для целенаправленного поиска катализаторов РВВ была предложена феноменологическая «вулканообразная» зависимость плотности тока РВВ от энтальпии связи Me–H (рисунок 1.6.1), которая может быть интерпретирована при помощи принципа Сабатье. Оптимальное значение энтальпии связи M–H достигается для платины. Подход в разработке неплатиновых катализаторов РВВ состоит в создании систем, включающих металл, расположенный на восходящей ветви «вулканообразной» зависимости и металл, расположенный на ее нисходящей ветви. Считают, что таким образом могут быть достигнуты электронные свойства материала, близкие к Pt [102]. Особый интерес в этом отношении представляют системы, состоящие из металла группы железа (Ni, Co) и тугоплавкого металла (Mo, W, Re).

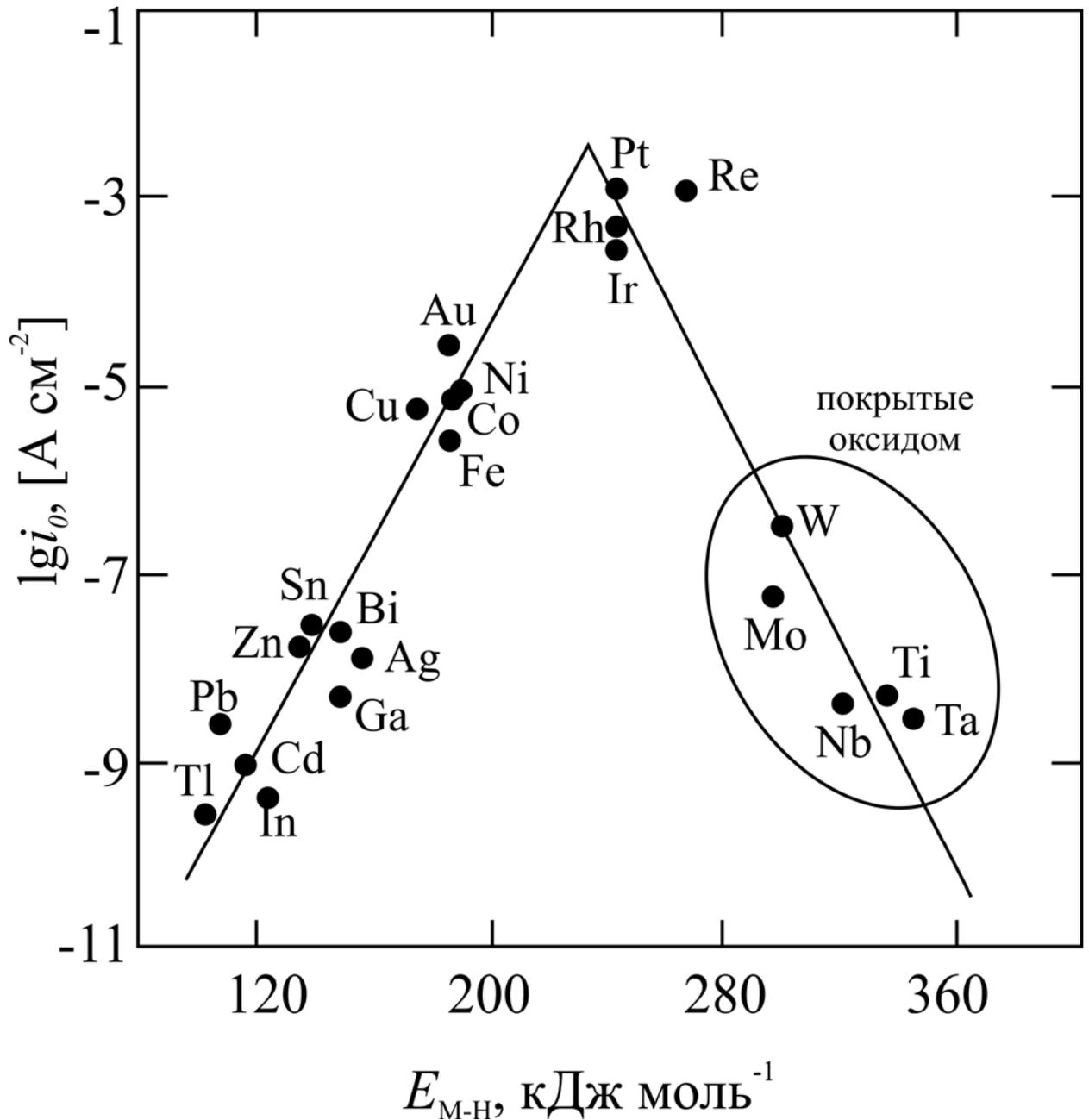


Рисунок 1.6.1. Вулканообразная зависимость плотности тока обмена РВВ от энергии связи Ме–Н. [92,103].

Сплавы Co–Mo, Fe–Mo, Ni–Mo действительно показали высокую каталитическую способность в условиях РВВ [104–107]. Однако при катодной поляризации происходит медленное удаление молибдена с поверхности электрода, связанное с его растворением. Поэтому для практики электрокатализа важна разработка более устойчивых электродных материалов, обладающих достаточной каталитической активностью.

Рений-содержащие катализаторы представляют особый интерес ввиду их устойчивости в щелочных средах, т.е. в условиях, характерных для производства электролитического водорода. В этом отношении следует отметить, что положение рения на «вулканообразной» зависимости

аномально и казалось бы противоречит принципу Сабатье[108]. В настоящее время считают, что ток обмена РВВ на платине завышен и приводимая в литературе величина соответствует оксидам рения, существующим на поверхности Re-электрода даже в условиях катодной поляризации. Оксиды рения в промежуточных степенях окисления обладают особенно сильным каталитическим эффектом в отношении РВВ [109].

1.7 Выводы по литературному обзору

Окисление монооксида углерода и других НСО-соединений протекает по маршруту параллельных реакций через слабосвязанные и сильносвязанные с поверхностью электрода интермедиаты. В области невысоких анодных потенциалов процесс окисления лимитируется поверхностной реакцией между частицами $\text{CO}_{\text{адс}}$ и $\text{OH}_{\text{адс}}$, протекающей по механизму Ленгмюра-Хиншельвуда. В настоящее время требуется дальнейшая разработка катализаторов, работающих по бифункциональному механизму для реакций окисления НСО-соединений в условиях работы низкотемпературного топливного элемента.

Осаждение благородного металла по окислительно-восстановительной реакции в условиях разомкнутой цепи можно рассматривать как перспективный и достаточно простой способ получения электродов-катализаторов для НТЭ. Водородсодержащие молибденовые бронзы, обладающими несколькими окислительно-восстановительными переходами, потенциально подходящими для осаждения благородных металлов, могут быть использованы в качестве каталитически активного субстрата для нанесения благородных металлов.

Существенный каталитический эффект в отношении реакции электрохимического выделения водорода в щелочных растворах может быть получен с использованием рений-содержащих катализаторов. Одним из основных преимуществ таких систем является высокая химическая устойчивость Re-содержащих катализаторов.

2 Методическая часть

2.1 Рабочие реактивы, растворы, газы

Для приготовления растворов, применявшихся в электрохимических исследованиях, использовалась бидистиллированная вода ($R > 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, ТОС $< 3 \text{ ppb}$) и реактивы квалификации ос. ч. Для проведения синтеза и приготовления электролитов, использовавшихся для осаждения Co–Mo и Ni–Re покрытий использовали реактивы квалификации х.ч. без дополнительной очистки. Перед проведением исследований метанол (ос. ч.) перегоняли, другие жидкие реактивы использовали без дополнительной очистки.

Растворы щелочей перед проведением исследований декарбонизировали. С этой целью готовили насыщенные растворы гидроксида натрия, при этом карбонат натрия, значительно в меньшей степени растворимый в воде, выпадал в осадок. Рабочие растворы готовили разбавлением концентрированного раствора бидистиллированной водой, из которой предварительно был удален углекислый газ путем пропускания аргона в течение 30 минут.

Все электрохимические измерения, а также синтез зеленых молибденовых бронз были проведены в атмосфере аргона (ос. ч.). Водород, использовавшийся в электроде сравнения, был получен в генераторе особо чистого водорода ГВЧ-6 (НПП «Химэлектроника»).

2.2 Синтез молибденовых бронз H_xMoO_3

В работе были получены красная ($x = 1,55\text{--}1,72$) и зеленая ($x \approx 2$) водородсодержащие молибденовые бронзы. Исходным веществом для синтеза бронз служил оксид молибдена(VI) квалификации х.ч. Восстановление проводили порошкообразным цинком в среде хлороводородной кислоты по методике, изложенной в [84], в которую были внесены небольшие изменения.

В охлажденную до $0\text{--}10 \text{ }^\circ\text{C}$ реакционную взвесь, содержащую около 10 г MoO_3 в 3 М соляной кислоте, небольшими порциями вводили порошок металлического цинка (х.ч.). Реакционную смесь перемешивали при помощи магнитной мешалки. Протекание реакции восстановления MoO_3 сопровождалось изменением цвета дисперсной фазы через синий к красному. В случае получения зеленой молибденовой бронзы происходило дальнейшее изменение цвета молибденсодержащих частиц до зеленого.

Реакционную смесь, полученную в результате проведения синтеза, фильтровали под вакуумом на тефлоновых фильтрах с диаметром пор 45 мкм. Полученные водородсодержащие молибденовые бронзы промывали бидистиллированной водой (продутой аргоном) 3 раза, для удаления непрореагировавшей хлороводородной кислоты и хлорида цинка, образовавшегося в результате протекания реакции. Фильтрацию проводили в условиях инертной атмосферы, создаваемой аргоном (ос.ч.). Выход продукта синтеза составил около 17 г., что превышает

исходную загрузку MoO_3 . По-видимому, завышенное значение массы синтезированных водородсодержащих молибденовых бронз связано с тем, что они являются в значительной степени гидратированными.

Материалы, полученные в результате синтеза, были освидетельствованы методами рентгенофазового и элементного анализа.

2.3 Получение электродов-катализаторов по окислительно-восстановительной реакции в условиях разомкнутой цепи

Водородсодержащие молибденовые бронзы, полученные по методике, описанной в п. 2.2., наносили на поверхность предварительно подготовленного стеклоугродного материала. Количество нанесенной молибденовой бронзы составляло ~ 5 мг, площадь электрода $S = 2 \text{ см}^2$. После равномерного распределения суспензии H_xMoO_3 по поверхности стеклоуглеродного электрода образцы высушивали в атмосфере аргона в течение 10 минут.

Затем подготовленный электрод с нанесенным слоем водородсодержащих молибденовых бронз погружали в 0,5М раствор серной кислоты (ос. ч.). При нанесении молибденовых бронз на поверхность электрода часть их могла окислиться вследствие возможного контакта с кислородом воздуха. По этой причине было проведено дополнительное восстановление бронз с помощью катодной поляризации в деаэрированной аргоном электрохимической ячейке. Поляризация электрода проводилась в потенциостатических условиях; для красной молибденовой бронзы применяли поляризацию при $E = 0,25 \text{ В}$, а для зеленой – при $E = -0,20 \text{ В}$.

Перед нанесением благородных металлов внешнюю поляризацию отключали. Затем проводили смену 0,5 М раствора серной кислоты, на раствор, содержащий соединения благородных металлов, растворенные в 0,5 М H_2SO_4 , который был предварительно деаэрирован. Для осаждения платины использовали раствор K_2PtCl_4 , для осаждения палладия – раствор PdCl_2 , а для осаждения рутения – раствор RuCl_3 . За протеканием окислительно-восстановительной реакции между восстановленными формами водородсодержащих молибденовых бронз и раствором, содержащим соли платиновых металлов, следили путем записи зависимости потенциала электрода от времени (транзиента бестокового потенциала).

После бестокового нанесения благородных металлов на поверхность водородсодержащих молибденовых бронз электрод промывали деаэрированным 0,5 М раствором H_2SO_4 и использовали в дальнейших электрохимических измерениях.

2.4 Электроосаждение Co–Mo и Ni–Re покрытий

Покрытия Co–Mo и Ni–Re наносили на поверхность предварительно подготовленных медных образцов. Непосредственно перед электроосаждением образцы активировали в 10%-ной H_2SO_4 в течение 1 минуты.

Электролитические осадки Co–Mo, содержащие ~50 ат. % молибдена, получали катодным осаждением из аммонийноцитратных растворов, содержащих (моль/л): $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ – 0,2; $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ – 0,42; лимонную кислоту – 0,28; NH_4Cl – 0,19. pH раствора, использовавшегося для осаждения покрытий составлял 6,0, температура – 20–25 °С, катодная плотность тока 0,05–0,075 А/см². Корректировку pH электролита осуществляли путем добавления декарбонизированного раствора гидроксида натрия. Контроль величины pH осуществляли с помощью электронного pH-метра pH–150МА (Беларусь). Средняя толщина нанесенных покрытий составила 10 мкм.

Осаждение покрытий Ni–Re проводили из цитратных растворов, содержащих сульфат никеля и перренат калия, концентрации которых изменялись в зависимости от того, сплав какого состава требовалось получить при электролизе. Электролиты использовали при величине pH, установившийся в процессе приготовления растворов, которая находилась в интервале 1,6–1,9. Средняя толщина Ni–Re-покрытий составила 10 мкм.

2.5 Определение химического состава и массы компонентов, входящих в состав каталитически активных материалов, синтезированных в работе

Анализ химического состава полученных в работе материалов, а также определение массы осажденных в условиях разомкнутой цепи благородных металлов и электролитических осадков Co–Mo и Ni–Re проводили методом ICP OES (атомно-эмиссионной спектроскопии с атомизацией индуктивно связанной плазмой) после переведения определяемых элементов в раствор. Высокая точность атомно-эмиссионного анализа и широкий диапазон линейности позволили получить достоверные данные [110]. Детали методики, используемой для растворения полученных материалов, зависели от типа исследуемой системы. Измерения проводились в НИЦ «Курчатовский Институте».

Композитные материалы $nPd \cdot (H_{x-2n}MoO_3)$; $nPt \cdot mPd \cdot (H_{x-2(n+m)}MoO_3)$; $nPt \cdot mRu \cdot (H_{x-2n-3m}MoO_3)$, полученные бестоковым осаждением, растворяли в «царской водке». Дополнительные осложнения возникали в случае материалов, содержащих рутений, плохо растворимый в этой среде. Поэтому в случае композитов $nPt \cdot mRu \cdot (H_{x-2n-3m}MoO_3)$ после растворения платины проводили дополнительное длительное нагревание в азотной кислоте (67%) при 117°C.

Растворение электролитических осадков Co–Mo и Ni–Re проводили в 63%-ной азотной кислоте (ос. ч.) при нагревании.

2.6 Исследование морфологии полученных материалов и их локального химического анализа

Морфологию полученных материалов была исследована методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). В работе применяли прибор JSM-7100F фирмы JEOL, который был оснащен приставкой для электроннозондового микроанализа Link (Oxford). Точность определения элементного состава была равна ± 1 ат. %. Кинетическая энергия первичных электронов – 20 кэВ.

Микрорентгеноспектральный анализатор, которым был оснащен прибор, позволял определять локальный химический анализ материалов, а также получать карты распределения элементов по поверхности образца. Данные о химическом составе собирались с участка поверхности диаметром ~ 1 мкм из слоя глубиной 1–2 мкм. Полученные данные о химическом составе синтезированных материалов сравнивали с результатами химического анализа (п. 2.3).

2.7 Дифрактометрические исследования

Фазовый состав материалов, синтезированных в работе, был определен рентгено-фазовым анализом (РФА). В зависимости от типа решаемой задачи применяли либо метод порошка ($n\text{Pd} \cdot (\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_3)$; $n\text{Pt} \cdot m\text{Pd} \cdot (\text{H}_{x-2(n+m)}\text{MoO}_3)$; $n\text{Pt} \cdot m\text{Ru} \cdot (\text{H}_{x-2n-3m}\text{MoO}_3)$), Co–Mo либо же получали дифрактограммы покрытий нанесенных на медную подложку. Исследования проводили на приборе STOE STADI P «STOE&Cie GmbH», Германия, Cu K_{α} -излучение. В приборе был использован изогнутый германиевый монохроматор Ge (111). Все дифрактограммы были получены в интервале углов 2θ составлял от 30 до 100°. Рентгенограммы были получены в геометрии «на рассеяние» при комнатной температуре.

Идентификация фаз, входящих в состав полученных материалов, проводилась по электронной картотеке JCPDC.

Область когерентного рассеяния была рассчитана по формуле Шерера:

$$D = \lambda / \beta_{hkl}(2\theta)\cos\theta, \quad (2.7.1)$$

где: D – размер кристаллитов, λ – длина волны излучения (Cu K_{α} , 0,15406 нм), θ – дифракционный угол, β – ширина дифракционной линии на полувысоте пика (в радианах). Для Re–Ni сплавов рассматривалось уширение рефлексов рения.

2.8 Определение степени окисления элементов в поверхностных слоях полученных катализаторов

Для определения химического состава поверхностных слоев катализаторов в них была применена рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). В работе использовали спектрометр HB100 (Vacuum Generators, GB) с Al K_{α} -излучением с энергией излучения $h\nu = 1486.6$ эВ и мощностью 200 Вт). Энергия пропускания анализатора – 50 эВ. Камеру вакуумировали до остаточного давления менее 10^{-8} мм рт. ст. Положение максимума пика было определено с погрешностью не более 0.3 эВ.

Для определения валентного состояния молибдена в глубине катодного осадка проводили травление образца ионами Ag^+ , энергия ионов 2 кэВ, размер раstra – 2×2 мм², что соответствует скорости травления на Ta₂O₅ 2 нм/мин. Время травления составляло 10 мин. Ориентировочное значение аналитической глубины, таким образом, равно 20 нм. Точное определение аналитической глубины требует знания коэффициентов стравливания, причем коэффициент стравливания для материалов, синтезированных в работе, могут отличаться от коэффициента стравливания чистых металлов, приводимых в справочной литературе. Отметим, что в задачу настоящего исследования не входило определение концентрационных профилей элементов; на этом этапе работы было достаточно получить информацию о химическом составе синтезированных материалов, не искаженную поверхностным загрязнением.

2.9. Электрохимические измерения

2.9.1 Ячейка для проведения электрохимических измерений

Электрохимические эксперименты были проведены в атмосфере аргона (ос.ч). Для удаления из растворов следов растворенного кислорода через них пропускали аргон (ос. ч.) в течение 15 минут со скоростью 1–3 пузырька в секунду.

Все электрохимические измерения проводили в трехэлектродной ячейке, эскиз которой представлен на рисунке 2.2.1. Пространства вспомогательного электрода и электрода сравнения были отделены с помощью электролитических ключей. В процессе измерений электролитические ключи были закрыты, а прохождение электрического тока осуществлялось через тонкую пленку электролита, смачивающего электролитические ключи.

Вспомогательным электродом, использовавшимся для поляризации рабочего электрода, была платиновая пластина площадью 1 см². В работе все поляризационные измерения были проведены относительно обратимого водородного электрода в том же растворе. С этой целью платиновая пластина (1 см²) с нанесенным осадком электролитической платины ($f \approx 500$) была помещена в пространство электрода сравнения и при проведении измерений омывалась током электролитического водорода (ос. ч.).

Конструкция использовавшейся в исследованиях электролитической ячейки позволяла проводить смену раствора в инертной атмосфере без отключения внешней поляризации.

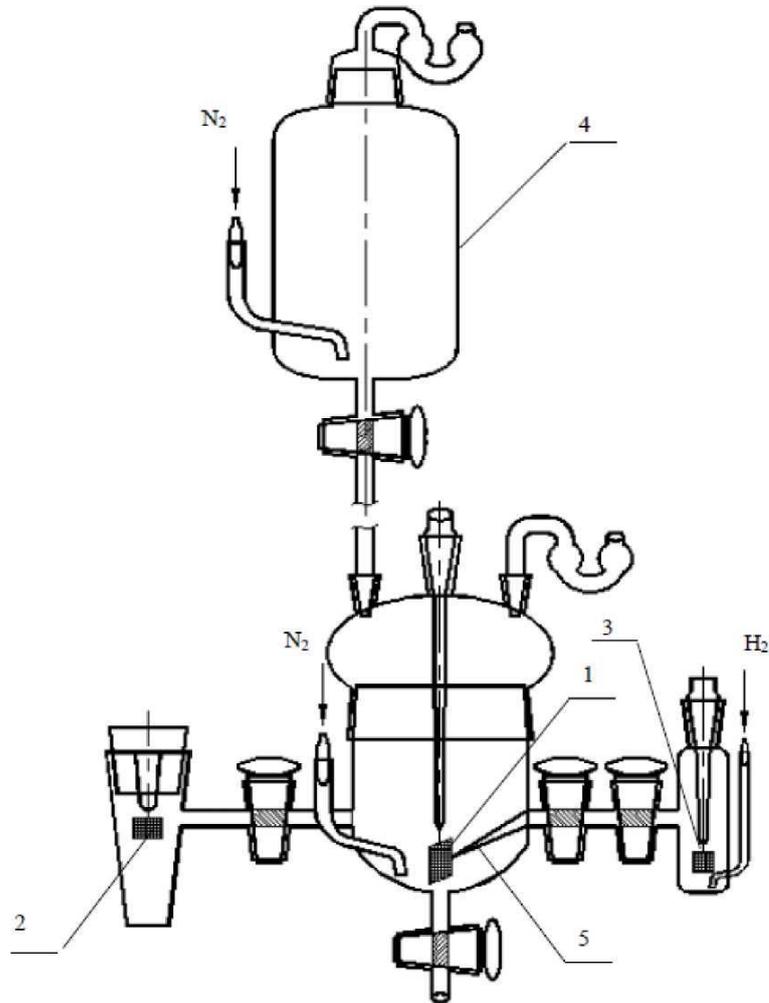


Рисунок 2.8.1.1. Трехэлектродная ячейка для электрохимических измерений. 1 – рабочий (поляризуемый) электрод, 2 – вспомогательный (поляризующий) электрод, 3 - электрод сравнения (обратимый водородный в том же растворе), 4 - дополнительная емкость, с помощью которой проводили замену раствора в атмосфере инертного газа, 5- капилляр Луггина–Габера для компенсации омического падения потенциала.

Для компенсации омического падения потенциала ячейка была оборудована капилляром Луггина-Габера, который подводили к поверхности рабочего электрода.

Перед началом опытов, ячейку очищали смесью концентрированной серной кислоты и раствором перекиси водорода (36 масс.%) в объемной пропорции 1:1. Затем ячейку не менее 3х раз промывали бидистиллированной водой, а перед установкой рабочего электрода ополаскивали рабочим раствором.

Для компенсации внешних электрических полей при проведении потенциодинамических и импедансных исследований ячейку помещали в клетку электростатической защиты (клетку Фарадея).

2.9.2 Оборудование и режимы электрохимических измерений

Электрохимические измерения, проведенные в работе, были осуществлены с помощью цифровых потенциостатов IPC-ProMF и Elins-P8 (Российская федерация). Калибровка потенциостатов осуществлялась по программам производителя с использованием внутренних сопротивлений.

Электрохимические измерения были проведены в потенциостатическом и потенциодинамическом режимах.

2.9.3 Метод циклической вольтамперометрии

Определение потенциалов, при которых происходят окислительно-восстановительные превращения на поверхности синтезированных материалов, определение истинной площади поверхности платины, исследование электрохимического окисления адсорбированного СО и ряд других исследований был проведен методом циклической вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала. Потенциал рабочего электрода изменяли в соответствии со следующим уравнением:

$$E_2 = E_1 \pm v\tau \quad (2.9.3.1)$$

где v - скорость развертки потенциала, τ - время. Информацию о природе протекающих в электрохимической системе процессов получали путем снятия $E-I$ зависимостей. Количество электричества, прошедшее через электрод при сканировании потенциала от E_1 до E_2 рассчитывали по формуле:

$$Q = \frac{1}{v} \int_{E_1}^{E_2} I d\tau \quad (2.9.3.2)$$

2.9.4 Измерения в потенциостатических условиях

Стационарные поляризационные кривые получали при постоянстве потенциала электрода, задаваемого относительно электрода сравнения. В процессе потенциостатирования фиксировали зависимость силы тока, проходящего через электрод I от времени τ . Ток считали стационарным, когда его изменение составляло не более, чем 2% за 1 минуту. Количество электричества, прошедшее через электрод при его потенциостатировании, было рассчитано по формуле:

$$Q = \int_{\tau_1}^{\tau_2} I d\tau \quad (2.9.4.1)$$

2.9.5 Определение площади электрохимически активной поверхности благородных металлов

Для расчета удельной поверхности благородных металлов необходимо знать площадь электрохимически активной поверхности благородных металлов (ПЭАП). Эта же величина необходима для нормировки токов, фиксируемых в процессе вольтамперных измерений и сопоставления величин каталитических эффектов.

В данной работе для определения ПЭАП были применены кулонометрические методы. Отметим, что кроме информации о $S_{ист}$, они позволяют оценить энергетическое состояние адсорбированных частиц ($CO_{адс}$ и др.) на поверхности электрода.

В работе был использован метод измерения истинной площади поверхности платины по величине заряда, соответствующего десорбции монослоя CO. Выбор этого метода определялся тем, что водородная область, фиксируемая на вольтамперограммах, была искажена явлениями *spillover* атомов водорода с поверхности катализатора вглубь молибденовых бронз, а также возможными окислительно-восстановительными переходами соединений молибдена.

Накопления монослоя CO, если не оговорено иное, проводили при потенциале 0,2 В в течение 10 минут. В процессе сорбции CO фиксировали потенциостатические транзиенты тока, проходящего через электрод. Затем, не отключая внешней поляризации, через ячейку пропускали аргон в течение 20 минут для удаления следов растворенного монооксида углерода.

Развертку потенциала осуществляли в анодном направлении со скоростью 2 мВ/с. Для контроля полноты десорбции CO с поверхности электрода фиксировали второй цикл вольтамперной кривой. При расчете заряда, соответствующего десорбции монослоя CO, учитывали фоновые токи. Величина ПЭАП была рассчитана по формуле:

$$S = \frac{Q}{420 \text{ мкКл/см}^2}, \quad (2.9.5.1)$$

где Q – заряд, соответствующий десорбции монослоя CO.

Использование величины 420 мкКл/см^2 подразумевает, что все молекулы монооксида углерода адсорбированы в линейной (терминальной) форме. На самом деле это не так: часть молекул угарного газа адсорбируется в мостиковой форме, поэтому значение величины заряда, соответствующего десорбции монослоя СО, на самом деле, несколько ниже. Однако в задачу настоящей работы не входило определение соотношения между долями молекул монооксида углерода, адсорбированными в линейной и мостиковой формах. Кроме того, в большинстве работ, посвященных электрокатализу в условиях НТЭ, использована величина 420 мкКл/см^2 , поэтому для сопоставления полученных в работе результатов с литературными целесообразно использовать именно ее.

2.9.6 Определение каталитической активности материалов

Определение каталитической активности полученных материалов в РЭОМ и РЭОМК проводили при постоянном потенциале электрода, поскольку для практики НТЭ интересны стационарные значения токов, протекающих через электрод.

Предварительно электрод поляризовали в $0,5 \text{ М}$ растворе серной кислоты. Затем, не отключая внешней поляризации, проводили замену раствора кислоты на раствор, содержащий метанол или муравьиную кислоту в концентрации 1 моль/л . В процессе окисления получали $I = f(\tau)$ зависимость. На основе стационарных значений тока были рассчитаны удельные плотности тока исследуемых процессов в расчете на ПЭАП и на массу платиновых металлов.

Определение каталитической активности Со–Мо и Ni–Re электродов в реакции электрохимического выделения водорода было проведено в потенциодинамических и потенциостатических условиях. В потенциостатических экспериментах проводили развертку потенциала от равновесного потенциала водородной реакции (0 В) в катодном направлении со скоростью 2 мВ/с . Учитывая, что в фиксируемые токи определенный вклад могут вносить процессы восстановления оксидов исследуемых элементов, присутствующих на поверхности электрода, после достижения наиболее отрицательного значения потенциала проводилась развертка потенциала в обратном направлении. При математической обработке результатов эксперимента использовались токи обратного направления.

В потенциостатических экспериментах потенциал рабочего электрода скачкообразно изменяли от бестокового значения до исследуемого. В процессе эксперимента фиксировали зависимость тока, проходящего через электрод, от времени.

Учитывая, что определение истинной площади поверхности неплатиновых металлов представляет собой сложную и не решенную в настоящее время задачу, токи РВВ на Со–Мо и Ni–Re-катадах нормированы на геометрическую площадь поверхности электрода.

3 Композиционные электродные материалы, включающие молибденовые бронзы и благородные металлы

В настоящее время продолжается интенсивный поиск устойчивых в условиях НТЭ анодных катализаторов окисления жидких органических топлив, молекулы которых содержат один атом углерода. К таким потенциальным топливам для НТЭ относят, в первую очередь, метанол и муравьиную кислоту. Одним из перспективных направлений является разработка композитных материалов, содержащих благородный металл (Pt, Pd, Ru), диспергированный в фазу оксида [111].

Природа платинового металла зависит от анодной реакции, протекающей в НТЭ. Для окисления монооксида углерода и метанола гораздо большую каталитическую активность проявляет платина, в то время как палладий мало активен. В то же время для окисления муравьиной кислоты предпочтительно использование палладий-содержащих катализаторов.

В данной работе проведен синтез электрокаталитических материалов на основе молибденовых бронз. Ранее в системе $nPt \cdot (H_{x-2n}MoO_3)$ был обнаружен значительный каталитический эффект в отношении окисления $CO_{адс}$ и метанола. Представлялось интересным получить каталитические системы, включающие частицы других платиновых металлов и сплавов на их основе с целью определения перспектив их возможного использования в НТЭ. Этой задаче посвящен раздел 3 экспериментальной части диссертации.

3.1 $nPd \cdot (H_{x-2n}MoO_3)$ катализатор и его электрохимические свойства

3.1.1 Синтез $nPd \cdot (H_{x-2n}MoO_3)$ в условиях разомкнутой цепи. Циклические вольтамперограммы полученного материала

Водородсодержащие молибденовые или вольфрамовые бронзы могут быть использованы в качестве каталитически активного носителя для благородных металлов. В этом случае бифункциональный механизм катализа будет реализован путем поверхностной химической реакции, протекающей между активными кислородсодержащими частицами, образующимися при анодной поляризации оксидных соединений молибдена, и частицами прочносвязанного хемосорбированного вещества (ПХВ). Эта реакция, протекающая на границе соприкосновения фаз палладий–оксидные соединения молибдена (вольфрама), приводит к высвобождению части активных мест на поверхности благородного металла, на которых может протекать окисление малых органических молекул через слабосвязанные продукты хемосорбции.

Синтез каталитически активных материалов можно провести по окислительно-восстановительной реакции между восстановленными формами молибденсодержащих бронз и раствором, содержащим соединения благородных металлов, в условиях разомкнутой цепи. Прежде всего, необходимо было обобщить имеющиеся в литературе данные о типах

водородсодержащих молибденовых бронз, чтобы выбрать из них те, которые потенциально подходят для получения катализаторов по указанной методике.

Согласно литературным данным, молибден образует несколько типов водородсодержащих молибденовых бронз, отличающихся степенью окисления молибдена. В формуле H_xMoO_3 для бронз I и II типа, обладающих синей окраской, x находится в пределах [0,23–0,40] для орторомбической модификации синих молибденовых бронз и в интервале [0,85–1,04] для их моноклинной модификации.

В ходе предварительных экспериментов было установлено, что синие молибденовые бронзы оказались непригодны для осаждения благородных металлов: количество полученного в условиях ОВР платинового металла оказалось пренебрежимо малым, что не представляло интереса для практики. Для красных молибденовых бронз (тип III), относящихся к моноклинной сингонии, величина x находится в пределах 1,55–1,72; их использование для осаждения благородных металлов возможно. Зеленые молибденовые бронзы (тип IV), термодинамически устойчивые при сильноотрицательных значениях потенциала электрода, отвечают значению $x \approx 2$. При их использовании возможно осадить максимально большое количество благородного металла, однако работа с зелеными молибденовыми бронзами осложнена ввиду их неустойчивости: они медленно взаимодействуют с ионами гидроксония с выделением водорода.

Исходя из закономерностей, наблюдающихся в периодической системе элементов, соединения вольфрама в низких степенях окисления обладают большей восстановительной способностью по сравнению с аналогичными соединениями молибдена. По этой причине потенциалы окислительно-восстановительных переходов соединений вольфрама смещены в отрицательную область. Это создает дополнительные экспериментальные сложности при использовании вольфрамовых водородсодержащих бронз в качестве восстановителя для соединений палладия. Кроме того, окисление молибденовых бронз кислородом воздуха, неизбежно происходящее после синтеза композитного материала $nPd \cdot (H_{x-2n}MoO_3)$ и его экспозиции на воздухе, приводит к образованию синих молибденовых бронз, однако, в условиях влажности или неполного высыхания готовых электродов, полного окисления до MoO_3 не происходит в течение 2 недель. Этот факт следует признать благоприятным с точки зрения катализа, поскольку существует точка зрения, что соединения молибдена в степени окисления +6 каталитически неактивны. В то же время соединения молибдена в степенях окисления +4 и +5 могут проявлять каталитические свойства при окислении малых органических молекул.

Для композитов, синтезированных с использованием водородсодержащих вольфрамовых бронз, происходит быстрое окисление до бесцветного WO_3 . В области потенциалов, соответствующей окислению малых органических молекул, форма оксида вольфрама(VI) является термодинамически устойчивой. Предварительные опыты с вольфрамовыми

водородсодержащими бронзами выявили экспериментальные сложности при работе с ними и низкие каталитические свойства полученных материалов. По этой причине работа с водородсодержащими вольфрамовыми бронзами в рамках данной работы была признана нецелесообразной.

Для разработки метода синтеза композитных материалов на основе молибденовых бронз методом бестокового осаждения благородных металлов было необходимо изучить электрохимическое поведение H_xMoO_3 . С этой целью были получены циклические вольтамперограммы H_xMoO_3/CU -электрода. Кривые были записаны как для красных, так и для зеленых молибденовых бронз. В обоих случаях были зафиксированы окислительно-восстановительные переходы при потенциалах $-0,130$ В и $0,285$ В (анодный ход ЦВА) и $0,200$ и $-0,140$ В (катодный ход ЦВА) (рисунок 3.1.1.1). Наиболее вероятно, что окислительно-восстановительный переход, наблюдаемый при потенциалах $-0,13-0,14$ В, соответствует переходу красная \rightleftharpoons зеленая бронза, а переход, происходящий при более положительных потенциалах – превращению синяя \rightleftharpoons зеленая бронза. Внимательное рассмотрение формы пика на анодном скане ЦВА при потенциале $\sim 0,285$ В позволяет сделать вывод о том, что, на самом деле, он является наложением токов нескольких окислительно-восстановительных переходов, происходящих при близких значениях потенциала электрода. По-видимому, при этих потенциалах происходит и окислительно-восстановительное превращение между моноклинной и орторомбической модификацией синих молибденовых бронз. Разность потенциалов пиков перехода красная \rightleftharpoons зеленая молибденовая бронза составляет всего около $0,010$ В, что может свидетельствовать о достаточно высокой степени обратимости этого процесса. В противоположность ему, окислительно-восстановительный переход между красной и синими молибденовыми бронзами в существенной степени необратим: разница потенциалов между пиками на анодном и катодном сканах ЦВА составляет $\sim 0,085$ В.

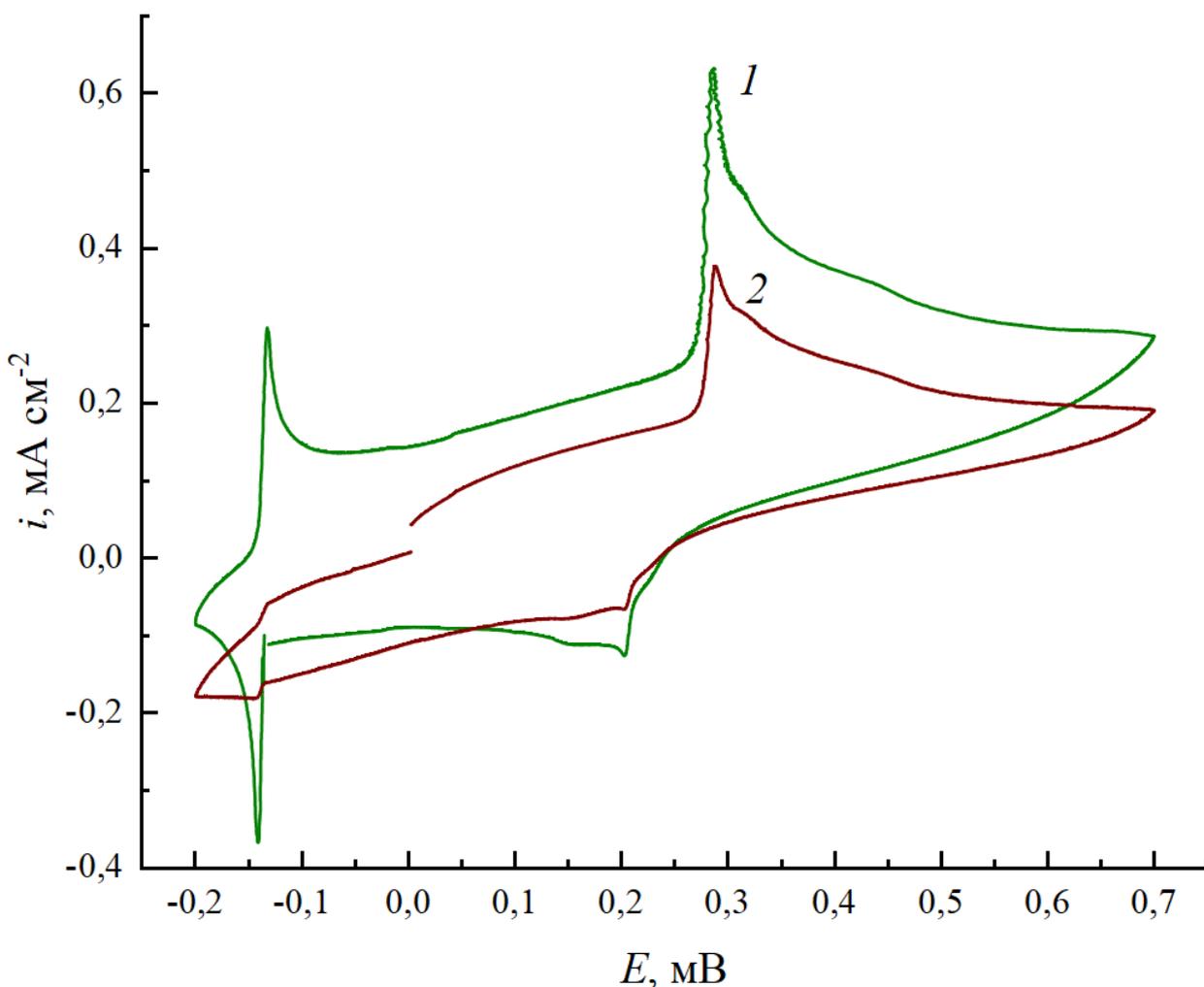


Рисунок 3.1.1.1. Циклическая вольтамперограмма $\text{H}_x\text{MoO}_3/\text{Cu}$ -электродов на основе: зеленой (1) и красной (2) бронз в $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$, $\nu = 5 \text{ мВ/с}$. Начальный потенциал для красной бронзы $0,0\text{В}$, для зеленой $-0,13\text{В}$.

Форма молибденовой бронзы, нанесенной на поверхность стеклоуглеродного электрода, может быть определена по значению бестокового потенциала $\text{H}_x\text{MoO}_3/\text{Cu}$ -электрода. Если он составляет $0,05\dots 0,25 \text{ В}$, то это соответствует красной молибденовой бронзе, диапазон $-0,2\dots -0,15 \text{ В}$ соответствует зеленой молибденовой бронзе (промежуток между этими диапазонами отвечает смешанному составу красной и зеленой молибденовых бронз). В случае проведения окислительно-восстановительной реакции между красной молибденовой бронзой и раствором, содержащим соединения Pd(II) , такое значение потенциала вполне подходит в качестве стартового. В тех случаях, когда в качестве восстановителя необходимо было использовать зеленую форму молибденовых бронз, проводили дополнительное восстановление H_xMoO_3 в потенциостатических условиях при $-0,2 \text{ В}$ в течение 30 минут.

В дальнейшем композитные материалы, полученные с использованием красных молибденовых бронз как восстановителя обозначены $n\text{Pd}\cdot(\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_{3\text{кр}})$, а материалы, полученные с использованием зеленых молибденовых бронз – $n\text{Pd}\cdot(\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_{3\text{зел}})$.

