

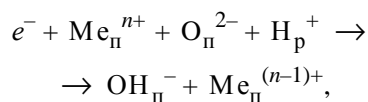
О.А. Стадник, Н.Д. Иванова, Е.И. Болдырев, Л.И. Железнова

СОСТАВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ СИНТЕЗИРОВАННЫХ
ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МОЛИБДЕНА

Исследован состав оксидных соединений молибдена, синтезированных электрохимическим методом. Методами термогравиметрии, ИК-спектроскопии и электронной микроскопии установлено, что полученные соединения являются оводненными оксидами молибдена.

В качестве электродных материалов в химических источниках тока (ХИТ) используются различные материалы — оксиды металлов, халькогениды, некоторые полимерные материалы. Целесообразно остановиться на материалах оксидного характера, поскольку они более экономичны, экологичны, а также удобнее в эксплуатации. При выборе оксидного соединения на роль катодного материала ХИТ необходимо учитывать, что изменение его объема в результате внедрения иона Li^+ или H^+ не должно превышать увеличения кристаллической решетки на 16—20 %. Если эта величина больше 20 %, то внедрение иона происходит необратимо [1]. Это явление особенно важно в случае вторичного ХИТ, где внедрение протона или лития в кристаллическую решетку должно быть максимально обратимым. В оксидных системах с разупорядоченной структурой процессы разряда-заряда протекают значительно быстрее, то есть скорость массопереноса существенно выше и сам процесс является более обратимым. Это показано на примерах работы оксидных соединений марганца, хрома, меди в качестве катодных материалов [2, 3].

Нами разработан электрохимический способ синтеза оксидных соединений молибдена с разупорядоченной структурой. Активность соединения определяется наличием в его составе редокс-систем $\text{Me}^{n+}/\text{Me}^{(n-1)+}$, которые закреплены гидроксидными группами [4], выражающими степень дефектности структуры соединения и могут служить мерой его электрохимической активности. Гидроксидные группы образуются в процессе электрохимической реакции перехода протонов через границу раздела оксид/раствор по уравнению [5]:



где $\text{Me}_{\text{п}}^{n+}$, $\text{Me}_{\text{п}}^{(n-1)+}$, $\text{O}_{\text{п}}^{2-}$ и $\text{OH}_{\text{п}}^-$ — соответственно ионы металла, $\text{O}_{\text{п}}^{2-}$ и $\text{OH}_{\text{п}}^-$, находящиеся в поверхностном слое кристаллической решетки оксида, а $\text{H}_{\text{р}}^+$ — ионы H^+ в растворе.

Цель данного исследования — определение состава оксидных соединений молибдена, синтезированных электрохимическим методом из водных фторсодержащих электролитов.

Оксидные соединения молибдена получали в виде порошков на пластине из нержавеющей стали марки X18H10T из электролитов состава, г·л⁻¹: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 10; HF — 1–4.

Условия электролиза: комнатная температура (18—25 °С); плотность тока — 0.25–0.5 А·дм⁻², время электролиза — 30 мин. После электролиза катод трижды промывали дистиллированной водой и сушили при комнатной температуре до постоянной массы.

Анализ состава соединений проводили атомно-адсорбционным методом и с помощью энергодисперсного микроскопа JSM 6490 LV.

Дериватографиметрические измерения выполняли на приборе Q-1500^oD системы Paulik–Erdey в интервале температур 20—500 °С со скоростью нагрева 5 °/мин в платиновом тигле с эталоном Al_2O_3 . Навеска образца составляла 380 мг.

ИК-спектры образцов снимали на ИК-спектрометре Specord M-80 в области 250—4000 см⁻¹ в виде таблеток с KBr. Прессование проводилось без вакуумирования.

Вид полученного осадка и его состав приведены на рис. 1 и в таблице. Из их данных следует, что основными компонентами соединения являются молибден и кислород. Обнаружены также небольшие количества примесей фтора и кальция, сорбированных оксидом из электролита при его получении. Общее содержание молибдена в осадке определяется концентрацией HF в электролите (рис. 2). Увеличение количества фтористоводородной ки-

