

Каталитические покрытия Mo_2C и их электрокристаллизация на подложках из молибдена различной конфигурации

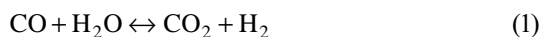
А. Р. Дубровский, О. В. Макарова, С. А. Кузнецов

Получены каталитические покрытия полукарбида молибдена с гексагональной кристаллической решеткой электрохимическим синтезом в солевом расплаве $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{Li}_2\text{CO}_3$ (1,5 масс. %) – Na_2MoO_4 (8,0 масс. %) на подложках из молибдена разной конфигурации. Установлено влияние формы подложки на структуру катодного осадка Mo_2C . Показано, что у гофрированной пластины и проволоки слои полукарбида молибдена имеют схожую морфологию и более рыхлые катодные осадки по сравнению с покрытием Mo_2C на плоской пластине. Синтезированные покрытия испытаны как катализаторы в реакции паровой конверсии монооксида углерода. Показано, что каталитическая активность системы $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}$ в данной реакции выше на 1 – 3 порядка по сравнению с промышленным катализатором $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Изделия из молибдена с каталитическим покрытием использованы для создания противоточного микроструктурированного реактора-теплообменника.

Ключевые слова: каталитические покрытия, полукарбид молибдена, электрохимический синтез, расплавленные соли, микроструктурированный реактор.

Введение

Одним из перспективных направлений водородной энергетики является непосредственное размещение на борту транспортного средства интегрированного устройства, включающего в себя топливный процессор в комбинации с топливным элементом. В результате преобразования, например, природного газа получается водород, который содержит 10 – 12 об. % CO . Реакцию паровой конверсии CO :



используют для того, чтобы удалить монооксид углерода из богатого по водороду газа, поскольку CO является ядом для обменной протонной мембраны топливного элемента. Высокотемпературная реакция конверсии паровой CO обычно проводится на феррохроме ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$) в качестве катализатора при температуре 573 – 723 К, что позволяет снизить содержание CO до 2 об. % и получить дополнительное количество водорода. Затем этот продукт подвергается

низко-температурной реакции паровой конверсии CO с использованием катализатора $\text{Cu} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре 473 – 523 К, что снижает концентрацию CO до 0,1 об. %. Однако низкотемпературный катализатор занимает примерно 70 % объема всей каталитической системы топливного процессора, к тому же он является пирофорным из-за окисления Cu до Cu_2O или CuO , что делает его потенциально опасным.

Таким образом, остается актуальным поиск катализатора с высокой активностью при температурах 473 – 523 К и позволяющий снизить концентрацию CO до 0,1 % для использования в автомобилях и других транспортных средствах. Новый класс каталитических систем на основе карбидов тугоплавких металлов может быть использован для проведения реакции конверсии CO с водяным паром.

Mo_2C катализатор показывает более высокую активность по сравнению с $\text{Cu} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ катализатором [1 – 3] и высокую стабильность в условиях реакции [4 – 6]. Основным методом синтеза карбида молибдена на подложке из молибдена —

окисление молибденовых пластин в потоке сухого воздуха с объемным расходом $50 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ при температуре 673 К в течение 16 ч . В присутствии кислорода при температуре выше 623 К , молибден окисляется до орторомбического оксида MoO_3 , который является наиболее термодинамически стабильным в данных условиях [7], и может быть восстановлен до гексагонального Mo_2C (с содержанием кубического $\text{Mo}_2\text{C} < 10 \text{ масс. \%}$) в потоке, содержащем 20 об. \% метана в водороде при непрерывном нагреве от 300 до 973 К с выдержкой 30 мин в верхней точке [3].