Измерение бестокового потенциала электрода в процессе осаждения благородных металлов дает хорошую возможность контроля протекания окислительно-восстановительной реакции между восстановленными формами молибденовых бронз и раствором, содержащим соли благородных металлов. На экспериментальных кривых (рисунок 3.1.1.2) наблюдается задержка при $E \approx 0,26$ В, соответствующем окислительно-восстановительному переходу H_xMoO_3 . В этих условиях происходят две сопряженные электрохимические реакции: восстановление соединений благородных металлов



и окисление молибденовых бронз



Значение бестокового потенциала, устанавливающегося в процессе осаждения, является компромиссным между равновесными потенциалами этих реакций. При использовании зеленых молибденовых бронз в качестве восстановителя также протекает реакция их окисления:



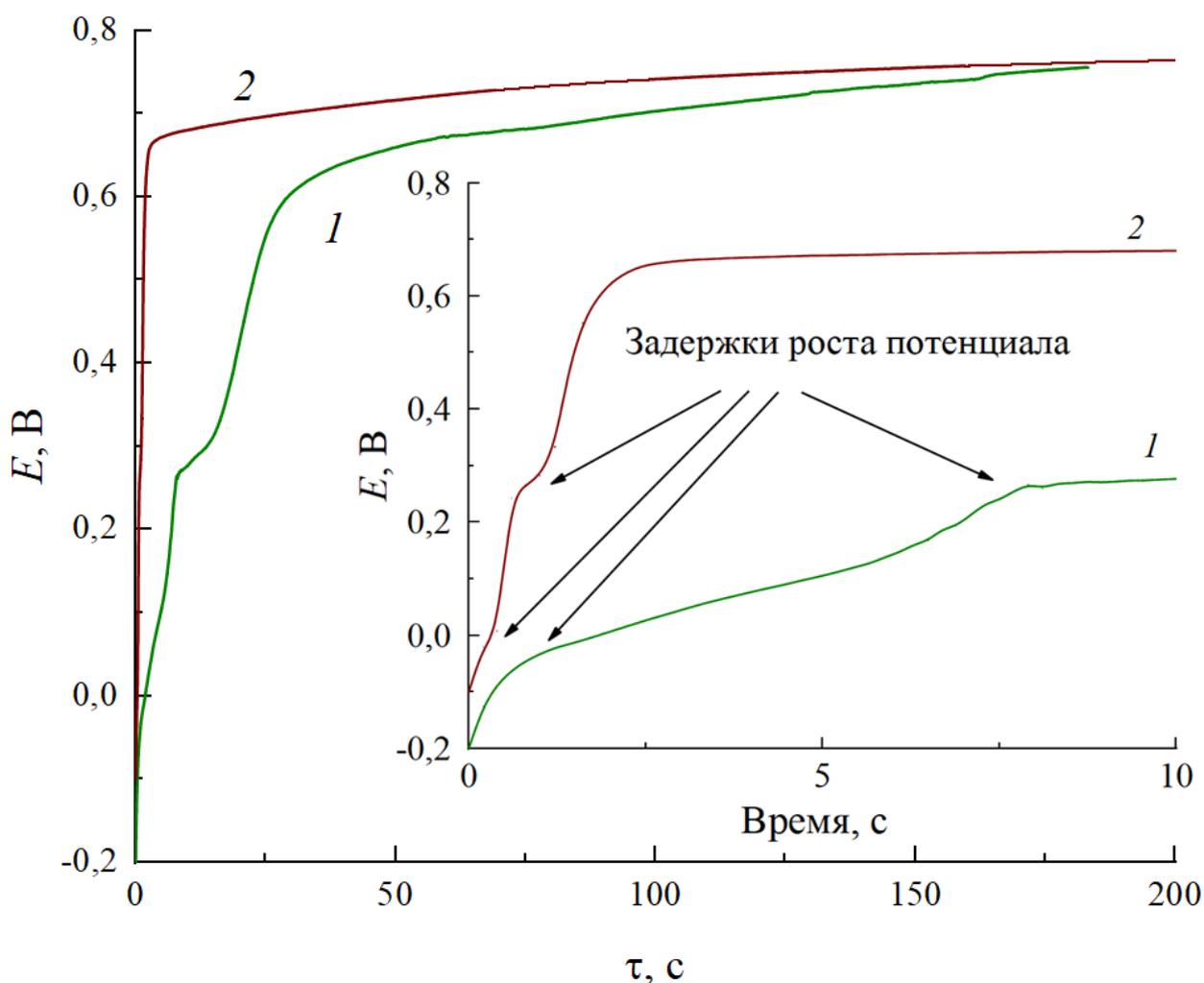


Рисунок 3.1.1.2 Бестоковое осаждение Pd на H_xMoO_3/CU -электроды, из раствора, содержащий 2% $PdCl_2$ и H_2SO_4 0,5M. 1 –зеленая бронза, 2 – красная бронза

Следует отметить, что кроме задержки при потенциале 0,26 В, на $E-t$ -зависимостях фиксируется небольшая задержка при потенциале $\sim 0,06$ В, по-видимому, соответствующая переходу β -гидрид $\rightarrow \alpha$ -твердый раствор для палладия.

Осаждение благородного металла заканчивали после того, как потенциал электрода достигал значения 0,7 В. В этих условиях скорость восстановления палладия становилась пренебрежимо малой, и дальнейшее проведение процесса бестокового осаждения было нецелесообразным.

Восстановительная способность красной и зеленой форм молибденовых бронз отличается. Очевидно, что с использованием зеленой молибденовой бронзы может быть осаждено большее количество палладия, поэтому продолжительность задержки при потенциале $\sim 0,26$ В в этом случае больше, а сам процесс осаждения пролонгирован во времени.

Осаждение палладия на поверхность $\text{H}_x\text{MoO}_3/\text{Cu}$ -электрода фиксируется визуально. Кроме того, образование Pd^0 и фазы металлического палладия было подтверждено физическими методами исследования (РФЭС, РФА, см. ниже).

Осаждение благородного металла на поверхность восстановленных молибденовых бронз существенно изменяет вид циклической вольтамперограммы, фиксируемой в 0,5 М H_2SO_4 . Циклические вольтамперограммы были записаны с катодным пределом 0,09 В, чтобы исключить из рассмотрения переход α -твердый раствор \rightleftharpoons β -гидрид для палладия. На циклической вольтамперограмме композита $n\text{Pd}\cdot(\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_{3\text{кр}})/\text{Cu}$ пики окислительно-восстановительных переходов молибденовых бронз при $E = 0,26$ В (с.в.э.) практически подавлены (рисунок 3.1.1.4). Тем не менее, окислительно-восстановительные переходы соединений молибдена, по-видимому, происходят, о чем свидетельствуют достаточно большие токи, фиксируемые при этих потенциалах. Водородная область при потенциалах 0,09–0,25 В присутствует, но выражена достаточно нечетко, наблюдается асимметрия катодного и анодного хода ЦВА. Возможно, искажение циклической вольтамперограммы в водородной области потенциала и преобладание заряда, зафиксированного на катодном скане ЦВА над анодным, свидетельствует о спilloвере атомов водорода из фазы молибденовых бронз в фазу металлического палладия. В целом, общий вид циклических вольтамперограмм композитных материалов, полученных с использованием красных молибденовых бронз, свидетельствует о достаточно сильном контакте палладия с молибденсодержащей фазой, что приводит к изменению вольтамперометрических откликов отдельных фаз.

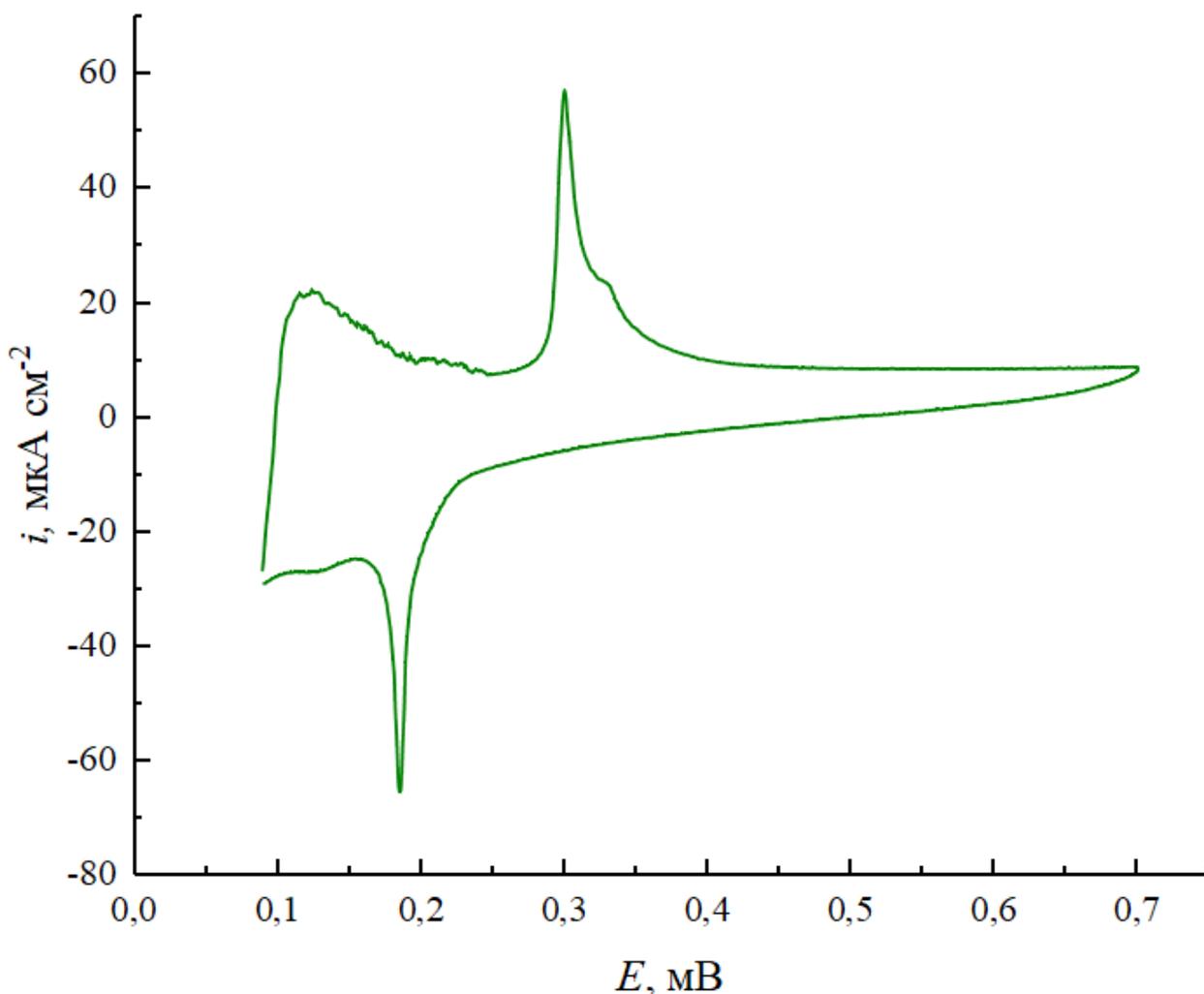


Рисунок 3.1.1.3. Циклическая вольтамперограмма $n\text{Pd}\cdot(\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_{3\text{зел}})/\text{Cu}$ -электрода в $0,5\text{M}$ H_2SO_4 , $\nu = 10$ мВ/с.

На циклических вольтамперограммах композита $n\text{Pd}\cdot(\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_{3\text{зел}})$ отклики, соответствующие палладию и молибденовым бронзам, выражены более четко (рисунок 3.1.1.4). Это позволяет говорить о том, что в полученном материале фиксируются отдельные фазы металлического палладия и молибденовых бронз. Возможно, что площадь соприкосновения этих фаз небольшая, что и приводит к относительно малому взаимодействию между этими фазами. Однако следует отметить, что длительное циклирование композита $n\text{Pd}\cdot(\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_3)$, полученного с использованием зеленых молибденовых бронз, приводит к подавлению пиков окислительно-восстановительных переходов молибденовых бронз. Природа этого явления до конца непонятна.

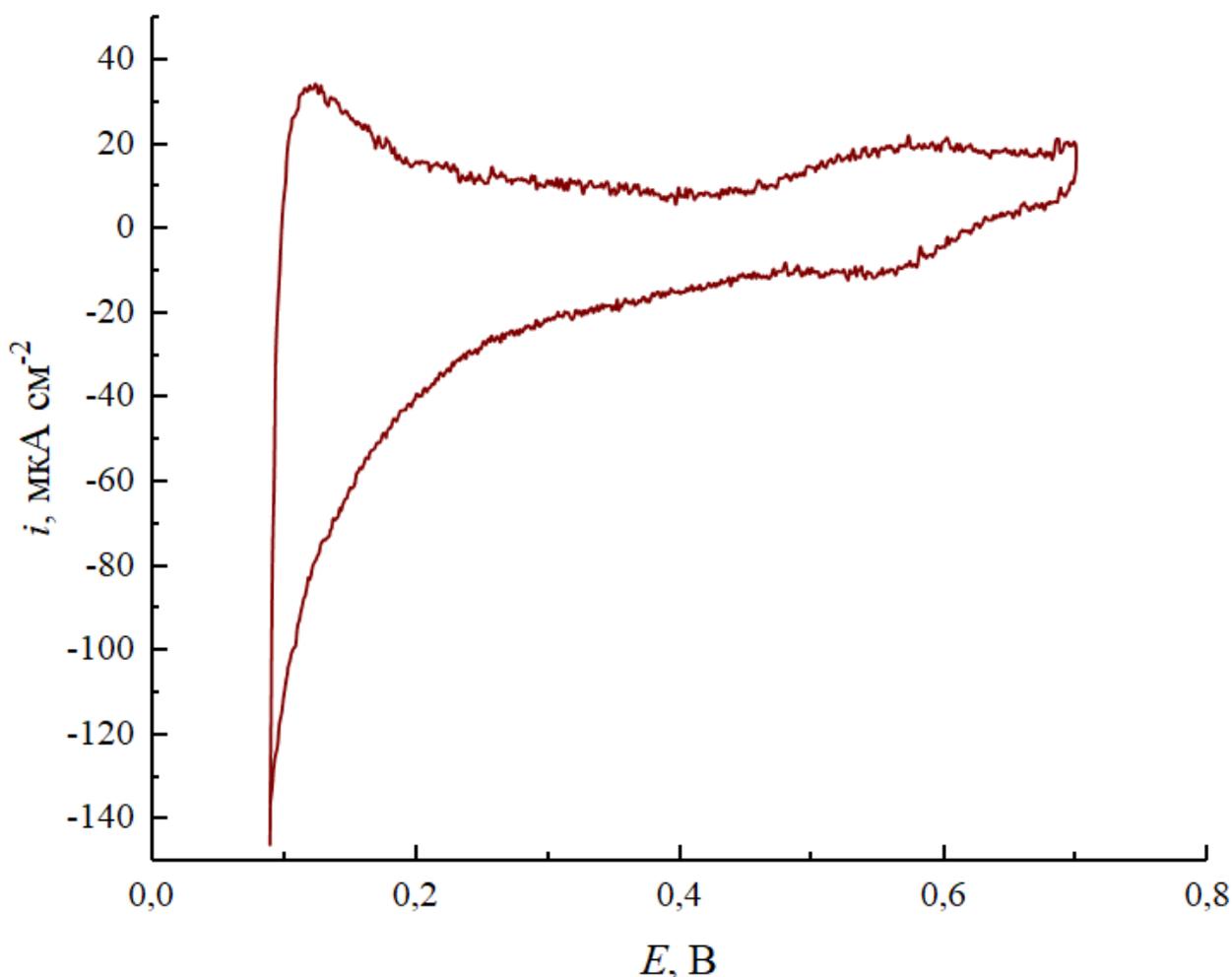


Рисунок 3.1.1.4. Циклическая вольтамперограмма $n\text{Pd}\cdot(\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_{3\text{кр}})/\text{Cu}$ -электрода в $0,5\text{M}$ H_2SO_4 , $\nu = 10$ мВ/с.

3.1.2 Морфология, химический и фазовый составы материала $n\text{Pd}\cdot(\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_3)$

Морфология $n\text{Pd}\cdot(\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_{3\text{кр}})/\text{Cu}$ и $n\text{Pd}\cdot(\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_{3\text{зел}})/\text{Cu}$ -электродов была изучена методами электронной микроскопии, как сканирующей (СЭМ), так и просвечивающей (ПЭМ). Частицы синтезированных молибденовых бронз имеют призматическое строение (рисунок 3.1.2.1 А, Г), причем можно выделить как очень мелкие, так и относительно крупные частицы. Размер крупных частиц водородсодержащих молибденовых бронз составляет ~ 100 нм.

При синтезе происходит декорирование частиц водородсодержащих молибденовых бронз (рисунок 3.1.2.1 Г) нанокластерами металлического палладия (рисунок 3.1.2.1 Б). Полученные материалы характеризуются большой протяженностью границ палладий-оксидные соединения молибдена.

В системе $n\text{Pd}\cdot(\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_{3\text{зел}})$ фазы палладия и молибденовых бронз разделены в большей степени, чем для $n\text{Pd}\cdot(\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_{3\text{кр}})$. Это является следствием реализации механизма осаждения «сопряженных реакций», при котором катодная и анодная реакция протекает на разных участках

поверхности электрода. Смена механизма осаждения палладия, по-видимому, связана с изменением движущей силы ($\Delta E = E_{\text{кат}} - E_{\text{ан}}$) окислительно-восстановительной реакции. Особенности морфологии $n\text{Pd} \cdot (\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_{3\text{зел}})$ приводят к относительно небольшой протяженности границ палладий – молибденовые бронзы, что является неблагоприятным фактором для оценки возможности реализации бифункционального механизма электрокатализа.

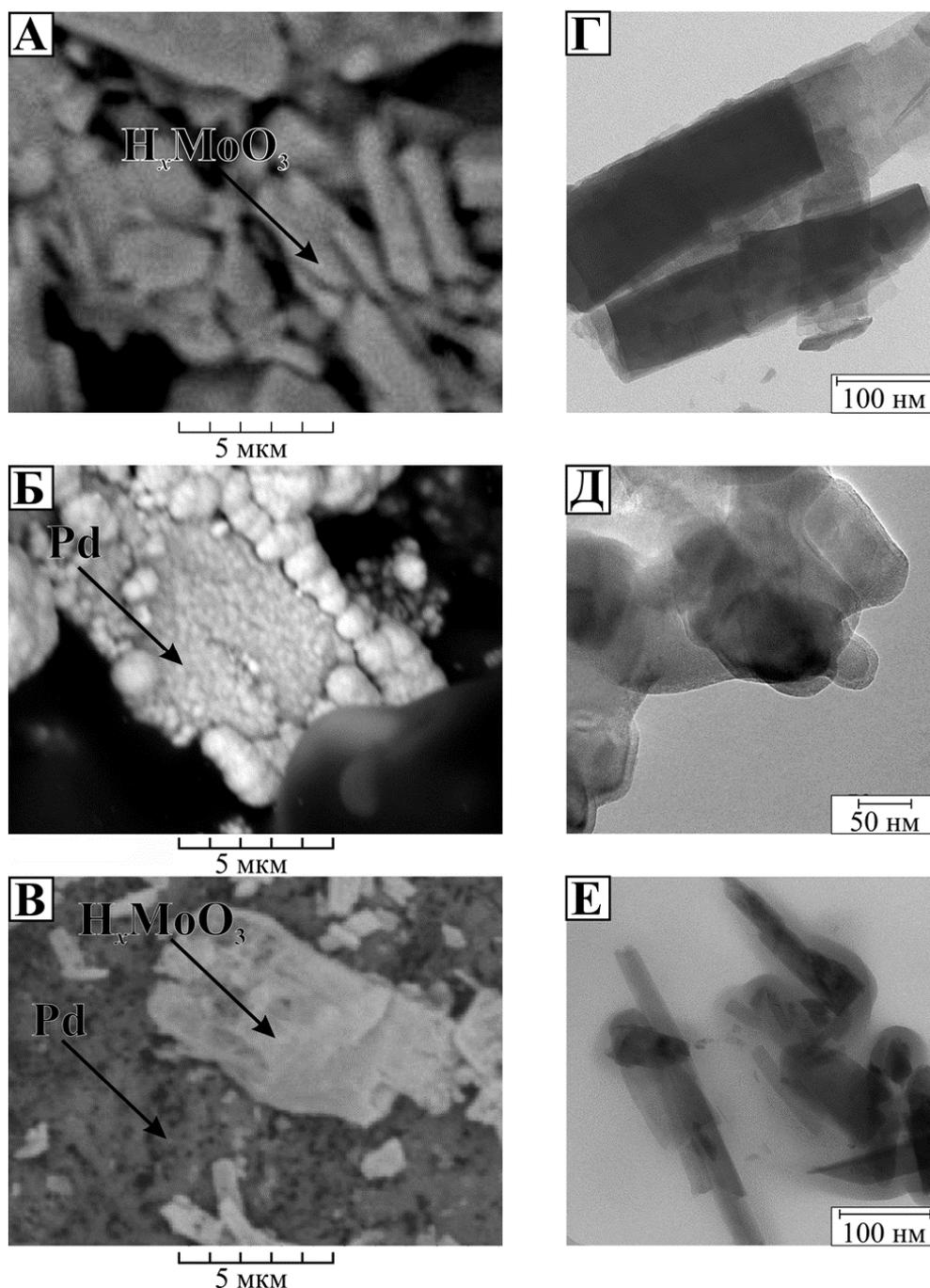


Рисунок 3.1.2.1. Морфология $\text{H}_x\text{MoO}_3/\text{CU}-$ (A, Г), $n\text{Pd} \cdot (\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_{3\text{кр}})/\text{CU}-$ (Б, Д), $n\text{Pd} \cdot (\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_{3\text{зел}})/\text{CU}-$ (С, Е) электродов. Данные СЭМ (А, Б, В) и ПЭМ (Г, Д, Е).

В таблице 3.1.2.1 приведены результаты, характеризующие равномерность распределения Pd и Mo по поверхности электрода. Для электрода, полученного через 0,5 мин после начала

проведения окислительно-восстановительной реакции, распределение элементов по поверхности далеко от равномерного: обнаружены участки с относительно высоким и крайне низким содержанием палладия. После 5 мин окислительно-восстановительной реакции распределение элементов по поверхности становится более равномерным.

Таблица 3.1.2.1.

Отношение атомных долей палладия и молибдена в разных точках на поверхности $nPd \cdot (H_{x-2n}MoO_{3kp})/Cu$ -электрода. Данные рентгеноспектрального микроанализа.

5мин синтеза					
$x(Pd)/x(Mo)$	5,17	4,82	8,13	6,03	9,77
0,5 мин синтеза					
$x(Pd)/x(Mo)$	7,08	3,39		2,77	

В поверхностном слое синтезированных электродов методом РФЭС зафиксированы палладий, молибден, кислород и углерод (рисунок 3.1.2.2). Наличие углерода, очевидно, связано с загрязнением поверхности палладия углеродсодержащими соединениями. Анализ спектров РФЭС высокого разрешения позволил установить, что при проведении окислительно-восстановительной реакции происходит восстановление соединений Pd(II) до металла. Состояние молибдена более сложное – в составе полученного материала зафиксированы как Mo^{+5} , так и Mo^{+6} , причем $Mo(V)$ преобладает. Это следует признать благоприятным с точки зрения каталитических свойств полученных материалов: соединения молибдена в промежуточных степенях окисления являются наиболее каталитически активными, в то время как оксид молибдена(VI), как правило, не проявляет заметной каталитической активности. Отметим, что представленные данные относятся к аналитической глубине ~10 нм. Это было реализовано после ионного травления поверхности исследуемых образцов. Ионное травление позволило минимизировать эффекты, полученные в результате контакта синтезированных образцов с атмосферой.

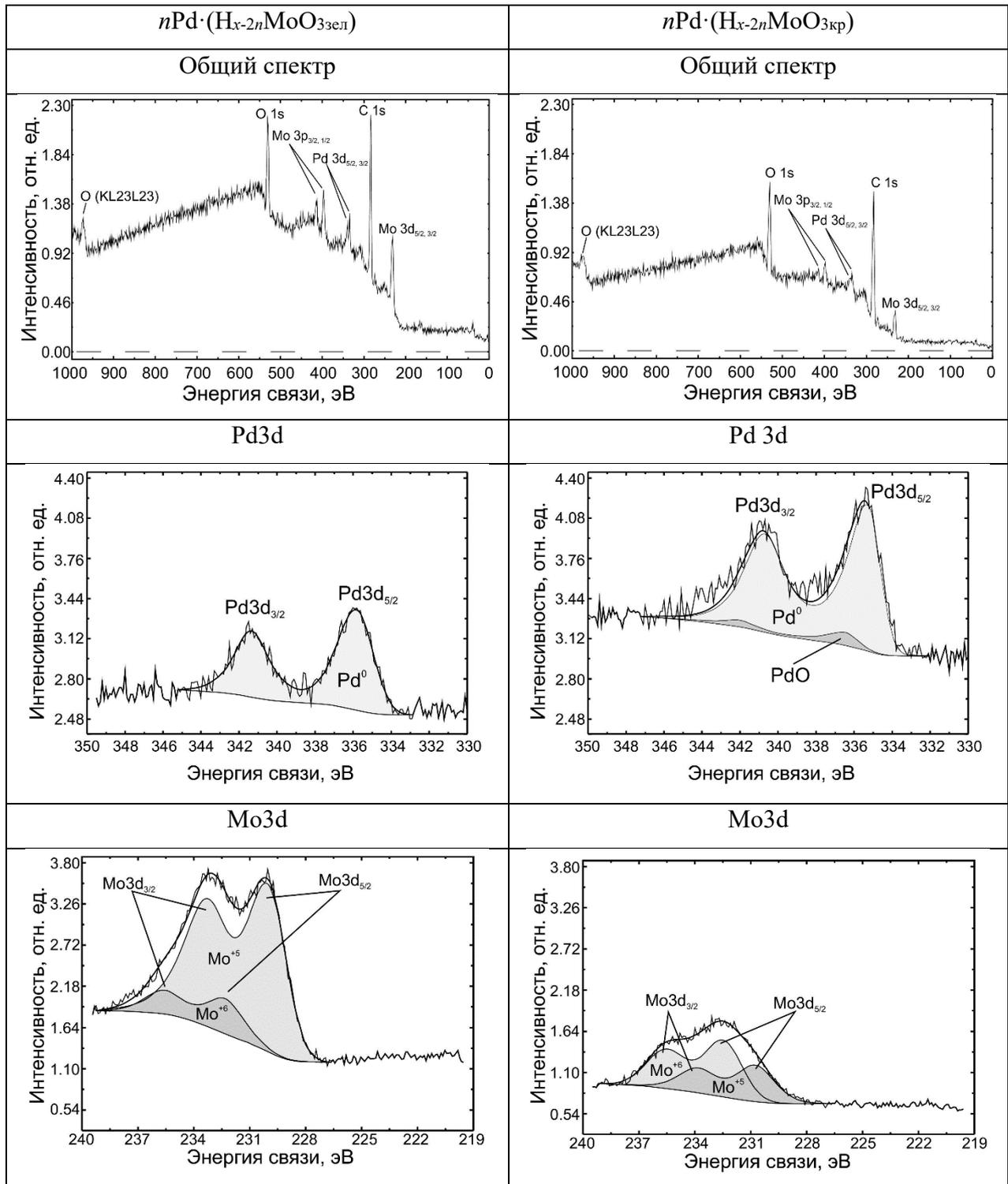


Рисунок 3.1.2.2. Результаты исследования $n\text{Pd} \cdot (\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_{3\text{зел}})$ и $n\text{Pd} \cdot (\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_{3\text{кр}})$ композитов методом РФЭС.

Исследование методом рентгенофазового анализа позволило выделить рефлексы, отвечающие фазе металлического палладия (40.1° , 46.7° и 68.1° , JCPDS 46-1043). Это подтверждает образование металлического палладия при протекании окислительно-восстановительной реакции. Рефлексы палладия являются в значительной степени размытыми, что связано с нанокристаллическим состоянием Pd в составе полученных материалов.

Оставшиеся рефлексы на дифрактограммах соответствуют фазам $\text{H}_{0.93}\text{MoO}_3$ (JCPDS 00-033-0605) и $\text{H}_{0.26}\text{MoO}_3$ (JCPDS 01-089-7382), которые образовались в результате окисления красных или зеленых водородсодержащих молибденовых бронз. Это подтверждает, что при протекании окислительно-восстановительной реакции не происходит полного (до MoO_3) дегидрирования молибденовых бронз. Рефлексы $\text{H}_{0.93}\text{MoO}_3$ (JCPDS 00-033-0605) и $\text{H}_{0.26}\text{MoO}_3$ (JCPDS 01-089-7382) имеют близкие значения угла 2θ , что не дает возможности на данном этапе работы точно разделить вклады этих фаз в интенсивность наблюдаемых рефлексов.

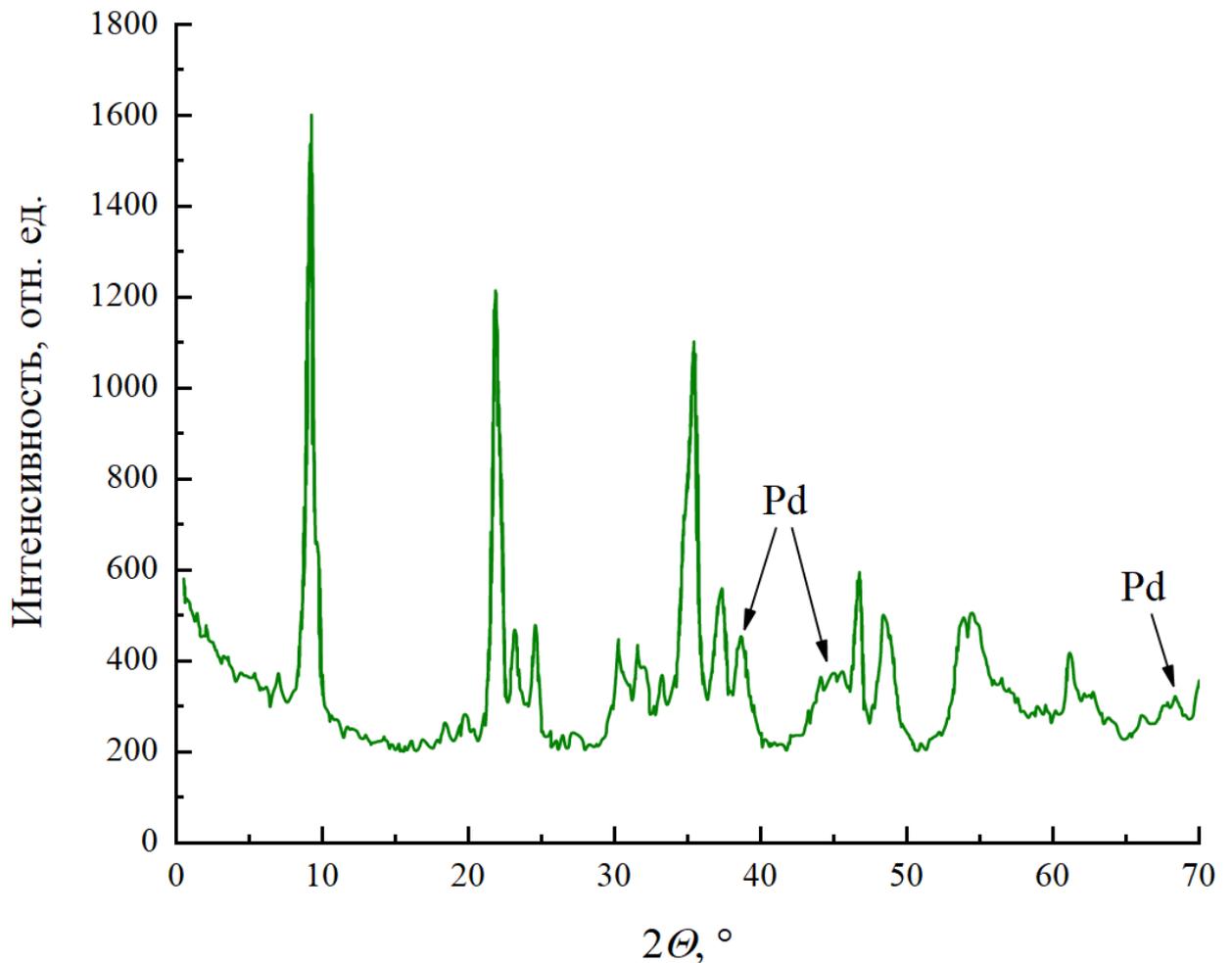


Рисунок 3.1.2.3. Дифрактограмма $n\text{Pd} \cdot (\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_{3\text{зел}})$. Рефлексы Pd показаны стрелками, остальные рефлексы соответствуют фазам $\text{H}_{0.93}\text{MoO}_3$ и $\text{H}_{0.26}\text{MoO}_3$. Cu K_α -излучение.

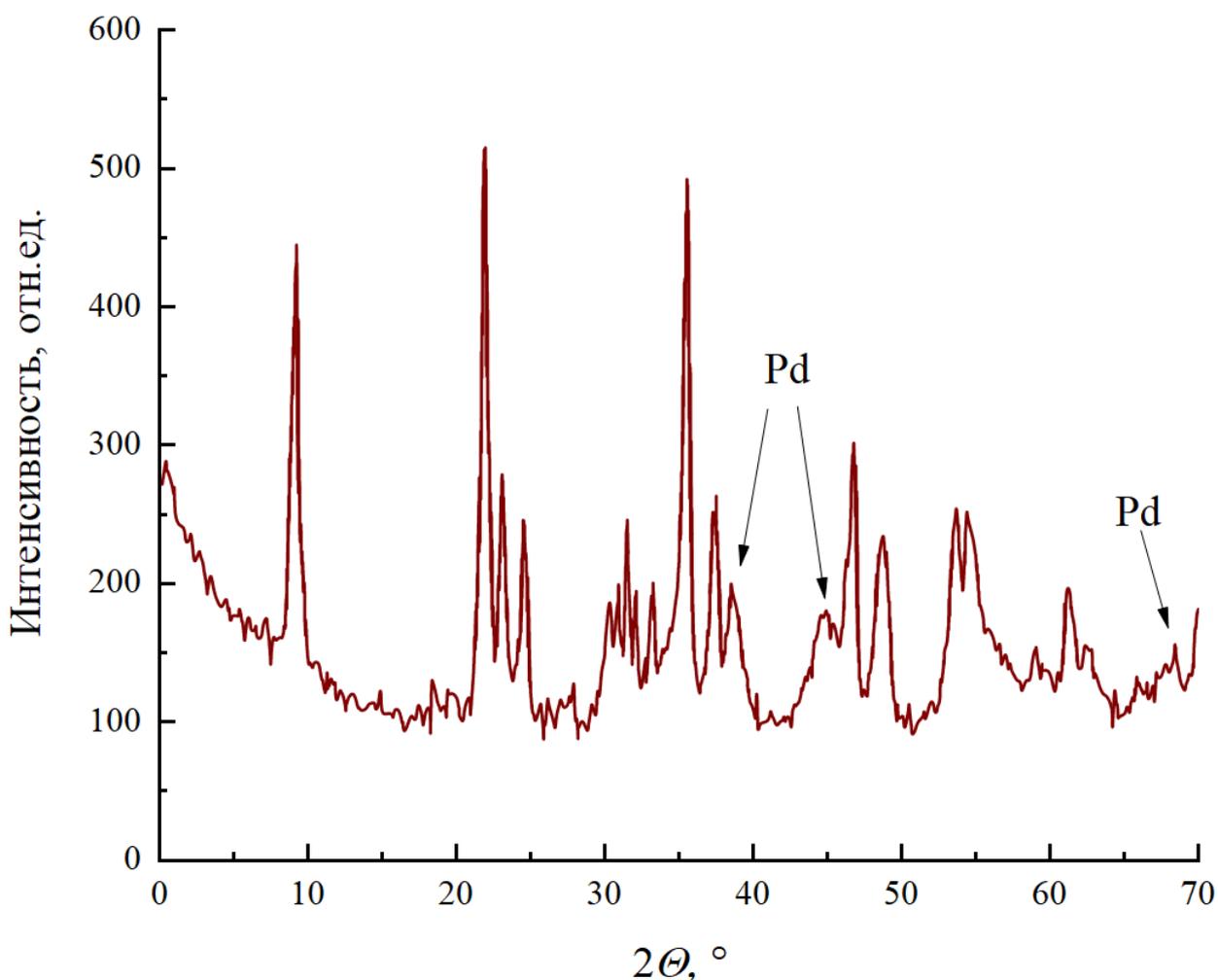


Рисунок 3.1.2.4. Дифрактограмма $n\text{Pd}\cdot(\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_{3\text{кр}})$. Рефлексы Pd показаны стрелками, остальные рефлексы соответствуют фазам $\text{H}_{0.93}\text{MoO}_3$ и $\text{H}_{0.26}\text{MoO}_3$. С K_{α} -излучение.

3.1.3 Электроокисление монослоя $\text{CO}_{\text{адс}}$ на $n\text{Pd}\cdot(\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_3)$ композитных катализаторах

Состав прочносвязанного хемисорбированного вещества, образующихся на поверхности электрода при окислении малых органических молекул, представлен СО-содержащими частицами ($\text{CO}_{\text{адс}}$, $\text{HCO}_{\text{адс}}$, $:\text{C}(\text{OH})_{2\text{адс}}$). Таким образом, закономерности электродесорбции монооксида углерода с поверхности электрода важны для практики электрокатализа.

В данной работе электродесорбция монослоя СО была осуществлена в потенциодинамическом режиме, потенциал накопления СО был выбран равным 0,2 В. Для электролитического палладия максимум пика десорбции $\text{CO}_{\text{адс}}$ наблюдается при достаточно положительных потенциалах (0,9 В). Для $n\text{Pd}\cdot(\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_3)$ -электродов наблюдалось смещение максимума пика электродесорбции СО в область менее положительных потенциалов (рисунок 3.1.3.1), что, очевидно, является следствием контакта палладия с молибденсодержащей оксидной фазой.

Величина каталитического эффекта в отношении окисления адсорбата CO напрямую зависит от протяженности границ оксидные соединения молибдена – палладий. По этой причине потенциодинамическая кривая десорбции $\text{CO}_{\text{адс}}$ на $n\text{Pd}\cdot(\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_{3\text{зел}})$ напоминает кривую электродесорбции монооксида углерода с поверхности электролитического палладия: наблюдается лишь смещение максимума тока до 0,85 В. Некоторое облечение окисления $\text{CO}_{\text{адс}}$ происходит вследствие поверхностной диффузии его молекул к межфазной границе. В [9,112] показано, что такой процесс имеет место на платине, следовательно, он не исключен и на поверхности палладия.

На $n\text{Pd}\cdot(\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_{3\text{кр}})$ слой адсорбированного CO дестабилизирован в большей степени, чем на $n\text{Pd}\cdot(\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_{3\text{зел}})$: пик электродесорбции широкий; наблюдается также предпик в области низких анодных потенциалов (~0,5 В). Это позволяет надеяться на хорошие каталитические свойства полученного материала при окислении малых органических молекул.

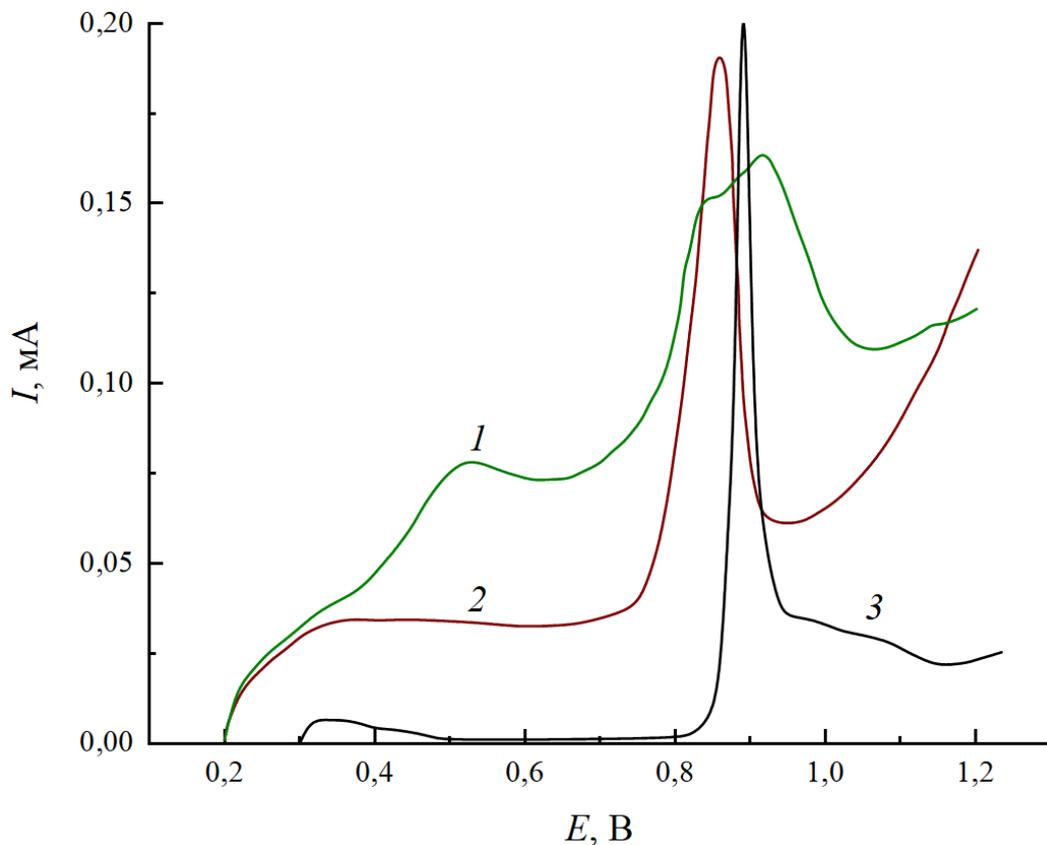


Рисунок 3.1.3.1 Потенциодинамические кривые электродесорбции монослоя $\text{CO}_{\text{адс}}$ с поверхности материалов: 1 – $n\text{Pd}\cdot(\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_{3\text{зел}})$; 2 – $n\text{Pd}\cdot(\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_{3\text{кр}})$; 3 – $\text{Pd}_{3,0}/\text{СУ}$. $v=2$ мВ/с.

3.1.4 Электроокисление CH_3OH и HCOOH на $n\text{Pd}\cdot(\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_3)$

Синтезированные материалы были испытаны в РЭОМ при потенциалах $E < 0.6$ В в стационарных условиях, поскольку именно эти данные представляют практический интерес для НТЭ. Полученные результаты показали, что токи окисления CH_3OH на $n\text{Pd}\cdot(\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_{3\text{кр}})$, отнесенные к практической электроактивной поверхности (ПЭАП) (рисунок 3.1.4.1, кривая 1), значительно выше удельных токов РЭОМ на электроосажденном Pd (рисунок 3.1.4.1, кривая 2 [35]). Неожиданным оказалось то, что они были равными или даже превышали удельные токи РЭОМ на э.о. Pt (рисунок 3.1.4.1, кривая 3). Следовательно, для $n\text{Pd}\cdot(\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_{3\text{кр}})$ эффект промотирования РЭОМ на Pd-частицах существенно больше по сравнению с Pd–Mo, полученным бестоковым осаждением палладия [113]. Решающую роль играет ускорение окисления частиц ПХВ на границе Pd/оксидные соединения молибдена за счет становится возможной реализация бифункционального механизма электрокатализа [35].

