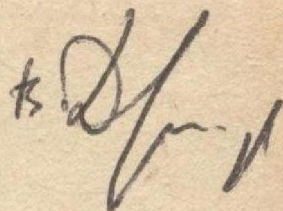


А. В. Дроздова
Д. 75

ОДЕСЬКА ДЕРЖАВНА АКАДЕМІЯ
ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

На правах рукопису

ДРОЗДОВА Вікторія Валентинівна



**КЛАСТЕРИ ТА МОЛЕКУЛЯРНІ
СТРУКТУРИ У ЛЕГОВАНИХ
ОКСИДНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ**

Спеціальність 01.04. 14 — теплофізика
та молекулярна фізика

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

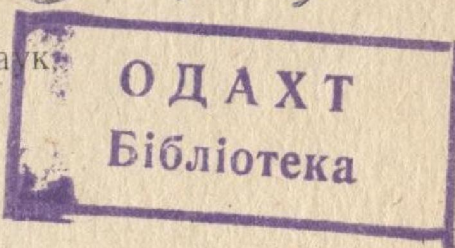
Одеса — 1994

Робота виконана на кафедрі неорганічної та загальної хімії Одеської державної академії харчових технологій.

Науковий керівник — доктор технічних наук, академік
Софронков О. Н.

Офіційні опоненти — доктор технічних наук,
академік Мазур В. А.;

кандидат фізико-математичних наук,
доцент Потапенко Я. Л.



Провідна організація — Інститут проблем матеріалознавства
ім. І. Францевича національної Академії наук України (м. Київ).

Захист дисертації відбудеться „ 6 грудня 1994 року
о „ 11⁰⁰ ” годині на засіданні спеціалізованої вченої ради К 068.35.04
при Одеській державній академії харчових технологій за адресою: 270039,
м. Одеса, вул. Свердлова, 112.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Одеської державної академії харчових технологій.

Автореферат розісланий „ 6 листопада 1994 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
к. т. н., доцент

В. М. ТИЩЕНКО

ОНАХТ 22.09.11

Кластери та молекула



V017129

Актуальність теми. Дисертація присвячена вивченню механізмів формування та властивостям молекулярних комплексів та квазімолекулярних кластерів, які утворюються при відновленні металевих оксидних структур. Такі речовини дуже перспективні у каталізі, створенні нового покоління сенсорів, безсприбній фотографії і функціональній мікроелектроніці, а ними пов'язане здійснення альтернативних можливостей у реалізації білим технологічних, функціональних та екологічних каталізаторів, фотографічних матеріалів, мікроелектронних приладів та інтегральних мікросхем. Це є одним з актуальних напрямів у сучасній молекулярній фізиці, пов'язаних з дослідженням молекулярних взаємодій у об'єктах та на кордонах поділу фаз.

Прикладний аспект роботи присвячений дослідженню каталізаторів іонізації кисню та водню на основі оксиду та відновленого оксиду вольфрама та молібдена з додатками лужних металів. Каталізатори іонізації кисню та водню останнім часом знаходять широке використання у різних галузях науки і техніки. Особливо актуально їх використання у генераторах безпосереднього перетворення хімічної енергії палива у електричну, а також у якості каталізатора для виділення кисню та водню шляхом електрохімічного окислення вугілля.

Зараз у якості каталізаторів іонізації кисню та водню використовують благородні метали та їх сплави. Природні запаси цих дорогих матеріалів дуже обмежені. Це стримує їх використання у практичних цілях. Найважливішими проблемами цієї галузі дослідження є встановлення зв'язку між молекулярно-фізичною специфікою каталізаторів іонізації кисню та водню, їх каталітичною активністю та електрохімічними властивостями, а також розробка методу ціленаправленого синтезу високоактивних каталізаторів іонізації кисню та водню, які не містять у своєму складі благородних мета-

лів. Палежить визначити, до питання ціленаправленого синтезу катализаторів іонізації кисню, а також зв'язок активності даних катализаторів з молекулярно-фізичною природою власне активних центрів, вивчені незадовільно.

Мета роботи. Встановлення закономірностей процесів кластеризації мікроструктурних компонентів та атомарних дефектів у матеріалах типу напівпровідникових оксидів і їх твердих розчинів ($Li_xW_{2-x}O_6$, $Li_xMo_{2-x}O_6$) - помірного та високого рівня легування матричних структур лужними металами у поєднанні з термообробкою та відновленням у атмосфері водню.