Электрохимический синтез карбидов молибдена из расплавленных солей имеет ряд преимуществ перед другими методами. Так, например, электрохимические методы с применением импульсного и реверсивного токов обеспечивают возможность легко регулировать структуру осадков, толщину, пористость, степень шероховатости и текстуру гальванических покрытий, размер зерен (вплоть до наноразмеров). Другие преимущества электрохимического синтеза: а) относительно низкая температура синтеза ($973 - 1123 \text{ К}$); б) параметры электроосаждения, определенные в лабораторных условиях, могут быть перенесены на крупномасштабные установки, а также быть приспособлены к процессам с использованием подложек сложной формы с соблюдением равномерности толщины, размера зерен и состава покрытий; в) высокая чистота получаемых покрытий, даже при использовании начальных реагентов низкого качества; г) небольшие эксплуатационные расходы и низкая цена электрохимического оборудования.

Ранее [8], электрохимическим синтезом при совместном разряде молибдат- и карбонат-ионов из расплава $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{MoO}_4$ на молибденовой подложке были получены образцы карбида молибдена Mo_2C , которые продемонстрировали на три порядка большую каталитическую активность, по сравнению с промышленным $\text{Cu} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ и объемным Mo_2C катализаторами.

Цель настоящего исследования — электрохимический синтез покрытий Mo_2C при совместном электровосстановлении MoO_4^{2-} и CO_3^{2-} -ионов на изделиях из молибдена различной конфигурации и исследование влияния формы подложки на структуру катодных осадков.

Экспериментальная часть

Подготовка солей

Хлориды щелочных металлов смешивали в необходимом соотношении и погружали в стекло-

углеродную ампулу (СУ-2000), которую помещали в реторту из нержавеющей стали. Реторту вакуумировали до остаточного давления $0,67 \text{ Па}$ сначала при комнатной температуре, а затем при 473 , 673 , и 873 К . Нагрев ячейки проводили программируемой печью, оборудованной терморегулятором Термодат 17ЕЗ. Температуру измеряли Pt-Rh (10 масс. \%) Pt термопарой. Реторту заполняли высокочистым аргоном (содержание примесей: $< 3 \text{ ppm H}_2\text{O}$ и $< 2 \text{ ppm O}_2$) и электролит расплавлялся. Li_2CO_3 и Na_2MoO_4 сушили в вакуумном шкафу при 473 К и добавляли в расплав хлоридов щелочных металлов. Для электрохимического синтеза использовали солевой расплав $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{Li}_2\text{CO}_3$ ($1,5 \text{ масс. \%}$) — Na_2MoO_4 ($8,0 \text{ масс. \%}$).

Подложки из молибдена

В работе использовали плоские и гофрированные молибденовые пластины ($99,99+ \text{ масс. \% Mo}$) размером $100 \times 10 \times 0,1 \text{ мм}$ и молибденовая проволока диаметром $0,25 \text{ мм}$. Синтез Mo_2C на молибденовых пластинах и проволоке проводили при температуре 1123 К в течение $5,5 \text{ ч}$ при катодной плотности тока 5 mA см^{-2} , а в качестве анода использовали ампулу из стеклоуглерода (СУ-2000). После эксперимента образцы промывали дистиллированной водой и спиртом, после чего взвешивали.

Электрохимическая ячейка

Электрохимические исследования проводили методом циклической вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала с помощью потенциостата VoltaLab-40, с программным обеспечением VoltMaster-4 (версия 6). Скорость развертки потенциала (v) варьировали от $5 \cdot 10^{-3}$ до $2,0 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$. Эксперименты осуществляли в диапазоне температур $973 - 1123 \text{ К}$. Циклические вольтамперограммы регистрировали на молибденовом электроде диаметром 1 мм относительно платиновой проволоки, служившей квази-электродом сравнения $\text{Pt} - \text{PtO}_x - \text{O}^{2-}$ [9]. Стеклоуглеродный тигель выполнял функцию вспомогательного электрода.

Исследование покрытий

Для идентификации катодных продуктов использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-2 с монохроматическим CuK_α -излучением и скоростью съемки $0,25 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Шероховатость измеряли на контактном профилометре — модель 130 по стандартизированной

методике и на атомно-силовом микроскопе NanoSpec (без учета длины базовой линии). Для каждого образца проводили измерения с обеих сторон в продольном и поперечном направлении.