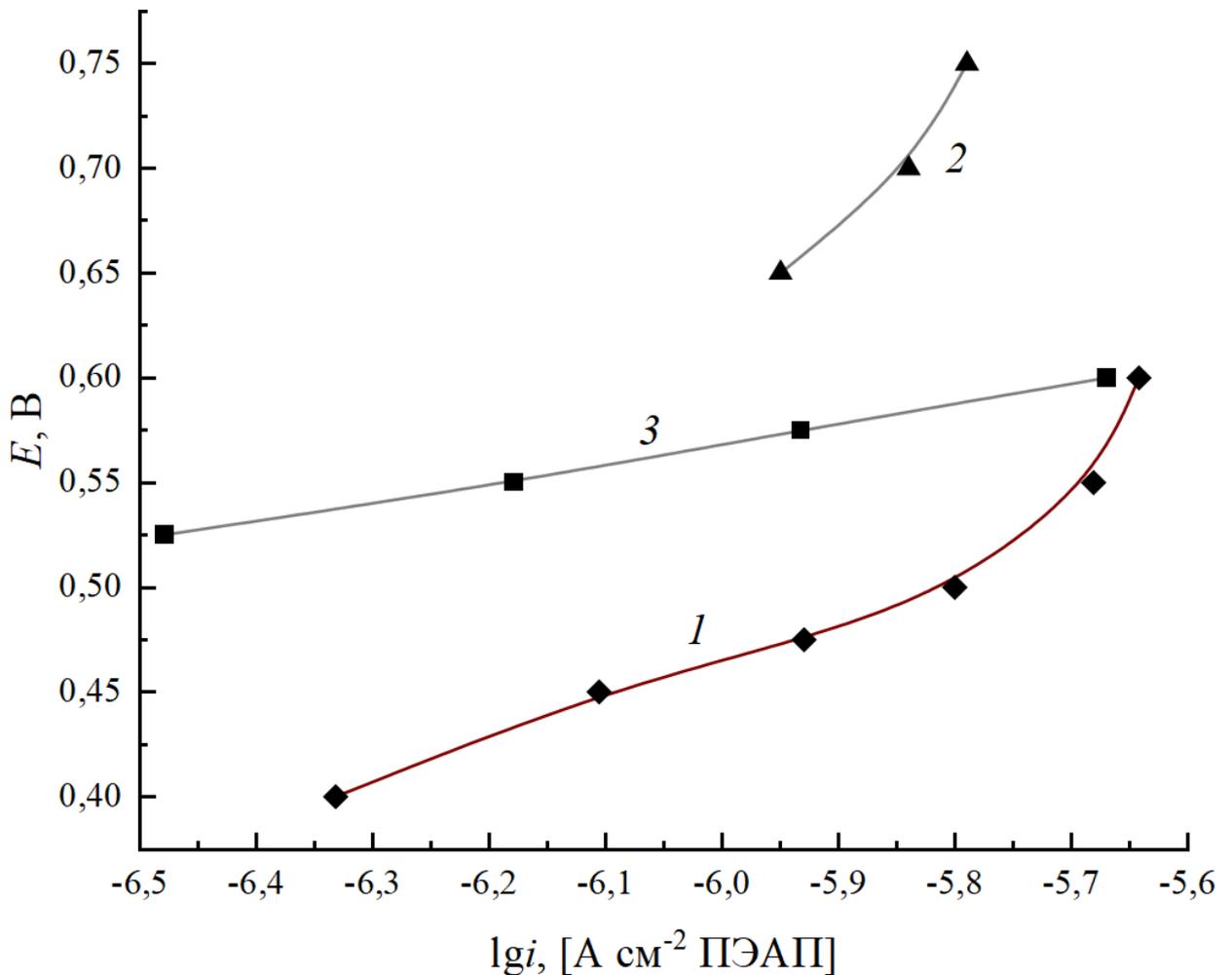


Рисунок 3.1.4.1. Скорость электроокисления CH_3OH (1,0 М) в стационарных условиях на:

1 – $n\text{Pd}\cdot(\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_{3\text{кр}})/\text{Cu}$ -электроре, 2 – Pd [35], 3 – Pt [113]. Фон – 0,5 М H_2SO_4 .

Электроокисление метанола на палладии затруднено также и по той причине, что разрыв связи С–Н на нем затруднен по сравнению с платиной. Полученные результаты свидетельствуют о том, что контакт палладия с фазой молибденовых бронз облегчает этот процесс. Однако время установления стационарного тока $nPd \cdot (H_{x-2n}MoO_{3kp})$ достаточно велико и составляет 10–15 мин. В течение этого времени происходит активация катализатора. Однако в дальнейшем ток, протекающий через электрод, стабилен во времени (рисунок 3.1.4.2)

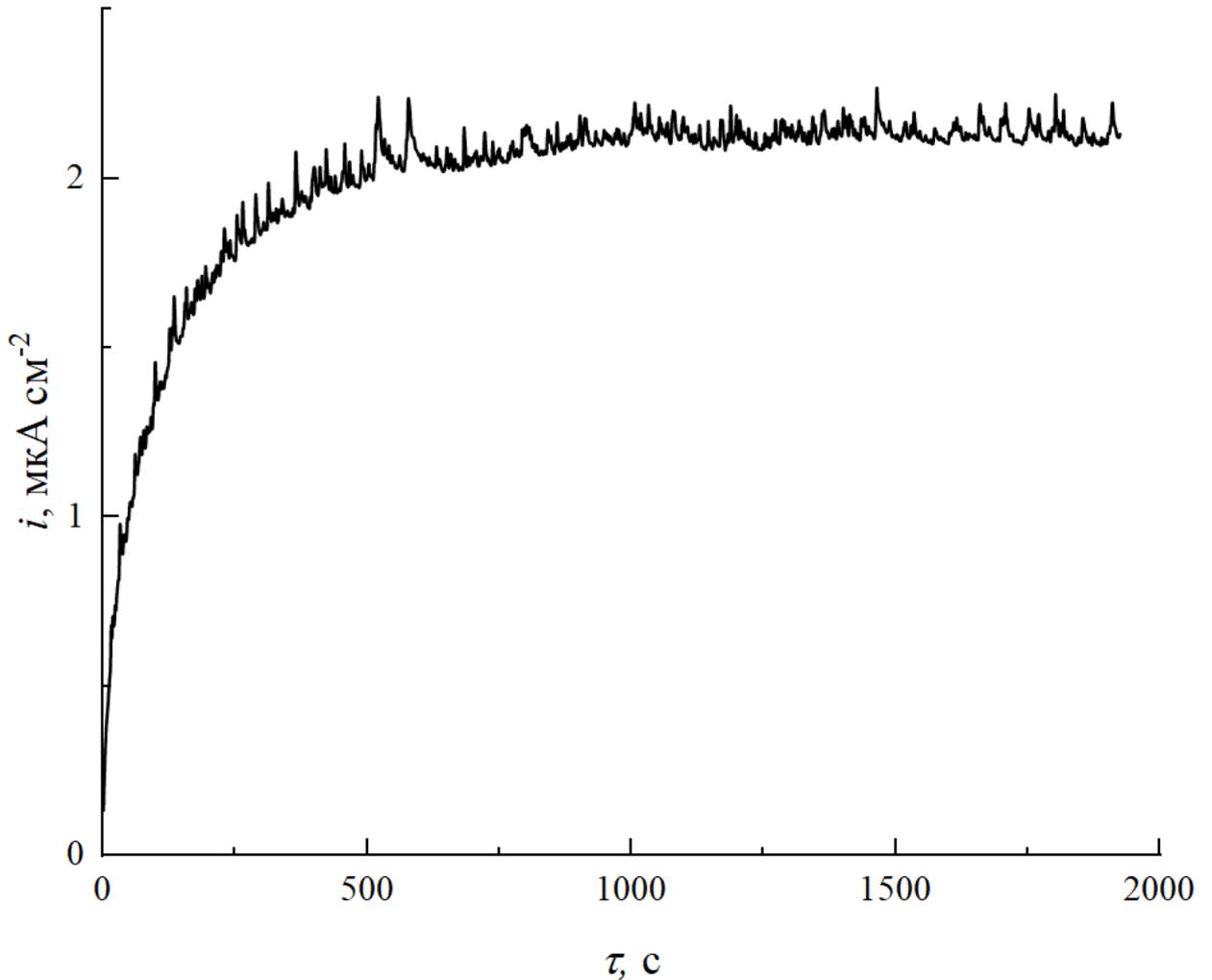


Рисунок 3.1.4.2. Хроногальванометрическая кривая окисления метанола на $nPd \cdot (H_{x-2n}MoO_{3kp})/Cu$ -электроде. Концентрация раствора: $CH_3OH - 1M$; $H_2SO_4 - 0,5M$. $E = 0,5 V$.

Обнаруженный каталитический эффект сохраняется и после нормировки на массу палладия, что показывает высокую степень утилизации благородного металла.

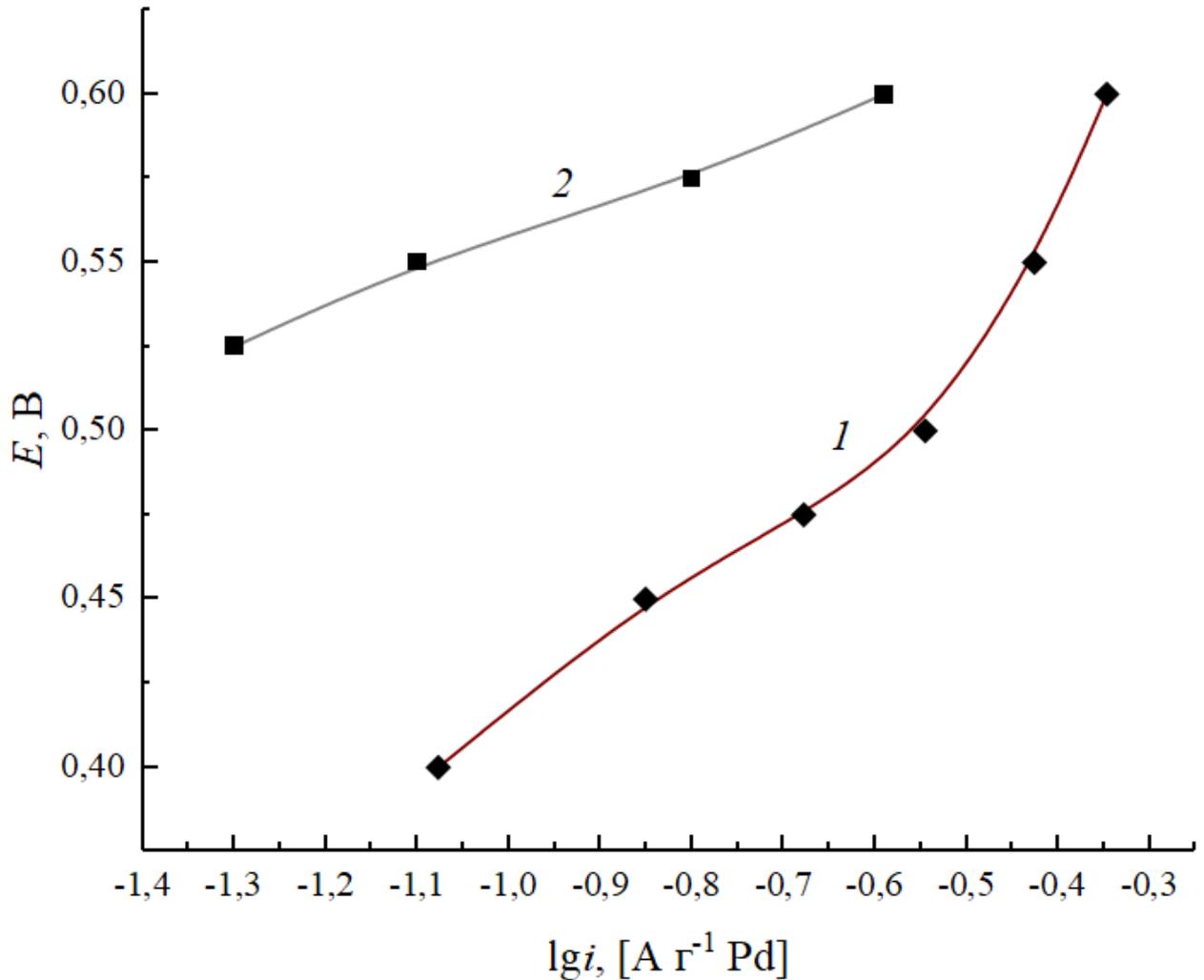


Рисунок 3.1.4.3. Скорость электроокисления CH_3OH (1,0 М) в потенциостатических условиях на: 1 – $n\text{Pd} \cdot (\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_{3\text{кр}}) / \text{C} / \text{CY}$ -электроде, 2 – $\text{Pt}_{\text{э.о.}} / \text{C}$ [113]. Фон – 0,5 М H_2SO_4 .

На композите $n\text{Pd} \cdot (\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_{3\text{зел}})$ не происходило заметного увеличения удельной скорости РЭОМ по сравнению с электроосажденным Pd. Можно высказать предположение, что к меньшему каталитическому эффекту привела существенно меньшая протяженность межфазных границ Pd-оксидные соединения молибдена. В таких условиях реализация бифункционального механизма электрокатализа стала невозможной.

Электроокисление HCOOH (РЭОМК) при особо низких потенциалах лимитируется стадией дегидрирования ее молекул, которое возможно на активных центрах, свободных от $\text{H}_{\text{адс}}$. В общем случае скорость РЭОМК при $\text{снсоон} = \text{const}$ может быть выражена уравнением [114]:

$$i = k \exp(-\beta f \theta_H),$$

где θ_H – степень заполнения поверхности атомарным водородом при данном потенциале.

Уменьшение величины θ_H , происходящее в результате спilloвера водорода в фазу молибденовых бронз, должно приводить к возрастанию скорости РЭОМК, протекающей через слабосвязанные с поверхностью палладия продукты, занимающее одно адсорбционное место.

В работе [86] был получен композитный материал $nPd \cdot (H_{x-2n}WO_3)$, проявивший высокую каталитическую активность в РЭОМК, вызванную *spillover*ом атомов водорода в фазу молибденовых бронз. В наших системах обнаруженный каталитический эффект был относительно небольшим (~2 раза). РЭОМК на $nPd \cdot (H_{x-2n}MoO_3)$ характеризуется очень длительным периодом достижения стационарного состояния (больше 1 часа); в течение этого времени ток, протекающий через анод, постепенно уменьшается.

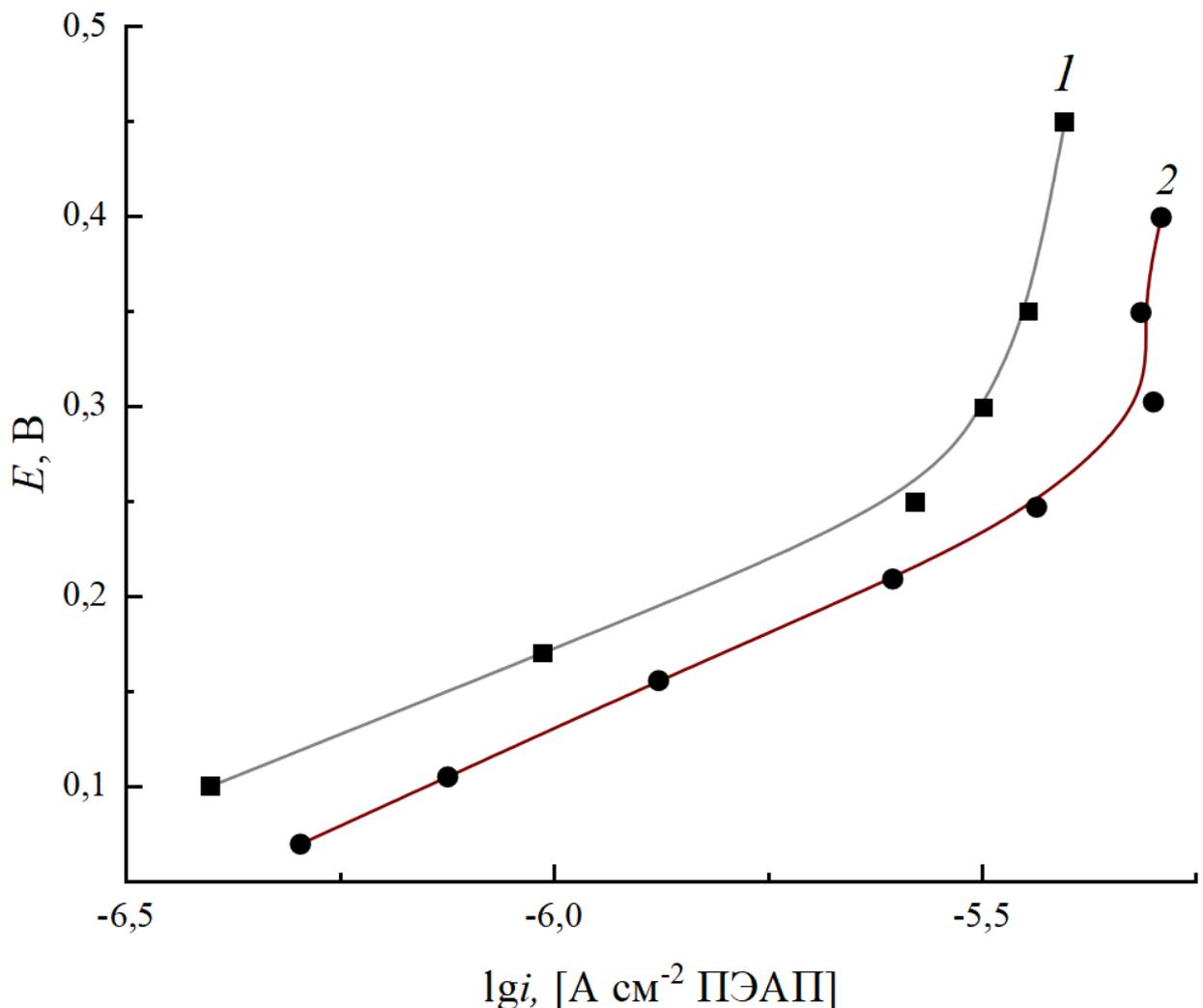


Рисунок 3.1.4.4. Стационарные поляризационные кривые электроокисления HCOOH (1 М):

1 – э.о. Pd; 2 – $nPd \cdot (H_{x-2n}MoO_3кp)/СУ.$ Фон – 0,5 М H₂SO₄.

3.1.5 Выводы по разделу

Каталитические материалы $n\text{Pd}\cdot(\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_{3\text{кр}})$ и $n\text{Pd}\cdot(\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_{3\text{зел}})$ могут быть синтезированы по окислительно-восстановительной реакции между восстановленными формами водородсодержащих молибденовых бронз и раствором, содержащим PdCl_2 . В случае использования красных молибденовых бронз как восстановителя удается получить структуры, характеризующиеся большой протяженностью границ палладий – оксидные соединения молибдена.

Для $n\text{Pd}\cdot(\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_{3\text{кр}})$ проявляются существенные каталитические эффекты в отношении окисления адсорбата CO и метанола. Активация палладия, достигаемая в результате его контакта с молибденовыми бронзами, очень велика.

$n\text{Pd}\cdot(\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_3)$ проявляет очень небольшую каталитическую активность в отношении реакции окисления муравьиной кислоты.

Обобщая данные, полученные в этом разделе, можно отметить, что контакт с молибденовыми бронзами, позволяет достигнуть очень сильной активации палладия в реакциях окисления адсорбата CO и метанола. Однако РЭОМ на полученных катализаторах характеризуется большим временем достижения стационарного состояния в течение которого происходит активация связей C–H в молекуле метанола. Для преодоления этого недостатка целесообразно обратиться к системам, содержащим одновременно платину и палладий. В указанных системах могут также проявляться синергетический и аддитивный эффекты в отношении окисления HCO–соединений.

3.2 Модификация водородсодержащих молибденовых бронз микроколичествами платины и палладия. Материалы $nPt \cdot mPd \cdot (H_{x-2(n+m)}MoO_3)$

3.2.1 Синтез, химический состав, и электрохимические свойства композитов

$nPt \cdot mPd \cdot (H_{x-2(n+m)}MoO_3)$

Обнаруженный каталитический эффект на $nPd \cdot (H_{x-2n}MoO_3)$ электродах свидетельствует о высокой промотирующей активности молибденовых бронз в реакциях окисления монооксида углерода и метанола. В результате контакта с молибденовыми бронзами удалось активировать поверхность даже относительно малоактивного в этих реакциях палладия. Поскольку ранее [115] был установлен каталитический эффект на $nPt \cdot (H_{x-2n}MoO_3)$, представляло интерес получить смешанные катализаторы, содержащие как платину, так и палладий. В ряде работ был обнаружен синергетический каталитический эффект в отношении РЭОМ на смешанных катализаторах Pt–Pd [116–118]. По этой причине введение небольших количеств платины в состав катализатора позволит решить проблему, связанную с замедленностью окисления метанола на палладийсодержащих катализаторах, а также получить высокоактивные в отношении окисления малых органических соединений системы.

Для получения катализаторов, как и в предыдущей главе, был использован метод совместного осаждения благородных металлов в условиях разомкнутой цепи. Источником электронов для восстановления платины и палладия из их соединений служила красная форма водородной молибденовых бронз (тип III), поскольку композит $nPd \cdot (H_{x-2n}MoO_{3кр})/Cu$ в предыдущем разделе проявил наибольшую каталитическую активность в РЭОМ. В дальнейшем композиты будут использоваться без индекса, описывающего тип молибденовой бронзы, поскольку для всех синтезов, если не оговорено иное, использовалась красная форма водородсодержащих молибденовых бронз.

В работе было получено два типа катализаторов $nPt \cdot mPd \cdot (H_{x-2(n+m)}MoO_3)$, отличающиеся отношением атомных долей платины и палладия. Для одного из синтезированных композитов величина $p = x(Pt)/x(Pd)$ равно 7,6, его можно рассматривать как платину, модифицированную небольшими количествами палладия. Для другого композита $p = x(Pt)/x(Pd) = 0,32$, в его составе преобладает палладий.

Суммарное уравнение реакции, протекающей при бестоковом совместном осаждении платины и палладия, можно представить суммарным уравнением:



Природа химических процессов, происходящих при совместном осаждении платины и палладия, подобна реакциям, протекающих в процессе синтеза композитных катализаторов

$n\text{Pd}\cdot(\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_3)$. Окисление водородсодержащих молибденовых бронз, формально описываемое как дегидрирование, на самом деле, связано с увеличением степени окисления атомов молибдена. [119,120]. Транзиенты бестокового потенциала позволяют проследить процесс бестокового осаждения во времени.

При введении красных молибденовых бронз в контакт с раствором, содержащим K_2PtCl_4 и PdCl_2 в малых концентрациях (0,8 и 0,15 мМ соответственно, для обеспечения лучшего контроля процесса осаждения) происходил быстрый рост потенциала электрода до $\sim 0,26$ В (рисунок 3.2.1.1 Б). Это значение E отвечает, как и в случае раствора, содержащего PdCl_2 , анодному окислительно-восстановительному переходу молибденовых бронз (красная \rightleftharpoons синяя). Далее на E, τ -зависимостях наблюдалось протяженное плато. При установившемся значении бестокового потенциала протекают сопряженные электрохимические реакции окисления молибденовых бронз и восстановления платины и палладия из их соединений.

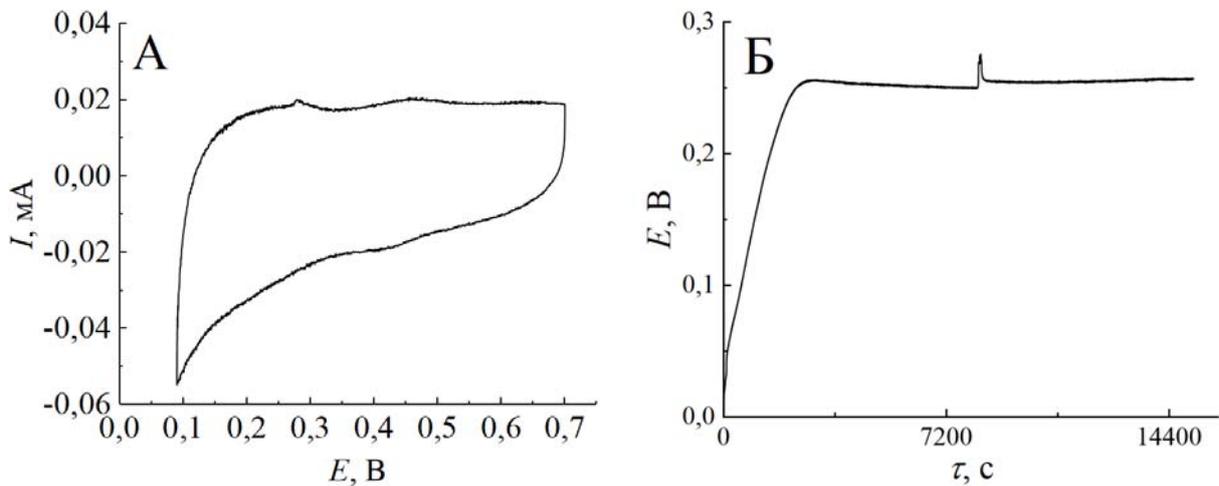


Рисунок 3.2.1.1. Циклическая вольтамперограмма (А) и хронопотенциометрическая кривая (Б) осаждения материала $n\text{Pt}\cdot m\text{Pd}\cdot(\text{H}_{x-2(n+m)}\text{MoO}_3)/\text{Cu}$ (Pt:Pd = 7,6).

Фон – 0,5 М H_2SO_4 . $\nu = 2$ мВ/с.

Данные анализа объемного состава осадков показали, что отношение атомных долей Pt:Pd в осадке сильно отличается от отношения концентраций в растворе даже при концентрациях солей $< 10^{-3}$ М. Следовательно, осаждение благородных металлов не может быть описано в рамках простой модели диффузионной кинетики, в которой скорость восстановления лимитируется скоростью массопереноса, пропорциональной концентрации соли того или иного металла в растворе. Следовательно, задача установления зависимости состава полученного материала от состава раствора, используемого для осаждения, может быть решена только экспериментальным путем.

Данные о массах Pt и Pd в осадке позволили рассчитать величину $n+m$, как это описано в [115]. Она составила $\sim 0,03$, т.е. в условиях бестокового осаждения платиновых металлов при

малых концентрациях их солей происходит лишь небольшое увеличение степени окисления молибдена.

Простая перемена концентраций платины и палладия в растворе, используемом для осаждения, для получения композитов, с целью получения композитов, преимущественно содержащих палладий, не привела к успеху – масса платиновых металлов, выделившихся в условиях бестокового осаждения, была очень малой. По этой причине было принято решение увеличить концентрации соединений платиновых металлов в растворе в ~ 10 раз. В этом случае скорость реакции стала намного выше, поэтому длительность задержки при $E = 0,26$ В на транзiente бестокового потенциала сильно уменьшилась (рисунок 3.2.1.2 Б). В дальнейшем наблюдался рост потенциала до 0,7 В, что согласуется с данными работ [119,120]. Из раствора II был получен электрод с Pt:Pd = 0,32, т.е. с увеличенным содержанием Pd, обозначенный $nPt \cdot mPd \cdot (H_{x-2(n+m)}MoO_3)/Cu$ (Pt:Pd = 0,32) или композит II. Величина $n+m$ в этом случае составила $\sim 0,35$, т.е. происходило более глубокое окисление молибденовых бронз, чем при использовании раствора I.

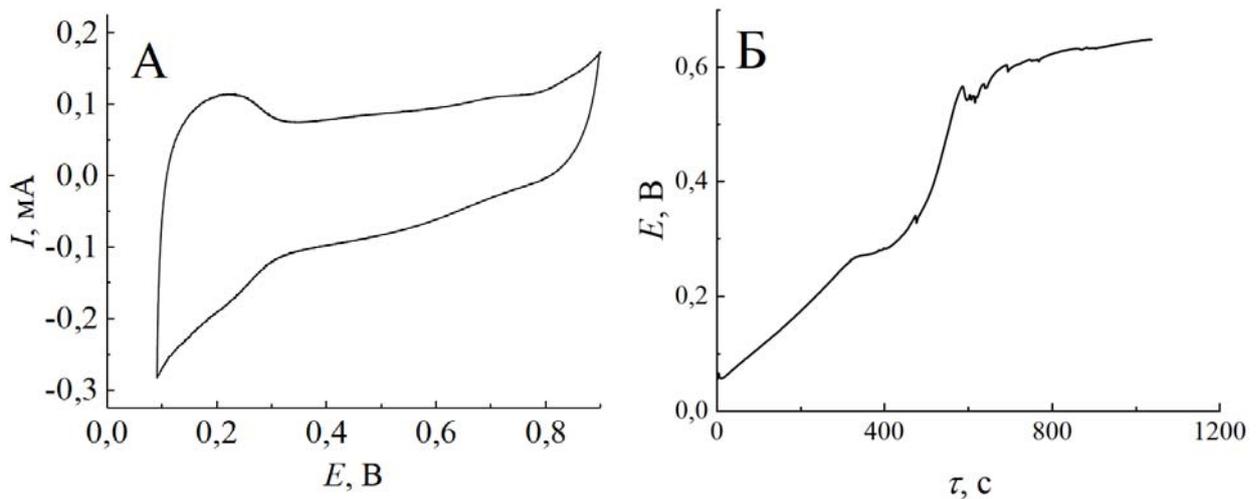


Рисунок 3.2.1.2. Циклическая вольтамперограмма (А) и хронопотенциометрическая кривая (Б) осаждения материала $nPt \cdot mPd \cdot (H_{x-2(n+m)}MoO_3)/Cu$ (Pt:Pd = 0,32). Фон – 0,5 М H_2SO_4 . $v = 2$ мВ s^{-1} .

Композиты $nPt \cdot mPd \cdot (H_{x-2(n+m)}MoO_3)$, получаемые бестоковым осаждением

№ раствора	Концентрация, мМ		C(Pt ⁺²)/C(Pd ⁺²) в растворе	Время осаждения, с	Масса осажденного металла, мкг	
	K ₂ PtCl ₄	PdCl ₂			Pt	Pd
I	0,8	0,15	5,30	16000	28	2
II	7,0	14	0,5	1000	106	182
	m(Pt)/m(Pd) в объеме материала		m(Pt)/m(Pd) в поверхности материала		S _{Pt+Pd} , см ²	
I	7,60		7,20		3,1	
II	0,32		0,25		20,6	

Нанесение платины и палладия на поверхность водородных молибденовых бронз в обоих случаях приводила к подавлению пиков на анодном скане ЦВА при потенциалах 0,25–0,30 В, соответствующих окислительно-восстановительным переходам молибдена (рисунок 3.2.1.1 А, рисунок 3.2.1.2 А). Аналогичное явление было обнаружено ранее и для композитных материалов, содержащих только палладий (раздел 3.1) или только платину [115]. В «водородной» области потенциалов ($E = 0,09–0,30$ В) наблюдается асимметрия циклических вольтамперограмм $nPt \cdot mPd \cdot (H_{x-2(n+m)}MoO_3)$ /СУ-электродов: заряд, протекающий в течение анодного скана ЦВА, существенно меньше по сравнению с зарядом, отвечающим катодному скану. По-видимому, в условиях съемки циклических вольтамперограмм на катодном ходе происходит спилловер $H_{ад}$ в объем композита.

3.2.2 Морфология композитов $nPt \cdot mPd \cdot (H_{x-2(n+m)}MoO_3)$

Исследование распределения платины и палладия по поверхности электродов позволило выявить его некоторую неравномерность (рисунок 3.2.1 Б, Г). Чаще всего платина и палладий осаждаются совместно на том или ином участке поверхности молибденовых бронз. Однако на поверхностях обоих электродов зафиксированы участки, на которых в основном осаждался только Pd (желтые пятна на рисунок 3.2.1 Б, зеленые пятна на рисунок 3.2.1 Г).

По-видимому, скорость осаждения платины и палладия из раствора II неодинакова по причине разницы в концентрациях Pt(II) и Pd(II) в растворе, используемом для электроосаждения. Следует также учитывать и различную устойчивость координационных соединений платины и палладия, что может оказать влияние на скорость их восстановления в

условиях окислительно-восстановительной реакции с восстановленными формами водородсодержащих молибденовых бронз.

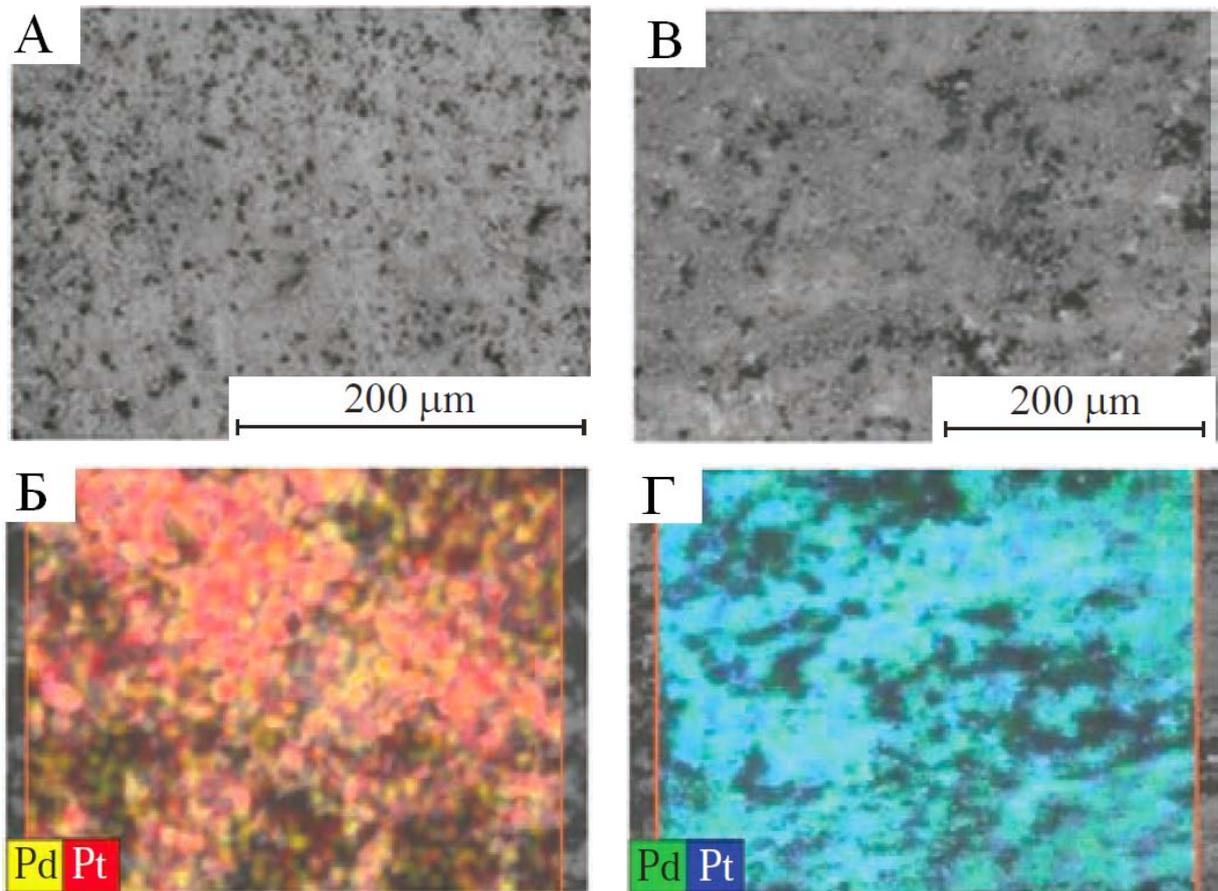


Рисунок 3.2.1. (А, В) Изображение поверхности электрода и (Б,Г) распределение платины и палладия по его поверхности.



Соотношение атомных долей платины и палладия в поверхностном слое синтезированных катализаторов было определено методом РФЭС. Оно не сильно отличалось от отношения $x(Pt)/x(Pd)$ для всего материала в целом. Это, на первый взгляд, это плохо согласуется с образованием не только Pt–Pd, но и Pd частиц. При интерпретации результатов необходимо учитывать, что РФЭС дает усредненные величины по «пятну» диаметром ~600 мкм. По этой причине некоторая неоднородность состава полученного осадка по поверхности электрода не влияет на результаты РФЭС.

3.2.3 Десорбция монослоя CO с поверхности композитов $nPt \cdot mPd \cdot (H_{x-2(n+m)}MoO_3)$

Закономерность электродесорбции монослоя адсорбированного CO с поверхности с поверхности синтезированных катализаторов типичны для электродов из металлов платиновой группы.

Пик десорбции монослоя CO в большей степени смещен в сторону менее положительных потенциалов для электрода с большим содержанием платины ($p = 7,6$) (рисунок 3.2.3.1). Для этого же электрода наблюдается наибольшее уширения пика электрохимического окисления адсорбата монооксида углерода, что свидетельствует о дестабилизации его монослоя. Аналогичный пик с потенциалом максимума при 0,68 В был получен в [115] для материала $nPt \cdot (H_{x-2n}MoO_3)$, что позволяет сделать предположение о сопоставимой каталитической активности этих материалов в РЭОМ.

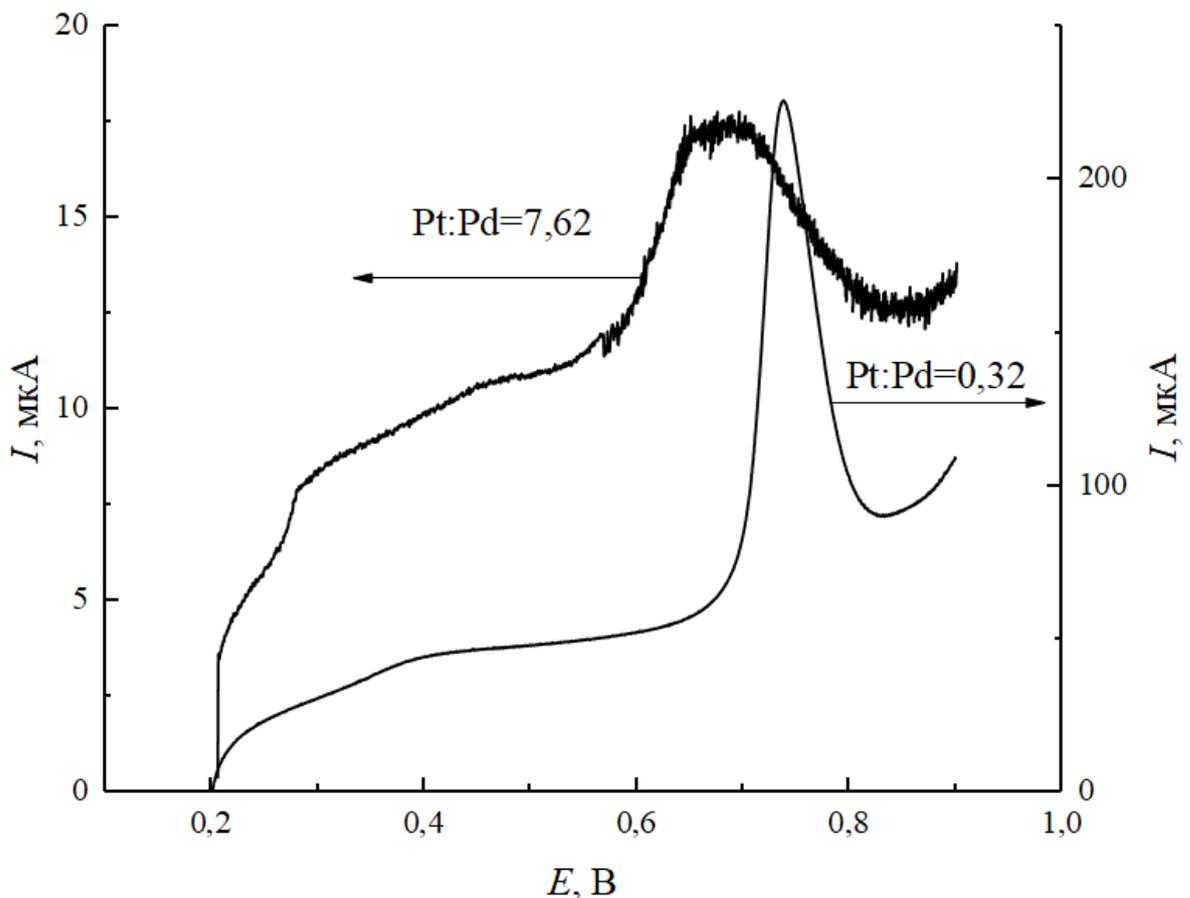


Рисунок 3.2.3.1. Электродесорбция монослоя $CO_{адс}$ с поверхности $nPt \cdot mPd \cdot (H_{x-2(n+m)}MoO_3)/Cu$ -электродов с разным атомным соотношением металлов. $\nu = 1 \text{ мВ с}^{-1}$.

Для материала с большим содержанием палладия кривая электродесорбции напоминает ранее полученные зависимости для композитов $nPd \cdot (H_{x-2n}MoO_3)$, однако максимум пика электродесорбции в этом случае несколько смещен в область менее положительных потенциалов (0,72 В против 0,8 В для $nPd \cdot (H_{x-2n}MoO_3)$). Предволна в области потенциалов 0,35 – 0,45 В также

проявляется, но выражена она несколько слабее, чем в случае $nPd \cdot (H_{x-2n}MoO_3)$. В целом, кривые электродесорбции монооксида углерода позволяют надеяться на проявление хороших каталитических свойств и в РЭОМ.

Для композита $nPt \cdot mPd \cdot (H_{x-2(n+m)}MoO_3)$ с преобладанием палладия ($p=0,32$) положение пика электродесорбции монооксида СО существенно катоднее аналогичного значения для Pd/C [121]. На этом основании можно сделать вывод о том, что активирующее действие молибденовых бронз на процесс окисления метанола сохраняется и для композита $nPt \cdot mPd \cdot (H_{x-2(n+m)}MoO_3)$.

3.2.4 Оценка скорости РЭОМ композитов $nPt \cdot mPd \cdot H_{x-2(n+m)}MoO_3/CU$

Удельные скорости РЭОМ в расчете на cm^2 ПЭАП для $nPt \cdot mPd \cdot (H_{x-2(n+m)}MoO_3)/CU$ ($Pt:Pd = 7,6$) (кривая 1 рисунок 3.2.4.1) оказались не ниже таковых для $nPt \cdot (H_{x-2n}MoO_3)/CU$ (кривая 3). Согласно рисунок 3.2.4.1, можно даже говорить о несколько большей активности осадка Pt, допированного микроколичествами Pd, в области $E < 0,55$ В. Однако следует учитывать, что сравнительно небольшое различие может быть обусловлено и погрешностями в оценке Pt:Pd по $CO_{адс}$: неточностями графического отделения токов окисления $CO_{адс}$ от токов окисления бронз (рисунок 3.2.3.1) и возможностью адсорбции СО не только в линейной (как предполагается), но и в мостиковой форме. Необходимо также отметить, что по $CO_{адс}$ определяется суммарная площадь участков (или мест), занятых как Pt, так и Pd [122,123], что делает невозможным определение парциальных токов окисления CH_3OH на Pt и Pd.