У прикладному аспекті цієї роботи визначався механізм процесу іонізації кисню на молекулярно-активованому оксиді і відновленому оксиді вольфраму з додатками лужних металів - з метою встановлення науково обгрунтованих принципів підбору катализаторів іонізації кисню та водню, а також розробки методів синтезу високоактивних альтернативних (по відношенню до платини і металів платинової підгрупи) катализаторів іонізації кисню та водню, які мають широке використання у електрохімічних системах і різних хімічних виробництвах.

Наукова новизна. Вперше проведено комплексне дослідження процесів кластеризації мікроструктурних компонентів і атомарних дефектів у легованих металооксидних матеріалах (напівпровідникових оксидах) на основі оксидів вольфрама і молібдена з додатками оксидів лужних металів. Розроблені молекулярно-фізичні уявлення про формування у матричному матеріалі кластерної підсистеми з молекулярних комплексів або квазімакроскопічних кластерів (квазіметалічних центрів), які виявляють основний вплив на механізм електропровідності та рівень каталітичної активності вивчених матеріалів. Вперше вивчена каталітич-

на активність і кінетика розкладу пероксиду водню на досліджених каталізаторах. Проведено систематичне дослідження електрохімічних властивостей каталізаторів іонізації кисню та водню на основі оксиду і відновленого оксиду вольфрама і молібдена з додатками лужних металів. Методом валентних зв'язків доведена прийнята вихідна модель структури на базі оксиду та відновленого оксиду вольфрама з додатками лужних металів.

Показаний прямий зв'язок між питомою електропровідністю та активністю вказаної системи. Для реакції розкладу пероксиду водню та іонізації кисню встановлений зв'язок між константою швидкості розкладу пероксиду водню та величиною постійної кристалічної ґратки вивченої системи.

Основні положення, які виносяться на захист.

1. Комплексне дослідження та фізико-хімічне обґрунтування молекулярно-комплексної природи активних центрів, утворених у легованих металами металооксидних систем типу $Li_xW_{2-x}O_6$ та $Li_xMo_{2-x}O_6$, а також у твердих розчинах на їх основі.

2. Обґрунтування молекулярно-кластерної природи квазімагнітоскопічних центрів субколоїдної дисперсності (квазіметалічних центрів), сформованих у відновлених метал-оксидних структурах.

3. Одержання нових вискоєфективних альтернативних (по відношенню до платини і металів платинової підгрупи) каталізаторів іонізації кисню та водню на основі метал-оксидних матеріалів.

Практична цінність. Встановлені у роботі фізико-хімічні закономірності підбору каталізаторів іонізації кисню та водню дають наукову та методичну основу для вирішення задач створення вискоєфективних каталізаторів паливних елементів, а також відкривають можливість заміни платини та металів платинової підгрупи більш дешевими та доступними матеріалами, дозволяють

біля глибоко зануритися у процеси, які протікають на відповідних електродах, розкривають фізичну природу молекулярних комплексів та квазімолекулярних кластерів, відповідаючи за високу активність метал-оксидних матеріалів у каталізі. Показано перспективність використання указаних систем у якості вихідного матеріалу для створення сенсора чутливого до кисню. Знайдена суперіонна провідність у відновленій системі $Li_x Mo_{2-x} O_6$ і електрохроматичний ефект у гетеросистемі кристал-твердий розчин на основі оксидів металів змінної валентності (Mo, W) та оксидів лужних металів. Вказані системи можуть бути використані у якості катодів літійових джерел струму.

Об'єм роботи. Дисертаційна робота представлена на 90 сторінках друкованого тексту, складається з вступу, 4-х глав, 3-х таблиць та 87 найменувань літературних джерел.

Апробація роботи. Основні результати дисертаційної роботи доповідались на міжнародній конференції "Проблеми екології та ресурсозбереження для сільськогосподарських регіонів і агропромислових комплексів", СІНТЕ, Одеса, 1992 р., та на 53-й науковій конференції, ОІХЛ, Одеса, 1993 р.

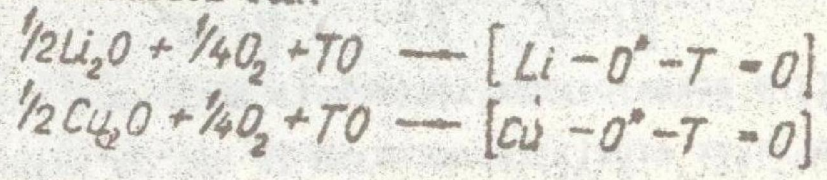
Публікації результатів роботи. Основний зміст роботи викладений у 6 наукових публікаціях.