Шлиф поперечного сечения готовили следующим образом: образцы заливали эпоксидной смолой, после застывания шлифовали на алмазных порошках с разным размером зерна, полировали алмазными пастами и травили H_2O_2 .

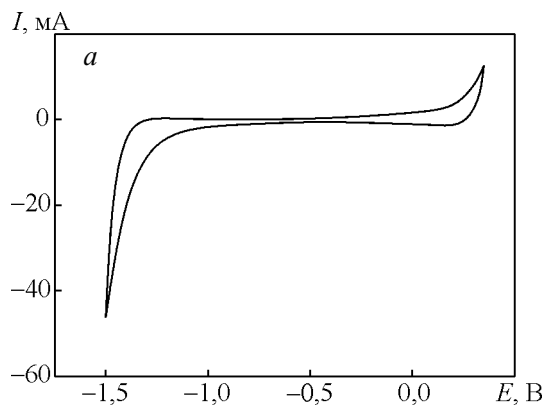
Микроанализ проводили на сканирующем электронном микроскопе LEO – 1450 с энергодисперсионной приставкой ROENTEC для рентгеноспектрального анализа на нетравленной поверхности поперечного сечения шлифа.

Микроструктуру исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на цифровом сканирующем электронном микроскопе SEM LEO-420 и сканирующем электронном микроскопе LEO – 1450, а также оптической микроскопии (ОМ) на анализаторе изображения Thixomet, включающем оптический микроскоп Observer.D1m фирмы “Carl Zeiss” и атомно-силовой микроскопии (АСМ) на атомно-силовом комплексе NanoSpec.

Результаты и их обсуждение

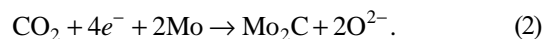
Электрохимический синтез Mo_2C

Вольтамперограмма расплавленной системы $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{Na}_2\text{MoO}_4$ представлена на рис. 1а. Она имеет такой же вид, что и для расплава $\text{NaCl} - \text{KCl}$, поскольку частицы MoO_4^{2-} характеризуются более отрицательным потенциалом разряда, чем катионы Na^+ и K^+ , то есть являются электрохимически неактивными на фоне хлоридов натрия и калия [10].



Вольтамперная кривая имеет лишь два характерных участка, отвечающих разряду катионов натрия и калия и растворению молибденового электрода.

Вольтамперограмма расплава $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{MoO}_4$, полученная на молибденовом катоде представлена на рис. 1б. В катодном полуцикле она имеет три волны R_1 , R_2 и R_3 , а в анодном полуцикле наблюдается только одна волна Ox . Потенциостатический электролиз при потенциалах волн R_1 , R_2 и R_3 приводил по данным рентгенофазового анализа (РФА) к формированию Mo_2C . Единственная волна (Ox) при анодной поляризации подтверждает образование лишь одного продукта в процессе электролиза. Катодная плотность тока для процесса в области потенциалов волны R_1 невысока, что обусловлено низкой концентрацией электроактивных частиц, содержащих углерод. Волна R_1 связана с разрядом CO_2 растворимости, которого в расплаве $\text{NaCl} - \text{KCl}$ составляет $(6 - 8) \cdot 10^{-8}$ мол. см^{-3} [11] и электродный процесс может быть описан следующей реакцией [12]:



В присутствии карбонат-ионов реакция (2) осложнена предшествующей химической реакцией:



Было установлено, что высота волны R_1 уменьшалась с увеличением скорости поляризации и ее практически не наблюдали на вольтамперограммах, полученных при $\nu \geq 1,0 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$, поскольку увеличение скорости поляризации приводило к снижению концентрации CO_2 в расплаве.