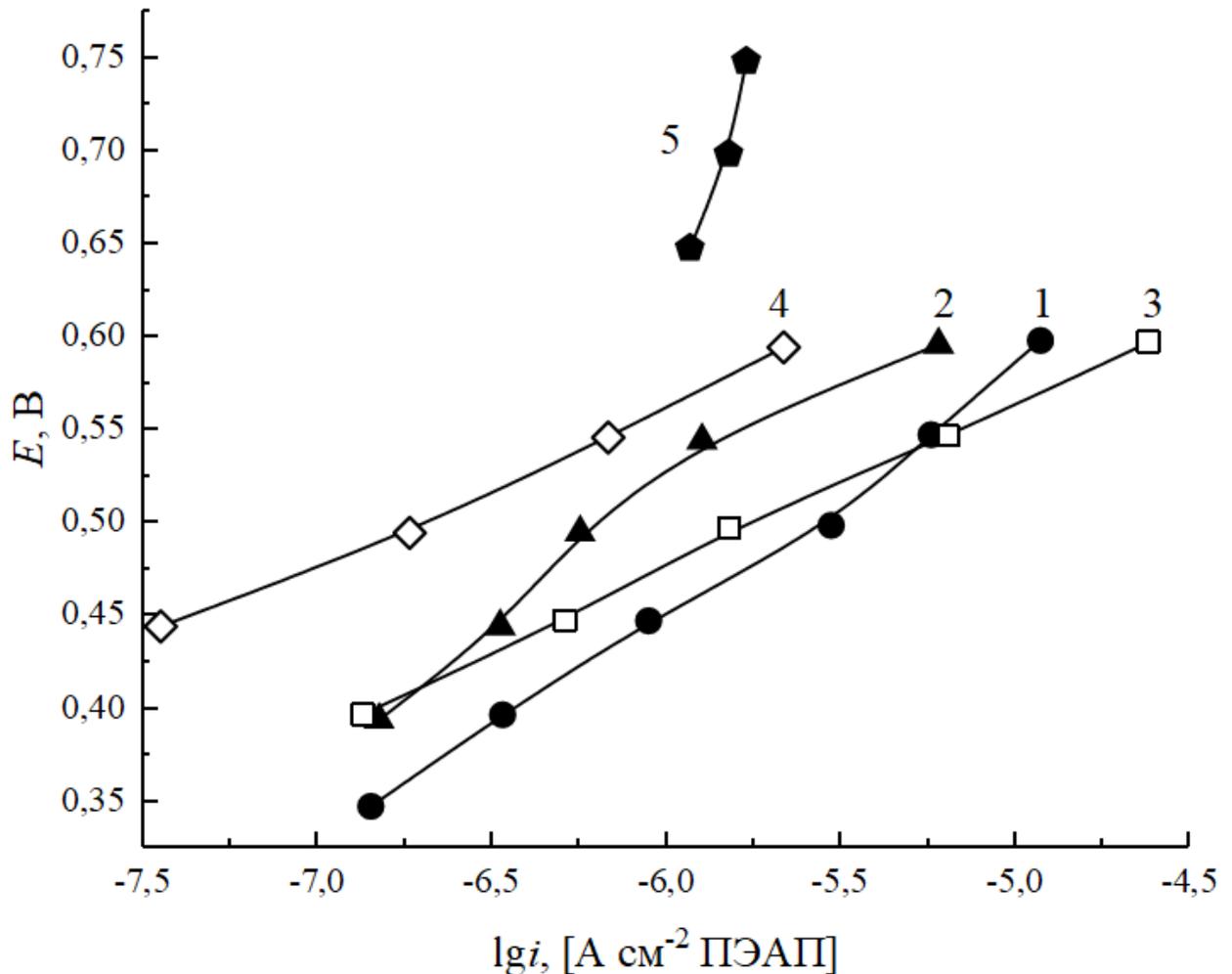


Рисунок 3.2.4.1 Удельные токи РЭОМ, приведенные к cm^2 ПЭАП, 1 М CH_3OH + 0,5 М H_2SO_4 :
 1 – $n\text{Pt} \cdot m\text{Pd} \cdot (\text{H}_{x-2(n+m)}\text{MoO}_3)/\text{CU}$ (Pt:Pd = 7,6), 2 – $n\text{Pt} \cdot m\text{Pd} \cdot (\text{H}_{x-2(n+m)}\text{MoO}_3)/\text{CU}$ (Pt:Pd = 0,32),
 3 – $n\text{Pt} \cdot (\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_3)/\text{CU}$, 4 – Pt/CU , 5 – Pd/CU .

Удельные стационарные скорости РЭОМ на композите с Pt:Pd = 7,6 существенно превышают аналогичные токи на э.о. Pt/CU и тем более, на Pd/CU. Для образца с соотношением Pt:Pd = 0,32 удельные токи РЭОМ несколько ниже по сравнению с токами на образце с соотношением Pt:Pd = 7,6, но и в этом случае они заметно выше, чем на э.о. Pt/CU (особенно при $E < 0,5$ В). Поскольку ранее была обнаружена высокая активность в РЭОМ осадка Pd, нанесенного на молибденовую бронзу, можно ожидать не меньшей удельной активности образца II по сравнению с образцом I. Однако в было отмечено, что промотирующее влияние оксидов молибдена на РЭОМ в большой степени определяется протяженностью границы Pd/ H_xMoO_3 , а в [118,122,123] – что активность совместных осадков Pt и Pd зависит от характера распределения Pt и Pd по поверхности. Можно предположить, что присутствие в композите II больших количеств Pd привело к росту доли атомов Pd, не контактирующих с MoO_x , а монокомпонентные Pd катализаторы, как известно, неактивны в РЭОМ. Для практики большой интерес представляют

удельные токи, отнесенные к массе Pt, поскольку они характеризуют степень утилизации Pt. Как видно из рисунка 3.2.4.2, массовая активность Pt в полученных смешанных осадках $nPt \cdot mPd \cdot (H_{x-2(n+m)}MoO_3)$ как с Pt:Pd = 7,6, так и с Pt:Pd = 0,32 намного превосходят активность э.о. Pt/CУ. В области $E < 0,5$ В превышение составляет от ~ 5 до 10 раз и более.

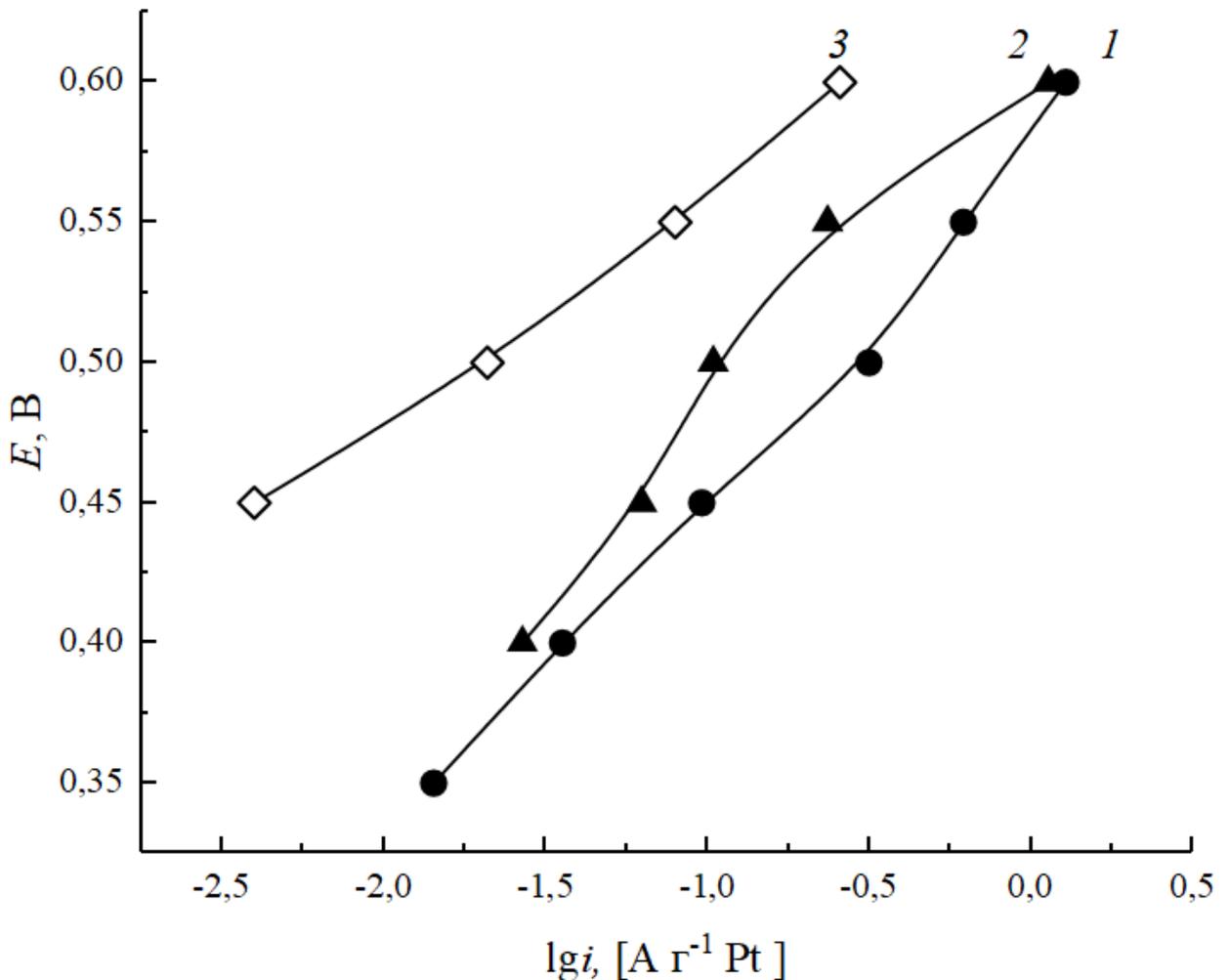


Рисунок 3.2.4.2 Удельные токи РЭОМ, приведенные к (Pt), 1 М CH_3OH + 0,5 М H_2SO_4 :
 1 – $nPt \cdot mPd \cdot (H_{x-2(n+m)}MoO_3)/CУ$ (Pt:Pd = 7,6), 2 – $nPt \cdot mPd \cdot (H_{x-2(n+m)}MoO_3)/CУ$ (Pt:Pd = 0,32),
 3 – Pt/CУ.

Окисление метанола на смешанных $nPt \cdot mPd \cdot (H_{x-2(n+m)}MoO_3)/CУ$ катализаторах достаточно быстро выходит на стационарный режим: постоянные значения токов достигаются уже через 10 мин после приведения электродов в контакт с метанолом. Транзиенты тока при различных значениях потенциала для электрода с $p = 7,6$ представлены на рисунок 3.2.4.3.

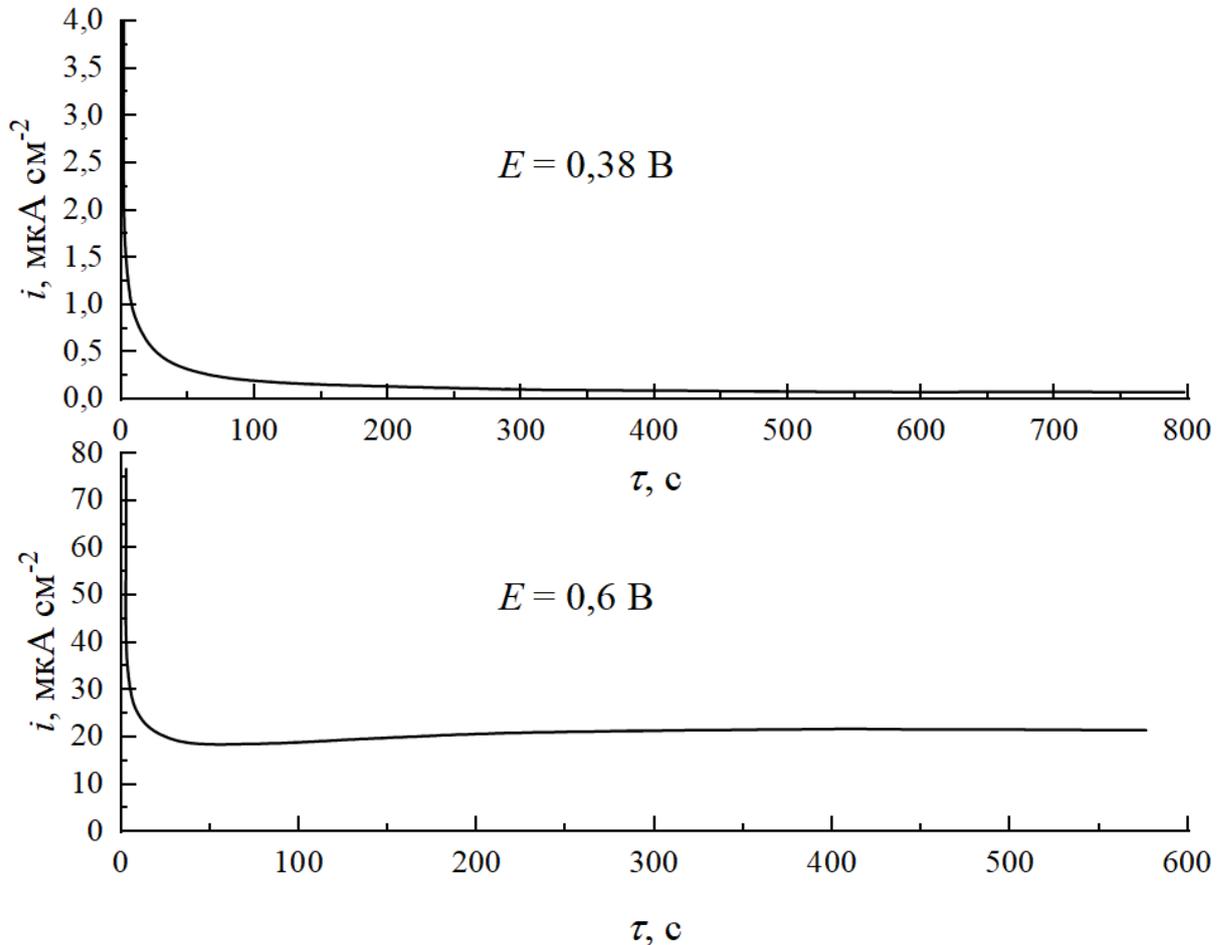


Рисунок 3.2.4.3. Хронопотенциметрические кривые РЭОМ на $n\text{Pt} \cdot m\text{Pd} \cdot (\text{H}_{x-2(n+m)}\text{MoO}_3)/\text{C}/\text{У}$ ($p = 7,6$) при различных потенциалах. Среда 1,0 М CH_3OH , 0,5 М H_2SO_4 .

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что высокая протирующая активность молибденовых бронз на окисление монооксида углерода и метанола проявляется и для смешанных электродных материалов, содержащих одновременно платину и палладий. Однако резкого увеличения каталитической активности в РЭОМ обнаружить не удалось: токи на «смешанных» катализаторах сопоставимы с токами на индивидуальных $n\text{Pt} \cdot (\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_3)$ и $n\text{Pd} \cdot (\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_3)$. По-видимому, для проявления такой активности необходимо добавление элемента, проявляющего высокую каталитическую активность в отношении окисления частиц прочносвязанного хемисорбированного вещества, сопоставимую с активностью молибденовых бронз или превосходящую ее. Таким элементом мог бы быть рутений, каталитическая активность которого в изучаемых реакциях широко исследуется [35,124–128]. По этой причине представлялось интересным нанести на поверхность молибденовых бронз смешанные осадки металлов, содержащие как платину, так и рутений.

3.2.5 Выводы по разделу

1. Максимум пика электродесорбции монослоя СО для смешанных $nPt \cdot mPd \cdot (H_{x-2(n+m)}MoO_3)$ катализаторов лежит в интервале между пиками электродесорбции СО для композитов $nPd \cdot (H_{x-2n}MoO_3)$ и $nPt \cdot (H_{x-2n}MoO_3)$. Активирующее действие водородсодержащих молибденовых бронз на электродесорбцию монослоя СО проявляется в обоих случаях.

2. Полученные электродные эффекты проявляют высокую каталитическую активность в РЭОМ, стационарные значения токов достигаются за 5–10 минут, однако синергетический эффект $nPt \cdot mPd \cdot (H_{x-2(n+m)}MoO_3)/CУ$ композитов не обнаружен.

3.3 Материал $nPt \cdot mRu \cdot (H_{x-2n-3m}MoO_3)$

3.3.1 Синтез $nPt \cdot mRu \cdot (H_{x-2n-3m}MoO_3)$ –электродов в условиях разомкнутой цепи и их ЦВА

Системы, содержащие платину и рутений, в течение длительного времени используются как эффективные катализаторы реакций окисления монооксида углерода и метанола, работающие по бифункциональному механизму. Ускорение РЭОМ происходит за счет окисления частиц ПХВ оксидными соединениями рутения, образующимися при менее положительных потенциалах по сравнению с платиной.

Влияние оксидных соединений рутения и молибдена на электроокисление $CO_{адс}$ и метанола, по-видимому, различно [18]. Введение соединений рутения в состав платиносодержащих катализаторов приводит к смещению основного пика электродесорбции адсорбированного монооксида углерода в область менее положительных потенциалов [115], хотя величина этого эффекта обычно не превышает 200 мВ. Соединения молибдена практически не влияют на положение основного пика десорбции CO , однако в их присутствии на вольтамперограммах появляется предволна в области малых положительных потенциалов. При низких анодных потенциалах окисляется $\sim 1/10$ часть адсорбированных молекул монооксида углерода, наименее сильно связанных с поверхностью электрода. Окисление CO до CO_2 в области потенциалов предволны было подтверждено дифференциальной электрохимической масс-спектрометрией (DEMS) [18]. По этой причине соединения молибдена катализируют окисление НСО-соединений в области небольших положительных потенциалов анода. При более положительных потенциалах их каталитический эффект соединений молибдена становится малым.

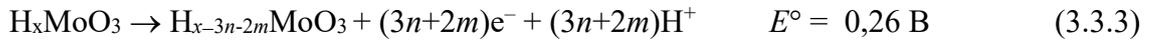
По причине различной природы каталитического воздействия соединений молибдена и рутения на процесс окисления адсорбированных молекул монооксида углерода, возможно проявление синергетического каталитического эффекта в тройной системе Pt–Ru–Mo, который был обнаружен в [43,129,130]. По этой причине исследование тройной системы $nPt \cdot mRu \cdot (H_{x-2n-3m}MoO_3)$ представлялось целесообразным. Метод бестокового осаждения для получения таких систем ранее не применялся. В данной работе была предпринята попытка синтеза каталитического материала в условиях разомкнутой цепи. В качестве прекурсора для осаждения рутения был использован $RuCl_3$.

В работе были протестированы два метода синтеза каталитического материала: последовательное осаждение благородных металлов из растворов, содержащих K_2PtCl_4 и $RuCl_3$ соответственно, и одновременное осаждение металлов из смешанного раствора. В качестве восстановителя в обоих случаях были использованы красные молибденовые бронзы.

Восстановление платиновых металлов происходило в результате протекания следующих реакций:



Источником электронов для реакций (1) и (2) являлась реакция:



Дополнительная сложность при электроосаждении рутения связана с тем, что окислительно-восстановительный потенциал пары Ru^{3+}/Ru имеет небольшое положительное значение (реакция 3.3.2). Это приводит к небольшой скорости восстановления соединений рутения при применении красных молибденовых бронз в качестве восстановителя. Более того, образовавшиеся атомы рутения могут быть окислены соединениями Pt(II).

В ходе предварительных экспериментов было показано, что осаждения рутения на поверхность восстановленных молибденовых бронз ($E_{\text{нач}} = -0,1 \text{ В}$) практически не происходит: металлический рутений визуальнo не фиксируется на поверхности электрода. Однако потенциал разомкнутой цепи $\text{H}_x\text{MoO}_3/\text{Cu}$ -электрода после приведения его в контакт с раствором, содержащим соединения Ru(III) достаточно быстро возрастает до потенциалов окислительно-восстановительных переходов молибденовых бронз.

По-видимому, процесс осаждения металлического рутений, хотя и разрешен термодинамически, протекает с очень низкой скоростью (рисунок 3.3.1.1), что является следствием небольшой движущей силы (ΔE) реакции. Дополнительное уменьшение окислительно-восстановительного потенциала пары $\text{Ru(III)}/\text{Ru}$ может быть вызвано образованием комплексных соединений Ru(III) с хлорид- и сульфат-ионами.

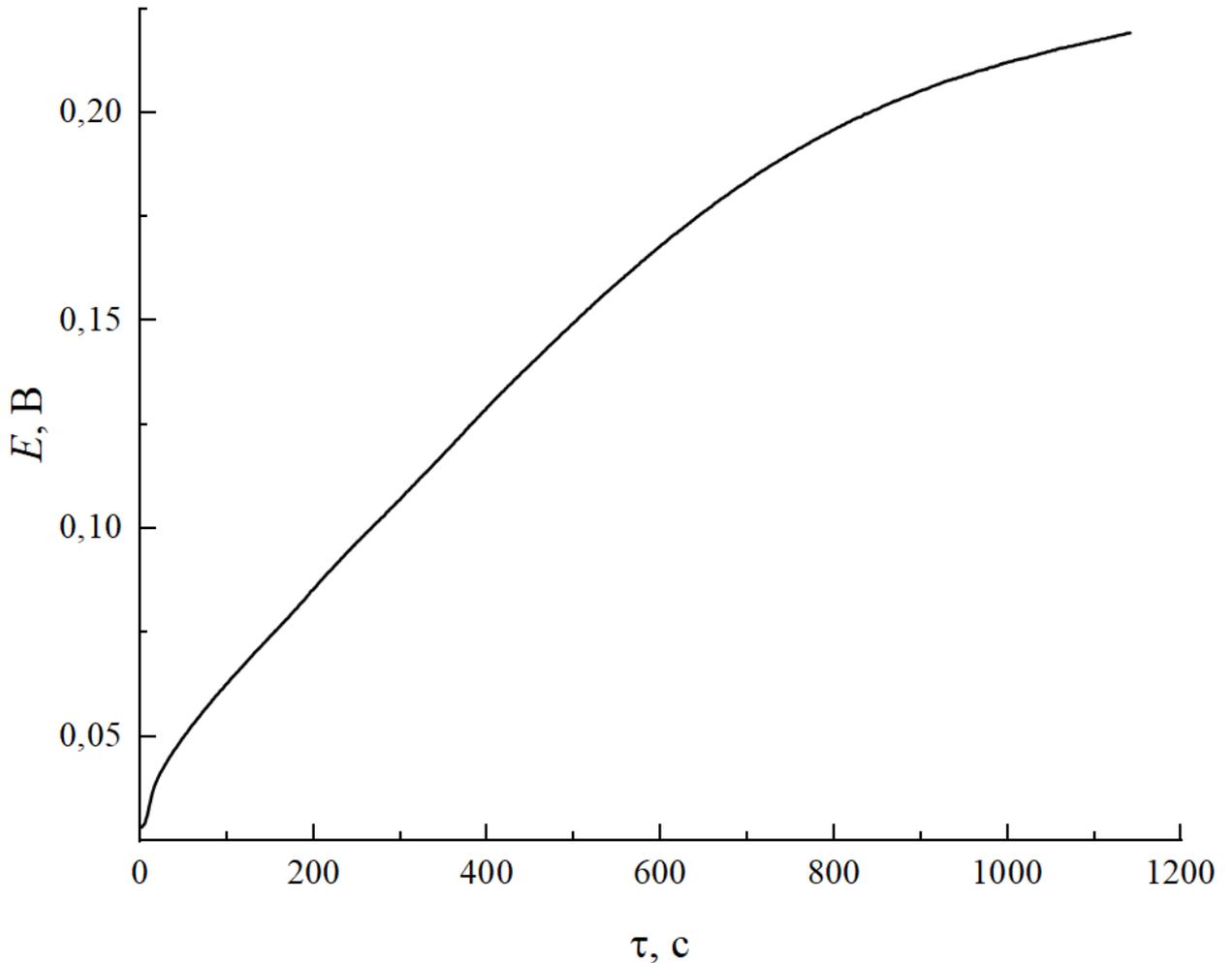


Рисунок 3.3.1.1. Хронопотенциометрическая кривая $\text{H}_x\text{MoO}_3/\text{Cu}$ -электрода в растворе RuCl_3 1,64мМ и H_2SO_4 0,5М.

Осаждение рутения на поверхность электрода с предварительно сформированными на нем частицами платины, оказалось возможным, хотя количество рутения в составе полученного материала было мало (таблица 3.3.2.1). После смены раствора, содержащего растворимые соединения Pt(II) на раствор, содержащий соединения Ru(III), не происходило изменения бестокового потенциала электрода (рисунок 3.3.1.2). По-видимому, металлическая платина катализирует восстановление соединений рутения до металла. Для оптимизации осаждения благородных металлов в условиях разомкнутой цепи представлялось целесообразным проводить редокс-реакцию восстановленных форм молибденовых бронз с раствором, одновременно содержащим соединения платины и рутения.

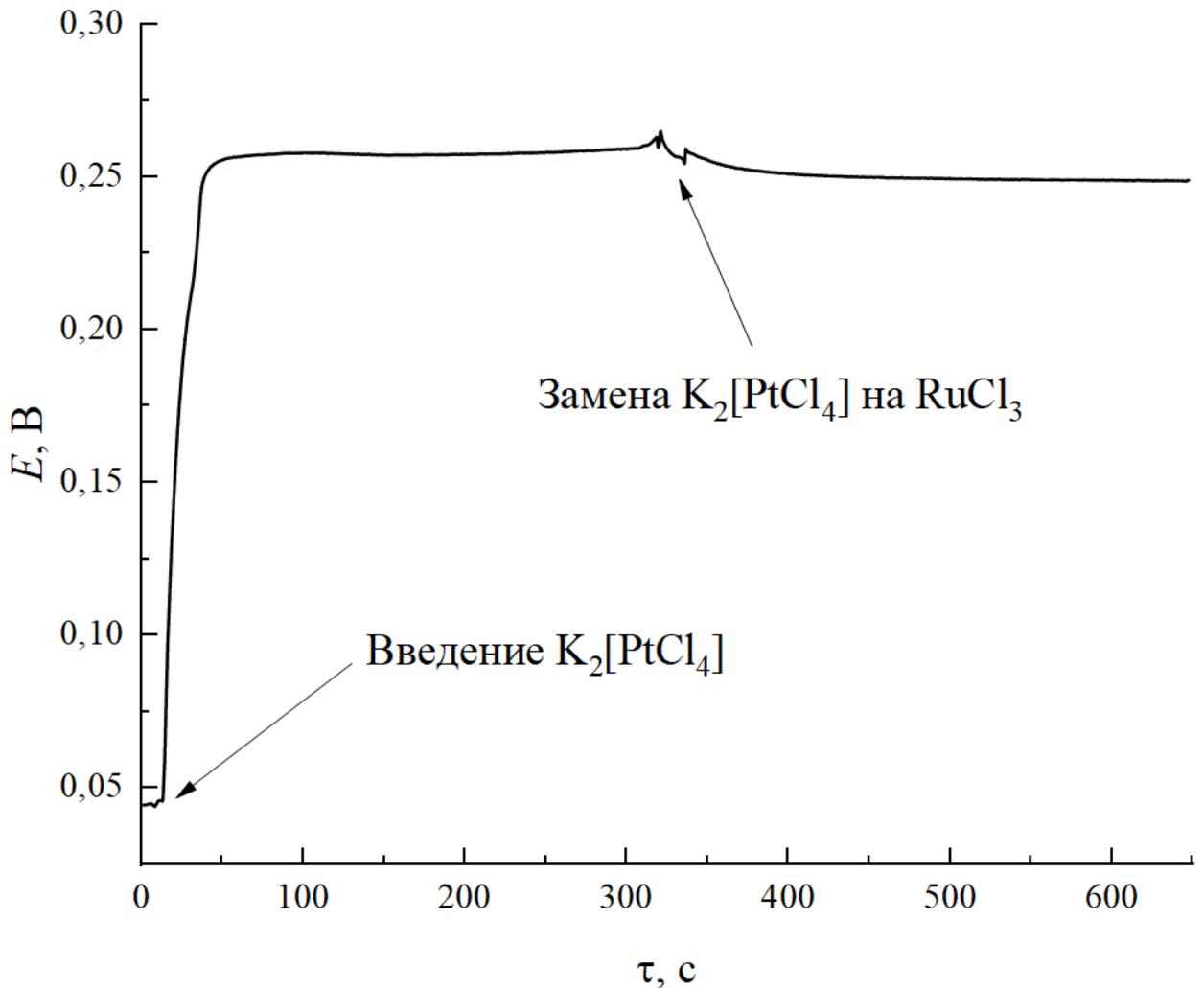


Рисунок 3.3.1.2. Хронопотенциометрическая кривая $\text{H}_x\text{MoO}_3/\text{Cu}$ -электрода в растворах $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ 10мМ и RuCl_3 1,64мМ. Фон растворов – H_2SO_4 0,5М.

При использовании смешанного раствора, содержащего соединения обоих благородных металлов, потенциал электрода возрастал наиболее быстро, по сравнению с другими вариантами реализации процесса бестокового осаждения платиновых металлов. Это может рассматриваться как косвенное доказательство достаточно высокой скорости редокс-реакции. Каталитическое действие платины на восстановление соединений рутения, очевидно, проявлялось и в этом случае. Полученный материал включал большее количество рутения по сравнению с композитом, синтезированным последовательным осаждением (таблица 3.3.2.1).

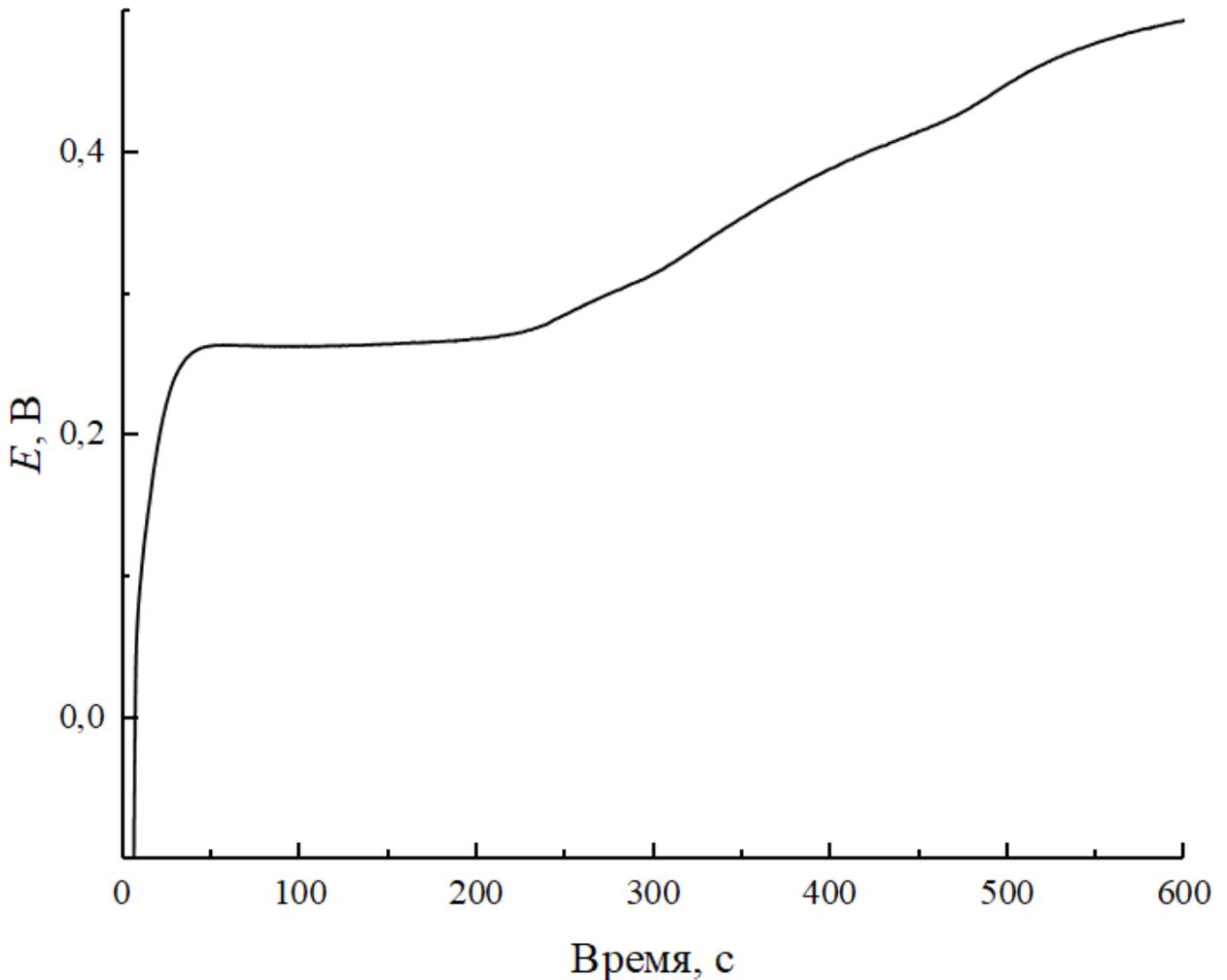


Рисунок 3.3.1.3 Хронопотенциометрическая кривая $\text{H}_x\text{MoO}_3/\text{Cu}$ -электрода в растворе $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ 5мМ и RuCl_3 0,82мМ. Фон – H_2SO_4 0,5М.

На циклических вольтперограммах системы $n\text{Pt}\cdot m\text{Ru}\cdot(\text{H}_{x-2n-3m}\text{MoO}_3)/\text{Cu}$ -электродов, полученных в условиях совместного осаждения платины и рутения (рисунок 3.3.1.4), можно выделить пики, соответствующие окислительно-восстановительным переходам молибденовых бронз. Их интенсивность существенно ниже по сравнению с $\text{H}_x\text{MoO}_3/\text{Cu}$ -электродом. Положение максимумов пиков редокс-переходов изменяется при увеличении скорости развертки потенциала, а разница потенциалов между максимумами, зафиксированными на катодном и анодном сканах ЦВА, превышает 59 мВ. Всё это свидетельствует о некоторой замедленности окислительно-восстановительных реакций молибденовых бронз. Катодные токи, фиксируемые при $E < 0,2$ В как на катодном, так и на анодном скане ЦВА, по-видимому, связаны с протеканием процесса *spillover* атомов водорода с поверхности платины вглубь фазы H_xMoO_3 .

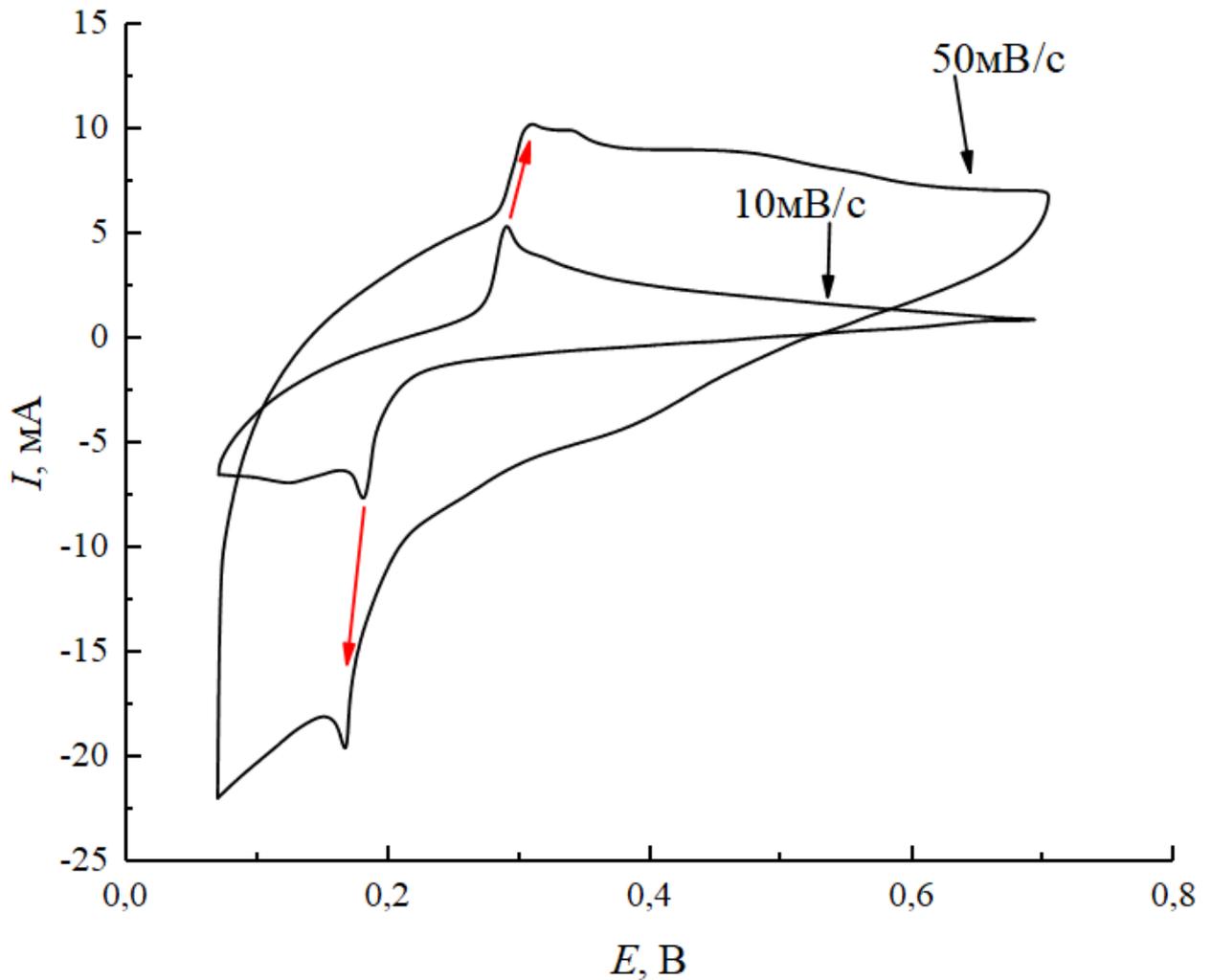


Рисунок 3.3.1.4. Циклическая вольтамперограмма $nPt \cdot mRu \cdot (H_{x-2n-3m}MoO_3)/C$ -электрода в H_2SO_4 0,5M.

3.3.2. Фазовый состав композита системы $nPt \cdot mRu \cdot (H_{x-2n-3m}MoO_3)$ и валентное состояние элементов в нем

В случае совместного осаждения благородных металлов на поверхность водородсодержащих молибденовых бронз (Композит I) распределение Pt и Ru по поверхности электрода значительно более равномерное по сравнению со случаем последовательного осаждения платины и рутения (Композит II). Более равномерное распределение рутения по поверхности электрода, а также его большее количество в составе полученных материалов, заставило сделать выбор с пользой Композита I как основного объекта исследований. Последовательное осаждение платины и рутения использовалось в работе реже с целью сопоставления каталитических свойств полученных материалов.

Обобщенные результаты определения химического состава платиново-рутениевых осадков, образующихся на поверхности восстановленных молибденовых бронз, приведены в

таблице 3.3.2.1, морфология образующихся электродов – на рисунке 3.3.2.1. Отношение атомных долей платины и рутения на поверхности электрода близко к объемному.

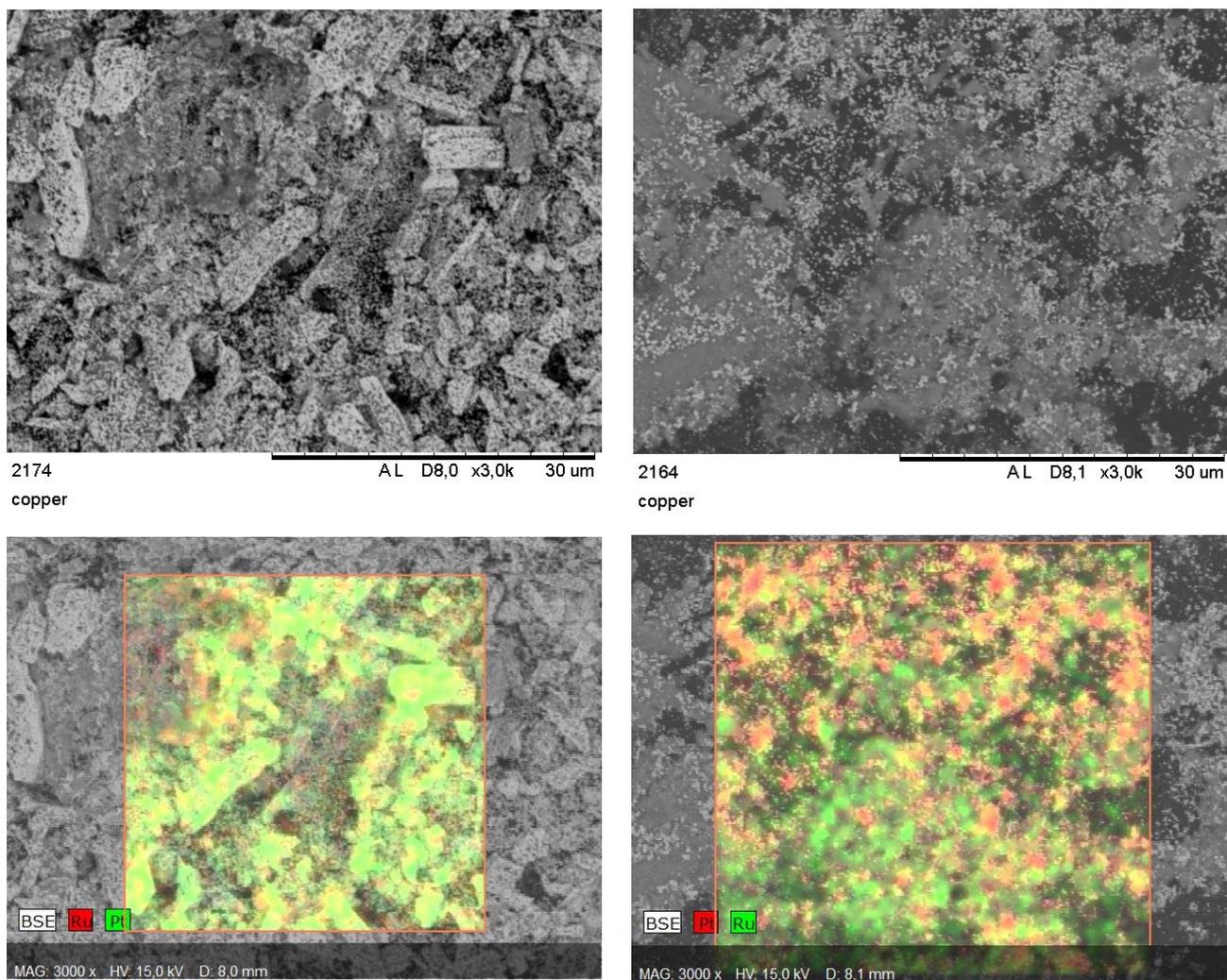


Рисунок 3.3.2.1. Морфология поверхности $n\text{Pt} \cdot m\text{Ru} \cdot (\text{H}_{x-2n-3m}\text{MoO}_3)/\text{C}/\text{Y}$ -электродов.
Слева – соосаждение (Композит I), справа – последовательное осаждение (Композит II).

Растворы, используемые для нанесения $n\text{Pt} \cdot m\text{Ru} \cdot (\text{H}_{x-2n-3m}\text{MoO}_3)$, и массы полученных благородных металлов

Метод осаждения	Концентрация, мМ		$c(\text{Pt}^{+2})/c(\text{Ru}^{+3})$, в растворе	Масса осажденного металла, мкг	
	K_2PtCl_4	RuCl_3		Pt	Ru
Соосаждение (Композит I)	5,0	0,82	6,3	130	~6
Последовательное осаждение (Композит II)	10,0	1,64	6.3	223	~4,5

Метод осаждения	$x(\text{Pt})/x(\text{Ru})$, в объеме осадка	$x(\text{Pt})/x(\text{Ru})$, на поверхности электрода	S_{Pt} , cm^2
Соосаждение (Композит I)	11,2	10,2	40
Последовательное осаждение (Композит II)	25,7	20	45

Соотношение атомных долей рутения и платины в полученных материалах, даже в случае совместного осаждения платины и рутения, намного меньше по сравнению с традиционными Pt–Ru [124,127,131] катализаторами, для которых отношение атомных долей платины и рутения близко к 1:1. В принципе, металлическую фазу, формирующуюся на поверхности восстановленных молибденовых бронз при бестоковом нанесении платины и рутения можно рассматривать как платину, допированную небольшими количествами рутения.

Представлялось важным и интересным оценить предельное количество рутения, которое может быть получено в осадках платины методом бестокового осаждения при возрастании концентрации соединений рутения в растворе, используемом для осаждения. Результаты исследований показали, что оно составляет ~17 ат. %. Дальнейшее увеличение концентрации RuCl_3 при одновременном снижении концентрации K_2PtCl_4 приводило к тому, что осадок благородных металлов в условиях синтеза переставал образовываться.