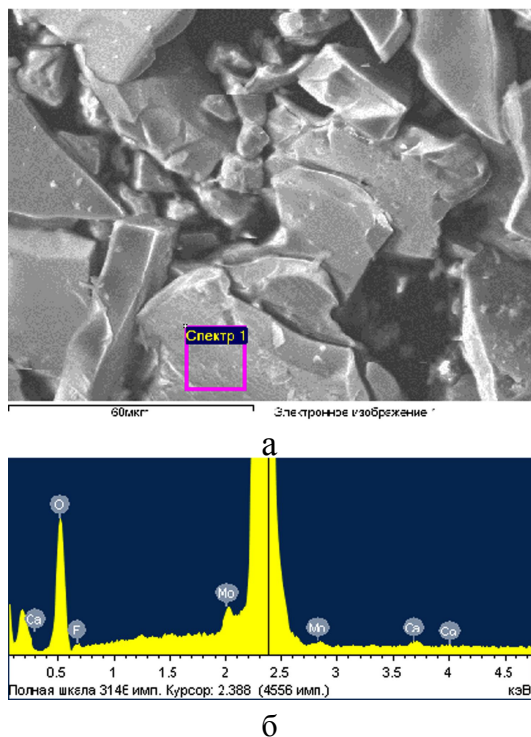


Рис. 1. Электронная микрофотография (а) и данные электронного микрозондового анализа (б) оксидного соединения молибдена, синтезированного электрохимическим методом.

Состав осадка по спектральным данным рис. 1

Элемент	Весовой	Атомный	Соединение
	%		
F _K	1.04	1.95	
Ca _K	0.37	0.32	CaO (0.51 %)
Mo _L	65.62	24.35	MoO ₃ (98.45 %)
O	32.97	73.38	
Итого	100.0		

слоты в электролите приводит к уменьшению металла в осадке.

Термогравиметрический анализ показал наличие эндотермических эффектов при температурах 65, 172, 284 и 337 °С (рис. 3). Эндотермический эффект при низкой температуре обусловлен потерей сорбированной воды оксидного соединения. Потеря массы в этих условиях составляет 5.8 %. Это соответствует 1.2 молекулы воды. Эндозффекты, наблюдаемые при 172, 284 и 337 °С, связаны с удалением гидроксидных групп из объема

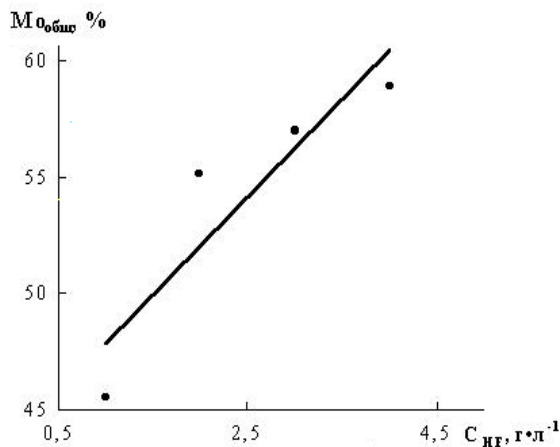


Рис. 2. Зависимость содержания молибдена в осадке от концентрации лиганда в электролите.

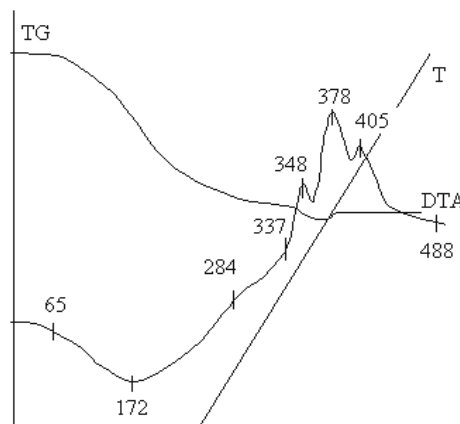


Рис. 3. Дериватограмма оксидного соединения молибдена.

образца. Общая потеря массы образца в температурном интервале 65—337 °С равна 12.3 %, что соответствует 2.6 молекулы воды.

Экзоэффекты в температурном интервале 337, 435 объясняются структурными преобразованиями оксидного соединения. Прирост массы при этом составляет 1.1 %, что обусловлено присоединением кислорода воздуха при нагревании.