Волна R_2 , исходя из данных работы [12] отвечает разряду карбонат-ионов по реакции:

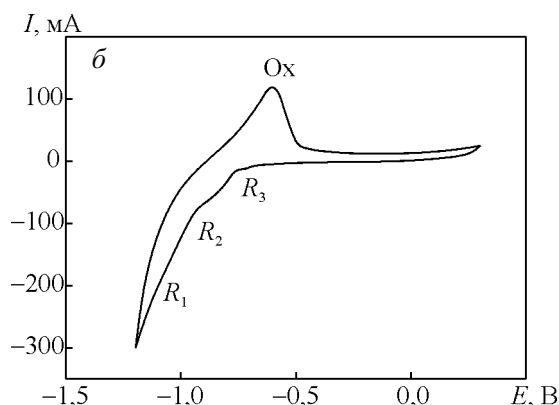


Рис. 1. Циклическая вольтамперная кривая на молибденовом электроде в расплаве: а – $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{Na}_2\text{MoO}_4$, $C_{\text{Na}_2\text{MoO}_4} = 3,58 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot \text{см}^{-3}$; б – $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{MoO}_4$, $C_{\text{Li}_2\text{CO}_3} = 2,8 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot \text{см}^{-3}$, $C_{\text{Na}_2\text{MoO}_4} = 5,47 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot \text{см}^{-3}$. Площадь электрода – $0,238 \text{ см}^2$, скорость поляризации – $0,25 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$, температура – 1123 К . Квази-электрод сравнения – платина.

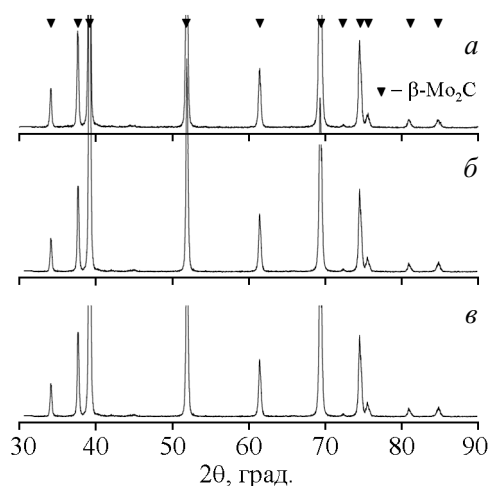
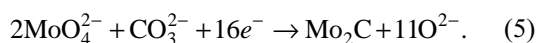
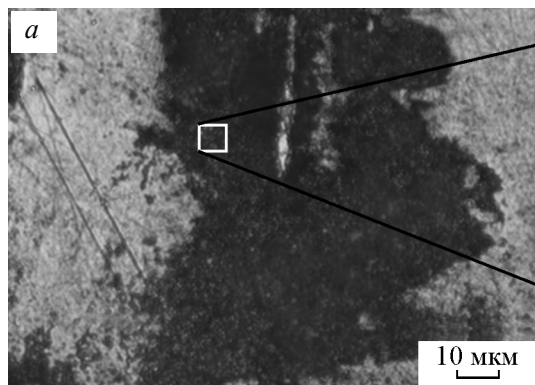


Рис. 2. Рентгенограммы покрытий карбида молибдена на подложках из молибдена различной формы: *а* – плоская пластина; *б* – гофрированная пластина; *в* – проволока, полученных из расплава NaCl – KCl – Li₂CO₃ (1,5 масс. %) – Na₂MoO₄ (8,0 масс. %). Температура – 1123 К, плотность тока – 5 мА см⁻².

Электродный процесс (волна R₃) при совместном электровосстановлении CO₃²⁻ и MoO₄²⁻ с образованием Mo₂C в общем виде может быть представлен реакцией:



Заметим, что заряд частиц MoO₄²⁻ становится возможным вследствие появления катионов лития в расплаве, сдвигающих потенциал разряда молибдат-ионов в положительную область. Для состава расплава, использованного для синтеза карбида молибдена, вольтамперограмма имела одну растянутую по оси потенциалов волну, а применение различных режимов электролиза приводило к формированию на катоде единственного продукта — карбида молибдена состава Mo₂C.