ЗМІСТ РОБОТИ

Глава I. Досліджувались молекулярно-комплексна природа електропровідності та каталітичної активності метал-оксидів типу TO , легованих літієм (у принципі, замість літію можуть використовуватись інші одновалентні метали, наприклад, (Na ; K ; Rb ; Cs ; Cu)) та відповідних твердих розчинів $Li_x T_{2-x} O_6$. Фізичні властивості цих матеріалів відрізняються деякою специфікою, зокрема не укладаються у традиційні мехі уявлень зси-

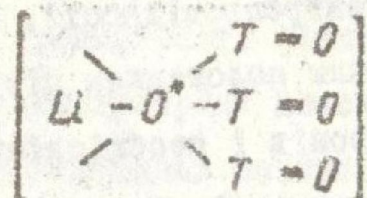
ної теорії механізму іє електропровідності. Причина останнього міститься у тому, що основним положенням цієї теорії є уявлення про колективність електронів і необхідність врахування взаємодії далеккого порядку у кристалі. Між тим, для схожих систем вірогідність електронного обміну між сусідніми іонами однакової валентності дуже мала і тому уявлення про колективну дію електронів у кристалі для них не може бути справедливим. Авторами цієї роботи були проведені дослідження, які підтверджують реактивність існування молекулярно/комплексних структур у кристалічних ґратках оксидів перехідних металів, їх активну участь у процесах переносу та каталізу. Початок цьому напрямкові наукових досліджень в галузі неординарних металооксидів був покладений у кінці 60-х років роботами О.Давтяна та О.Софронкова у зв'язку з розробкою науковообґрунтованих критеріїв пошуку високоефективних каталізаторів іонізації кисню та водню, альтернативних по відношенню до платини та платиноподібних металів.

Утворення молекулярно-комплексних структур у твердих розчинах на базі оксидів перехідних металів, легованих літієм і содієм, можна показати так:

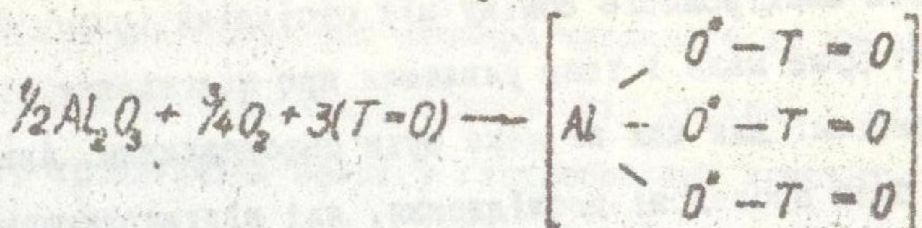


Сформовані у такий спосіб молекулярні комплекси виявлялися відповідальними за напівпровідникові та каталітичні властивості розглянутих оксидних матеріалів.

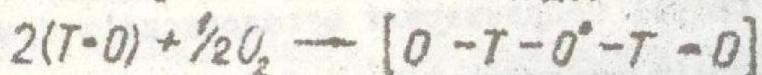
Наявність невеликої за величиною енергії активації сприяє усунуванню "дірок" у межах першої координаційної сфери ґратки матричного оксиду. Останнє, як було показано у деяких роботах, ініціює формування у оксиді ще більш складних молекулярно-комплексних структур (т.в. внутрішні групи твердого розчину):



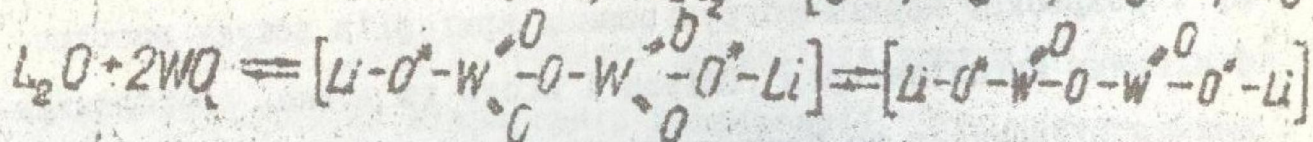
або при використанні багатозарядних іонів заміщення, наприклад:



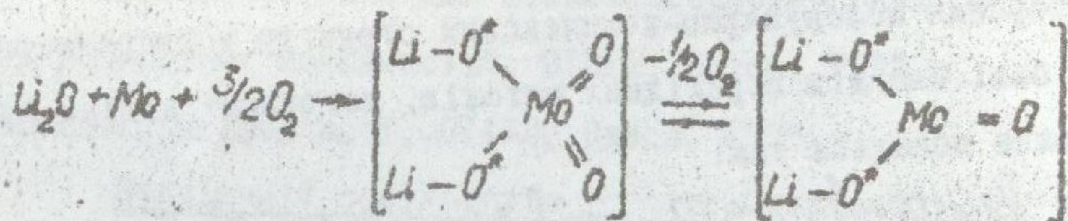
Нами встановлено також, що схемі молекулярні комплекси можуть не виступати у своїй структурі одновалентних катіонів. Для їх утворення хемосорбція кисню на оксиді:



можливий варіант: $3(T=0) + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow [O - T - \text{O}^* - T - \text{O}^* - T - O]$



і метал



Структури молекулярних комплексів виявляють наявність двох нерівноцінних атомів кисню. Один із них зв'язаний з іоном перехідного металу таким же методом, як у звичайних оксидах цих металів, другий зумовлений упродовженням літій (інших дужних металів) і появою дірки, і знаходиться між ними, - він позначений зірочкою - це активований кисень O^* , який відрізняється підвищеною рухливістю у структурі оксиду.

Остання обставина грає роль однієї з передумов у виявленні напівпровідникових каталітичних властивостей досліджуваними

матеріалами.

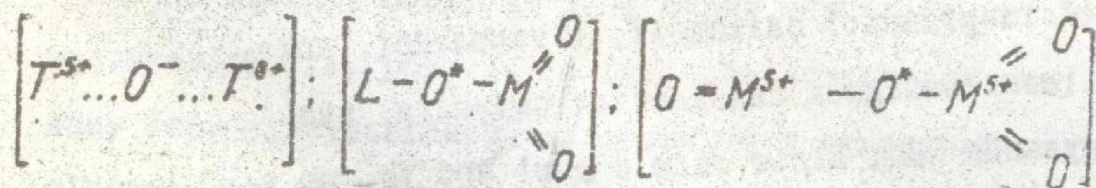
Другим можливим фактором, стосовно каталізу с та обстави-
на, що L - схожі метали, які входять у склад розглянутих мо-
лекулярно-комплексних структур, мають малий потенціал іонізації.
Тому дані комплекси можуть бути активними центрами хемосорбції
кисню.

Механізм переходу кисню у активований стан може бути слі-
дуючим: у комплексі рухливий кисень коливається між іонами L
та T^{2+} . При деякій енергії коливального руху іон кисню може
наближатися до іону настільки, що вірогідність проникнення для
електрону (за тунельним ефектом) може значно вирости і у резуль-
таті може відбутися електронний перехід.

Глава 2. Вивчалася квазімолекулярна природа комплексоут-
ворення, відповідального за каталітичну активність твердих роз-
чинів оксидів перехідних металів з літієсхожими іонами.

Досліджувалась діркова провідність у поверхневому шарі
оксидів та її зв'язок з величиною поверхні каталізатора, числом
активних центрів та ступенем їх заповнення хемосорбованим кис-
нем.

Розглянуті чисті оксиди і тверді розчини оксидів перехід-
них металів з літієсхожими іонами типу $L_x T_{1+2x} O_2$, де $100 x$ -
ат. % літієсхожих іонів. Встановлено, що за провідність у окси-
дах відповідають діркові перетворення типу: $T_1^{2+} + T_2^{2+} \rightarrow T_1^{3+} + T_2^{1+}$
при яких відбуваються міґонні перескоки дірок та активні моле-
кулярні комплекси



Практично, всі типи діркових переходів знаходяться в залежності $I_{GS} = f(\eta)$ при визначенні енергії активації електропровідності. Літійсхові іони сприяють хемосорбції кисню на катіонних центрах T -металу.

На базі проведених досліджень розроблені молекулярні механізми активації та дії катодних електродів на основі відновлених оксидних електродів. Упровадження оксиду літію у ґратку оксиду молибдену чи вольфраму призводить до утворення поверхневого шару, який є каталізатором кисневого електроду.