Сделанное предположение подтверждается данными рентгеновской дифрактометрии (рисунок 3.3.2.2). На дифрактограммах выделены рефлексы, соответствующие металлической платине и водородсодержащим молибденовым бронзам. Рефлексов металлического рутения выделено не было. Возможно, что атомы рутения включаются в кристаллическую решетку

платины. Однако не исключено, что отсутствие рефлексов рутения связано с его малым количеством в полученных материалах.

Большинство рефлексов на дифрактограммах соответствует водородсодержащим молибденовым бронзам. Величины $x-2m-3n$, рассчитанные по массам осажденных благородных металлов, показывают, что в процессе синтеза образуется смесь различных типов молибденовых бронз, в то время как их полного дегидрирования не происходит. Этот вывод подтверждается и результатами дифрактометрии. Рефлексы, фиксируемые на дифрактограммах, отвечают смеси различных типов молибденовых бронз. Разделить их на данном этапе работы невозможно.

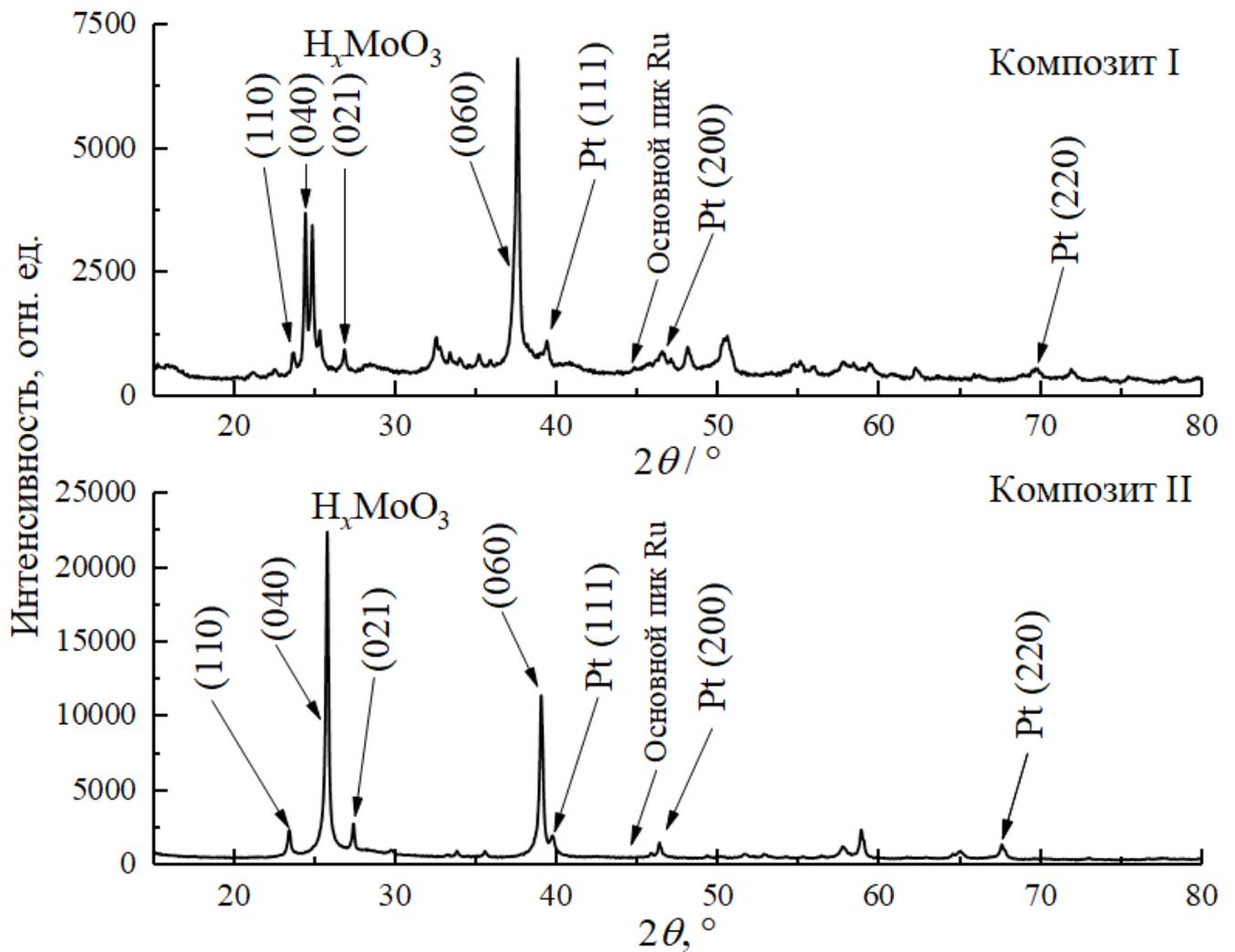


Рисунок 3.3.2.2 Дифрактограммы материалов $nPt \cdot mRu \cdot (H_{x-2n-3m}MoO_3)$.

Валентные состояния элементов в полученных материалах методом РФЭС представлены на рисунок 3.3.2.3, после предварительного ионного травления на глубину ~ 5 нм, поскольку на поверхности образцов возможно присутствие оксидного слоя, образовавшегося в результате их экспозиции на воздухе уже после проведения бестокового нанесения. Кроме того, на поверхности

фиксируются большие количества углерода вследствие поверхностного загрязнения образцов, что искажает результаты исследования.

В процессе синтеза происходит восстановление платины до металлического состояния (рисунок 3.3.2.3). Это подтверждает результаты дифрактометрии, показавшие наличие фазы металлической платины в составе полученного композита. Состояние рутения в синтезированных материалах гораздо более сложное. На спектрах РФЭС высокого разрешения зафиксированы Ru(0), Ru(+2) и Ru (+3). Количество рутения в металлическом состоянии составляет ~50 %. Очевидно, что контакт молибденовых бронз с раствором, содержащим соединения платины и рутения, приводил не только к восстановлению рутения до металлического состояния, но и к захвату образующимся осадком соединений Ru в исходной степени окисления (+3) и продуктов его неполного восстановления (Ru^{+2}). Окисленные формы рутения, очевидно, являются оксидами. Их наличие благоприятно для проявления полученным материалом каталитических свойств в отношении окисления монооксида углерода и метанола [124].

В составе полученных осадков обнаружено большое количество различных степеней окисления молибдена +6, +5, +4, что, согласно литературным данным, благоприятно для проявления каталитической активности синтезированных материалов [132–136].

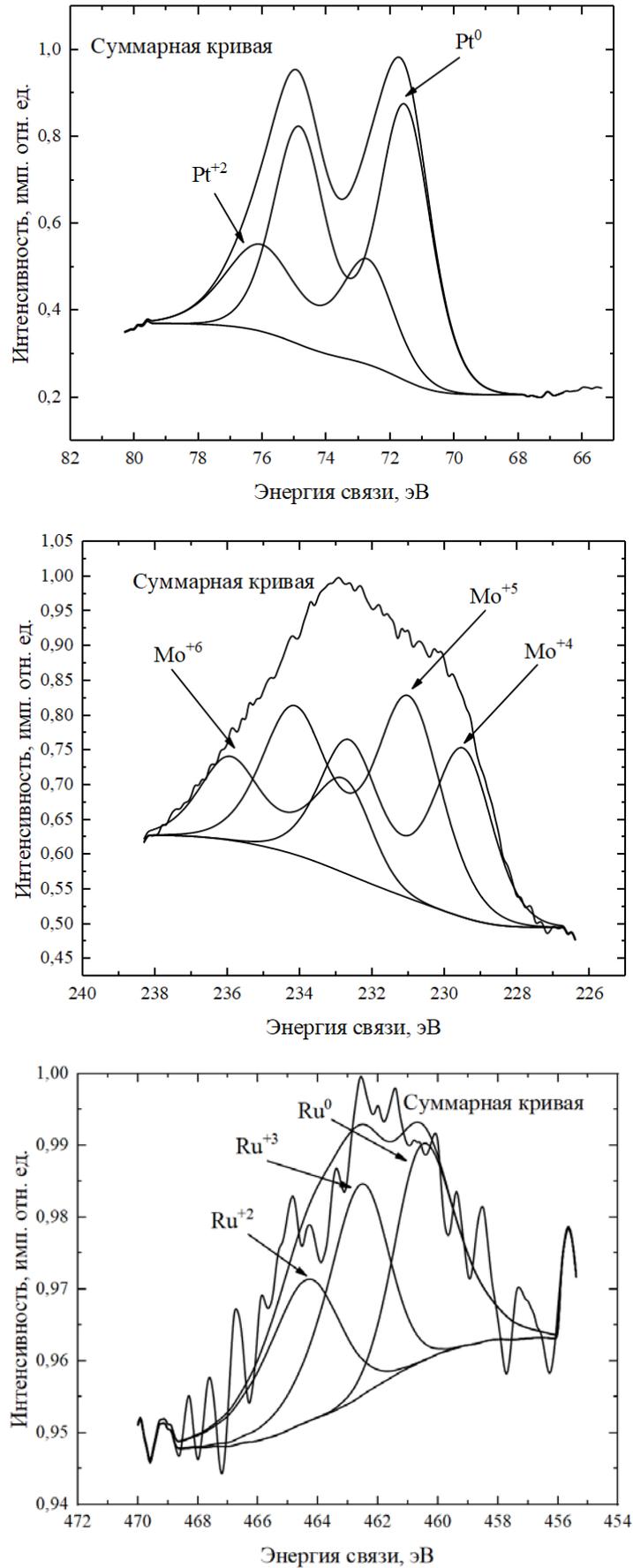


Рисунок 3.3.2.3 Валентные состояния элементов $nPt \cdot mRu \cdot (H_{x-2n-3m}MoO_3)/Cu$ -электрода (Композит I), полученные методом РФЭС.

3.3.3 Электрокаталитические свойства $nPt \cdot mRu \cdot (H_{x-2n-3m}MoO_3)/C$ –электродов электродов в реакциях окисления оксида углерода(II) и CH_3OH

$nPt \cdot mRu \cdot (H_{x-2n-3m}MoO_3)/C$ –электроды характеризуются ранней десорбцией $CO_{адс}$ с поверхности электрода, происходящей уже при $E < 0,3$ В (рисунок 3.3.3.1). Потенциалы десорбции монослоя монооксида углерода совпадают с окислительно-восстановительным переходом соединений молибдена, что создает экспериментальные сложности при определении практической электроактивной поверхности (ПЭАП). С целью определения ПЭАП из заряда, измеренного в области потенциалов 0,2–0,5 В на первом анодном скане вольтамперограммы (кривая 1 рисунок 3.3.3.1) вычитали заряд, соответствующий второму скану после полной десорбции CO при положительных потенциалах электрода (кривая 2 рисунок 3.3.3.1). При этом считали, что на втором скане ЦВА на освобожденной от монослоя CO поверхности электрода фиксируется только заряд, связанный с редокс-превращениями $nPt \cdot mRu \cdot (H_{x-2n-3m}MoO_3)$. Полученное нами значение потенциала максимума пика электродесорбции CO ($\sim 0,3$ В) существенно менее положительное по сравнению с литературными данными для $Pt-Ru$ электродом ($\sim 0,5-0,6$ В [127,137]) и заметно катоднее потенциала пика десорбции CO с $PtRu/WO_x$ (0,4 В [138]). В [138] сопоставлены потенциалы пиков окисления $CO_{адс}$ для ряда образцов $Pt-Ru/CNF$ (carbon nanofibres), химически синтезированных авторами с использованием разных восстановителей, и коммерческого $Pt-Ru/C$ (E-TEK): значения E_p находились в интервале 0,48–0,62 В.

Каталитический эффект $nRu \cdot mPt \cdot (H_{x-3n-2m}MoO_3)$ в отношении десорбции монослоя CO практически одинаков для электродов с содержанием рутения от 9 до 17 ат. % (рисунок 3.3.3.1)

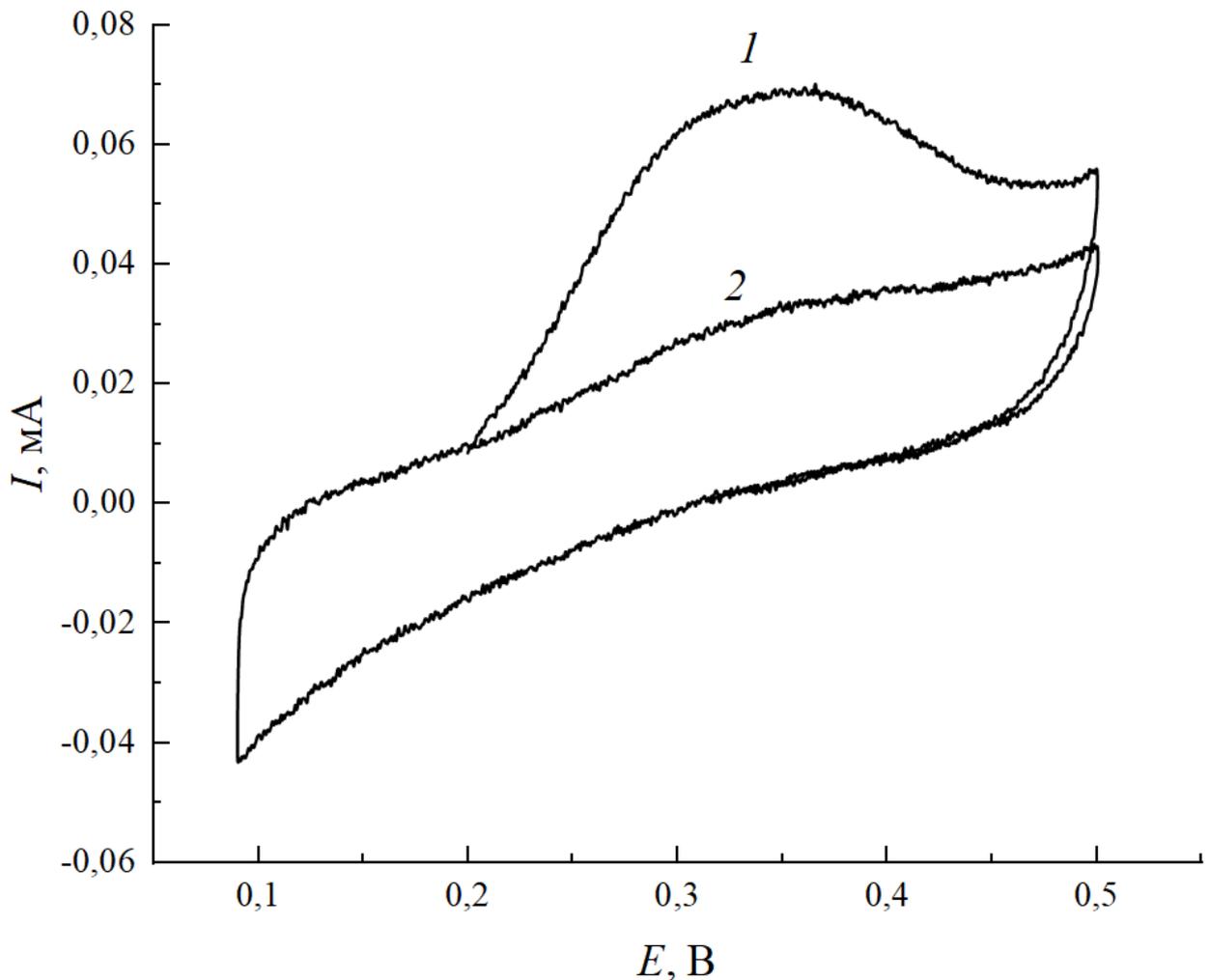


Рисунок 3.3.3.1. Десорбция монослоя $\text{CO}_{\text{адс}}$ на $n\text{Ru} \cdot m\text{Pt} \cdot \text{H}_{x-3n-2m}\text{MoO}_3/\text{CU}$ -электроде.

1 – кривая снятия $\text{CO}_{\text{адс}}$; *2* – холостой ход.

Благодаря тому, что $\text{CO}_{\text{адс}}$ на $n\text{Pt} \cdot m\text{Ru} \cdot (\text{H}_{x-2n-3m}\text{MoO}_3)/\text{CU}$ -электроде удаляется при низких анодных потенциалах ($\sim 0,3$ – $0,35$ В) данный электрод проявляет высокую каталитическую активность в реакции окисления растворенного монооксида углерода (рисунок 3.3.3.2, кривая 3), превосходящую активность $\text{Pt-Ru}_{\text{э.о.}}$ (рисунок 3.3.3.2, кривая 2) и $n\text{Pt} \cdot (\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_3)$ (рисунок 3.3.3.2, кривая 1) электродов. Потенциал начала окисления CO в случае Композита I (кривая 1 рисунок 3.3.3.2) близок к потенциалу максимума пика окисления $\text{CO}_{\text{адс}}$ (рисунок 3.3.3.1). Это позволяет полагать, что окисление CO идет преимущественно через остающийся после продувки инертным газом $\text{CO}_{\text{адс}}$ [139] и, по-видимому, является структурочувствительным процессом [8,140].

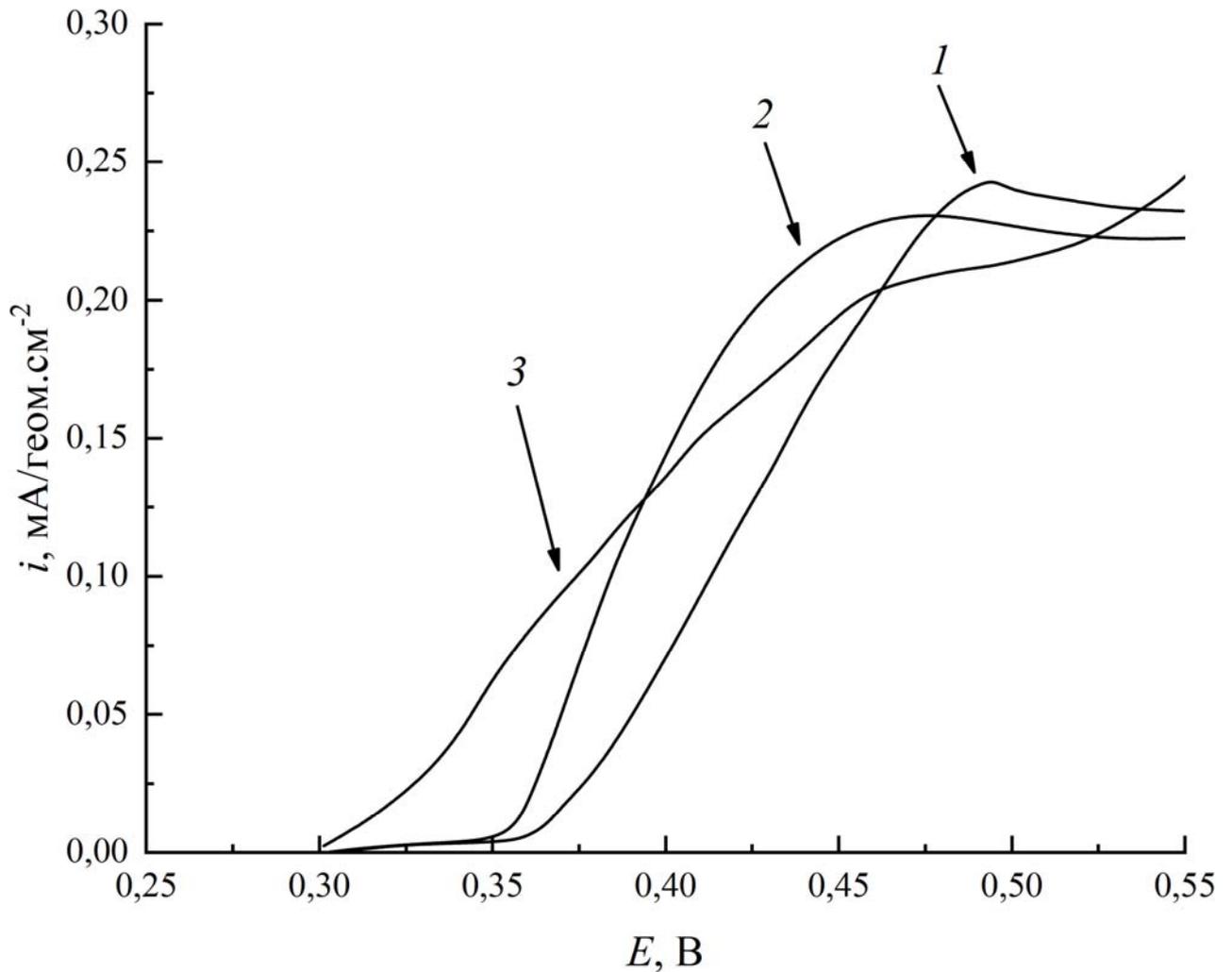


Рисунок 3.3.3.2. Потенциодинамические ($\nu = 2 \text{ мВ с}^{-1}$) поляризационные кривые электроокисления СО в насыщенном растворе. Фон – $0,5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$.

1 – $n\text{Pt} \cdot (\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_3)/\text{Cu}$; 2 – $\text{Pt-Ru}_{3.o.}/\text{Cu}$; 3 – $n\text{Pt} \cdot m\text{Ru} \cdot (\text{H}_{x-2n-3m}\text{MoO}_3)/\text{Cu}$.

Электрохимическая десорбция монослоя адсорбированных молекул СО при низких потенциалах анода позволяет предположить высокую вероятность на высокие каталитические свойства полученного материала в реакции окисления метанола [141], поскольку ПХВ, блокирующее активные центры электрода, представляет собой СО-подобные частицы: $\text{CO}_{\text{адс}}$, $\text{НСO}_{\text{адс}}$, $:\text{C}(\text{OH})_{2\text{адс}}$ [31,125,141–143].

На анодном скане циклической вольтамперограммы в растворе $1 \text{ М CH}_3\text{OH} + 0,5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ при $E < 0,5 \text{ В}$ токи окисления метанола на $n\text{Pt} \cdot m\text{Ru} \cdot (\text{H}_{x-2n-3m}\text{MoO}_3)/\text{Cu}$ -электродах трудно выделить из-за больших редокс-токов самой бронзы. Однако на катодном скане положительные токи окисления метанола фиксируются уже при $E \sim 0,3 \text{ В}$ (рисунок 3.3.3.3). В [138] для 5-ти испытанных образцов Pt–Ru катализаторов потенциалы начала окисления метанола по ЦВА в $0,5 \text{ М CH}_3\text{OH} + 0,5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ находятся в интервале $0,38\text{--}0,44 \text{ В}$. На ЦВА не было обнаружено значительного гистерезиса между катодным и анодным сканами. Следовательно, в процессе

циклирования потенциала электрода не происходило значительного отравления его поверхности продуктами хемосорбции метанола или деградации материала электрода.

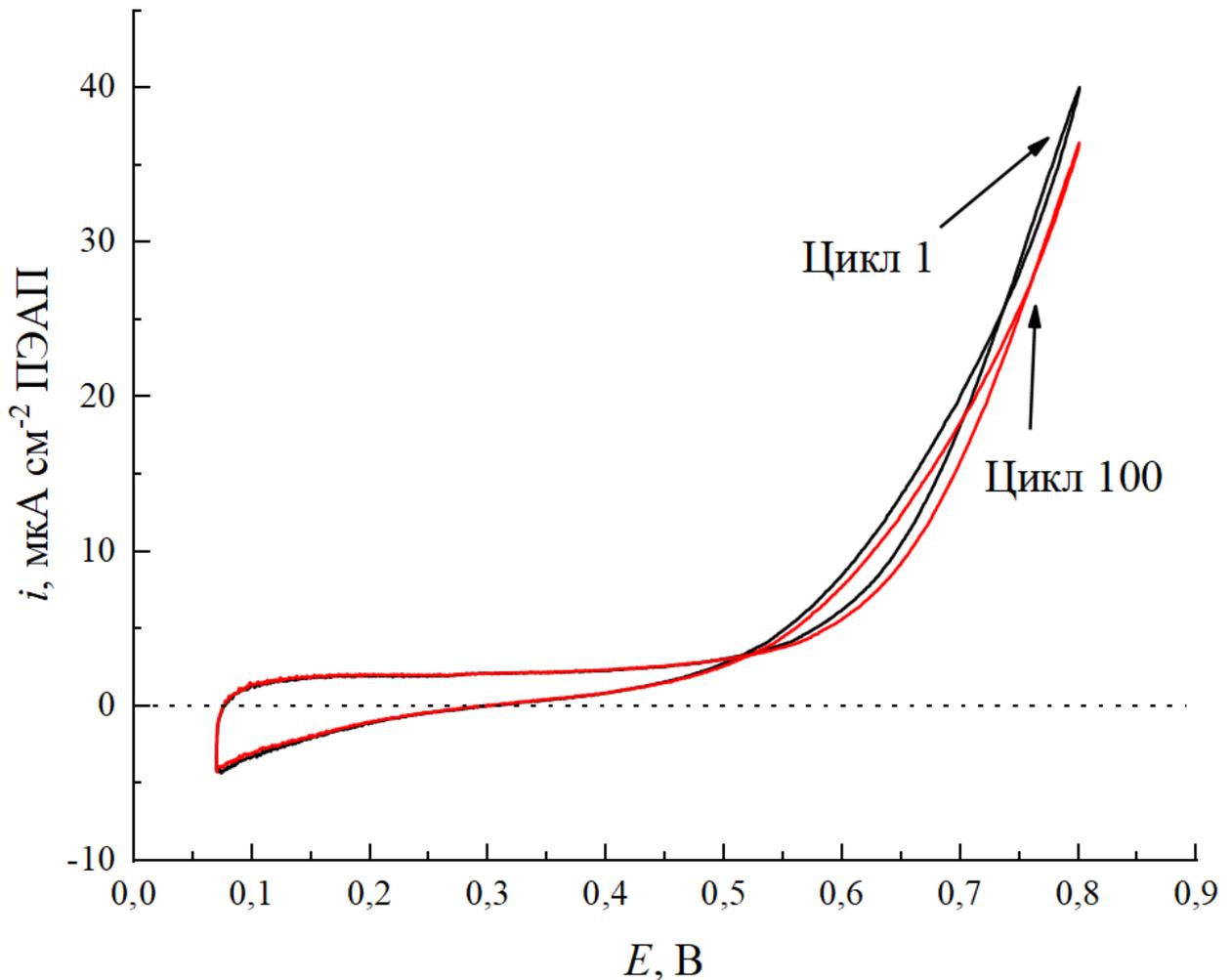


Рисунок 3.3.3.3. ЦВА $n\text{Ru}\cdot m\text{Pt}\cdot(\text{H}_{x-3n-2m}\text{MoO}_3)/\text{C}$ –электрода (Композит I) в растворе $1,0\text{ M CH}_3\text{OH} + 0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$. $\nu = 2\text{ мВ с}^{-1}$.

В стационарных условиях $n\text{Pt}\cdot m\text{Ru}\cdot(\text{H}_{x-2n-3m}\text{MoO}_3)/\text{C}$ –электроды также проявляют высокую каталитическую активность в РЭОМ. Композит $n\text{Pt}\cdot m\text{Ru}\cdot(\text{H}_{x-2n-3m}\text{MoO}_3)/\text{C}$, полученный при совместном осаждении Pt и Ru, показывает гораздо более высокую удельную поверхностную активность по сравнению $\text{Pt}_{\text{э.о.}}/\text{C}$ (рисунок 3.3.3.4, кривые 1 и 4). Промотирующее влияние соединений рутения в составе катализатора проявляется в том, что токи на $n\text{Pt}\cdot m\text{Ru}\cdot(\text{H}_{x-2n-3m}\text{MoO}_3)/\text{C}$ –электроде выше, чем на $n\text{Pt}\cdot(\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_3)$ во всей области E 0,25–0,6 В (рисунок 3.3.3.4, кривые 1 и 3). В то же время $n\text{Pt}\cdot m\text{Ru}\cdot(\text{H}_{x-2n-3m}\text{MoO}_3)$ катализатор, синтезированный последовательным осаждением Pt и Ru, был активен лишь при $E \sim 0,4\text{ В}$ (рисунок 3.3.3.4, кривая 2). Однако именно область низких потенциалов представляет основной

интерес с позиций использования катализатора в аноде НТЭ. При 0,4 В токи на кривой 1 выше токов на кривой 3 в ~ 4 раза.

Токи окисления метанола при $E = 0,45$ В были практически постоянными в течение, по крайней мере, 16 часов после начала проведения процесса, что свидетельствует о высокой устойчивости полученных электродных материалов.

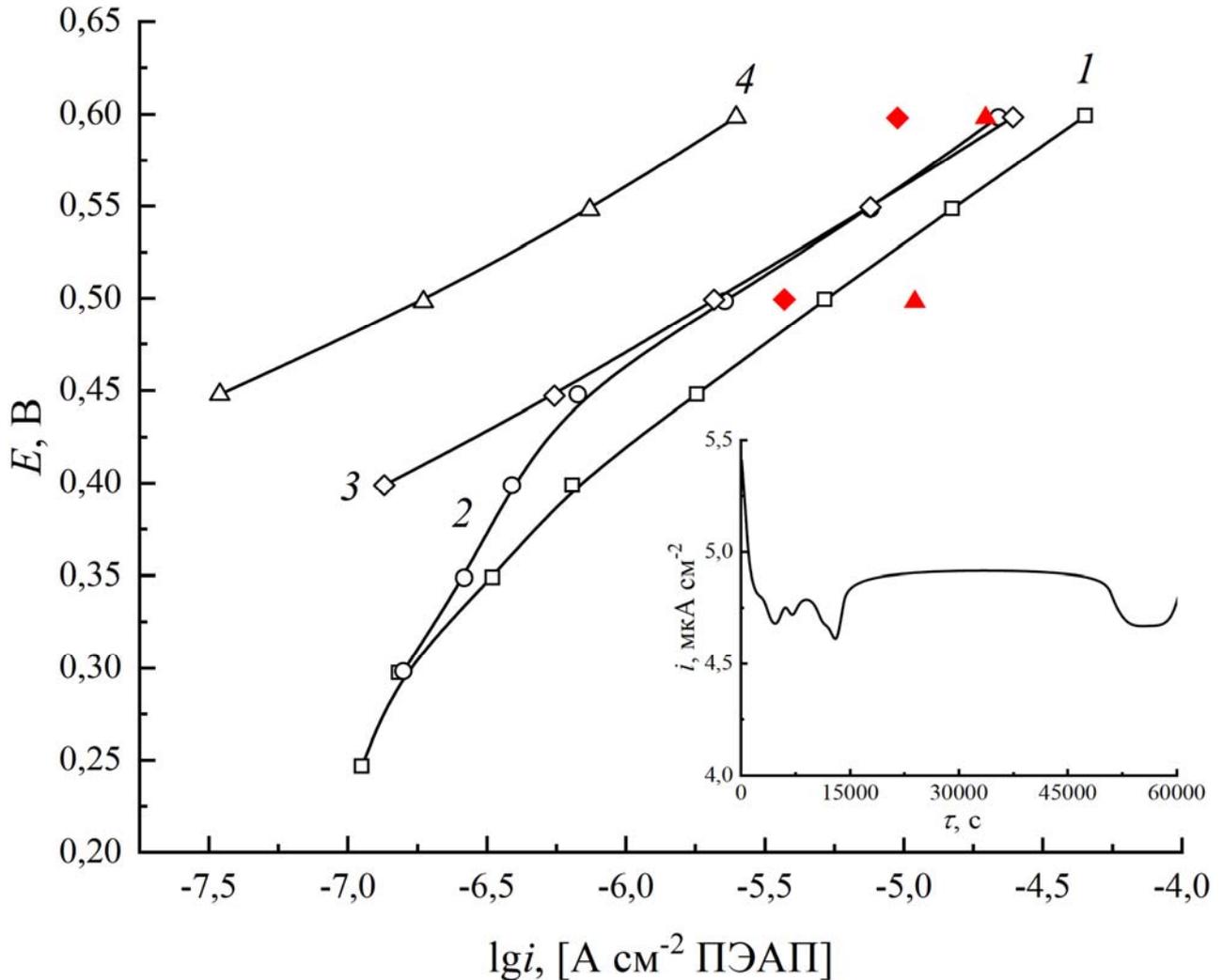


Рисунок 3.3.3.4. Стационарные поляризационные кривые окисления метанола в растворе 1,0 М $\text{CH}_3\text{OH} + 0,5$ М H_2SO_4 :

1 – на $n\text{Pt} \cdot m\text{Ru} \cdot (\text{H}_{x-2n-3m}\text{MoO}_3)/\text{CУ}$ -электроде (Композит I),

2 – $n\text{Pt} \cdot m\text{Ru} \cdot (\text{H}_{x-2n-3m}\text{MoO}_3)/\text{CУ}$ -электроде (Композит II),

3 – на $n\text{Pt} \cdot (\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_3)/\text{CУ}$ -электроде, 4 – на $\text{Pt}_{3,0}/\text{CУ}$ -электроде.

Токи отнесены к поверхности электрохимически активной платины (ПЭАП). Для сравнения приведены литературные данные на PtRu катализаторах

♦ – PtRu E-ТЕК [138], ▲ – данные [142].

Степень утилизации Pt в катализаторе определяется удельными массовыми токами (А/г). Такие токи при 0,4 В на композите, полученном совместным бестоковым осаждением Pt и Ru на H_xMoO_3 (кривая 1 рисунок 3.3.3.5) превышают токи для аналогичного платинового катализатора (кривая 3) более, чем в 10 раз. Скорость РЭОМ на 2 порядка выше по сравнению с $Pt_{3,0}/CU$ (кривая 4).

Из сопоставления наших и литературных [124,138,144] данных следует, что удельные токи РЭОМ на исследуемых системах $nPt \cdot mRu \cdot (H_{x-2n-3m}MoO_3)/CU$ близки или выше стационарных токов для Pt–Ru E–ТЕК (рисунок 3.3.3.4). То же можно сказать и об удельной массовой активности (рисунок 3.3.3.5). Отметим, что данные работ [124,144] получены при более высоких температурах (25–30 °С) по сравнению с нашими результатами.

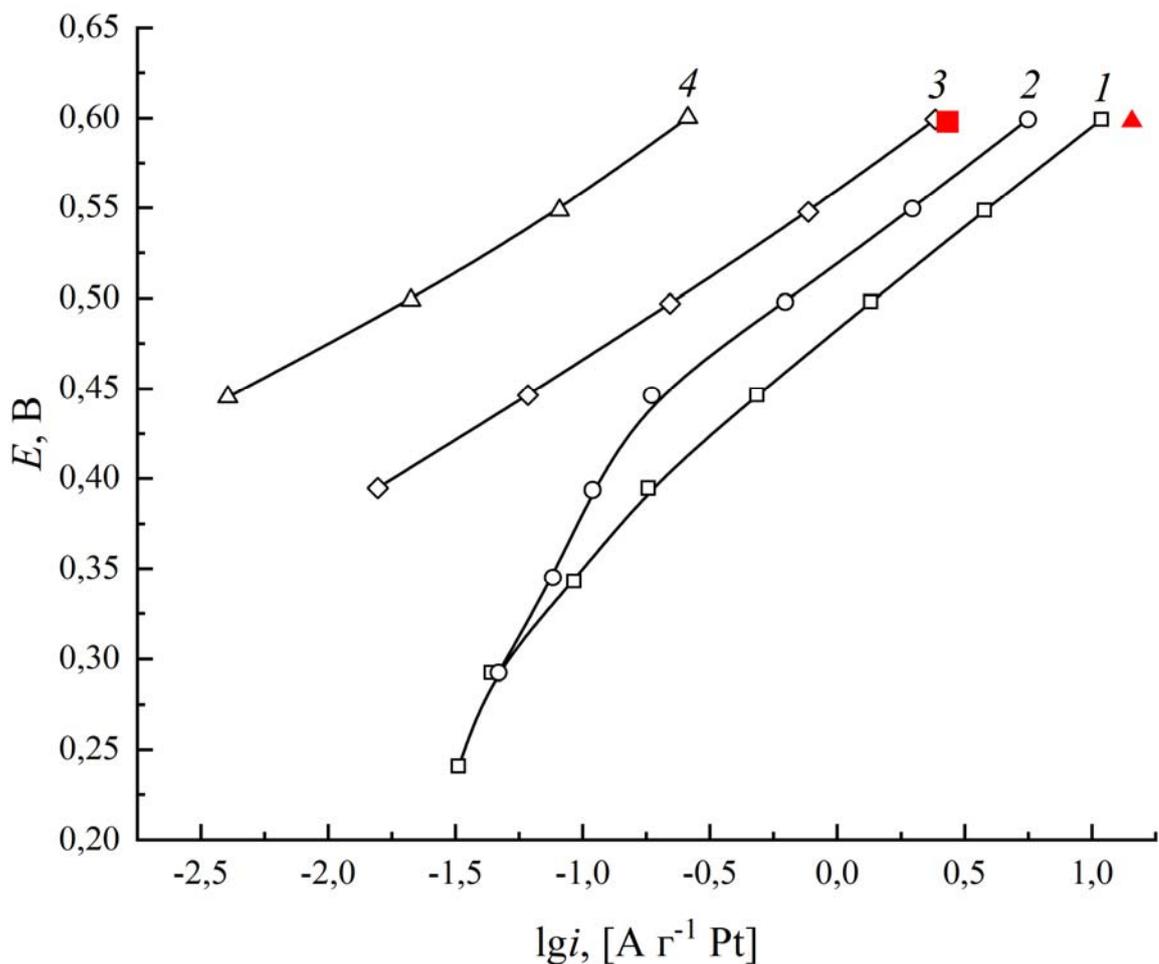


Рисунок 3.3.3.5. Стационарные поляризационные кривые окисления метанола в растворе 1,0 М $CH_3OH + 0,5$ М H_2SO_4 : 1 – на $nRu \cdot mPt \cdot (H_{x-3n-2m}MoO_3)/CU$ –электроде (Композит I), 2 – $nRu \cdot mPt \cdot (H_{x-3n-2m}MoO_3)/CU$ –электроде (Композит II), 3 – на $nPt \cdot (H_{x-2n}MoO_3)/CU$ –электроде [29], 4 – на $Pt_{3,0}/CU$ электроде. Токи отнесены к массе платины.

Для сравнения приведены данные на PtRu катализаторах:

■ – лучшие результаты [141], ▲ – данные [142].

На основании полученных данных можно говорить об аддитивном воздействии соединений рутения и молибдена на активность платины в процессе РЭОМ. Необычным является то, что высокий каталитический эффект наблюдался при соотношениях Ru:Pt намного меньших, по сравнению с обычно используемыми Pt–Ru катализаторами (1:1), [22,48]. Это можно объяснить тем, что в механизме бифункционального катализа важную роль играют оксидные соединения как Ru, так и Mo. В бинарных катализаторах, включая Pt–Ru, их активность в большей мере определяется характером границы между компонентами [128,145–149]. Влияние этого фактора при переходе к трехкомпонентным системам, следует полагать, только возрастает.

Согласно данным РФЭС, количество элементов в поверхностном слое катализаторов после длительного (1 час) окисления метанола существенно не изменяется. Это подтверждает вывод об устойчивости полученного электродного материала при электроокислении метанола.

3.3.4 Выводы по разделу

Катализаторы $nPt \cdot mRu \cdot (H_{x-2n-3m}MoO_3)$ могут быть получены по окислительно-восстановительной реакции между восстановленными формами водородсодержащих молибденовых бронз и раствором, содержащим соединения Pt(II) и Ru(III). Предельное количество рутения в составе $nPt \cdot mRu \cdot (H_{x-2n-3m}MoO_3)$ составляет 17 ат. % (считая $x(Pt)+x(Ru) = 100\%$).

Катализаторы $nPt \cdot mRu \cdot (H_{x-2n-3m}MoO_3)$ представляют собой частицы платины, декорированные благородными металлами. На дифрактограммах полученных образцов фиксируются рефлексы, соответствующие металлической платине и молибденовым бронзам. Исследование методом РФЭС показало, что в процессе синтеза происходит практически полное восстановление соединений платины, в то время как рутений включается в состав полученного композита как в металлической, так и в окисленной формах.

$nPt \cdot mRu \cdot (H_{x-2n-3m}MoO_3)/Cu$ проявляют высокую каталитическую активность в реакциях окисления CO (как адсорбированного на поверхности электрода, так и растворенного в электролите) и метанола: удельные токи окисления CH_3OH в 35 раз выше по сравнению с $Pt_{3,0}/Cu$ -электродом.

На основании полученных данных можно сделать вывод об аддитивном воздействии молибденовых бронз и рутения на процессы электроокисления CO и CH_3OH .

4 Каталитические материалы для реакции выделения водорода (РВВ), не содержащие благородных металлов. Синтез каталитически активных материалов методом электроосаждения

Развитие водородной энергетики требует удешевления электролитического водорода, не содержащего примесей монооксида углерода. Для решения этой задачи необходима разработка эффективных и устойчивых электродных материалов для его получения. В этой связи особый интерес представляют электрокаталитические системы, не содержащие благородных металлов.

Зависимость тока РВВ от прочности связи М–Н описывается феноменологической «вулканообразной» зависимостью, на «вершине» которой располагаются платина и палладий [92,103] (рисунок 4.1). Для получения материалов, электронное строение которых напоминает платину, целесообразно получение сплавов металлов, один из которых расположен на «восходящей» (Fe, Co, Ni), а другой – на «нисходящей» (Re, Mo, W) ветви «вулканообразной» зависимости. В процессе изучения подобных систем накоплен определенный фактический материал, неоднократно предпринимались попытки его обобщения [104,150,159–168,151,169–173,152–158].

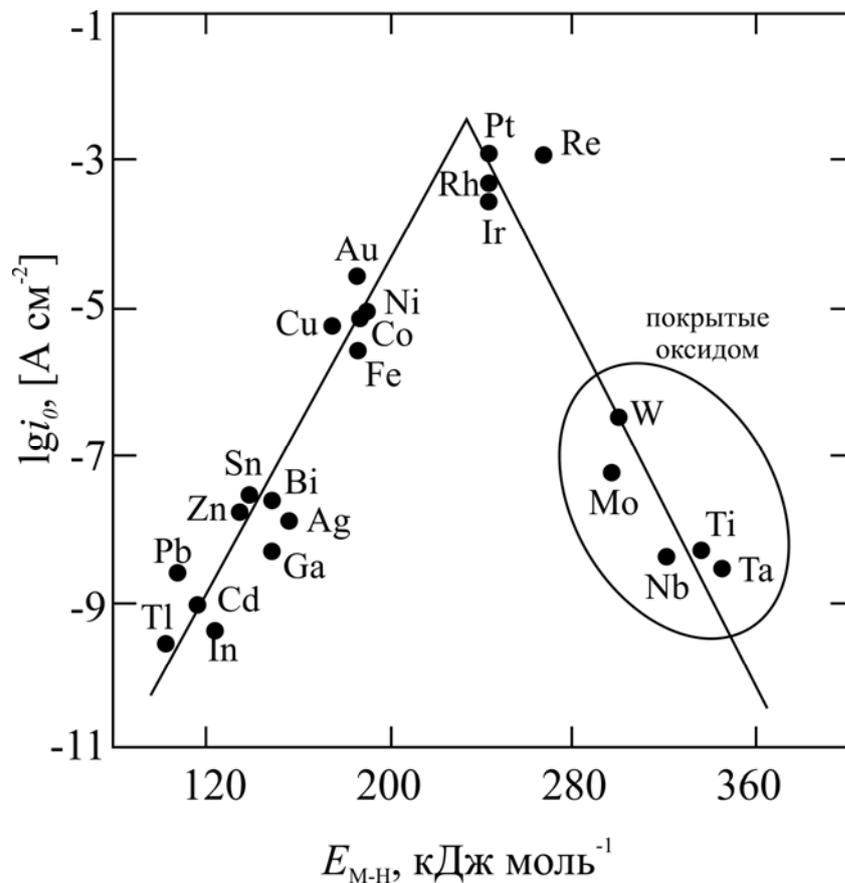


Рисунок 4.1. Вулканообразная зависимость плотности тока обмена РВВ от энергии связи М–Н.