Рентгенофазовый анализ

Во всех случаях электрохимическим синтезом из расплава NaCl–KCl–Li₂CO₃ (1,5 масс. %)–Na₂MoO₄ (8,0 масс. %) был получен полукарбид молибдена с гексагональной кристаллической решеткой (рис. 2). Образование Mo₂C с гексагональной решеткой в процессе электрохимического синтеза происходит вследствие специфических условий (электрическое поле, двойной слой, высокая температура) процесса электрокристаллизации.

Микроструктура плоских пластин молибдена до и после электроосаждения

Шероховатость исходных молибденовых подложек, измеренная на профилометре, составляла 0,06 – 0,15 мкм. Значения шероховатости подложек, полученных АСМ, согласуются со значениями, полученными по стандартизированной методике с использованием профилометра (табл. 1). Но они не могут полностью соответствовать друг другу, так как рассчитаны без учета длины базовой линии. Тем не менее, эти данные важны, поскольку отражают рельеф поверхности на более тонком уровне.

Таблица 1

Значения шероховатости, полученные с использованием атомно-силового микроскопа

	Площадь измерения, мкм	Значения шероховатости, мкм		
		По линии		По площади
		Вдоль образца	Поперек	
Подложка	80×80	0,13	0,733	0,753
Мо	20×20	0,06	0,27	0,27
	5×5	0,01	0,1	0,1
	Образец	80×80	0,31	0,19
	20×20	0,25	0,18	0,203
	5×5	0,12	0,14	0,151

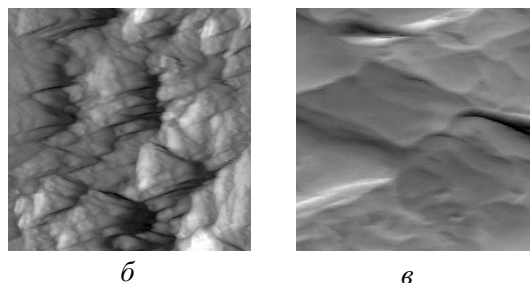


Рис. 3. АСМ поперечного сечения исходной молибденовой пластины: *б* – поле 5,93 × 5,93 мкм, *в* – поле 1,44 × 1,44 мкм