Глава 2. Подані результати дослідження квазіметалічних кластерних центрів (КМЦ), які виникають при відновленні легированих оксидних матеріалів та істотно підвищують їх каталітичну активність.

Оксидні системи на базі твердих розчинів $M_x Mo_{2-x} O_6$ та $M_x W_{2-x} O_6$ (де M - один з лужних металів) відновлювалися у отруєнні середовищі протягом 10, 12, та 16 годин. Електронсграмми зразків чітко свідчать про текстуровання їх поверхні у процесі відновлення, обумовленому формуванням квазіметалічних центрів, субколоїдної дисперсності (в десятків до сотень атомів). Дослідження КМЦ відкриває нові можливості у модифікації різних матеріалів (напівпровідників і діелектриків) і в управлінні їх властивостями. Найважливіше враховувати у тих випадках, коли технологія матеріалу або приладу допускає взаємодію між точковими (атомарними) дефектами кристалічної структури. Під час різних фотохімічних реакцій, радіолізі, термічних та механічних діях, газової та рідинної спітаксії, відновленні, каталізі та у багатьох інших випадках складатиметься ситуація, яка сприятлива для формування КМЦ. Більше того є дані про те, що у результаті кооперативної взаємодії КМЦ можуть утворюватися у кри-

сталі упорядковані растр типу суперґратки.

У даній роботі викладається певна точка зору на фізичну природу КМЦ і розглядаються зв'язані з цими центрами можливості модифікації деяких властивостей оксидних систем. Теорія основних властивостей КМЦ може будуватись на базі моделі, у якій КМЦ розглядається як мала сфера, заповнена формі-газом електронів.

Нами розв'язувалась система лінеаризованих гідродинамічних рівнянь Блоха для сферичного металокластера і були одержані нові результати, які характеризують взаємодія електронного газу КМЦ з електромагнітним випромінюванням, у яких на відміну від макровигляду враховані розміри кластера.

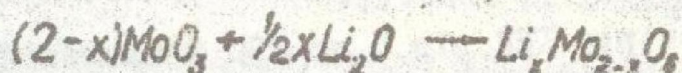
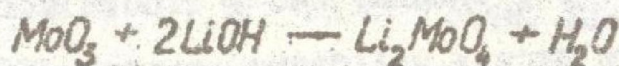
Результатом цього дослідження, зокрема, є установлення залежності спектрального положення смуги оптичного поглинання квазіметалічними центрами від їх розмірів. Так, відповідно нашим розрахункам, на $LSO-IO_3O$ у випадку КМЦ з атомів молібдену у структурі відновленого оксиду молібдену, легшованого лужними металами, збільшення розмірів КМЦ від 5 до 250 Å викликає у зоні спектру зміщення від 370 до 1320 нм. Останні дані можуть мати важливе значення у вирішенні проблем фотокаталізу.

Нами знайдений електрохроматичний ефект у гетеросистемі рідкий кристал-іонний напівпровідник на базі твердого розчину $Li_2Mo_2O_7$, активованого кластерами типу квазіметалічних центрів (КМЦ). Даний ефект може мати широке використання у мікроелектроніці.

За деякими ознаками і, у першу чергу за механізмом електропровідності, розглянута буде сильнокислотна система, піддану термостимульованому відновленню у атмосфері водню, можна віднести до суперіонних провідників. Переніс заряду у даному випадку, як відмічалось, забезпечується присутністю мобільної

підтрагма кисню у структурі твердого розчину з квазіметалічними центрами. Саме формування КМЦ кластерів в $Li_xMo_{2-x}O_6$ ініціює спрацювання тих кооперативних механізмів діркової провідності у яких домінуючу роль грає високомобільний активований кисень O^* . Процеси КМЦ-кластеризації і кисневого активування енергетично узгоджені, у тому розумінні, що перший постачає потрібну енергію для реалізації другого.

Глава 4. Розглянута перспективність системи $Li_2O - MoO_3$ та $Li_2O - WO_3$ як катализатора кисневого (повітряного) електролізу, який має достатньо високу питому енергію у порівнянні з іншими оксидними системами. Дані катализатори готували двома методами: впливом обробки оксиду молибдену гідроксидом літію або октовокислими літієм. При цьому розрахункові концентрації літію у катализаторах складали 10, 20, 30, 40, 50 ат. % літію. Температура приготування була 450, 550 та 650°C. Утворення катализатора в системі представлено схемою:



Фазовий склад катализаторів визначали використовуючи дифрактометр ДРОП-2. Ідентифікацію вели за допомогою Американської рентгеновської картотеки товариства випробовувачів матеріалів.

