



УКРАЇНА

(19) UA (11) 50136 (13) U
(51) МПК (2009)
B01J 21/00
B01J 23/16

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) КАТАЛІЗАТОР КИСНЕВОГО ЕЛЕКТРОДА НА ОСНОВІ ОКСИДУ МОЛІБДЕНУ

1

(21) u200912731

(22) 08.12.2009

(24) 25.05.2010

(46) 25.05.2010, Бюл.№ 10, 2010 р.

(72) ІВАНОВА НАТАЛІЯ ДМИТРІВНА, ДАНИЛОВ
МИХАЙЛО ОЛЕГОВИЧ, БОЛДИРЄВ ЄВГЕН ІВА-
НОВИЧ, СТАДНИК ОЛЬГА ОЛЕКСАНДРІВНА

(73) ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ
ХІМІЇ ІМ. В.І. ВЕРНАДСЬКОГО НАН УКРАЇНИ

2

(57) Каталізатор кисневого електрода на основі оксиду молібдену, який **відрізняється** тим, що активна оксидна сполука молібдену електроосаджується на матрицю з вуглецевих нанотрубок, що приводить до значного збільшення робочої густини струму на кисневому електроді і не містить дорогоцінних матеріалів.

Корисна модель відноситься до галузі електрохімічних перетворювачів енергії, в т.ч. паливних елементів, хімічних джерел струму, електрохімічного та хімічного каталізу.

Зараз проводиться широкий пошук каталізаторів, які здатні ефективно відновлювати молекулярний кисень [1]. В якості каталізатора кисневого електрода паливного елементу часто застосовують оксиди металів, зокрема, оксиди нестехіометричного складу. Їх властивості залежать від способу одержання. Найбільш вагомим параметром, який визначає каталітичну та електрохімічну активність є наявність в складі оксиду гідроксидної групи та конституційної води. Їх присутність забезпечує стабілізацію різновалентних іонів в кристалічній ґратці оксидної сполуки – Me^n/Me^{n+1} [2]. Саме завдяки наявності редокс системи підвищується каталітична здатність сполуки. Відомі термічні та кріохімічні методи отримання оксидних сполук з розпорядкованою структурою. Недоліками таких методів є необхідність застосування високих (400-1000°C), або низьких (-196°C) температур, а також тривалість процесу, що становить декілька діб. Окрім того, такі методи потребують великих витрат електроенергії і складного устаткування. Треба відмітити головний недолік - погану відтворюваність складу сполук, які одержують. Відомо, що

каталітична активність каталізатора підвищується за рахунок надання дефектів його поверхні [3]. Відомо також, що каталітична активність каталізатора підвищується в разі нанесення його на носій, яким може бути вуглецевий порошок, сажа або інші оксиди [4, 5].

Відомо, що каталізатори на основі різних оксидів мангану, диспергованих на вугільному порошку (MnO_x/C , MnO/C), були синтезовані з розчину ацетилацетонату мангану; органічний розчин зольгель витримувався в ультразвуковій ванні протягом 5хв, після чого його нагрівали до 400°C для вилучення органічної фази. МП304/С отримували розчиненням $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ у водній суспензії вулканічного вуглецю, приготовленого 10-хвилинним перемішуванням ультразвуком. Після цього розчин випарювали і отриманий порошок нітрату термічно розкладали протягом 1 год в аргонній атмосфері при 550°C. Електрохімічні результати показали низьку активність для MnO/C і високу активність для MnO_x/C і МП304/С. Велика різниця каталітичної активності цих сполук обумовлена різним складом оксидних частинок, тобто, залежить від методу їх одержання.

Близьким за технічною суттю до корисної моделі є спосіб одержання каталізатора реакції виді-

(13) U

(11) 50136

(19) UA

лення кисню [6] (найближчий аналог) на основі оксидів кобальту складу: $\text{Co}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$, де

$$x=0,65-0,71;$$

$$y=1,34-1,79;$$

$$z=1,3-1,52.$$

Ці сполуки отримують електрохімічним методом із водних фторвмісних розчинів.

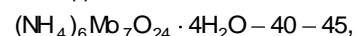
В основу корисної моделі поставлено задачу підвищити каталітичну активність кисневих електродів, їх питомі електричні характеристики та замінити дорожочінні метали за рахунок використання оксидних сполук молібдену.

Оксидні сполуки молібдену одержують також з фторвмісних електролітів. Поставлені задачі досягаються тим, що каталізатор наноситься на вуглецеву наноструктурну матрицю електрохімічним методом. Використання вуглецевих нанотрубок (ВНТ), які характеризуються високими значеннями електропровідності та питомої поверхні, можуть утворювати мезопористі просторові структури. Такі структури є перспективними в якості носіїв каталізаторів. Крім того, завдяки трубчастій вуглецевій структурі можливе розширення зони потрібного контакту електрод /електроліт/ кисень, що збільшує робочу густину струму на кисневому електроді в порівнянні зі звичайним активованим вугіллям. Матриця з ВНТ має малу насипну густину в порівнянні з активованим вугіллям, що також є суттєвою перевагою.