[92,103].

Однако прогресс в этой области сдерживается отсутствием систематических исследований зависимости кинетических параметров РВВ от состава сплава. Очень часто исследователи ограничиваются лишь определением общего тока обмена РВВ в расчете на видимую поверхность катода, не проводя детальных исследований механизма водородной реакции, хотя такая информация совершенно необходима для понимания закономерностей протекания РВВ на таких материалах.

Удобным методом получения каталитических систем, представляющих собой сплавы металлов группы железа с тугоплавкими металлами, является электролиз водных растворов. При этом следует учитывать, что электрокристаллизационные процессы протекают в сильно неравновесных условиях, что влияет на химический и фазовый состав образующихся катодных осадков. По этой причине структура и свойства материалов, полученных электролизом и другими методами, существенно отличаются. Это обуславливает необходимость систематического охарактеризовывания материалов, полученных методом электрохимического синтеза.

Адсорбированные атомы водорода, образующиеся на поверхности электрода при достаточно отрицательных потенциалах катода, могут принимать участие и в других электродных реакциях, кроме РВВ. Например, перспективна разработка катализаторов для реакций с их участием, например, для гидрирования органических веществ

4.1 Электрохимическое получение сплавов Ni-Re и Co-Mo

В главе 3 настоящей работы было показано, что разработка анодных материалов для РВВ, обладающих устойчивостью к отравлению монооксидом углерода и продуктами деструкции малых органических молекул (метанола, муравьиной кислоты) чрезвычайно важна для практики НТЭ. Однако возможен и альтернативный способ решения проблемы анодной реакции в НТЭ – применение в качестве топлива химически чистого водорода, не содержащего примесей СО. Такой водород невозможно получить пиролизными методами, для его получения используют электролиз щелочных растворов. Затраты электроэнергии на электролиз достаточно велики, что определяет высокую цену электролитического водорода. По той причине снижение перенапряжения катодной и анодной реакций в процессе электролитического получения водорода важно для развития технологии НТЭ.

Наилучшим катализатором РВВ является платина, однако ее дороговизна и дефицитность заставляют искать другие активные каталитические материалы электрохимического выделения водорода. В этом отношении большие надежды возлагаются на сплавы металлов группы железа с тугоплавкими металлами. Указанные металлы находятся на восходящей и нисходящей ветвях «куполообразной» зависимости скорости РВВ от энтальпии связи металл-водород соответственно. Существует надежда, что при смешении этих металлов удастся достичь

оптимальных для электрохимического выделения водорода энергетических характеристик сплава. Одним из основных требований к разрабатываемым катализаторам, помимо их высокой активности, является устойчивость в условиях электролиза. Это заставляет обратиться к сплавам кобальта и, в особенности, никеля, поскольку эти металлы обладают повышенной устойчивостью в растворах щелочей, традиционно применяемых для электрохимического выделения водорода. В данной работе были рассмотрены системы Co–Mo и Ni–Re. Выбор первой из систем обусловлен ее высокой каталитической активностью. Однако удаление молибдена с поверхности электрода, происходящее при длительной эксплуатации Co–Mo-катада заставляет искать ему подходящую замену. В этом отношении особый интерес представляет система Ni–Re, обладающая достаточной устойчивостью при катодной поляризации в растворах щелочей и проявляющая хорошие каталитические свойства в РВВ.

Синтез сплавов Co–Mo и Ni–Re неэлектрохимическими методами затруднен, что прежде всего, объясняется высокими температурами плавления рения и молибдена. Осуществление электрохимического синтеза не требует применения высоких температур. Известно, что в процессе совместного восстановления с металлами группы железа возможно образование тугоплавкого металла в нулевой степени окисления («индуцированное» осаждение). Следует, однако, отметить принципиальную разницу между электроосаждением сплавов молибдена и рения. Молибден в индивидуальном состоянии не может быть получен электролизом водных растворов. Получение сплавов, содержащих молибден в нулевой степени окисления, возможно лишь в процессах «индуцированного» осаждения. В последнее время [174] появились отдельные сообщения об осаждении молибденовых покрытий, но растворы, применяющиеся для этого содержат очень высокие концентрации компонентов, а выход металла по току очень мал. В отличие от молибдена, рений может быть получен электролизом водных растворов с приемлемым выходом по току. Следовательно, электроосаждение рения возможно в результате протекания собственной независимой реакции, а не только в режиме «индуцированного» осаждения.

Согласно анализу литературных данных, для осаждения сплавов молибдена и рения наиболее целесообразно использование цитратных растворов. Составы применявшихся электролитов приведены ниже.

Электроосаждение материала Ni-Re проводилось из электролита состава при температуре 55 °С:

Таблица 4.1.1.

Состав электролита для осаждения сплава Ni-Re.

Вещество	Концентрация, моль/л	Концентрация, г/л
KReO ₄ , ммоль/л	0,05	14,47
NiSO ₄ ·7H ₂ O, моль/л	0,05	14,04
C ₆ H ₅ O ₇ Na ₃ ·2H ₂ O	0,5	147
pH	1,51	

Основная работа посвященная материалу Ni-Re приведена в диссертации [175]. Приведенный состав раствора соответствует осаждению сплава Ni:Re состава 20:80 ат. %. Изменяя концентрации перрената калия и сульфата никеля в электролите, можно варьировать химический состав образующегося катодного осадка в достаточно широких пределах [175].

Для осаждения материала Co-Mo был использован электролит состава:

Таблица 4.1.2

Состав электролита для осаждения сплава Co-Mo.

Соединение	Концентрация, моль/л	Концентрация, г/л
CoSO ₄ ·7H ₂ O	0,20	52,60
C ₆ H ₅ O ₇ Na ₃ ·2H ₂ O	0,28	82,32
NH ₄ Cl	0,19	10,17
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0,042	10,16
pH	6,0	6,0

Из растворов приведенного состава возможно осаждение покрытий Co-Mo, содержащих до 50 ат.% молибдена. Важно, что молибден включается в состав образующихся на катоде осадков только в нулевой степени окисления [176].

4.2 Морфология электродных осадков Ni-Re и Co-Mo

Гальваностатическая катодная поляризация ($i = 200 \text{ mA cm}^{-2}$, $t = 55 \text{ °C}$) медного электрода в аммонийно-цитратных растворе, содержащий сульфат никеля и перренат калия, приводит к образованию матовых покрытий удовлетворительного внешнего вида серого цвета. Полученные

покрытия характеризуются удовлетворительной морфологией: по данным микроскопического исследования в них отсутствуют поры и трещины (рисунок 4.2.1.). Следует также отметить, что полученные электролизом покрытия, по-видимому, не обладают очень высокой шероховатостью, заметной при микроскопическом исследовании. Тем не менее, результаты импедансных исследований указывают на то, что двойнослойная емкость Ni–Re катодов в 0,1 М растворе гидроксида натрия велика и составляет 3,4–5,1 мФ/см². Это свидетельствует о достаточно развитой поверхности осадков. Возможно, что шероховатость электролитических осадков Re–Ni проявляется на уровне десятков-сотен нанометров и не заметна при стандартном микроскопическом исследовании образцов.

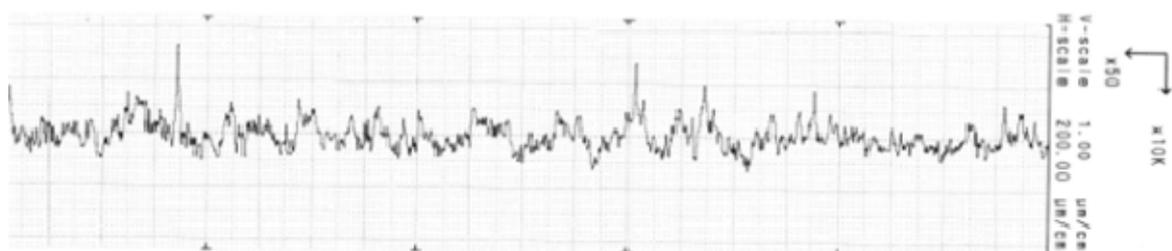
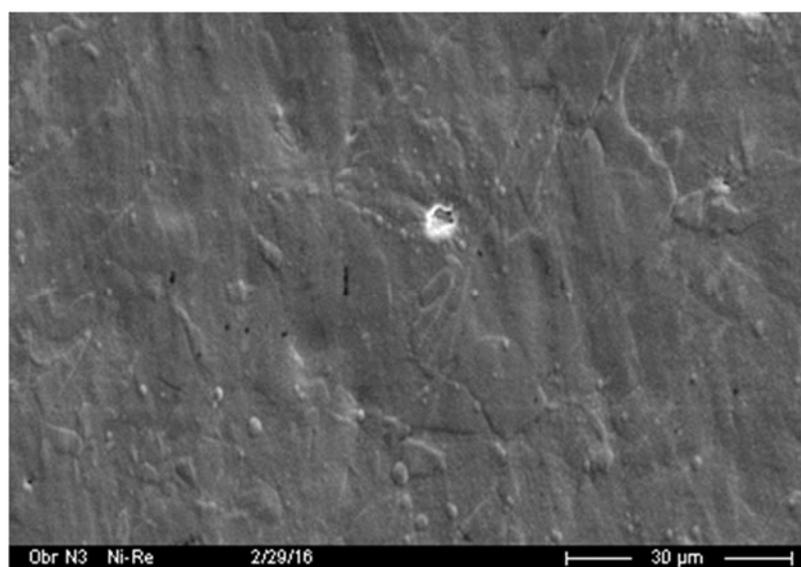


Рисунок 4.2.1. Морфология покрытия Ni–Re ($i = 200 \text{ mA/cm}^2$) и его профилограмма.

Образцы сплава Co–Mo был получены аналогичным путем ($i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$). Их морфология (рисунок 4.2.2) характеризуется некоторой трещиноватостью и наличием микросфероидов. Электролитические осадки Co–Mo обладают развитой поверхностью.

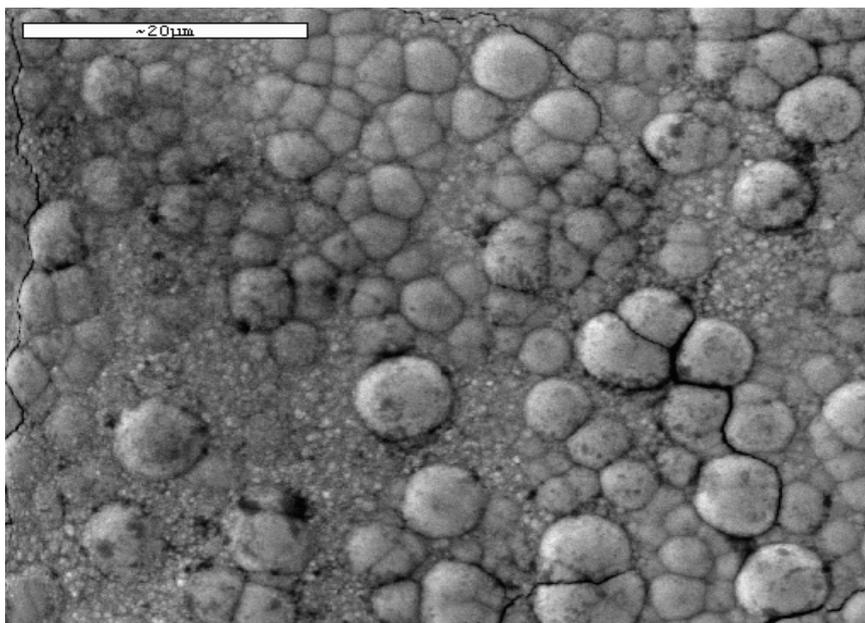


Рисунок 4.2.2. Морфология покрытия Co–Mo ($i = 50 \text{ mA/cm}^2$)

Большой фактор шероховатости электролитических осадков Ni–Re и Co–Mo благоприятен с точки зрения рассмотрения перспектив их использования в качестве катодного материала для РВВ.

4.3 Структура электролитических осадков Ni–Re и Co–Mo

Согласно данным рентгеновской дифрактометрии, электродные осадки Ni–Re непосредственно после электролиза являются рентгеноаморфными (рисунок 4.3.1) во всем интервале полученных составов. На дифрактограммах наблюдается лишь широкое гало, не позволяющее сделать каких-либо выводов о структуре полученных материалов. Причин этому, на наш взгляд, может быть несколько. Во-первых, электроосаждение Ni–Re покрытий, происходящее в условиях высокого перенапряжения реакций выделения металлов, осуществляется в сильно неравновесных условиях, что может явиться причиной образования аморфных фаз. Во-вторых, что еще более вероятно, возможно, что образующиеся покрытия являются «неявно кристаллическими»: размер области когерентного рассеяния (ОКР) слишком мал, чтобы выявить кристаллическую структуру осадка.

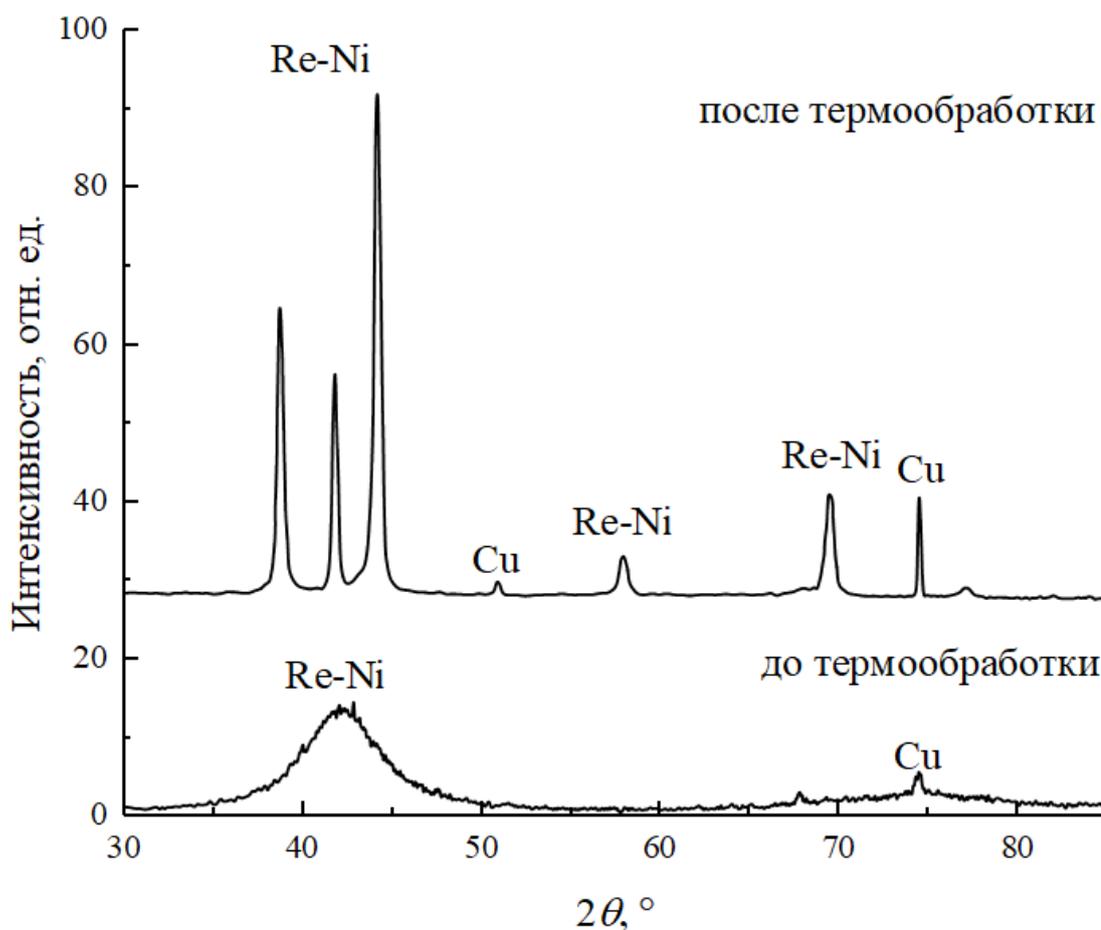


Рисунок 4.3.1 Дифрактограммы материала Ni-Re (20%/80%_{ат.}) до и после термообработки в условиях вакуума (450 °С, 1 ч.)

Структура материала Ni-Re, не подвергнутого дополнительной обработке, рентгеноаморфна, что не позволяет сделать каких-либо выводов об их структуре. Отметим, что содержание никеля в полученных материалах превышает растворимость никеля в рении ~14,3 % ат. [177]. По-видимому, в процессе электроосаждения образуются неравновесные, содержание никеля в которых может изменяться в значительно более широких пределах.

При прогреве образцов при температуре 450 °С в течение 1 часа в вакууме кристаллическая структура осадков проявляются – появляются рефлексы, характерные для твердого раствора никеля в рении (Ni–Re с гексагональной решеткой рения. Степень рекристаллизации увеличивается при возрастании содержания рения в составе полученных материалов.

Условия рекристаллизации существенно влияют на фазовый состав образующихся систем. Например, если термообработку проводить в инертной атмосфере, а не в вакууме, то рекристаллизации не происходит. Не исключено, что в инертной атмосфере затруднена десорбция атомов водорода, накопленных электродным осадком в процессе его получения, что

затрудняет появление кристаллической структуры. Не исключено также, что рекристаллизации препятствуют оксидные пленки, образующиеся на поверхности оксидов рения.

Подобное поведение материалов в условиях термообработки было обнаружено в работах [178,179], где исследовали состав $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{V}_{18}$ сплавов, нанесенных на золотой субстрат. В этой системе фазовые переходы происходили лишь в условиях глубокого вакуума 10^{-8} мбар и температуре 450–550 °С.

В зависимости от содержания рения в материале закономерно изменяются параметры кристаллических решеток: при увеличении содержания никеля межатомные расстояния уменьшаются по причине меньшего радиуса атома Ni. Этот результат коррелирует с результатами работы [180]. Следует отметить, что наиболее упорядоченные кристаллы, дающие при проведении РФА наиболее узкие рефлексы, наблюдаются при наибольшем содержании рения.

В таблице 4.3.1 приведены данные дифрактометрических исследований. Для рентгеноаморфных материалов приведено среднее значение межатомного расстояния, а для кристаллических – параметры решетки a и c гексагональной решетки рения.

Таблица 4.3.1.

Данные дифрактометрических исследований осадков Re-Ni.

Характеристика образца	Содержание аморфной фазы, %	ОКР, нм	Среднее межатомное расстояние, нм	Параметры кристаллической решетки, нм	
				a	c
Re	100	аморфен	0,217	–	–
Re после т/о	0	12		0,276	0,455
Сплав 80 ат% Re	100	аморфен	0,216	–	–
Сплав 80 ат% Re после т/о		25		0,271	0,439
Сплав 67 ат% Re	100	аморфен	0,214	–	–
Сплав 67 ат% Re после т/о	10	14		0,273	0,441
Сплав 55 ат% Re	100	аморфен	0,213	–	–
Сплав 55 ат% Re после т/о	50	21		0,269	0,434

Электроосаждение сплавов Co–Mo также происходит в условиях, далеких от равновесных, что, по-видимому, приводит к образованию рентгеноаморфных катодных осадков (рисунок 4.3.2). Возможно, что рентгеноаморфность полученных материалов связана с малым размером области когерентного рассеяния (ОКР). На дифрактограммах Co–Mo сплавов, снятых сразу после осаждения, можно выделить лишь размытый рефлекс, отвечающий отражению от семейства плоскостей (111) кубической β -модификации кобальта. Это может свидетельствовать о том, что при электроосаждении получена гранецентрированная кубическая модификация кобальта, а сплавы Co–Mo, по-видимому, можно рассматривать как пересыщенные твердые растворы молибдена в β -кобальте.

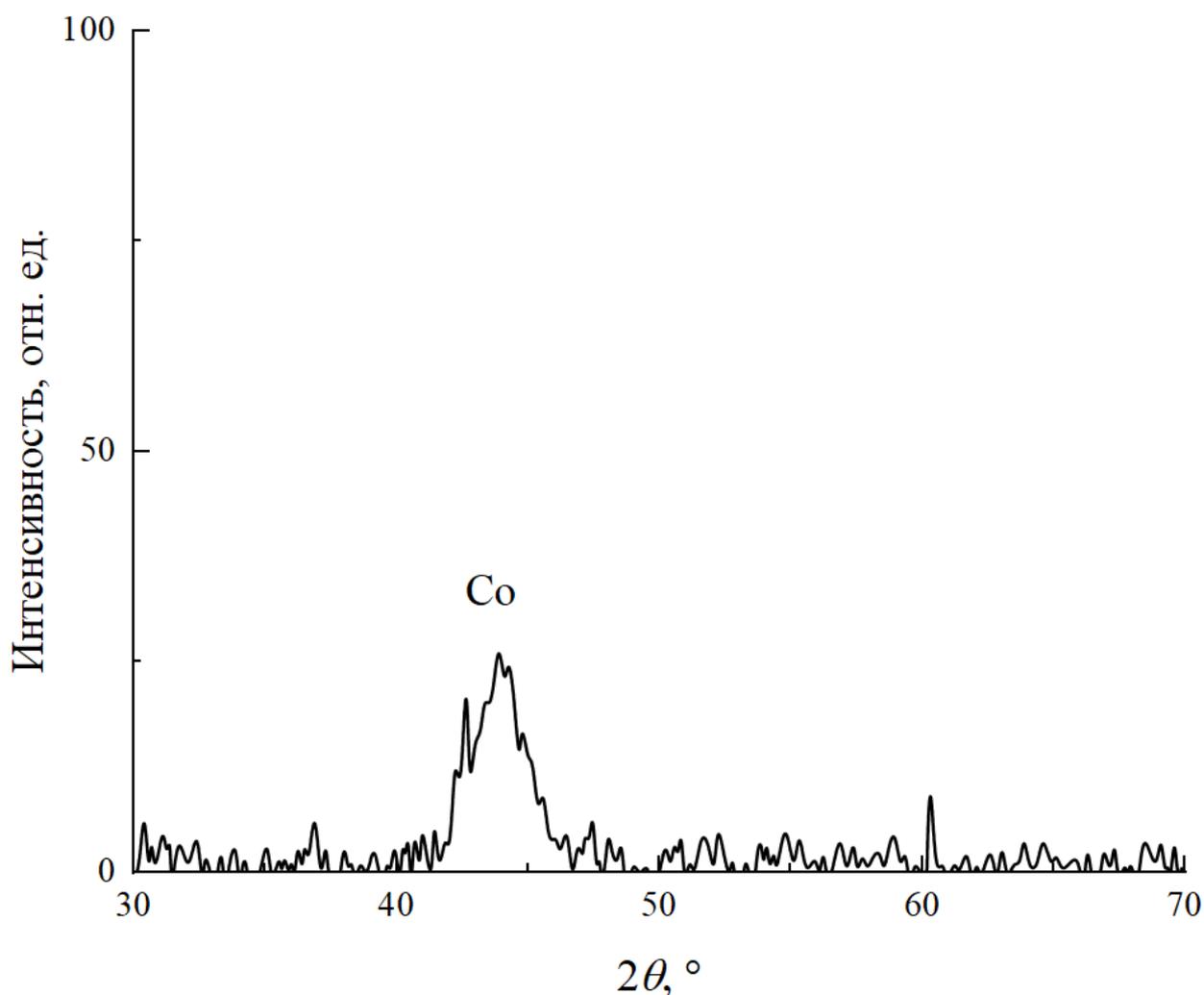


Рисунок 4.3.2. Дифрактограмма образца сплава Co–Mo (45%Co, 55%Mo (масс.)), полученного электроосаждением из аммонийно-цитратного раствора (концентрация молибдата натрия 0,040 моль/л, pH 6,0, i_k 0,05 А/см²) до прокаливания.

После кристаллизации, проведенной при температуре 650 °С в атмосфере сухого аргона, происходил распад твердого раствора, сопровождающийся выпадением интерметаллидов. Большинство рефлексов, наблюдаемых на дифрактограммах, соответствуют соединению Co_3Mo (рисунок 4.3.3.).

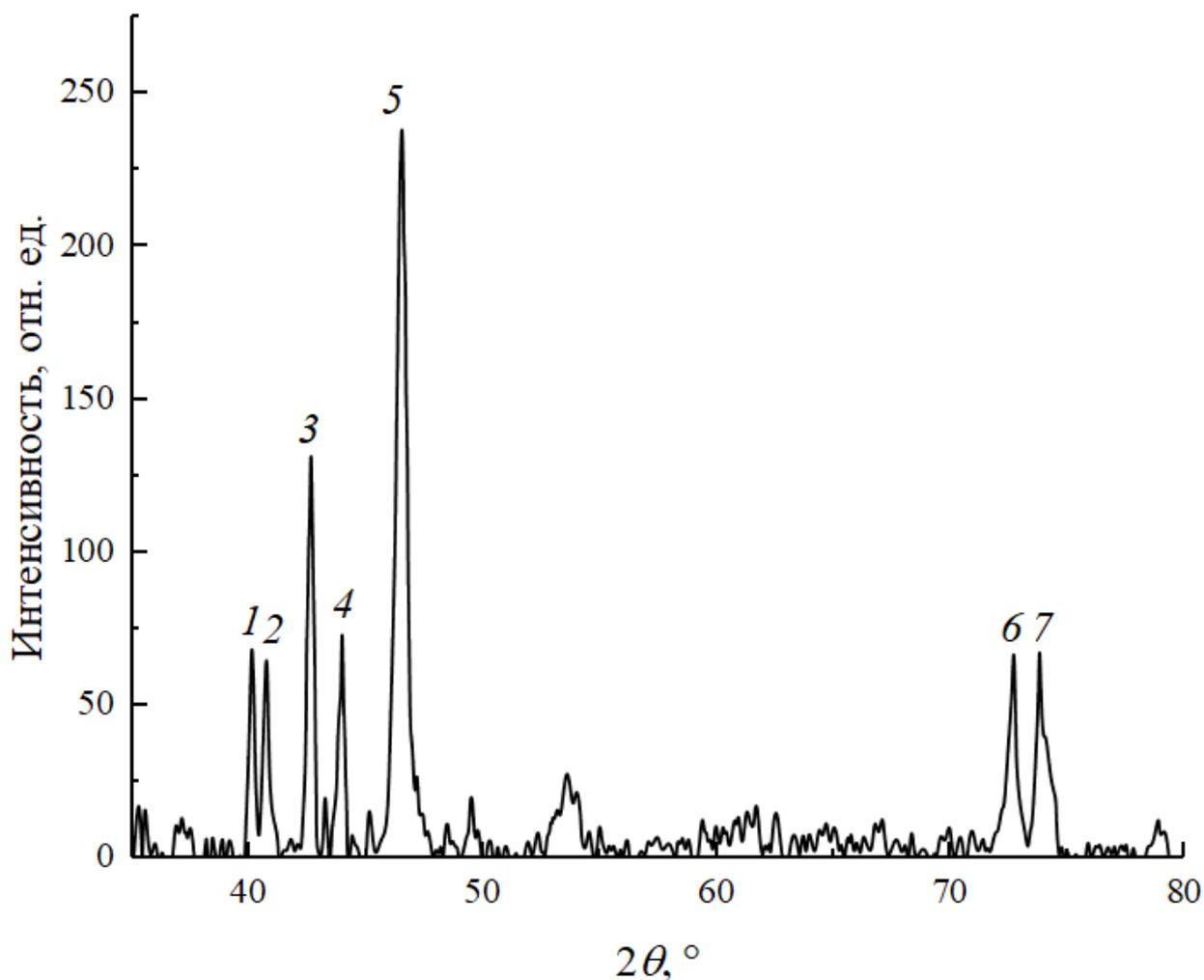


Рисунок 4.3.3. Дифрактограмма образца сплава Co-Mo, осажденного из аммиачно-цитратного электролита (концентрация молибдата натрия 0,040 моль/л, рН 6,0, i_k 0,05 А/см²) после прокаливания при температуре 650°С в течение 1 часа.

Идентифицированы рефлексы для:

интерметаллида Co_3Mo : 2 – (200); 4 – (002); 5 – (201); 6 – (211), 7 – (220) [181];

карбида $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}_2$: 1 – (442); 3 – (511); 5 – (440); 6 – (822); 7 – (555) [182].

Содержание молибдена в составе интерметаллида Co_3Mo несколько меньше по сравнению с полученными сплавами. Возможно, что в процессе рекристаллизации, кроме Co_3Mo , образуется фаза, обогащенная по молибдену. На дифрактограмме действительно обнаружены пики, согласно картотеке JCPDC, соответствуют фазе $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}_2$. Образование такого соединения

казалось бы противоречит данным РФЭС, согласно которым углерод отсутствует в составе катодного осадка: он не обнаруживается уже на глубине 10 нм (таблица 4.3.2.). Однако, учитывая развитую поверхность электролитического осадка, можно предположить сорбцию углеродсодержащих веществ, неизбежно присутствующих в воздухе лаборатории, поверхностью Со–Мо сплавов, которая сопровождается дальнейшей деструкцией органических загрязнителей. Возможно, что эти процессы приводят к образованию интерметаллида, в состав которого входит небольшое количество углерода.

Таблица 4.3.2.

Элементный состав сплава Со–Мо.

Глубина травления, нм	Концентрации, ат.%					Со/Мо
	С	О	Со	Мо	Na	
0	66,0	25,0	4,0	4,0	1,0	≈1,0
10	8,5	15,0	46,0	29,6	0,9	1,5
20	–	15,2	51,2	33,6	–	1,5

Обобщая данные, полученные для электролитических осадков Ni–Re и Со–Мо, можно отметить, что непосредственно после электроосаждения формируются рентгеноаморфные нанокристаллические системы. В результате рекристаллизации при повышенной температуре, в исследуемых системах происходит образование интерметаллических соединений. Очевидно, что структура осадков Ni–Re и Со–Мо меняется в результате термообработки, что оказывает влияние и на их электрохимические свойства.

4.4 Степени окисления элементов в электролитических осадках Ni–Re и Со–Мо

Согласно результатам РФЭС, при электрохимическом получении сплавов Ni–Re, по-видимому, не происходит полного восстановления соединений рения до нулевой степени окисления. Об этом свидетельствует «наплыв» в области больших значений энергии связи на спектрах высокого разрешения Re 4f, сохраняющийся после ионного травления на глубину 15 нм и больше (рисунок 4.4.1). Следовательно, окисленные состояния рения нельзя приписать исключительно поверхностному слою, образовавшемуся в результате экспозиции образцов с уже нанесенным покрытием на воздухе. Атомы рения в положительных степенях окисления присутствуют в глубине покрытий, а, следовательно, они образовались непосредственно в процессе электроосаждения.

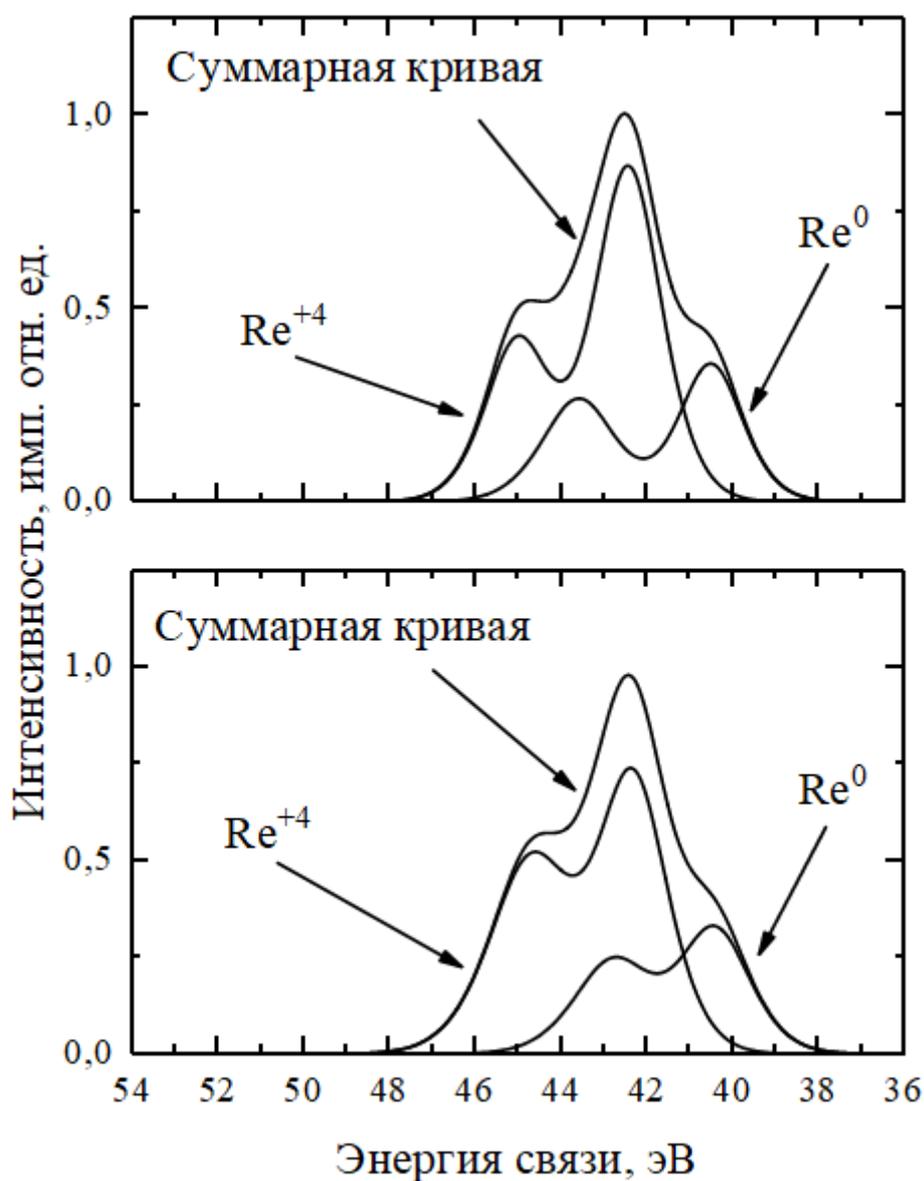


Рисунок 4.4.1 Валентное состояние Re (дублет 4f7) в материале Ni-Re после синтеза.

Сверху вниз – глубина травления материала: 0нм; 15нм.

В отличие от электролитических сплавов Ni-Re, в сплавах Co-Mo, полученных электролизом, практически весь молибден находится в нулевой степени окисления. Такой вывод можно сделать из анализа спектров РФЭС высокого разрешения Co 2p (рисунок 4.4.2.) и Mo 3d (рисунок 4.4.3.). Окисленные формы металлов фиксируются лишь в тонком поверхностном слое. Очевидно, что они образовались уже после электролиза в результате контакта Co-Mo образцов с кислородом воздуха. При проведении ионного травления (глубина 10 нм) количество кобальта и молибдена в положительных степенях окисления и количество кислорода (O²⁻) быстро снижаются до нуля.

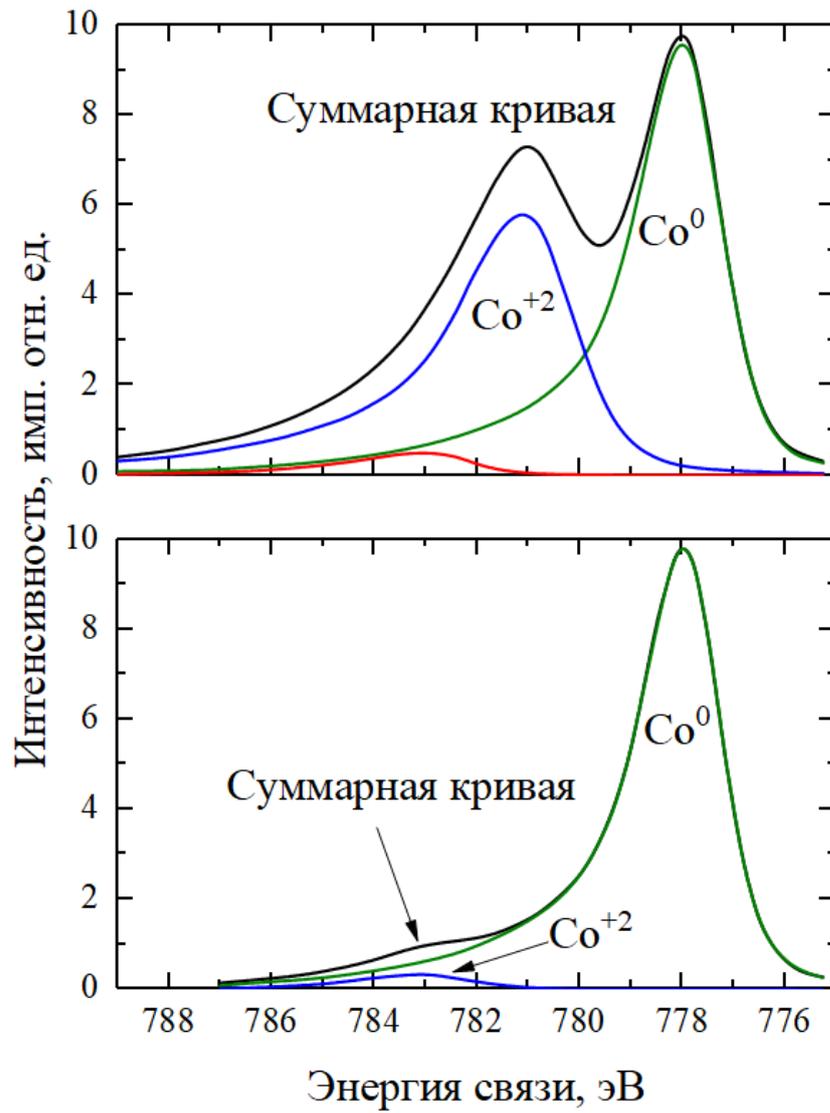


Рисунок 4.4.2. Валентное состояние Co (2p₃) сплава Co–Mo после осаждения. Сверху вниз – глубина травления материала: 0нм; 10нм.

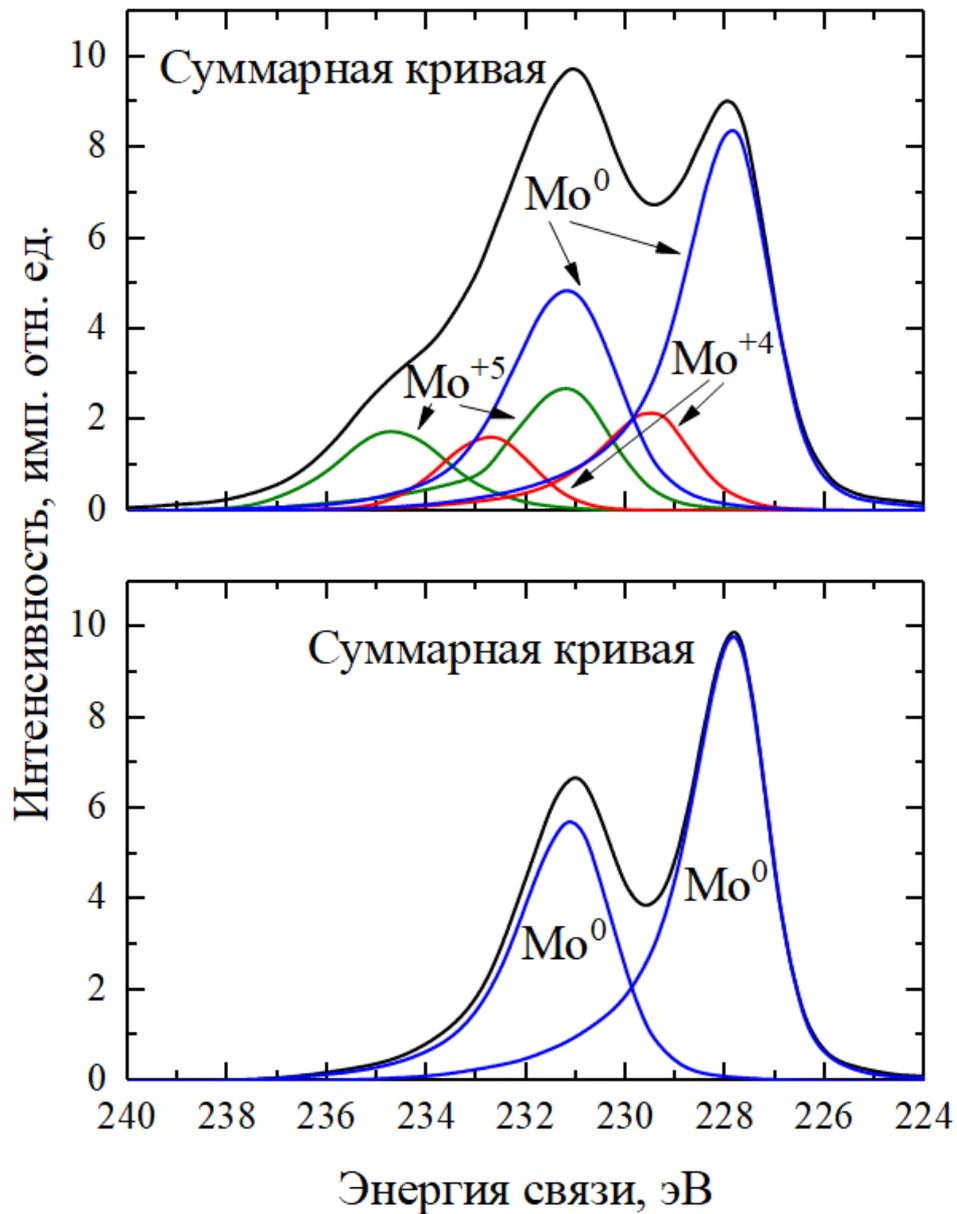


Рисунок 4.4.3. Валентное состояние Mo ($\text{Mo } 3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$) сплава Co–Mo после осаждения.
Сверху вниз – глубина травления материала: 0нм; 10нм.

Таким образом, при анализе полученных результатов можно отметить принципиальную разницу между сплавами Ni–Re и Co–Mo. Сплав Co–Mo осаждается согласно модели «индуцированного» осаждения – без параллельно протекающей реакции электровосстановления кобальта восстановление молибдена до металла в цитратных растворах вообще невозможно. Высказано предположение, что в процессе «индуцированного» осаждения на поверхности катода образуется реакционноспособный интермедиат, при восстановлении которого, протекающим при сильно отрицательных потенциалах катода, образуются атомы молибдена в нулевой степени окисления. Химический состав интермедиата таком случае определяет предельное количество молибдена, которое может быть получено в составе катодного осадка.