Як показано нашими дослідженнями, у системі $Li_2O - MoO_3$ утворюється твердий розчин $Li_xMo_{2-x}O_6$. Цей результат не є несподіваним, так як радіуси іонів Mo^{6+} та Li^+ майже однакові - 0,65 нм, 0,68 нм, відповідно. Усі піки Брегга повністю відповідають кристалічній структурі на основі моноклінної одиничної комірки з параметрами ґратки: а-10,666, б-2,885, с-4,953.

β - 99,53.

Дані рентгенофазового аналізу при відсутності у системі нових фаз підтверджували ІЧ-спектрами, вивчених збілук. Уявимо: приклад $UR - 20$, суспензія у вазеліновому маслі. ІЧ-спектри оксиду молибдену містять дві вузькі смуги поглинання 970 та 920 см^{-1} і суцільну смугу поглинання в інтервалі $620-460 \text{ см}^{-1}$. Введення лужного оксиду металу не веде до помітних змін у спектрах в порівнянні з спектром оксиду молибдену. По мірі збільшення концентрації лужного металу змінюється і характер спектру: вузька смуга поглинання 970 см^{-1} , обумовлена колищеним зв'язку $Mo-O$, зміщується у зону зменшення хвильових чисел 910 см^{-1} , що засвідчує зменшення характеру подвійного зв'язку та збільшення його рухливості. Значно збільшується ширина смуги поглинання при 920 см^{-1} і майже зовсім зникає широка смуга поглинання у зоні $620-470 \text{ см}^{-1}$. Дані ІЧ-спектру доводять, що утворення нових фаз у системі $Li_2O - MoO_3$ не спостерігається - нові смуги відсутні.

Активність каталізаторів визначали модельною реакцією розкладу пероксиду водню, питому поверхню каталізаторів - методом БЕТ, електропровідність - за допомогою моста змінного струму.

Деякі кінетичні характеристики каталізаторів у реакції розкладу пероксиду водню наведені у табл. I.

Таблиця I

Деякі кінетичні характеристики каталізаторів (Іприготув. - $823K$)

Ката- ліз. ат. %	n	E,		I _{с4} моль · м ² · сек.	S _{пит} м ² · г	S _F Дж · К ² · моль
		кДж · моль ⁻¹	к · 10 ⁻⁴			
10	0,9	31,4	0,55	2,75	5,0	438,0
20	1,0	30,2	1,95	2,90	5,0	235,0
30	1,0	29,7	3,75	3,05	5,0	270,0
40	1,0	32,5	1,50	2,95	5,0	305,0
50	0,9	33,0	0,95	2,90	5,0	327,0

до n - послідовність реакції, E - енергія активації, k - константа швидкості, A - доекспоненціальний множник, $S_{\text{пит}}$ - питома поверхня, S_f - ентропія активації.

З проведених досліджень можна зробити висновок, що ката- лізатори на основі оксида молібдена, легованого лужним металом, відрізняються достатньо високою швидкістю розкладу перексиду водню, що дозволяє їх використовувати як каталізатори киснево- го (повітряного) електрода хімічного джерела струму.

Розглянута також відновлена система $\text{Li}_2\text{O}-\text{NiO}$, як ка- талізатор іонізації водню. Привабливою є реалізація можливості добування каталізатора іонізації водню з каталізатора кисневого електрода відновленого останнім у струмі водню. Розглянуті електронні конфігурації та валентні стани атомів молібдену та кююю у твердому розчині $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$. Методом валентних зв'язків розраховані енергії зв'язків $\text{O}-\text{Li}$ та $\text{O}-\text{Ni}$ одиничного фрагмен- та кристалевої ґратки твердого розчину $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$. Оксид мо- лібдену - напівпровідник n -типу провідності ($E_g = 2,8$ eВ, робота виходу 4,5 eВ), має ромбічну структуру, у якій кожен атом молібдену оточений октаедрично 6 атомами кисню і ут- ворює зв'язки за рахунок d^2sp^3 або d^3sp^2 гібридних орбіталей. Атоми кисню знаходяться в тетраедричному оточенні і утворюють хімічні зв'язки за рахунок гібридних орбіталей близьких до sp^3 . З урахуванням цього для розрахунку був вибраний фрагмент еле-ментарної комірки. До задачі входить аналіз електронної та ене- ргетичної структури атомів і зв'язків у заданому фрагменті сис-теми $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$. Розрахунок показав, що для збудження атомів фрагментів необхідно затратити енергій 15,34 eВ та 16,09 eВ (1540 і 1640 Дж/моль). Енергія збудження атомів може бути ком- пенсована за рахунок зменшення енергії при утворенні хімічного