Данные ИК-спектров согласуются с результатами термогравиметрии. ИК-спектр исследуемого соединения приведен на рис. 4. Его анализ показал наличие молекул воды и гидроксогрупп. Так, широкая интенсивная полоса поглощения в области 3700 см⁻¹ соответствует ν_{H₂O} молекул воды, а полоса при 3300 см⁻¹ — химически связанным гидроксогруппам. Подтверждением этому вы-

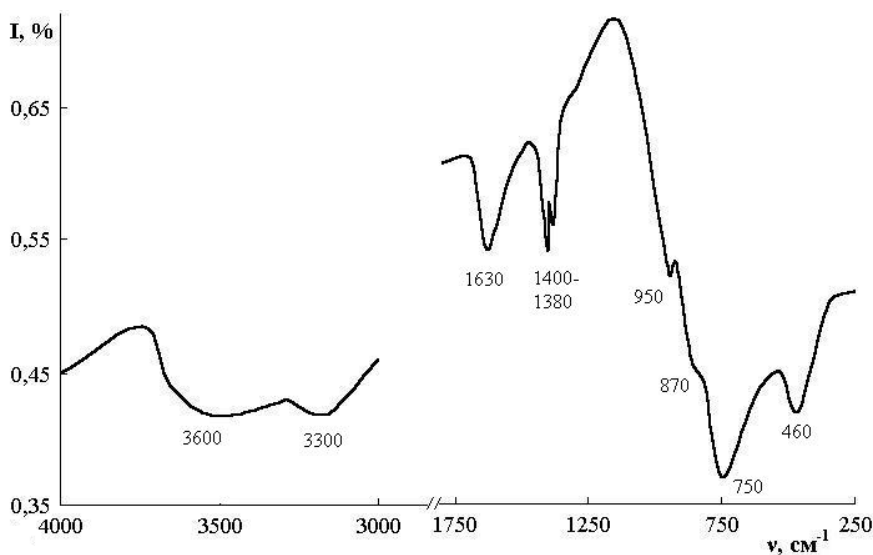


Рис. 4. ИК-спектр оксидного соединения молибдена.

воду является наличие в ИК-спектре полосы при 1630 см^{-1} , которая соответствует деформационным колебаниям OH^- -групп [6]. Поскольку водный электролит, из которого синтезировано оксидное соединение молибдена, содержит NH_4^+ -ионы, расщепленную полосу при $1400\text{--}1380\text{ см}^{-1}$ можно от-

нести к $\nu_{\text{NH}_4^+}$ -колебаниям в комплексе оксофтормолибдата аммония [7, 8]. Таким образом, электрохимически синтезированные оксидные соединения молибдена являются оводненными, как и ранее описанные [3], и имеют следующий состав: Mo — 43–59 %, O — 29–45 %, H_2O с гидроксидной группой ~12 %, отвечающий формуле $\text{Mo}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$, где $x = 0.62\text{--}0.78$; $y = 0.57\text{--}3.2$; $z = 0.29\text{--}0.86$. Не-стехиометричность состава оксида молибдена, а также его значительная оводненность позволяют сделать заключение о разупорядоченной структуре $\text{Mo}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$ [9], что свидетельствует о высокой каталитической активности материала [3], в результате чего он может быть рекомендован в качестве катода в различных энергопреобразующих устройствах.

РЕЗЮМЕ. Досліджено склад оксидних сполук молибдену, синтезованих електрохімічним методом. Методами термогравіметрії, ІЧ-спектроскопії та електронної мікроскопії встановлено, що отримані сполуки є гідратованими оксидами молибдену.

SUMMARY. Composition of the molybdenum oxide compound, synthesized by the electrochemical method has been investigated. By the methods of the thermogravimetry, IR-spectroscopy and electron microscopy has been established, that obtained compounds are hydrated molybdenum oxides.

1. Кедринский И.А., Дмитренко В.Е., Грудянов И.И. Литиевые источники тока. -М.: Энергоиздат, 1992.
2. Иванова Н.Д., Болдырев Е.И., Филатов К.В., Гор-

дыский А.В. // Докл. АН. -1992.-№ 11. -С. 136—139.

3. Иванова Н.Д., Болдырев Е.И., Стадник О.А., Власенко Н.Е. // Тези конф. Нанорозмірні системи. -НАНСИС 2004, 12–14 жовтня 2004. -Київ. -С. 72.
4. Brenet J.P. // J. Power Sources. -1979. -4, № 2. -Р. 183—186.
5. Луковцев П.Д. // Электрохимия. -1968. -4, № 4. -С. 379—383.
6. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
7. Nygist R.A., Kagel R.O. Infrared spectra of inorganic compound. -New York; London: Acad. Press, 1971.
8. Опаловский А.А., Федотова Т.Д. Гидрофториды. -Новосибирск: Наука. Сиб. отд., 1973.
9. Зломанов В.П. // Сорос. образоват. журн. -2001. -№ 5. -С. 29—35.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 09.09.2009