Подобный подход, связанный с предположением об образовании реакционноспособных частиц, включающих атомы обоих металлов, высказывался и для процесса электрокристаллизации сплавов Ni–Re. Однако более вероятно, на наш взгляд, другое предположение. В отличие от никеля, рений может быть осажден в металлическом состоянии электролизом водных растворов. Это позволяет рассматривать процессы электровосстановления никеля и рения независимо друг от друга и, в принципе, объясняет получение материалов с высоким содержанием рения. Состав электролитического сплава Ni–Re можно изменять в широких пределах путем простого варьирования концентраций солей никеля и рения в растворе, применяющемся для электроосаждения. Это нельзя сделать в случае электрокристаллизации Co–Mo сплавов.

Однако при электровосстановлении перренат-ионов не все они переходят в нулевую степень окисления; часть ионов ReO_4^- восстанавливается лишь до оксида рения(IV), который включается в состав катодного осадка. Реакция неполного восстановления соединений рения может быть описана уравнением:



Отметим, что полученные электролизом системы нельзя считать «чистыми» сплавами никель-рений, поскольку они содержат значительные количества оксидов. Следует отметить, что наличие оксидов рения в составе полученных электролизом материалов не следует считать негативным фактом, поскольку, согласно литературным данным [109] именно оксиды рения в промежуточных степенях окисления обладают каталитическим действием в отношении РВВ,

Сложное валентное состояние рения, представляющее собой смесь различных степеней окисления, сохраняется и при катодной поляризации Ni–Re-катода в 1,0 М растворе гидроксида натрия при потенциалах –0,1 и –0,15 В (о.в.э.). По-видимому, при катодной поляризации не происходит восстановления оксидов рения атомами водорода, образующимися в условиях РВВ и диффундирующими вглубь материала катода.

4.5 Электрокаталитические свойства Ni–Re и Co–Mo катодов в РВВ

При проведении предварительных исследований по кинетике выделения водорода на Ni–Re катодах в щелочных растворах были выявлены следующие закономерности:

Тафелевский участок на вольтамперных зависимостях, записанных с малой скоростью развертки потенциала (0,5 мВ/с) присутствует, его протяженность составляет ~1,5 порядка.

Кинетические параметры РВВ зависят от состава сплава (таблица 4.5.1.). Увеличение содержания рения в сплаве приводит к снижению перенапряжения РВВ и уменьшению тафелевского угла наклона b (рисунок 4.5.1.).

Ток обмена РВВ возрастает при увеличении содержания рения в сплаве. Сопоставление полученных экспериментальных данных с индивидуальным рением затруднено. В настоящее время считают, что значение тока обмена на рениевых электродах, казалось бы противоречащее принципу Сабатье, на самом деле, завышено. Такие высокие значения $\lg i_0$, на самом деле, соответствуют поверхности «ренизированного» электрода, содержащего оксиды рения [108]. Если согласиться с результатами работы [108] и считать, что ток обмена водородной реакции на рениевом электроде находится в интервале $10^{-5} \dots 10^{-4}$ А/см², то можно говорить о синергетическом эффекте в системе рений-никель.

Ni–Re катоды в процессе электрохимического выделения водорода дополнительно поглощают атомарный водород, что приводит к увеличению величины наводороживания.

Обзор кинетики РВВ на рений-никелевых электродах приведен в таблице 4.5.1.

Таблица 4.5.1

Кинетические параметры РВВ на сплавах никель-рений

№	$x(\text{Re}), \%$	$\lg i_0$ [А/см ²]	b , мВ
1	55	–5,1	134
2	68	–4,1	115
3	72	–4,0	114
4	76	–4,3	93
5	76 (после термообработки)	–5	72
6	80	–3,6	81
7	88	–3,4	88

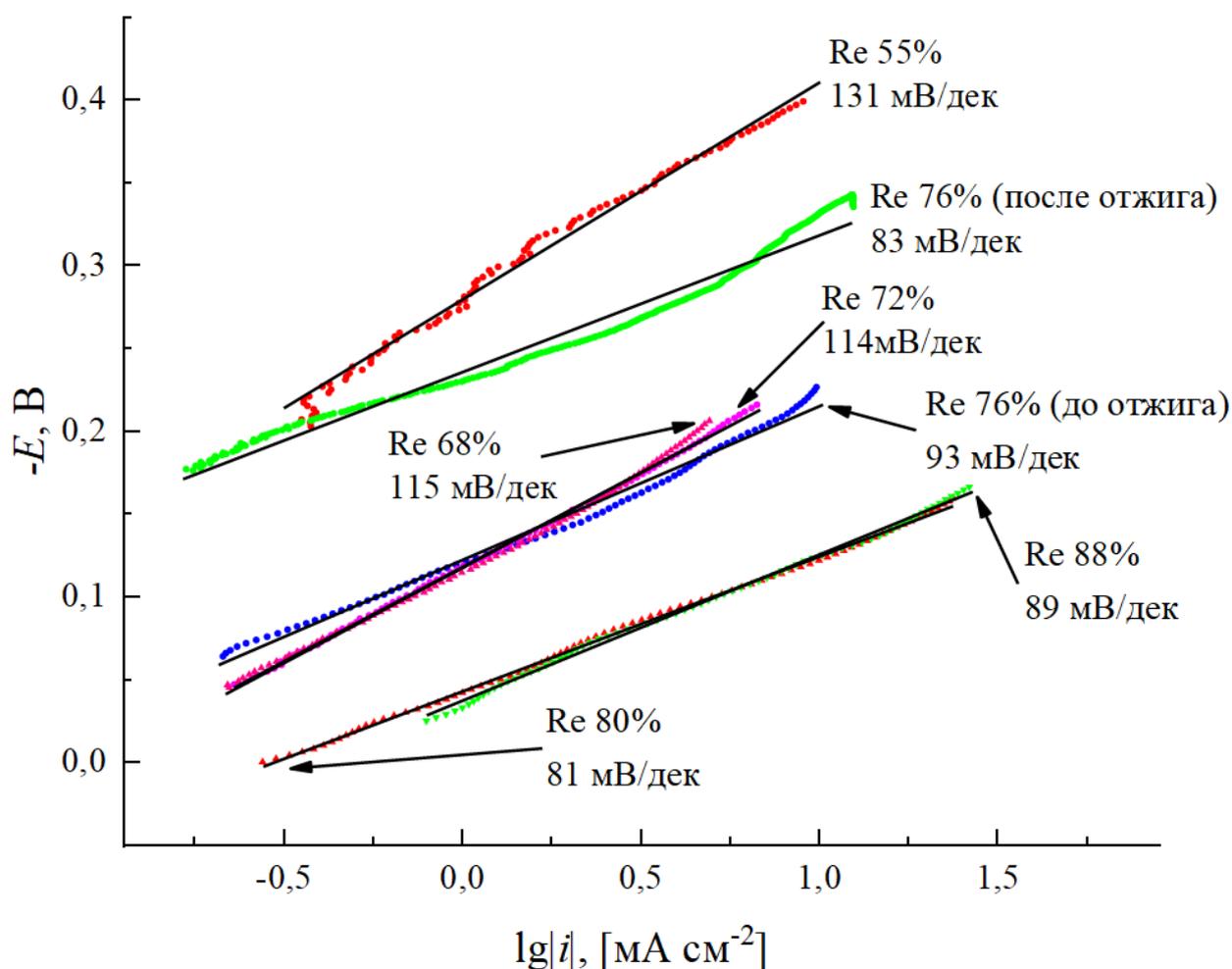


Рисунок 4.5.1. Скорость РВВ на материалах Ni–Re растворе 1,0 М NaOH.

Отличие тафелевского угла наклона вольтамперной зависимости от «классических» 120 мВ, особенно заметное для сплавов с высоким содержанием рения, указывает на тот факт, что РВВ на исследуемых катодных материалах не может быть описана схемой Фольмера-Гейровского или Фольмера-Тафеля с замедленным присоединением первого электрона. Это заставляет провести моделирование РВВ на этих материалах с целью получения дополнительных сведений об особенностях кинетики РВВ, которые могут быть востребованы для создания эффективных каталитических систем.

Из данных таблицы 4.5.1. следует, что каталитическая активность Ni–Re катодов существенно снижается после проведения термообработки в вакууме (450 °С, 1 час). Возможно, что это связано с процессами рекристаллизации: образующиеся фазы менее активны по сравнению с неравновесной структурой, сформировавшейся непосредственно в процессе электроосаждения. Не исключено, что при термообработки происходит восстановление оксидов рения атомами водорода, накопленными осадком в процессе его электрохимического синтеза:



Это приводит к восстановлению до металла наиболее каталитически активных оксидов рения.

Наконец, возможно, что при протекании процессов рекристаллизации уменьшается истинная площадь поверхности катода, что и приводит к снижению «эффективной» плотности тока обмена в расчете на видимую поверхность электрода. Однако в таком случае тафелевский угол наклона на вольтамперных зависимостях остался бы практически неизменным, что противоречит данным таблицы 4.5.1. Следовательно, природа процессов, протекающих в исследуемых системах, на самом деле, сложнее. Это делает актуальной задачу моделирования РВВ на рассматриваемых электродных материалах.

Моделирование РВВ на Ni–Re катодах

При моделировании РВВ были сделаны следующие предположения:

На поверхности электрода возможно протекание реакций Фольмера (4.5.2), Гейровского (4.5.3) и Тафеля (4.5.4), уравнения которых в щелочном растворе могут быть записаны следующим образом:



Реакции (4.5.2) и (4.5.3) являются электрохимическими, их скорость в явном виде зависит от потенциала электрода:

$$v_{\Phi} = v_{\text{оФ}} \left\{ \frac{1 - \theta_{\text{H}}}{1 - \theta_{\text{равн,Н}}} \exp\left(-\frac{\alpha_{\Phi} F \eta}{RT}\right) - \frac{\theta_{\text{H}}}{\theta_{\text{равн,Н}}} \exp\left[\frac{(1 - \alpha_{\Phi}) F \eta}{RT}\right] \right\} \quad (4.5.5)$$

$$v_{\Gamma} = v_{\text{оГ}} \left\{ \frac{\theta_{\text{H}}}{\theta_{\text{равн,Н}}} \exp\left(-\frac{\alpha_{\Gamma} F \eta}{RT}\right) - \frac{1 - \theta_{\text{H}}}{1 - \theta_{\text{равн,Н}}} \exp\left[\frac{(1 - \alpha_{\Gamma}) F \eta}{RT}\right] \right\} \quad (4.5.6)$$

В приведенных формулах $v_{\text{оФ}}$ – скорость реакции Фольмера при равновесном потенциале, θ_{H} – степень заполнения поверхности адсорбированным водородом, $\theta_{\text{равн,Н}}$ – степень заполнения поверхности адсорбированным водородом, при равновесном потенциале,

α_{Φ} – число переноса для пути Фольмера,

F – постоянная Фарадея, 96485 Кл/моль,

R – газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К),

T – температура, К,

η – перенапряжение РВВ, В.

Реакция (4.5.3) является химической, ее скорость в явном виде от потенциала электрода не зависит. Если принять, что реакция (4.5.4) протекает на поверхности катода, то ее скорость может быть выражена уравнением:

$$v_T = v_{oT} \left[\left(\frac{\theta_H}{\theta_{\text{равн},H}} \right)^2 - \left(\frac{1-\theta_H}{1-\theta_{\text{равн},H}} \right)^2 \right] \quad (4.5.7)$$

Согласно [91] при больших равновесных степенях заполнения поверхности атомарным водородом возможно протекание реакции (4.5.3) в обратном направлении.

Совокупность реакций (4.5.1), (4.5.2) и (4.5.3) определяет кинетику РВВ. Если исходить из условий стационарности ($d\theta_H/dt = 0$), то можно записать:

$$v = v_\Phi = v_T + 2 \cdot v_T \quad (4.5.8)$$

Учитывая сильную склонность Ni–Re катодов к наводороживанию, следует учесть, что при протекании РВВ возможна диффузия атомов водорода вглубь материала катода. С учетом этого процесса условие стационарности может быть записано в виде:

$$v = v_\Phi = v_T + 2 \cdot v_T + v_{\text{дифф,навод.}} \quad (4.5.9)$$

Скорость наводороживания зависит от градиента $N_{\text{ат}}$ в поверхностном слое металла. В самом первом приближении, принятом, например, в [183], можно считать, что скорость наводороживания пропорциональна степени заполнения поверхности атомарным водородом, т.е.:

$$v_{\text{дифф,навод.}} = k \theta_H. \quad (4.5.10)$$

Приведенные теоретические представления были применены для моделирования РВВ на Co–Mo и Ni–Re катодов. Учет только маршрута Фольмера-Гейровского для обоих электродных материалов приводит к неудовлетворительным результатам (рисунок 4.5.2, 4.5.3):

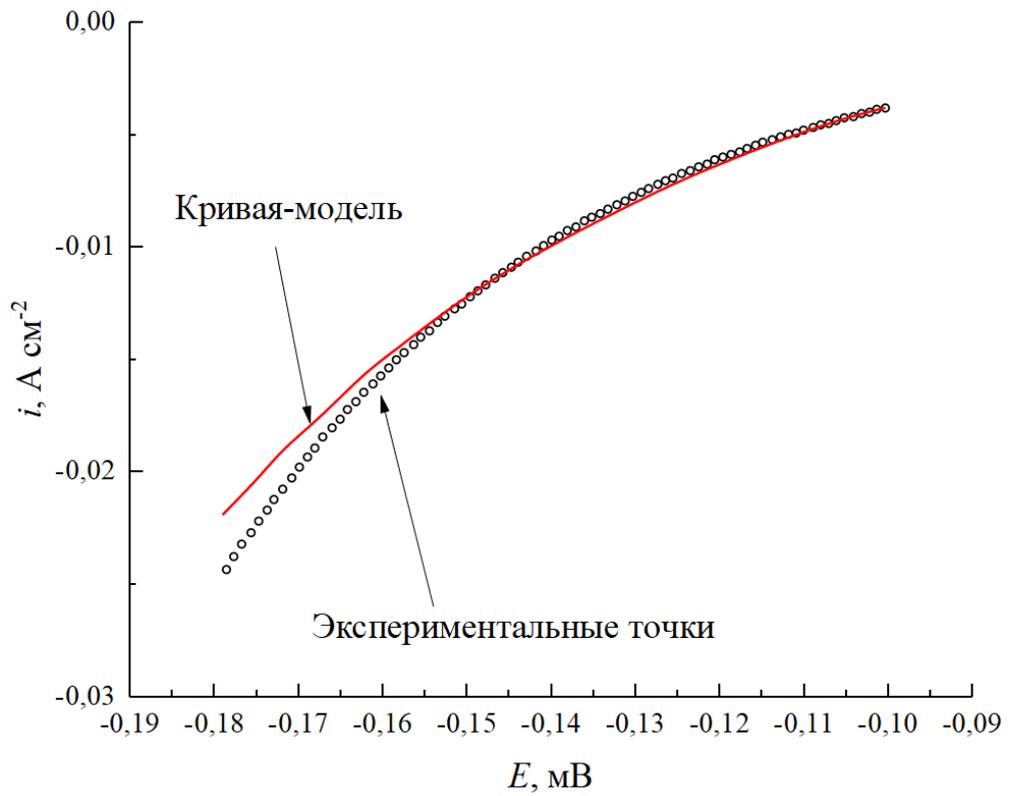


Рисунок 4.5.2. Моделирование кинетики РВВ на Со–Мо катоде (33 ат.% Мо) в предположении маршрута Фольмера-Гейровского.

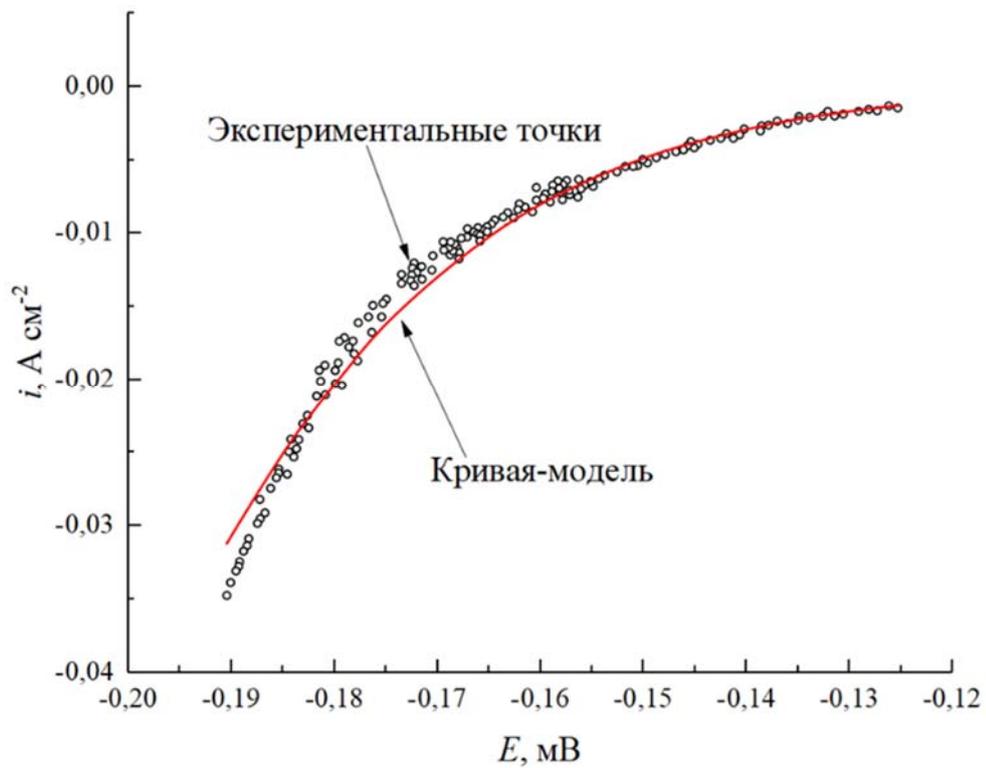


Рисунок 4.5.3. Моделирование кинетики РВВ на Ni–Re катоде (80 ат.% Re) в предположении маршрута Фольмера-Гейровского.

В случае Co–Mo катода неудовлетворительное совпадение модельных и экспериментальных значений плотности тока отмечается в области высоких перенапряжений: токи на экспериментальной кривой значительно превышают значения, вычисленные в предположении модели Фольмера-Гейровского. Наиболее сходящиеся с экспериментом результаты были получены при учете реакции Тафеля (рисунок 4.5.4)

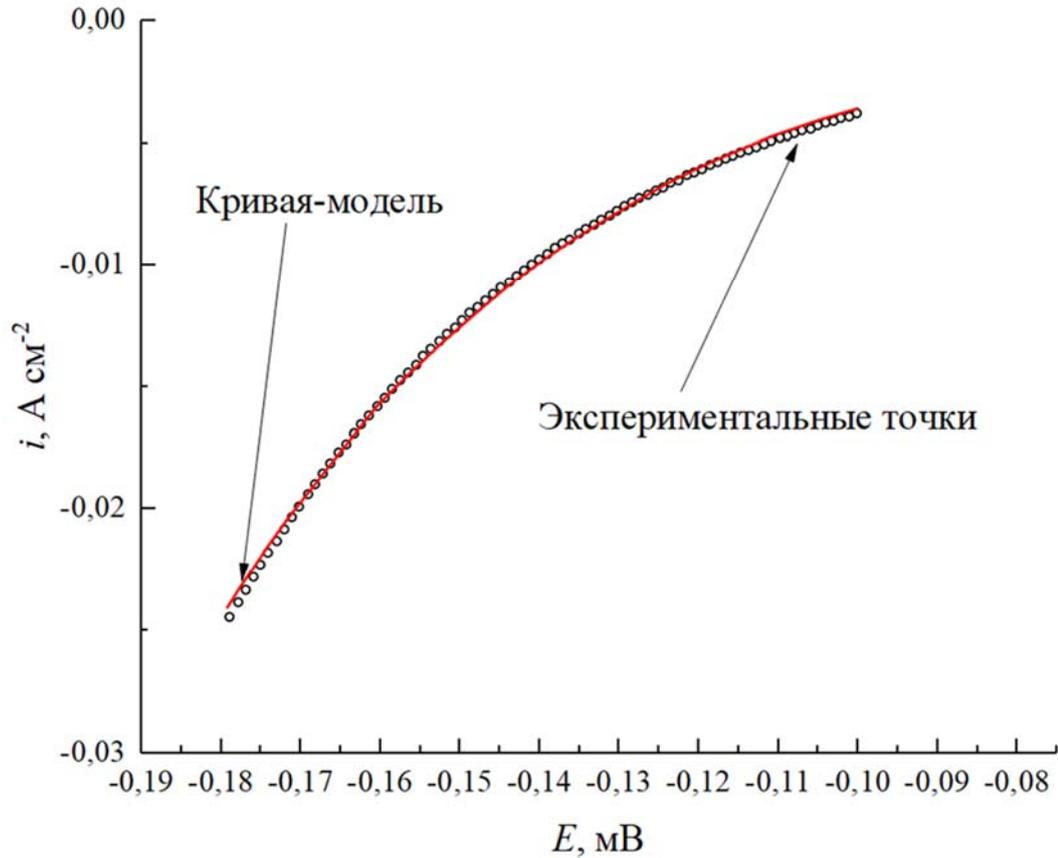


Рисунок 4.5.4. Моделирование кинетики РВВ на Co–Mo катоде (~40 ат.% Мо)

Степень заполнения поверхности электрода атомарным водородом снижается при увеличении перенапряжения РВВ (по абсолютной величине, рисунок 4.5.5), однако для Co–Mo катодов эта зависимость выражена не слишком резко (рисунок 4.5.5, кривая 1).

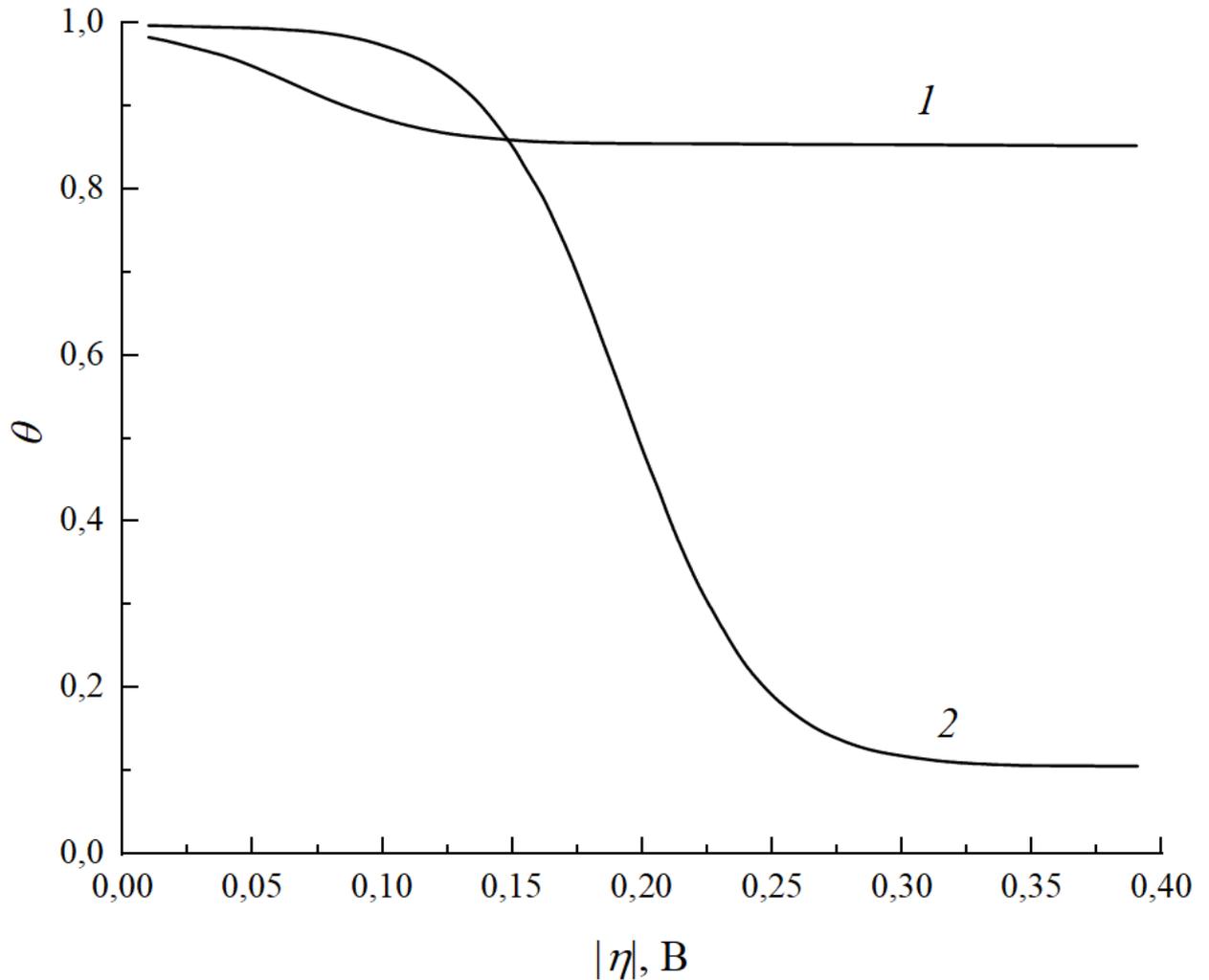


Рисунок 4.5.5. Степень заполнения водорода для сплавов Co–Mo и Ni–Re относительно перенапряжения РВВ. 1 – Co–Mo, 2 – Ni–Re.

Расчетные данные для Co–Mo катодов сведены в таблицу:

Материал катода	$\lg i_{oФ}$ [A/cm ²]	$\lg i_{oГ}$ [A/cm ²]	$v_{oГ}$ (моль/см ² ×с)	$\theta_{равн, Н}$	Остаточная дисперсия
Co–Mo (41% _{ат} Mo)	4,41	3,36	4,96	0,999	$3,4 \cdot 10^{-8}$
Co	5,91	4,02	3,31	0,814	$1,0 \cdot 10^{-8}$

Видно, что по сравнению с кобальтом введение молибдена в состав сплава приводит к увеличению скорости реакции Тафеля и вызывает увеличение степени заполнения поверхности атомарным водородом при $E_{равн}$.

Для Ni–Re катодов несоответствие между рассчитанными в предположении маршрута Фольмера-Гейровского и экспериментальными данными наблюдается и при больших, и при

малых перенапряжениях РВВ. Попытка, по аналогии с Co–Mo катодами, учесть реакцию Тафеля не привела к положительному результату. Расчет привел к отрицательному значению скорости реакции Тафеля в условиях равновесия v_{0T} , что, очевидно, лишено физического смысла. По этой причине была предпринята попытка учесть наводороживание катода, происходящее в условиях РВВ на Ni–Re катодах. Она привела к следующему результату (рисунок 4.5.6):

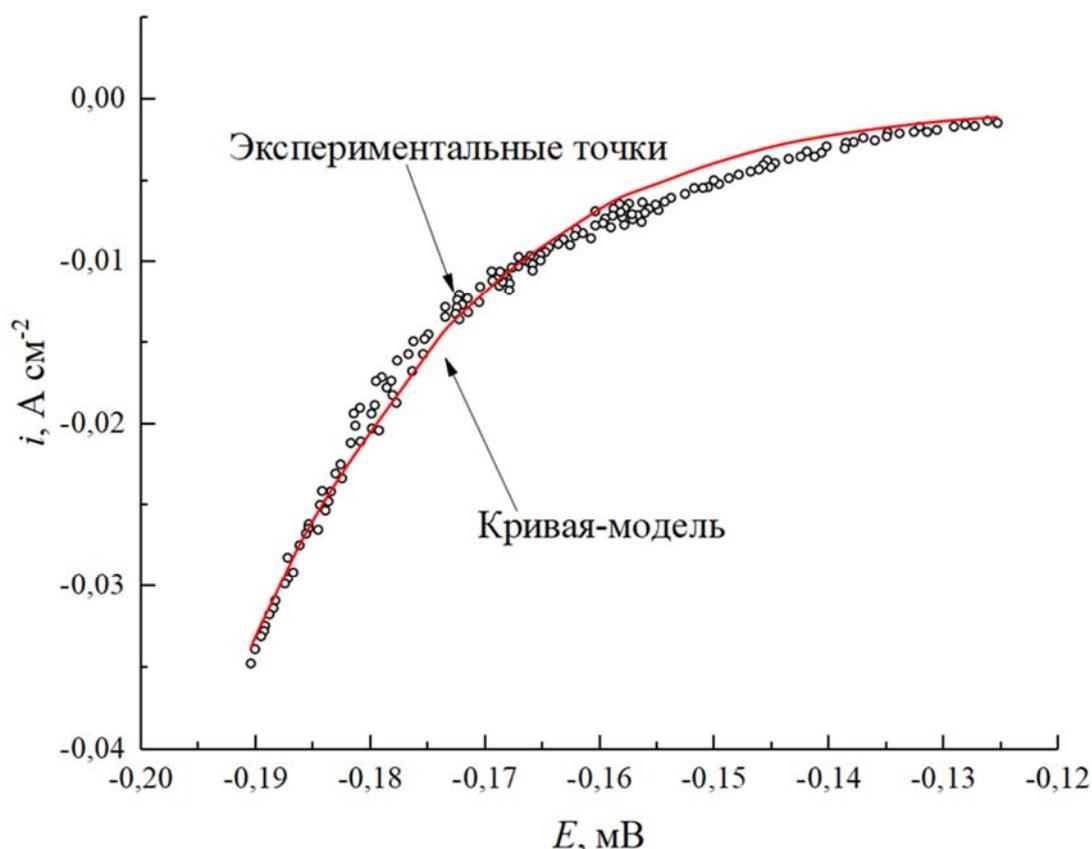


Рисунок 4.5.6. Моделирование кинетики РВВ на Ni–Re катоде (80 ат.% Re) в предположении маршрута Фольмера-Гейровского с учетом диффузии $\text{H}_{\text{ат}}$ вглубь материала катода.

В этом случае было достигнуто хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных в области относительно высоких катодных перенапряжений. При низких перенапряжениях РВВ наблюдается некоторое несоответствие между расчетными и экспериментальными данными. Возможно, что оно связано с частичным электрохимическим восстановлением оксидов рения в условиях катодной поляризации.

Отметим, что учет диффузии $\text{H}_{\text{ат}}$ вглубь материала катода – единственный способ моделирования кинетики РВВ на Ni–Re катодах, приводящий к адекватным эксперименту результатам. Расчет также показывает, что скорость реакции Тафеля на Ni–Re катодах, вероятно, пренебрежимо мала. Диффузия атомов водорода с электродной поверхности вглубь материала катода приводит к выраженной зависимости степени заполнения поверхности электрода от

потенциала (рисунок 4.5.5, кривая 2). Расчетные данные по кинетике РВВ на Ni–Re катодах сведены в таблицу.

Re ат. %	$\alpha_{\Phi}=\alpha_{\Gamma}$	$-\lg i_{\Phi}$ [А/см ²]	$-\lg i_{\Phi\Gamma}$ [А/см ²]	$\nu_{\Phi\Gamma}$ (моль/см ² ×с)	$-\lg k_{\text{навод}}$ [моль/см ² ×с]	$\theta_{\text{равн, Н}}$	Остаточная дисперсия
Пути Фольмера-Гейровского							
88	0,5	6,35	2,11			0,997	$6,0 \cdot 10^{-7}$
Пути Фольмера-Гейровского и наводороживания катода							
88	0,5	6,41	3,21		2,97	0,999	$3,2 \cdot 10^{-7}$
80	0,5	6,49	3,09	–	2,45	0,999	$1,6 \cdot 10^{-7}$
Пути Фольмера-Гейровского, Фольмера-Тафеля и наводороживания катода							
88	0,6	6,68	2,31	$2,4 \cdot 10^{-8}$	2,78	0,999	$6,2 \cdot 10^{-7}$

Токи РВВ, фиксируемые на Ni–Re-катадах (80 ат.% Re) при перенапряжениях –0,05 и –0,1 В стабильны во времени. При –0,15 В в процессе катодной поляризации происходит постепенное увеличение плотности тока, протекающего через электрод (рисунок 4.5.7). Возможно, что в этих условиях происходит активация поверхности Ni–Re-катада.

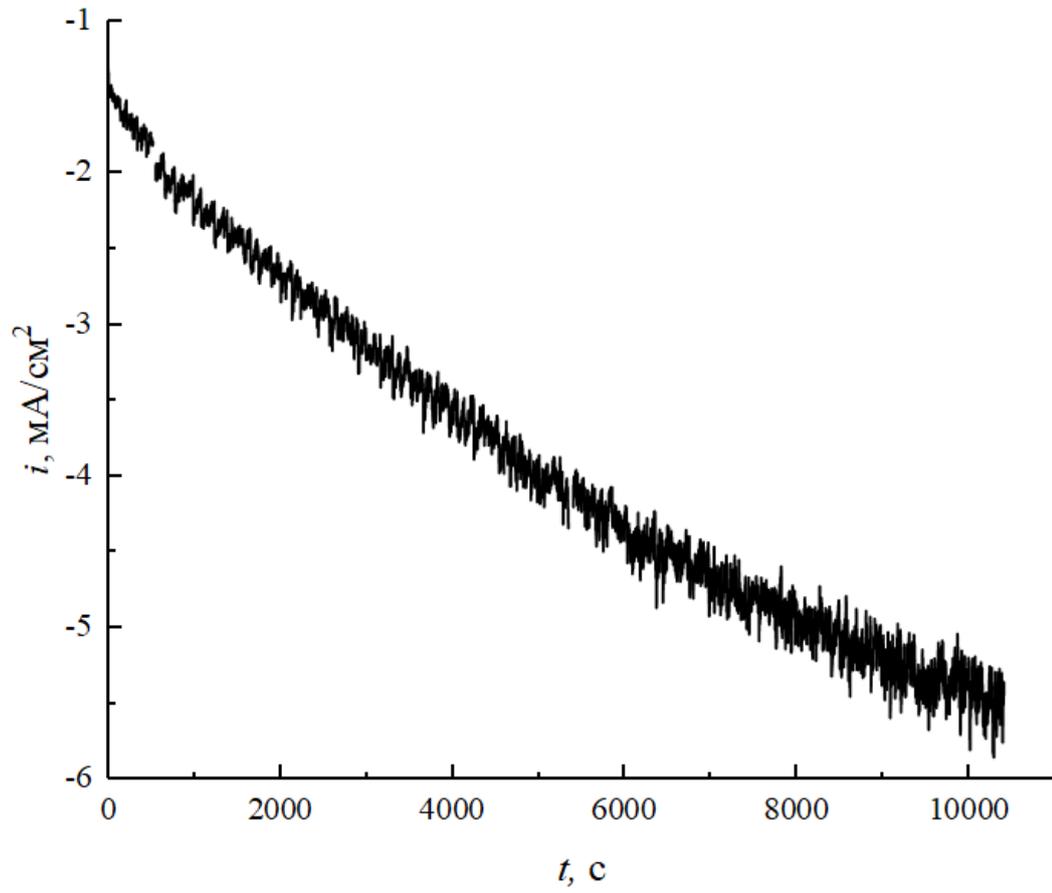


Рисунок 4.5.7. Потенциостатический транзиент тока на Ni-Re катоде в 1,0М растворе NaOH. $E = -0,15 \text{ В}$.

4.6 Выводы по разделу

1. Каталитически активные системы Re–Ni и Co–Mo могут быть получены осаждением из аммонийно-цитратных растворов. Предельное содержание молибдена в составе осадков Co–Mo ограничено 50 ат.%, в то время как содержание рения может варьироваться в широких пределах. Молибден включается в состав осадков кобальт-молибден в металлическом состоянии, в то время, как рений – и в виде металла, и в виде оксида. Материалы, получаемые электролизом, являются рентгеноаморфными, их кристаллическая структура проявляется лишь после термообработки.

2. Кинетика РВВ на Ni–Re катодах зависит от содержания рения в них. Увеличение содержания рения приводит к уменьшению тафелевского угла наклона и возрастанию тока обмена. На основании полученных данных можно говорить о синергетическом эффекте в отношении РВВ на Ni–Re катодах.

3. Кинетика РВВ на Co–Mo-катодах может быть описана в предположении о параллельно протекающих маршрутах Фольмера-Гейровского и Фольмера-Тафеля. На Re–Ni катодах реакция Тафеля, по-видимому, не протекает, а при моделировании РВВ необходимо учитывать диффузия атомов водорода с поверхности электрода вглубь материала катода.

5. Выводы

Впервые бестоковым осаждением синтезированы 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 НТЭ. Композиты хорошо охарактеризованы комплексом физико-химических методов и тестированы по активности в РЭОМ и электроокислении СО.

Нанесение Pd на молибденовые бронзы приводит к необычно высокой его активности в РЭОМ, не уступающей активности монокомпонентных платиновых катализаторов.

$n\text{Pt}\cdot m\text{Pd}\cdot(\text{H}_{x-2(n+m)}\text{MoO}_3)$ -электроды проявляют электрокаталитическую активность, сопоставимую с активностью $n\text{Pt}\cdot(\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_3)$ -электродов и значительно превосходящую активность э.о. Pt.

Композиты $n\text{Pt}\cdot m\text{Pd}\cdot(\text{H}_{x-2(n+m)}\text{MoO}_3)$ с малым содержанием Ru (≤ 10 ат.%) оказались самыми активными (окисление СО начинается при $E \sim 0,26$ В, а $\text{CH}_3\text{OH} - \sim 0,3$ В), не уступающими по активности и стабильности лучшим образцам PtRu-катализаторов. Столь высокая степень промотирования объяснена аддитивным эффектом Ru и H_xMoO_3 как доноров активных форм поверхностного кислорода в бифункциональном катализе.

Впервые совместным электроосаждением получены Co–Mo и Ni–Re композиты, являющимися высокоактивными катализаторами для РВВ в щелочных средах. Непосредственно после электроосаждения полученные материалы являются рентгеноаморфными, кристаллическая структура проявляется лишь после термообратки; в Ni–Re зафиксированы значительные количества Re(+4).

Электролитическое выделение водорода на Co–Mo катодах характеризуется наклоном тафелевских зависимостей b , существенно меньшим 120 мВ. Процесс может быть описан в рамках модели, предусматривающей параллельно протекающие маршруты Фольмера-Гейровского и Фольмера-Тафеля.

Увеличение содержания рения в составе электролитических осадков Ni–Re приводит к возрастанию тока обмена РВВ и уменьшению наклона тафелевских зависимостей от 120 до 80 мВ, что, очевидно, связано с ростом присутствия оксидов Re на поверхности. Каталитическая активность э.о. Re, содержащих более 80 ат.% Re, сопоставима с каталитической активностью платиновых электродов.

Список терминов

НТЭ – низкотемпературный топливный элемент,

ТЭ – топливный элемент,

РВВ – реакция выделения водорода,

С.В.Э. – стандартный водородный электрод,

О.В.Э. – обратимый водородный электрод,

ТОС – total organic consumption,

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия,

РФА – рентгено-фазовый анализ,

ПЭАП – площадь электрохимически активной поверхности,

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия,

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РЭОМ – реакция электроокисления метанола,

РЭОМК – реакция электроокисления муравьиной кислоты,

ЦВА – циклическая вольтамперограмма,

СУ – стеклоуглерод,

ПХВ – прочно хемосорбированные вещества,

ICP OES – атомно-эмиссионная спектроскопия с атомизацией индуктивно связанной плазмы,

pH – показатель кислотности, равный отрицательному логарифму концентрации ионов H^+ , выраженной в единицах моль/л,

E – потенциал

I – ток,

i – плотность тока,

Q – заряд,

S – площадь,

τ – время,

c – концентрация вещества.