зв'язку. В цьому випадку, якщо енергія утворення хімічних зв'язків дорівнює або перевищує сумарну енергію збудження, можна стверджувати, що вихідна модель електронної структури вірна. Для вирішення задачі користувались методом валентних зв'язків. У межах цього методу хвильова функція будується в гібридних атомних орбіталях, при умові, що кожні дві орбіталі, утворені даним зв'язком не ортогональні одна до одної, але ортогональні усім орбіталям, утвореним іншими зв'язками.

Одно-двоелектронні кулоновські та обмінні інтеграли з урахуванням конкретного входу атомних орбіталей і розміщення осей координат центрального атому та інших атомів розраховані на ЕОМ-Е-1030. В табл.2 наведені результати цих розрахунків.

Таблиця 2

Розраховані величини	O-LI Зв'язок	O-NI Зв'язок
1. $\int A_i(r) [-\sum (z_a^2/r_a^3)] A_i(r) dr$	-5,5439	-2,9293
2. $2S_i \int A_i(r) [-\nabla_i^2 - \sum (z_a^2/r_a^3)] B_i(r) dr$	-1,0932	-0,6301
3. $\int B_i(r) [-\sum (z_a^2/r_a^3)] B_i(r) dr$	-3,9935	-4,0206
4. $\iint A_i(r) A_i(r) [1/r_{12}] B_i(r) B_i(r) dr_1 dr_2$	+0,2559	0,2052
5. $\iint A_i(r) B_i(r) [1/r_{12}] B_i(r) A_i(r) dr_1 dr_2$	+0,2324	0,2159
6. $\sum z_a^2 z_p^2 / r_{ap}$	+30,1651	
7. ΔE , ат од.	-0,9160	
8. ΔE , кДж/моль	-546,2	-339,4

Знайдене значення енергії хімічного зв'язку між атомами у даному фрагменті, яке фактично є сумою енергій окремих зв'язків фрагменту, значно перевищує величину енергії 1440 кДж/моль, потрібну для збудження атомів кисню і молібдену відповідно в $3p^3$ та 4^2d^3 валентних станах. Якщо приблизно прийняти, що величин

Інтегралів перекриття є мірою міцності хімічного зв'язку між атомами, то з обчислення інтегралів перекриття S_{O-Li} та S_{O-Mo} можна с'явити енергії зв'язків $O-Li$ та $O-Mo$ 546, та 339,4 кДж/моль. Знайдені значення енергій добре узгоджуються з даними відносно енергій зв'язку, розрахованих з ІЧ-спектрів: 540 кДж/моль та 360-360 кДж/моль.

Таким чином, результати розрахунку енергій хімічного зв'язку між атомами у одиничному фрагменті дають підставу вважати, що прийнята нами вихідна модель та розвинуті на її основі уявлення про електронну конфігурацію та валентний стан атомів кисню і молібдену вірно відображають головні риси реальної електронної структури оксиду молібдену легovanого оксидом літію і допоможе більш адекватно пояснити процеси, що протікають на електроді під час його електрохімічного окислення та відновлення.

В и с н о в к и :

1. Виявлені закономірності процесів утворення молекулярних структур та металічних кластерів на поверхні відновлених у струмені водню твердих розчинів на базі оксиду металу (Mo, W)-оксид лужного металу. Показано, що величина кластера залежить від температури утворення твердого розчину і відсоткового складу лужного металу у твердому розчині. Знайдено, що у кристалічну ґратку оксиду молібдену (оксиду вольфраму) не можливо ввести більше ніж 30% лужного металу.

2. Виявлено суперісну провідність відновленої системи $Li_x Mo_{2-x} O_6$ і електрохроматичний ефект у гетеросистемі рідкий кристал - твердий розчин на базі досліджених оксидних систем.

3. Розроблені методи синтезу каталізаторів кисневого електроду на основі твердих розчинів оксидів молібдену і вольфраму та водневого електроду на основі відновлених у струмені водню

оксидів молібдену та вольфраму з додатками лужних металів.