Електричні характеристики кисневих електродів вимірювали на макеті комірки цинк-кисневого джерела струму. Кисень до електрода подавали від електрохімічного генератора кисню. Розрядні характеристики вимірювали в гальваностатичному режимі відносно цинкового електрода із застосуванням хлор-срібного електрода порівняння.

Цей каталізатор одержували з електроліту, г л⁻¹:

молібдат амонію



фтористоводнева кислота HF-4-5.

Умови електролізу: температура електроліту - 8-25°C, густина струму - 0,25-0,5А·дм⁻², час електролізу - 25-30хв.

Задача вирішується тим, що отриманий каталізатор має склад $\text{Mo}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$, де

$$x=0,62-0,78;$$

$$y=0,57-3,2;$$

$$z=0,29-0,86.$$

Підвищена активність каталізатора досягається тим, що оксидна сполука містить 6,3% OH⁻-груп та 5,8% води. Велика швидкість реакції відновлення кисню обумовлена ще і тим, що каталізатор наноситься на матрицю - вуглецеві нанотрубки.

Одержаний каталітичний матеріал промивали, висушували та з отриманої електродної маси готували кисневий електрод: 0,07г·см⁻² ацетиленової сажі змішували з 20% в'язучого матеріалу (поліетрафторетіленова емульсія, Ф4Д) і напресовували 0,07г·см⁻² активної маси на основі оксиду молібдену та ВНТ. Отриманий електрод досліджували в комірниці цинк-кисневого джерела струму з площею цинку вдвічі більшою ніж кисневий електрод.

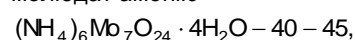
Спосіб, що пропонується, суттєво спрощує технологію отримання оксидної сполуки молібдену.

Приклади виконання:

Приклад 1

Склад електроліту, г л⁻¹:

молібдат амонію



фтористоводнева кислота HF - 5.

Умови електролізу: температура електроліту - 18-25°C, густина струму - 0,5А·дм⁻², час електролізу - 30хв. Склад одержаної сполуки $\text{Mo}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$, де

$$x=0,78;$$

$$y=3,2;$$

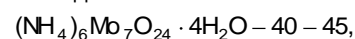
$$z=0,29.$$

При напрузі 0,8В на цинк-кисневому джерелі, робоча густина струму, тобто швидкість реакції відновлення кисню становила: $I=980\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, при $t=20^\circ\text{C}$.

Приклад 2

Склад електроліту, г л⁻¹:

молібдат амонію



фтористоводнева кислота HF - 4

Умови електролізу: температура електроліту - 18-25°C, густина струму - 0,25А·дм⁻², час електролізу - 25хв.

Склад одержаної сполуки $\text{Mo}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$, де

$$x=0,78;$$

$$y=3,2;$$

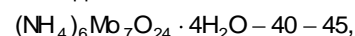
$$z=0,56.$$

Швидкість реакції відновлення кисню $I=940\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $t=20^\circ\text{C}$.

Приклад 3

Склад електроліту, г·л⁻¹:

молібдат амонію



фтористоводнева кислота HF - 5.

Умови електролізу: температура електроліту - 18-25°C, густина струму - 0,5А·дм⁻², час електролізу - 30хв. Склад одержаної сполуки $\text{Mo}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$, де

$$x=0,7;$$

$$y=0,94;$$

$$z=0,86$$

Швидкість реакції відновлення кисню $I=900\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $t=20^\circ\text{C}$.

Виходячи з наведених даних, можна зробити висновок, що запропонований нами каталізатор на основі оксидної сполуки молібдену, нанесеної на матрицю з вуглецевих нанотрубок, є значно ефективніший в порівнянні з прототипом. Електричні характеристики значно перевищують аналогічні параметри найближчого аналога, крім того, цей каталізатор не містить дорожочінних металів.

Джерела інформації:

1. S. Trasatti /31st Meet Int. Soc. Electrochem., Venice, 1980. Extend. Abstract. V.1 S.L., s.a., 115-116.

2. J.P. Brenet // J. Power Sources, - 1979. - V.4, №3, P.183-190.

3. Патент США №4005186 МКИ B01J23/74, 35/02; C01G49/00. опубл.25.02.1979, Т.954, №4. Способ повышения активности катализатора.

4. Патент США № US 2003/0173548 A1. МПК H01B1/00, 252/500; pub. date. 19.09.2003. Manganese oxide based catalyst and electrode for

alkaline electrochemical system and method for its production.

5. Fabio H.B. Lima, Marcelo L. Calegaro, Edson A. Ticianelli.// J. Electroanal. Chem. - 2006. - V.590.1.2. - P.152-160.

6. Заявка u200908027 МПК В01J23/74, 23/90. Катализатор кисневого электрода на основе оксиду кобальту (позитивне рішення від 09.11.2009).