Список использованной литературы

1. Манжос Р.А. Взаимодействие монооксида углерода, метанола и муравьиной кислоты с адсорбированным кислородом на платиновых электродах при разомкнутой цепи: дис. ... канд. хим. наук. Черноголовка, 2007. 145 с.
2. Гладышева Т.Д., Лютикова Е.К., Подловченко Б.И., Фатеев В.Н. Адсорбция и окисление монооксида углерода на электродах из металлов платиновой группы. М.:Изд. РНЦ Курчатовский институт, 1996. 24 с.
3. Gilman S. The mechanism of electrochemical oxidation of carbon monoxide and methanol on platinum. I. Carbon monoxide adsorption and desorption and simultaneous oxidation of the platinum surface at constant potential // *J. Phys. Chem. American Chemical Society*, 1963. Vol. 67, № 9. P. 1898–1905.
4. Gilman S. The Mechanism of Electrochemical Oxidation of Carbon Monoxide and Methanol on Platinum. II. The “Reactant-Pair” Mechanism for Electrochemical Oxidation of Carbon Monoxide and Methanol // *J. Phys. Chem. American Chemical Society*, 1964. Vol. 68, № 1. P. 70–80.
5. Breiter M.W. Adsorption and oxidation of carbon monoxide on platinized platinum electrodes // *J. Phys. Chem. American Chemical Society*, 1968. Vol. 72, № 4. P. 1305–1313.
6. Breiter M.W. Comparative study of carbon monoxide adsorption and oxidation of the chemisorbed species at smooth and platinized platinum electrodes // *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. Elsevier*, 1979. Vol. 101, № 3. P. 329–340.
7. Lebedeva N.P., Koper M.T.M., Feliu J.M., van Santen R.A. Role of Crystalline Defects in Electrocatalysis: Mechanism and Kinetics of CO Adlayer Oxidation on Stepped Platinum Electrodes. American Chemical Society, 2002.
8. Lebedeva N.P., Koper M.T.M., Feliu J.M., van Santen R.A. Mechanism and kinetics of the electrochemical CO adlayer oxidation on Pt(111) // *J. Electroanal. Chem. Elsevier*, 2002. Vol. 524–525. P. 242–251.
9. Cherstiouk O.V., Simonov P.A., Zaikovskii V.I., Savinova, E.R. CO monolayer oxidation at Pt nanoparticles supported on glassy carbon electrodes // *J. Electroanal. Chem. Elsevier*, 2003. Vol. 554–555. P. 241–251.
10. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М. “Мир,” 1970. 296 р.
11. Эйшенс Р., Плискин В.А. Катализ. Исследование поверхности катализаторов. М.: Изд. ин. лит., 1960. 332 с.
12. Шрайвер Д., Эткинс П. Неорганическая химия в двух томах. т.2. М.: Мир, 2004. 486 с.
13. Czerwiński A., Sobkowski J. The adsorption of carbon monoxide on a platinum electrode // *J.*

- Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. Elsevier, 1978. Vol. 91, № 1. P. 47–53.
14. Sobkowski J., Czerwinski A. Voltammetric study of carbon monoxide and carbon dioxide adsorption on smooth and platinized platinum electrodes // *J. Phys. Chem. American Chemical Society*, 1985. Vol. 89, № 2. P. 365–369.
 15. Podlovchenko B.I. Interrelation between transients of current and open-circuit potential during adsorption of neutral particles // *Russ. J. Electrochem. Nauka/Interperiodica*, 2000. Vol. 36, № 8. P. 821–824.
 16. Marković N.M., Grgur B. N., Lucas C. A., Ross P. N. Electrooxidation of CO and H₂/CO Mixtures on Pt(111) in Acid Solutions // *J. Phys. Chem. B. American Chemical Society*, 1999. Vol. 103, № 3. P. 487–495.
 17. Koper M.T.M., Lai S.C.S. Mechanisms of the Oxidation of Carbon Monoxide and Small Organic Molecules at Metal Electrodes / ed. Koper M.T.M. Leiden, 2009. P. 159–207.
 18. Santos E., Schmickler W. Catalysis in electrochemistry : from fundamental aspects to strategies for fuel cell development. Wiley, 2011. 516 p.
 19. Farias M.J.S., Cheuquepan W., Camara G. A., Feliu J.M. Disentangling Catalytic Activity at Terrace and Step Sites on Selectively Ru-Modified Well-Ordered Pt Surfaces Probed by CO Electro-oxidation // *ACS Catal.* 2016. Vol. 6, № 5. P. 2997–3007.
 20. McPherson I.J., Ash P.A., Jones L., Varambhia A., Jacobs R.M.J., Vincent K.A. Electrochemical CO Oxidation at Platinum on Carbon Studied through Analysis of Anomalous in Situ IR Spectra // *J. Phys. Chem. C.* 2017. Vol. 121, № 32. P. 17176–17187.
 21. Максимов Ю.М., Подловченко Б.И. Транзиенты тока в процессе адсорбции монооксида углерода и метанола на платиновых электродах и определение состава // *Электрохимия*. 2004. Т. 40, № 5. С. 623–629.
 22. Pang S.-K. Why palladium cathodes can bear resistance to methanol but not platinum cathodes // *Electrochim. Acta.* Pergamon, 2015. Vol. 161. P. 420–426.
 23. Spasojević M.D., Adić R.R., Despić A.R. Electrocatalysis on surfaces modified by foreign metal adatoms: Oxidation of formaldehyde on platinum // *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* Elsevier, 1980. Vol. 109, № 1–3. P. 261–269.
 24. Дамаскин Б. Электродные процессы в растворах органических соединений. М.: Изд-во МГУ, 1985. 312 с.
 25. Wilhelm S., Iwasita T., Vielstich W. COH and CO as adsorbed intermediates during methanol oxidation on platinum // *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* Elsevier, 1987. Vol. 238, № 1–2. P. 383–391.
 26. Beden B., Lamy C., Bewick A., Kunimatsu K. Electrosorption of methanol on a platinum electrode. IR spectroscopic evidence for adsorbed co species // *J. Electroanal. Chem. Interfacial*

- Electrochem. Elsevier, 1981. Vol. 121. P. 343–347.
27. Подловченко Б.И., Петухова Р.П. Об изменении адсорбционных и каталитических свойств при переходе от гладкой к платинированной платине // Электрохимия. 1972. Т. 8. С. 899–905.
 28. Петухова Р.П., Степин В.Ф., Подловченко Б.И. О составе продуктов электроокисления метанола на гладкой платине // Электрохимия. 1978. Т. 14. С. 755–756.
 29. Ota K.-I., Nakagawa Y., Takahashi M. Reaction products of anodic oxidation of methanol in sulfuric acid solution // J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. Elsevier, 1984. Vol. 179, № 1–2. P. 179–186.
 30. Belgsir E.M., Huser H., Leger J.-M., Lamy C. A kinetic analysis of the oxidation of methanol at platinum-based electrodes by quantitative determination of the reaction products using liquid chromatography // J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. Elsevier, 1987. Vol. 225, № 1–2. P. 281–286.
 31. Iwasita T. Electrocatalysis of methanol oxidation // Electrochim. Acta. Pergamon, 2002. Vol. 47, № 22–23. P. 3663–3674.
 32. Подловченко Б.И., Пшеничников А.Г., Скундин А.М. Металлические и модифицированные металлами электрокатализаторы // Электрохимия. 1993. Т. 29. С. 422–432.
 33. Cao D., Lu G.-Q., Wieckowski A., Wasileski S. A., Neurock M. Mechanisms of Methanol Decomposition on Platinum: A Combined Experimental and ab Initio Approach // J. Phys. Chem. B. American Chemical Society, 2005. Vol. 129, № 23. P. 11622–11633.
 34. Antolini E. Catalysts for direct ethanol fuel cells // J. Power Sources. Elsevier, 2007. Vol. 170, № 1. P. 1–12.
 35. Watanabe M., Motoo S. Electrocatalysis by ad-atoms: Part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms // J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. Elsevier, 1975. Vol. 60, № 3. P. 267–273.
 36. Lima A., Coutanceau C., L'Éger J.-M., Lamy C. Investigation of Ternary Catalysts for Methanol Electrooxidation // J. Appl. Electrochem. Kluwer Academic Publishers, 2001. Vol. 31, № 4. P. 379–386.
 37. Гаврилов А.Н. Гаврилов А.Н. Характеристика и оптимизация многокомпонентных катализаторов на основе дисперсной платины: дис. ... канд. хим. наук. М., 2007. С.169.
 38. Götz M., Wendt H. Binary and ternary anode catalyst formulations including the elements W, Sn and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformat gas // Electrochim. Acta. Pergamon, 1998. Vol. 43, № 24. P. 3637–3644.

39. Rutkowska I.A., Wadas A., Kulesza P.J. Mixed layered WO₃/ZrO₂ films (with and without rhodium) as active supports for PtRu nanoparticles: enhancement of oxidation of ethanol // *Electrochim. Acta*. Pergamon, 2016. Vol. 210. P. 575–587.
40. Ioroi T., Fujiwara N., Siroma Z., Yasuda K., Miyazaki Y. Platinum and molybdenum oxide deposited carbon electrocatalyst for oxidation of hydrogen containing carbon monoxide // *Electrochem. commun.* Elsevier, 2002. Vol. 4, № 5. P. 442–446.
41. Wang Y., Fachini E.R., Cruz G., Zhu Y., Ishikawa Y., Colucci J.A., Cabrera C.R. Effect of Surface Composition of Electrochemically Codeposited Platinum/Molybdenum Oxide on Methanol Oxidation // *J. Electrochem. Soc.* The Electrochemical Society, 2001. Vol. 148, № 3. P. 222–226.
42. Кузнецов В.В., Калинин А.А., Максимов Ю.М., Подловченко Б.И. Деградация композитного электрокатализатора Pt-MoO_x в метанольных растворах // *Электрохимия*. 2009. Т. 45, № 10. С. 1307–1310.
43. Morante-Catacora T.Y., Ishikawa Y., Cabrera C.R. Sequential electrodeposition of Mo at Pt and PtRu methanol oxidation catalyst particles on HOPG surfaces // *J. Electroanal. Chem.* Elsevier, 2008. Vol. 621, № 1. P. 103–112.
44. Mukerjee S., Urian R.C. Bifunctionality in Pt alloy nanocluster electrocatalysts for enhanced methanol oxidation and CO tolerance in PEM fuel cells: electrochemical and in situ synchrotron spectroscopy // *Electrochim. Acta*. Pergamon, 2002. Vol. 47, № 19. P. 3219–3231.
45. Петрий О.А., Фрумкин А.Н., Тополев В.В. Адсорбционные свойства платинового электрода в растворах кислот без добавки индифферентного электролита // *Электрохимия*. 1969. Т. 5. С. 1104–1107.
46. James S.D. Multilayer Oxide Films on Anodized Platinum // *J. Electrochem. Soc.* The Electrochemical Society, 1969. Vol. 116, № 12. P. 1681–1688.
47. Zhang Y., Gao X., Weaver M.J. Nature of surface bonding on voltammetrically oxidized noble metals in aqueous media as probed by real-time surface-enhanced Raman spectroscopy // *J. Phys. Chem.* American Chemical Society, 1993. Vol. 97, № 33. P. 8656–8663.
48. Allen P.G., Conradson S.D., Wilson M.S., Gottesfeld S., Raistrick I.D., Valerio J., Lovato M. Direct observation of surface oxide formation and reduction on platinum clusters by time-resolved X-ray absorption spectroscopy // *J. Electroanal. Chem.* Elsevier, 1995. Vol. 384, № 1–2. P. 99–103.
49. Harrington D.A. Simulation of anodic Pt oxide growth // *J. Electroanal. Chem.* Elsevier, 1997. Vol. 420, № 1–2. P. 101–109.

50. Marković N.M., Schmidt T.J., Grgur B.N., Gasteiger H.A., Behm R.J., Ross P.N. Effect of Temperature on Surface Processes at the Pt(111)–Liquid Interface: Hydrogen Adsorption, Oxide Formation, and CO Oxidation // *J. Phys. Chem. B. American Chemical Society*, 1999. Vol. 103. P. 8568–8577.
51. Chan H.Y.H., Zou S., Weaver M.J. Mechanistic Differences between Electrochemical and Gas-Phase Thermal Oxidation of Platinum-Group Transition Metals As Discerned by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy // *J. Phys. Chem. B. American Chemical Society*, 1999. Vol. 103. P. 11141–11151.
52. Dražić D.M., Tripković A.V., Popović K.D., Lović J.D. Kinetic and mechanistic study of hydroxyl ion electrosorption at the Pt(111) surface in alkaline media // *J. Electroanal. Chem. Elsevier*, 1999. Vol. 466, № 2. P. 155–164.
53. Jerkiewicz G., Vatankhah G., Lessard J., Soriaga M.P., Park Y.-S. Surface-oxide growth at platinum electrodes in aqueous H₂SO₄: Reexamination of its mechanism through combined cyclic-voltammetry, electrochemical quartz-crystal nanobalance, and Auger electron spectroscopy measurements // *Electrochim. Acta. Pergamon*, 2004. Vol. 49, № 9–10. P. 1451–1459.
54. Vetter K.J., Schultze J.W. The kinetics of the electrochemical formation and reduction of monomolecular oxide layers on platinum in 0.5 M H₂SO₄: Part I. Potentiostatic pulse measurements // *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. Elsevier*, 1972. Vol. 34, № 1. P. 131–139.
55. Ханова Л.А., Касаткин Э.В., Веселовский В.И. Изучение хемосорбированного кислорода на платине при высоких потенциалах потенциодинамическим методом. // *Электрохимия*. 1972. Т. 8, С. 451–455.
56. Angerstein-Kozłowska H., Conway B.E., Sharp W.B.A. The real condition of electrochemically oxidized platinum surfaces: Part I. Resolution of component processes // *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. Elsevier*, 1973. Vol. 43, № 1. P. 9–36.
57. Clavilier J., Faure R., Guinet G., Durand R. Preparation of monocrystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the {111} and {110} planes // *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. Elsevier*, 1980. Vol. 107, № 1. P. 205–209.
58. Наумов В.И., Тюрин Ю.М., Галкин А.Л., Володин Г.Ф., Четырбок Л.Н. О возможной причине появления гистерезиса заполнений хемосорбированного на поверхности платины кислорода. // *Электрохимия*. 1986. Т. 22. С. 1502–1507.
59. Birss V.I., Chang M., Segal J. Platinum oxide film formation—reduction: an in-situ mass measurement study // *J. Electroanal. Chem. Elsevier*, 1993. Vol. 355, № 1–2. P. 181–191.
60. Marković N.M., Ross Jr. P.N. Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts // *Surf.*

- Sci. Rep. North-Holland, 2002. Vol. 45, № 4–6. P. 117–229.
61. Conway B.E. Electrochemical oxide film formation at noble metals as a surface-chemical process // *Prog. Surf. Sci.* Pergamon, 1995. Vol. 49, № 4. P. 331–452.
 62. McCallum C., Pletcher D. An investigation of the mechanism of the oxidation of carbon monoxide adsorbed onto a smooth Pt electrode in aqueous acid // *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* Elsevier, 1976. Vol. 70, № 3. P. 277–290.
 63. Brankovic S.R., Wang J.X., Adžić R.R. Metal monolayer deposition by replacement of metal adlayers on electrode surfaces // *Surf. Sci.* North-Holland, 2001. Vol. 474, № 1–3. P. L173–L179.
 64. Vukmirovic M.B., Zhang J., Sasaki K., Nilekar A.U., Uribe F., Mavrikakis M., Adzic R.R. Platinum monolayer electrocatalysts for oxygen reduction // *Electrochim. Acta.* Pergamon, 2007. Vol. 52, № 6. P. 2257–2263.
 65. Thambidurai C., Kim Y.-G., Stickney J.L. Electrodeposition of Ru by atomic layer deposition (ALD) // *Electrochim. Acta.* Pergamon, 2008. Vol. 53, № 21. P. 6157–6164.
 66. Kokkinidis G., Papoutsis A., Stoychev D., Milchev A. Electroless deposition of Pt on Ti — catalytic activity for the hydrogen evolution reaction // *J. Electroanal. Chem.* Elsevier, 2000. Vol. 486, № 1. P. 48–55.
 67. Kokkinidis G., Stoychev D., Lazarov V., Papoutsis A., Milchev A. Electroless deposition of Pt on Ti: Part II. Catalytic activity for oxygen reduction // *J. Electroanal. Chem.* Elsevier, 2001. Vol. 511, № 1–2. P. 20–30.
 68. Tegou A., Papadimitriou S., Armanyanov S., Valova E., Kokkinidis G., Sotiropoulos S. Oxygen reduction at platinum- and gold-coated iron, cobalt, nickel and lead deposits on glassy carbon substrates // *J. Electroanal. Chem.* Elsevier, 2008. Vol. 623, № 2. P. 187–196.
 69. Papadimitriou S., Tegou A., Pavlidou E., Kokkinidis G., Sotiropoulos S. Methanol oxidation at platinized lead coatings prepared by a two-step electrodeposition–electroless deposition process on glassy carbon and platinum substrates // *Electrochim. Acta.* Pergamon, 2007. Vol. 52, № 21. P. 6254–6260.
 70. Tveritina E.A., Maksimov Y.M., Zhitnev Y.N., Podlovchenko B.I., Lunin V.V. Use of galvanic displacement in the synthesis of a Pd(Cu) hydrodechlorination catalyst // *Mendeleev Commun.* 2010. Vol. 20, № 1. P. 10–11.
 71. Lee C.-L., Tseng C.-M., Wu R.-B., Wu C.-C., Syu S.-C. Catalytic characterization of hollow silver/palladium nanoparticles synthesized by a displacement reaction // *Electrochim. Acta.* Pergamon, 2009. Vol. 54, № 23. P. 5544–5547.

72. Подловченко Б.И., Гладышева Т.Д., Филатов А.Ю., Яшина Л.В. Использование гальванического вытеснения для получения Pt(Cu)-катализатора со структурой «ядро-оболочка». // Электрохимия. 2010. Vol. 46. P. 1272–1280.
73. Tsuda N., Nasu K., Yanase A., Siratori K. *Electronic Conduction in Oxides*. Springer Berlin Heidelberg, 1991. 325 p.
74. Третьяков Ю.Д. Неорганическая химия. Т.3, кн. 1. Москва: Издательство “Академия,” 2007. 352 с.
75. Поп М. Гетерополи - и изополиоксометаллаты. Новосибирск: Наука, 1990. 232 с.
76. Ressler T., Walter A., Huang Z.-D., Bensch W. Structure and properties of a supported MoO₃-SBA-15 catalyst for selective oxidation of propene // *J. Catal. Academic Press*, 2008. Vol. 254, № 2. P. 170–179.
77. Mendes F.M.T., Weibel D.E., Blum R.-P., Middeke J., Hafemeister M., Niehus H., Achete C.A. Preparation and characterization of well-ordered MoO_x films on Cu₃Au(1 0 0)-oxygen substrate (CAOS) // *Catal. Today. Elsevier*, 2008. Vol. 133–135. P. 187–191.
78. Barbara T.M., Gammie G., Lyding J.W., Jonas J. Single-crystal conductivity measurements of hydrogen molybdenum bronzes: H_xMoO₃ // *J. Solid State Chem. Academic Press*, 1988. Vol. 75, № 1. P. 183–187.
79. Krstajic N.V., Vracar L.M., Radmilovic V.R., Neophytides S.G., Labou M., Jaksic J.M., Tunold R., Falaras P., Jaksic M.M. Advances in interactive supported electrocatalysts for hydrogen and oxygen electrode reactions // *Surf. Sci. North-Holland*, 2007. Vol. 601, № 9. P. 1949–1966.
80. Mestl G., Linsmeier Ch., Gottschall R., Dieterle M., Find J., Herein D., Jäger J., Uchida Y., Schlögl R. Molybdenum oxide based partial oxidation catalyst: 1. Thermally induced oxygen deficiency, elemental and structural heterogeneity and the relation to catalytic performance // *J. Mol. Catal. A Chem. Elsevier*, 2000. Vol. 162, № 1–2. P. 463–492.
81. Willsau J., Heitbaum J. Analysis of adsorbed intermediates and determination of surface potential shifts by dems // *Electrochim. Acta. Pergamon*, 1986. Vol. 31, № 8. P. 943–948.
82. Kulesza P.J., Faulkner L.R. Electrocatalytic properties of bifunctional Pt/W(VI,V) oxide microstructures electrodeposited on carbon substrates // *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. Elsevier*, 1989. Vol. 259, № 1–2. P. 81–98.
83. Calvillo L., Celorrio V., Moliner R., Garcia A.B., Caméan I., Lazaro M.J. Comparative study of Pt catalysts supported on different high conductive carbon materials for methanol and ethanol oxidation // *Electrochim. Acta. Pergamon*, 2013. Vol. 102. P. 19–27.
84. Sotani N., Eda K., Sadamatu M., Takagi S. Preparation and Characterization of Hydrogen Molybdenum Bronzes, H_xMoO₃ // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1989. Vol. 62, № 3. P. 903–907.
85. Dou M., Hou M., Li Zh., Wang F., Liang D., Shao Zh., Yi B. Pt/WO₃/C nanocomposite with

- parallel WO₃ nanorods as cathode catalyst for proton exchange membrane fuel cells // *J. Energy Chem. Science China Press*, 2015. Vol. 24, № 1. P. 39–44.
86. Rutkowska I.A., Marks D., Perruchot Chr., Jouini M., Kulesza P.J. Admixing palladium nanoparticles with tungsten oxide nanorods toward more efficient electrocatalytic oxidation of formic acid // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. Elsevier*, 2013. Vol. 439. P. 200–206.
 87. Feng L., Cui Zh., Yan L., Xing W., Liu C. The enhancement effect of MoO_x on Pd/C catalyst for the electrooxidation of formic acid // *Electrochim. Acta. Pergamon*, 2011. Vol. 56, № 5. P. 2051–2056.
 88. Zhang Zh., Huang Y., Ge J., Liu Ch., Lu T., Xing W. WO₃/C hybrid material as a highly active catalyst support for formic acid electrooxidation // *Electrochem. commun. Elsevier*, 2008. Vol. 10, № 8. P. 1113–1116.
 89. Podlovchenko B.I., Smolin A.V., Maksimov Y.M. Preparation and electrocatalytic properties of palladium microdeposits incorporated into nafion film // *Russ. J. Electrochem.* 1995. Vol. 31, № 10. P. 1085–1091.
 90. Rashid M.M., Al Mesfer M.K., Naseem H., Danish M. Hydrogen Production by Water Electrolysis: A Review of Alkaline Water Electrolysis, PEM Water Electrolysis and High Temperature Water Electrolysis // *Int. J. Eng. Adv. Technol.* 2015. Vol. 4, № 3. P. 80–93.
 91. Gennero de Chialvo M., Chialvo A.. The Tafel–Heyrovsky route in the kinetic mechanism of the hydrogen evolution reaction // *Electrochem. commun. Elsevier*, 1999. Vol. 1, № 9. P. 379–382.
 92. Schmickler W., Santos E. *Interfacial Electrochemistry*. Springer Berlin Heidelberg, 2010. 272 p.
 93. Лукомский Ю.Я., Гамбург Ю.Д. Физико-химические основы электрохимии. Второе издание, исправленное. Долгопрудный: Издательский дом “Интеллект,” 2013. 448 с.
 94. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. *Электрохимия*. М.: Химия, КолосС, 2006. 672 с.
 95. Гамбург Ю.Д. *Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов*. Москва: Янус - К., 1997. 384 с.
 96. Alefeld G., Völkl J. *Hydrogen in Metals I. Basic Properties*. Springer, 2014. 428 p.
 97. Nowick A.S., Burton J.J. *Diffusion in Solids : Recent Developments*. New York, 1975. 494 p.
 98. Агеев В.Н. *Взаимодействие водорода с металлами*. Москва: Наука, 1987. 296 с.
 99. Лайнер В.И. *Справочное руководство по гальванотехнике*. Перевод с немецкого Спициборовой Н.Б. Москва: Металлургия, 1969. 416 с.
 100. Гамбург Ю.Д. *Гальванические покрытия. Справочник по применению*. Москва: Техносфера, 2006. 216 с.
 101. Гольцов В., Тимофеев Н.И. Авт. свид. 510529 (СССР). Заявл. 11.06.73. 1976. №142.
 102. Jakšić M.M. Electrocatalysis of hydrogen evolution in the light of the brewer—engel theory for bonding in metals and intermetallic phases // *Electrochim. Acta. Pergamon*, 1984. Vol. 29, № 11.

- P. 1539–1550.
103. Trasatti S. Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals: III. Electrolytic hydrogen evolution in acid solutions // *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* Elsevier, 1972. Vol. 39, № 1. P. 163–184.
 104. Кузнецов В.В., Голянин К.Е., Ляшенко С.Е., Ляхов Б.Ф. Электроосаждение сплава Fe-Мо и перспективы его использования в качестве катодного материала при электрохимическом получении водорода // *Гальванотехника и обработка поверхности.* 2013. Т. 21, № 4. С. 18–23.
 105. Kuznetsov V.V., Kalinkina A.A., Pshenichkina T.V., Balabaev V.V. Electrocatalytic properties of cobalt-molybdenum alloy deposits in the hydrogen evolution reaction // *Russ. J. Electrochem.* 2008. Vol. 44, № 12. P. 1350–1358.
 106. Kuznetsov V. V., Golyanin K. E., Ladygina Yu. Sh., Pshenichkina T. V., Lyakhov B. F., Pokholok K. V. Electrodeposition of iron–molybdenum alloy from ammonium–citrate solutions and properties of produced materials // *Russ. J. Electrochem.* 2015. Vol. 51, № 8. P. 748–757.
 107. Жалнеров М.В., Жуликов В.В., Гамбург Ю.Д., Кузнецов В.В. Феноменологическое моделирование реакции электрохимического выделения водорода из щелочных растворов на Ni-Re, Co-Мо и Fe-Мо катодах // *Успехи в химии и химической технологии.* 2015. Т. 29, № 1 (160). С. 76–78.
 108. Garcia-Garcia R., Ortega-Zarzosa G., Rincón M. E., Orozco G. The Hydrogen Evolution Reaction on Rhenium Metallic Electrodes: A Selected Review and New Experimental Evidence // *Electrocatalysis.* Springer US, 2015. Vol. 6, № 3. P. 263–273.
 109. Vargas-Uscategui A., Mosquera E., Chornik B., Cifuentes L. Electrocatalysis of the hydrogen evolution reaction by rhenium oxides electrodeposited by pulsed-current // *Electrochim. Acta.* Pergamon, 2015. Vol. 178. P. 739–747.
 110. Кельнер Р., Мерме Ж.М., Отто М., Видмер Г.М. Аналитическая химия: проблемы и подходы. Том 2. М.: Мир, ООО Издательство АСТ, 2004. 768 с.
 111. Amin R.S., El-Khatib K.M., Siracusano S., Baglio V., Stassi A., Arico A.S. Metal oxide promoters for methanol electro-oxidation // *Int. J. Hydrogen Energy.* Pergamon, 2014. Vol. 39, № 18. P. 9782–9790.
 112. Maillard F., Eikerling M., Cherstiouk O. V., Schreier S., Savinova E., Stimming U. Size effects on reactivity of Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation: The role of surface mobility // *Faraday Discuss.* The Royal Society of Chemistry, 2004. Vol. 125, № 0. P. 357.
 113. Kuznetsov V. V., Kavyrshina K. V., Podlovchenko B.I. Formation and electrocatalytic properties of Pd deposits on Mo obtained by galvanic displacement // *Russ. J. Electrochem. SP MAIK Nauka/Interperiodica,* 2012. Vol. 48, № 4. P. 467–473.

114. Подловченко Б.И., Смолин А.В., Максимов Ю.М. Получение и электрокаталитические свойства микроосадков палладия, включенных в нафийонную пленку. // Электрохимия. 1995. Т. 31. С. 1174–1181.
115. Kusnetsov V.V., Podlovchenko B.I., Shakurov R.I., Kavyrshina K.V., Lyahenko S.E. $n\text{Pt}_0(\text{Hx}-2n\text{MoO}_3)$ as a promising catalyst for the oxidation of methanol. Synthesis and electrocatalytic properties // Int. J. Hydrogen Energy. Pergamon, 2014. Vol. 39, № 2. P. 829–836.
116. Yan X., Liu T., Jin J., Devaramani S., Qin D., Lu X. Well dispersed Pt–Pd bimetallic nanoparticles on functionalized graphene as excellent electro-catalyst towards electro-oxidation of methanol // J. Electroanal. Chem. Elsevier, 2016. Vol. 770. P. 33–38.
117. Alcaide Fr., Álvarez G., Cabot P.L., Grande H.-J., Miguel O., Querejeta A. Testing of carbon supported Pd–Pt electrocatalysts for methanol electrooxidation in direct methanol fuel cells // Int. J. Hydrogen Energy. Pergamon, 2011. Vol. 36, № 7. P. 4432–4439.
118. Gladysheva T.D., Podlovchenko B.I., Volkov D.S., Filatov A.Yu. Surface modification of PtPd alloy electrodes by potential cycling: effect on electrocatalytic properties // Mendeleev Commun. Elsevier, 2016. Vol. 26, № 4. P. 298–300.
119. Kuznetsov V.V., Batalov R.S., Podlovchenko B.I. $n\text{Pd}_0(\text{Hx}-2n\text{MoO}_3)$ composites as catalysts of methanol and formic acid electrooxidation // Russ. J. Electrochem. Pleiades Publishing, 2016. Vol. 52, № 5. P. 408–419.
120. 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.
121. Maksimov Y.M., Podlovchenko B.I. Carbon monoxide adsorption on palladium electrodes modified with silver adatoms // Russ. J. Electrochem. Nauka/Interperiodica, 2006. Vol. 42, № 4. P. 408–413.
122. Gladysheva T.D., Filatov A.Y., Podlovchenko B.I. Modification of platinum electrodeposits with an ultralow amount of palladium through the galvanic displacement of hydrogen and copper adatoms // Mendeleev Commun. Elsevier, 2015. Vol. 25, № 1. P. 56–58.

123. Podlovchenko B.I., Gladysheva T.D., Filatov A.Y. Galvanic-displacement modification of Pd deposits with ultralow amounts of platinum and the electrocatalytic properties of the mixed catalyst // *Mendeleev Commun. Elsevier*, 2015. Vol. 25, № 4. P. 293–295.
124. Lasch K., Jorissen L., Friedrich K. A., Garche J. The function of ruthenium oxides in Pt-Ru catalysts for methanol electro-oxidation at low temperatures // *J. Solid State Electrochem. Springer-Verlag*, 2003. Vol. 7, № 9. P. 619–625.
125. Petry O.A., Podlovchenko B.I., Frumkin A.N., Lal Hira. The behaviour of platinized-platinum and platinum-ruthenium electrodes in methanol solutions // *J. Electroanal. Chem. Elsevier*, 1965. Vol. 10, № 4. P. 253–269.
126. Gralec B., Lewera A., Kulesza P.J. Influence of polymolybdate adsorbates on electrooxidation of ethanol at PtRu nanoparticles: Combined electrochemical, mass spectrometric and X-ray photoelectron spectroscopic studies // *J. Power Sources. Elsevier B.V.*, 2016. Vol. 315. P. 56–62.
127. Tolmachev Y. V., Petrii O.A. Pt–Ru electrocatalysts for fuel cells: developments in the last decade // *J. Solid State Electrochem. Springer Berlin Heidelberg*, 2017. Vol. 21, № 3. P. 613–639.
128. Kulesza P.J., Pieta I.S., Rutkowska I.A., Wadas A., Marks D., Klak K., Stobinski L., Cox J.A. Electrocatalytic oxidation of small organic molecules in acid medium: Enhancement of activity of noble metal nanoparticles and their alloys by supporting or modifying them with metal oxides // *Electrochim. Acta. Elsevier Ltd*, 2013. Vol. 110. P. 474–483.
129. Tsiouvaras N., Peña M.A., Fierro J.L.G., Pastor E., Martínez-Huerta M.V. The effect of the Mo precursor on the nanostructure and activity of PtRuMo electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells // *Catal. Today. Elsevier*, 2010. Vol. 158, № 1–2. P. 12–21.
130. Martínez-Huerta M.V., Rodríguez J.L., Tsiouvaras N., Peña M.A., Fierro J.L.G., Pastor E. Novel Synthesis Method of CO-Tolerant PtRu–MoO_x Nanoparticles: Structural Characteristics and Performance for Methanol Electrooxidation // *Chem. Mater. American Chemical Society*, 2008. Vol. 20, № 13. P. 4249–4259.
131. Hernández-Fernández P., Nuño R., Fatás E., Fierro J.L.G., Ocón P. MWCNT-supported PtRu catalysts for the electrooxidation of methanol: Effect of the functionalized support // *Int. J. Hydrogen Energy. Pergamon*, 2011. Vol. 36, № 14. P. 8267–8278.
132. Kuznetsov V. V., Batalov R.S., Podlovchenko B.I. nPd₀ · (H_x–2n MoO₃) composites as catalysts of methanol and formic acid electrooxidation // *Russ. J. Electrochem. Pleiades Publishing*, 2016. Vol. 52, № 5. P. 408–419.

133. Elezović N.R., Babić B.M., Radmilović V.R., Gojković S. Lj., Krstajić N.V., Vračar Lj.M. Pt/C doped by MoOx as the electrocatalyst for oxygen reduction and methanol oxidation // *J. Power Sources*. Elsevier, 2008. Vol. 175, № 1. P. 250–255.
134. Elezović N.R., Babić B.M., Radmilović V.R., Gojković S. Lj., Krstajić N.V., Vračar Lj.M. Effect of chemisorbed CO on MoOx–Pt/C electrode on the kinetics of hydrogen oxidation reaction // *Int. J. Hydrogen Energy*. Pergamon, 2010. Vol. 35, № 23. P. 12878–12887.
135. Wu Y.M., Li W.S., Lu J., Du J.H., Lu D.S., Fu J.M. Electrocatalytic oxidation of small organic molecules on polyaniline-Pt-HxMoO3 // *J. Power Sources*. Elsevier, 2005. Vol. 145, № 2. P. 286–291.
136. Li W., Lu J., Du J., Lu D., Chen H., Li H., Wu Y. Electrocatalytic oxidation of methanol on polyaniline-stabilized Pt–HxMoO3 in sulfuric acid solution // *Electrochem. commun.* Elsevier, 2005. Vol. 7, № 4. P. 406–410.
137. Wang Q., Wang G., Sasaki K., Takeguchi T., Yamanaka T., Sadakane M., Ueda W. Structure and electrochemical activity of WOx-supported PtRu catalyst using three-dimensionally ordered macroporous WO3 as the template // *J. Power Sources*. Elsevier, 2013. Vol. 241. P. 728–735.
138. Calderón J.C., García G., Calvillo L., Rodríguez J.L., Lázaro M.J., Pastor E. Electrochemical oxidation of CO and methanol on Pt–Ru catalysts supported on carbon nanofibers: the influence of synthesis method // *Appl. Catal. B Environ.* 2015. Vol. 165, № 165. P. 676–686.
139. Grgur B.N., Marković N.M., Lucas C.A., Ross P.N. Electrochemical oxidation of carbon monoxide: From platinum single crystals to low temperature fuel cells catalysts. Part I: Carbon monoxide oxidation onto low index platinum single crystals // *J. Serbian Chem. Soc.* 2001. Vol. 66, № 11–12. P. 785–797.
140. Lebedeva N.P., Koper M.T.M., Herrero E., Feliu J.M., van Santen R.A. Cooxidation on stepped Pt[n(111)×(111)] electrodes // *J. Electroanal. Chem.* Elsevier, 2000. Vol. 487, № 1. P. 37–44.
141. Beden B., Lamy C., de Tacconi N.R., Arvia A.J. The electrooxidation of CO: a test reaction in electrocatalysis // *Electrochim. Acta*. Pergamon, 1990. Vol. 35, № 4. P. 691–704.
142. Corrigan D.S., Weaver M.J. Mechanisms of formic acid, methanol, and carbon monoxide electrooxidation at platinum as examined by single potential alteration infrared spectroscopy // *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* Elsevier, 1988. Vol. 241, № 1–2. P. 143–162.
143. Neurock M., Janik M., Wieckowski A. A first principles comparison of the mechanism and site requirements for the electrocatalytic oxidation of methanol and formic acid over Pt // *Faraday Discuss.* The Royal Society of Chemistry, 2009. Vol. 140, № 0. P. 363–378.

144. Chi C.-F., Yang M.-C., Weng H.-S. A proper amount of carbon nanotubes for improving the performance of Pt–Ru/C catalysts for methanol electro-oxidation // *J. Power Sources*. Elsevier, 2009. Vol. 193, № 2. P. 462–469.
145. He C., Tao J., He G., Shen P.K. Ultrasmall molybdenum carbide nanocrystals coupled with reduced graphene oxide supported Pt nanoparticles as enhanced synergistic catalyst for methanol oxidation reaction // *Electrochim. Acta*. Pergamon, 2016. Vol. 216. P. 295–303.
146. Kannan R., Kim A.R., Nahm K.S., Yoo D.J. Manganese-titanium-oxide-hydroxide-supported palladium nanostructures – A facile electrocatalysts for the methanol, ethylene glycol and xylitol electrooxidation // *Int. J. Hydrogen Energy*. Pergamon, 2016. Vol. 41, № 16. P. 6787–6797.
147. Mousset F., Eysseric C., Bedioui F. Studies of dissolution solutions of ruthenium metal, oxide and mixed compounds in nitric acid. ATALANTE, Nimes (France), 2004.
148. Kuznetsov A.N., Simonov P.A., Zaikovskii V.I., Parmon V.N., Savinova E.R. Temperature effects in carbon monoxide and methanol electrooxidation on platinum–ruthenium: influence of grain boundaries // *J. Solid State Electrochem*. Springer-Verlag, 2013. Vol. 17, № 7. P. 1903–1912.
149. Rau M.S., Gennero de Chialvo M.R., Chialvo A.C. Effect of the Pt/Ru intermetallic boundary on the carbon monoxide electrooxidation: Excess electrocatalytic activity // *J. Power Sources*. Elsevier, 2012. Vol. 216. P. 464–470.
150. Красиков В.Л. К вопросу о выделении водорода на рении // *Электрохимия*. 1981. Т. 17, № 12. С. 1518–1522.
151. Гамбург Ю.Д., Горюнов Г.Е., Ляхов Б.Ф. Особенности электрохимического синтеза, структуры и свойств тройных систем никель-вольфрам-водород // *Электрохимия*. 2001. Т. 47, № 2. С. 222–224.
152. Fan C., Piron D. L., Sleb A., Paradis P. Study of Electrodeposited Nickel-Molybdenum, Nickel-Tungsten, Cobalt-Molybdenum, and Cobalt-Tungsten as Hydrogen Electrodes in Alkaline Water Electrolysis // *J. Electrochem. Soc. The Electrochemical Society*, 1994. Vol. 141, № 2. P. 382.
153. Grgur B., Krstajic N., Elezovic N., Jovic V. Electrodeposition and characterization of Fe–Mo alloys as cathodes for hydrogen evolution in the process of chlorate production // *J. Serbian Chem. Soc.* 2005. Vol. 70, № 6. P. 879–889.
154. Trasatti S. *Electrocatalysis of Hydrogen Evolution: Progress in Cathode Activation*. John Wiley & Sons, Ltd, 2008. P. 1–85.

155. Petrii O.A., Tsirlina G.A. Electrocatalytic activity prediction for hydrogen electrode reaction: intuition, art, science // *Electrochim. Acta*. Pergamon, 1994. Vol. 39, № 11–12. P. 1739–1747.
156. Козлов В.. О роли выделяющегося водорода в образовании структурных несовершенств при электрокристаллизации никеля // *Электрохимия*. 1982. Т. 18, № 10. С. 1353–1358.
157. Kawashima A., Akiyama E., Habazaki H., Hashimoto K. Characterization of sputter-deposited Ni-Mo and Ni-W alloy electrocatalysts for hydrogen evolution in alkaline solution // *Mater. Sci. Eng. A*. Elsevier, 1997. Vol. 226–228. P. 905–909.
158. Tang X., Xiao L., Yang C., Lu J., Zhuang L. Noble fabrication of Ni–Mo cathode for alkaline water electrolysis and alkaline polymer electrolyte water electrolysis // *Int. J. Hydrogen Energy*. Pergamon, 2014. Vol. 39, № 7. P. 3055–3060.
159. Shetty S., Mohamed Jaffer Sadiq M., Bhat D. K., Hegde A. C. Electrodeposition and characterization of Ni-Mo alloy as an electrocatalyst for alkaline water electrolysis // *J. Electroanal. Chem.* Elsevier, 2017. Vol. 796. P. 57–65.
160. Luo B.-P., Gong Z.-Q., Ren B.-Y., Yang Y.-F., Chen M.-J. Surface structure and catalytic activity of electrodeposited Ni-Fe-Co-Mo alloy electrode by partially leaching Mo and Fe // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. Elsevier, 2006. Vol. 16, № 3. P. 623–628.
161. Xu C., Zhou J.-B., Zeng M., Fu X.-L., Liu X.-J., Li J.-M. Electrodeposition mechanism and characterization of Ni–Mo alloy and its electrocatalytic performance for hydrogen evolution // *Int. J. Hydrogen Energy*. Pergamon, 2016. Vol. 41, № 31. P. 13341–13349.
162. Tasic G., Jovic B., Lacnjevac U., Krstajic N., Jovic V. Ni-MoO₂ cathodes for hydrogen evolution in alkaline solutions. Effect of the conditions of their electrodeposition // *J. Electrochem. Sci. Eng. Međunarodna udruga fizikalnih kemičara*, 2013. Vol. 3, № 1. P. 29–36.
163. Lallemand F., Ricq L., Wery M., Berçot P., Pagetti J. The influence of organic additives on the electrodeposition of iron-group metals and binary alloy from sulfate electrolyte // *Appl. Surf. Sci.* North-Holland, 2004. Vol. 228, № 1–4. P. 326–333.
164. Sanches L.S., Domingues S.H., Carubelli A., Mascaro L.H. Electrodeposition of Ni-Mo and Fe-Mo alloys from sulfate-citrate acid solutions // *J. Braz. Chem. Soc.* Brazilian Chemical Society, 2003. Vol. 14, № 4. P. 556–563.
165. Podlaha E.J., Landolt D. Induced Codeposition III. Molybdenum Alloys with Nickel, Cobalt, and Iron // *J. Electrochem. Soc.* The Electrochemical Society, 1997. Vol. 144, № 5. P. 1672.
166. Vukosav P., Mlakar M., Tomišić V. Revision of iron(III)–citrate speciation in aqueous solution. Voltammetric and spectrophotometric studies // *Anal. Chim. Acta*. Elsevier, 2012. Vol. 745. P. 85–91.

167. Кузнецов В.В., Бондаренко З.В., Пшеничкина Т.В., Морозова Н.В., Кудрявцев В.Н. Электроосаждение сплава кобальт-молибден из аммиачно-цитратного электролита // *Электрохимия*. 2007. Т. 43, № 3. С. 367–372.
168. Кузнецов В.В., Павлов М.Р., Чепелева С.А., Кудрявцев В.Н. Влияние концентрации ионов аммония и цитрат-ионов на кинетику катодных реакций при электроосаждении сплава никель-молибден // *Электрохимия*. 2005. Т. 41, № 1. С. 83–90.
169. Chassaing E., Cornet M., Kinh V.Q. Influence of codeposited impurities on hydrogen permeation and properties of Ni-Mo and Co-Mo electrodeposited alloys // *Surf. Technol.* Elsevier, 1978. Vol. 7, № 2. P. 145–150.
170. Highfield J.G., Claude E., Oguro K. Electrocatalytic synergism in Ni/Mo cathodes for hydrogen evolution in acid medium: a new model // *Electrochim. Acta.* Pergamon, 1999. Vol. 44, № 16. P. 2805–2814.
171. Eliaz N., Sridhar T.M., Gileadi E. Synthesis and characterization of nickel tungsten alloys by electrodeposition // *Electrochim. Acta.* Pergamon, 2005. Vol. 50, № 14. P. 2893–2904.
172. Jović V.D., Lačnjevac U.Č., Jović B.M. Morphology, Chemical, and Phase Composition of Electrodeposited Co–Ni, Fe–Ni, and Mo–Ni–O Powders // *Electrochemical Production of Metal Powders. Modern Aspects of Electrochemistry*, vol 54. Springer, Boston, MA, 2012. P. 251–343.
173. Kelly T.G., Hunt S.T., Esposito D.V., Chen J.G. Monolayer palladium supported on molybdenum and tungsten carbide substrates as low-cost hydrogen evolution reaction (HER) electrocatalysts // *Int. J. Hydrogen Energy.* Pergamon, 2013. Vol. 38, № 14. P. 5638–5644.
174. Morley T.J., Penner L., Schaffer P., Ruth T.J., Bénard F., Asselin E. The deposition of smooth metallic molybdenum from aqueous electrolytes containing molybdate ions // *Electrochem. commun.* Elsevier, 2012. Vol. 15, № 1. P. 78–80.
175. Жуликов В.В. Электрохимический синтез нанокристаллических систем рений-никель, их физико-химические и электрокаталитические свойства: дис. ... канд. хим. наук. Москва. 2018. 122 с.
176. Пшеничкина Т.В. Получение сплава кобальт-молибден электрохимическим методом и его свойства: дис. ... канд. хим. наук. Москва. 2010. 147 С.
177. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Том 3, книга 1. М.: Машиностроение, 2001. 872 с.
178. Справочник по электрохимии / Сухотин А.М. Л.: Химия, 1981. 488 с.

179. Sharma S.K., Zaporozhchenko V., Zekonyte J., Deki S., Faupel F. Effects of thermal annealing of thin Au film on Fe₄₀Ni₃₈Mo₄B₁₈ // Mater. Sci. Eng. A. Elsevier, 2003. Vol. 351, № 1–2. P. 316–324.
180. Савицкий Е.М., Тылкина М.А. Фазовая диаграмма системы Ni-Re // Изв. цветн. металлов. 1970. Т. 4. С. 114–116.
181. JCPDS. PC-Powder diffraction file. 2002. 29-0488.
182. JCPDS. PC-Powder diffraction file. 2002. 30-0338.
183. Kichigin V.I., Shein A.B. Influence of hydrogen absorption on the potential dependence of the Faradaic impedance parameters of hydrogen evolution reaction // Electrochim. Acta. Pergamon, 2016. Vol. 201. P. 233–239.