4. Вперше у досліджуваних системах $Li_x Mo_{2-x} O_6$, $Li_x W_{2-x} O_6$ вивчені впливи концентрація пероксиду водню, тиску кисню, температури на потенціал встановлюючого кисневого електрода у розчині гідроксиду калію. Показано, що на оксидах молібдену та вольфраму з додатками оксидів лужних металів встановлюється квазізворотній перекисно-кисневий потенціал.

5. Вперше як каталізатори водневого електрода вивчені відновлені у струмені водню тверді розчини $Li_x Mo_{2-x} O_6$ та $Li_x W_{2-x} O_6$. Показано, що кластери, які утворюються на поверхні у результаті відновлення, за своєю каталітичною активністю у реакції електроокислення водню не поступаються платині.

Основний зміст дисертації опублікований у роботах:

1. Электрохроматический эффект в гетеросистеме жидкий кристалл-ионный суперпроводник / В.А.Дроздов, В.Г.Мураховский, В.В.Дроздова, Н.П.Паладиенко // Применение жидких кристаллов в вычислительной технике, - Наукова думка. - Киев. - 1980. - С.151.

2. Полибодаты металлов переменной валентности в качестве катализаторов кислородного электрода топливного элемента / Н.А.Чивирева, Е.И.Магденко, В.В.Дроздова, А.Н.Софронков // ОНИТЭ - ХИМ. - Черкассы. - 1982. - С.98.

3. Система контроля атмосферы хранения сельскохозяйственных эдохимикатов / В.И.Левченко, Л.П.Прокопович, В.В.Дроздова, В.Г.Мураховский // Проблемы экологии ресурсосбережения для сельскохозяйственных районов и агропромышленных комплексов: Тез. докл. // Междунар. конф. ОНИТЭ. - Одесса. - 1992. - С.41.

4. Электронные конфигурации и валентные состояния атомов никеля и кислорода в твердых растворах $Li_x Ni_{1-x} O$ / А.Н.Софронков, Л.И.Короленко, В.В.Дроздова // Тез. докл. 53 науч. конф.

ОТНП. - Одесс. - 1993. - С.302.

5. Электрохимические свойства системы $Li_xMo_{2-x}O_6$ /
В.В.Дроздова, В.П.Петросян // Тез.докл. 53 науч.конф. ОТНП. -
1993. - С.303.

6. Электрохимические свойства системы $Li_xW_{2-x}O_6$ /
А.Н.Софронков, Л.Я.Хорошенко, В.В.Дроздова // Укр.хим.журнал. -
1994. - т.6Q- С.179.

Аннотация

Дроздова В.В. Кластеры и молекулярные структуры в легированных оксидных катализаторах.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности П1.04.14 - теплофизика и молекулярная физика, Одесская государственная академия пищевых технологий, Одесса, 1994.

Защищено 6 научных работ, которые содержат теоретические исследования механизмов формирования и свойств молекулярных комплексов и квазимолекулярных кластеров в полупроводниковых материалах типа оксидов вольфрама и молибдена с добавками щелочных металлов, а также результаты экспериментальных исследований. Установлено, что подобные системы весьма перспективны в катализе, бессеребряной фотографии, функциональной микроэлектронике и сенсорной технике.

Осуществлено промышленное внедрение исследованных материалов в производственном катализе, приводятся данные об их эффективности в процессе эксплуатации. Результаты работы эффективно внедрены в учебном процессе при разработке спецкурса "Физические и химические основы катализа".

Abstract

Drozdoва V.V. Clusters and Molecular Structures in the Do-

ped Oxide Catalysts.

The dissertation for the akademik degree competition of the Bachelor of technical science of the speciality 01.04.74 thermophysics and molecular physics, the Odessa State academy of Provision technologies, 1994.

Six scientific publications are presented. They contain theoretical investigations of the formation mechanisms and molecular complexes properties and quasimolecular clusters in semiconducting materials of the oxide type of tungsten and molybdenum with the addition of the alkaline metals. The results of the experimental investigation are given too.

It is stated that similar systems are greatly perspective in the catalysis, silver free photography, functional microelectronics and sensor technique.

It is realized industrial inculcation of the investigated materials in the production catalysis; the data of their efficiency are given in the exploitation process.

The results of this work are inculcated in educational process for working out the special course of "Physical and Chemical Catalysis Bases".

Ключові слова: кластер, молекулярна структура, напівпровідник, каталітична активність.