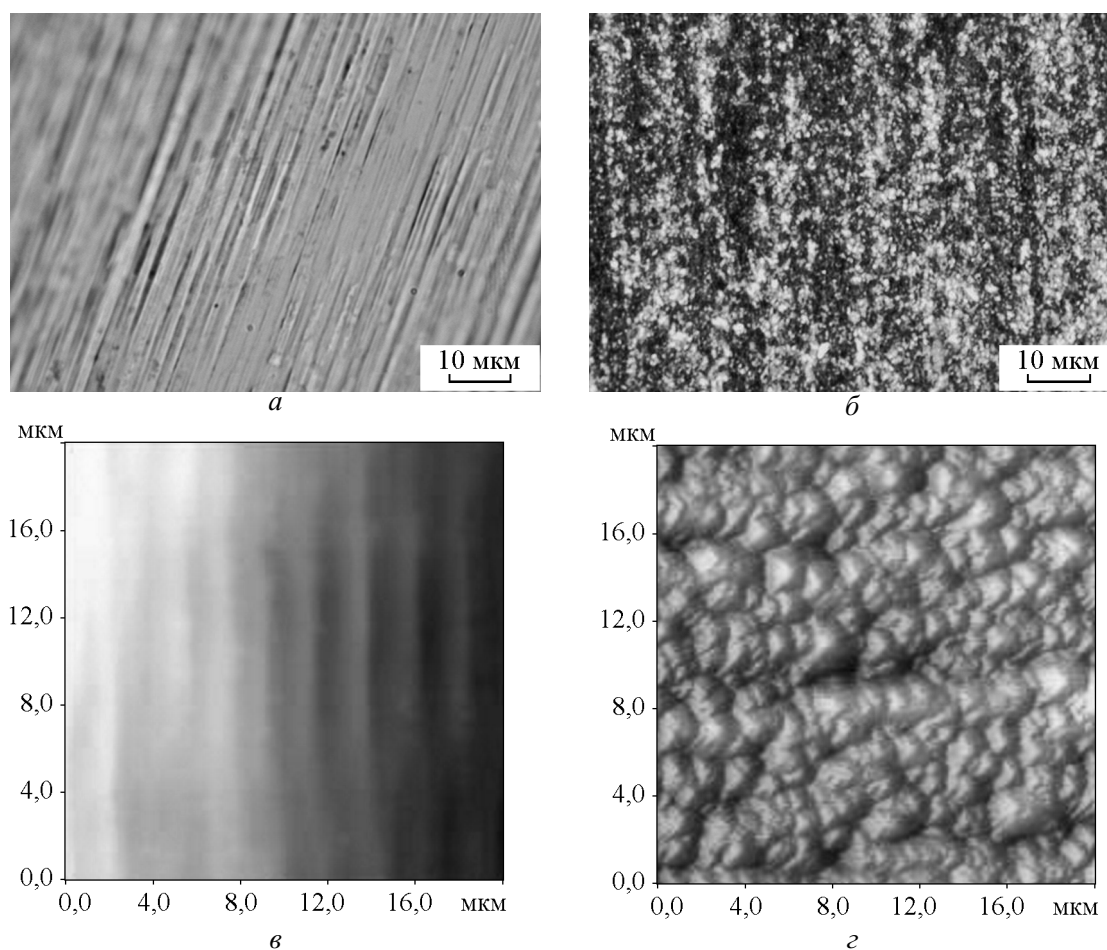


Рис. 4. Микроструктура плоской молибденовой пластины до (*а, в*) и после электрохимического синтеза (*б, з*) покрытия Mo_2C . *а, б* – ОМ, *в, з* – АСМ.

Из данных табл. 1 видно, что параметры шероховатости подложки очень сильно отличаются в зависимости от измеряемой площади, а основной вклад в шероховатость вносят значения с поперечного

направления. Микроструктура шлифа поперечного сечения молибденовой пластины после травления представлена на рис. 3. Как видно из изображений, полученных с ОМ и АСМ исходные молибденовые

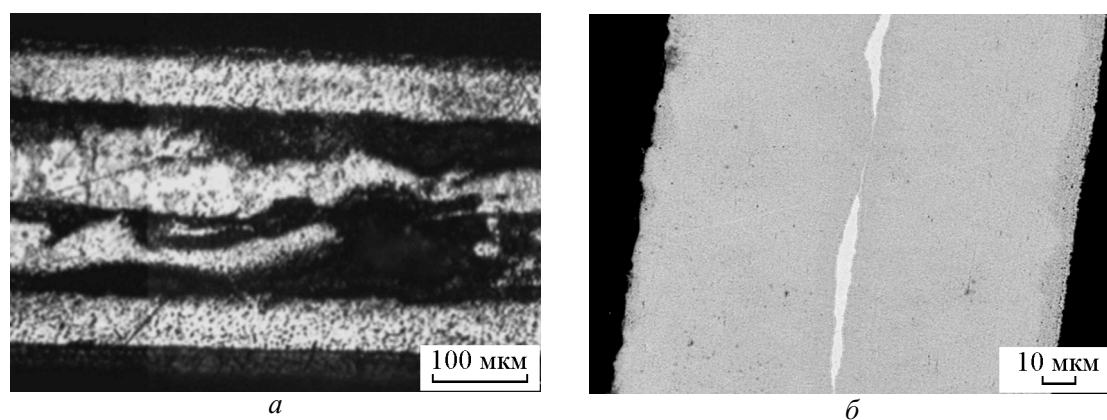


Рис. 5. Микроструктура поперечного сечения плоской молибденовой пластины: *а* – ОМ, исходная подложка; *б* – СЭМ, после электролиза.

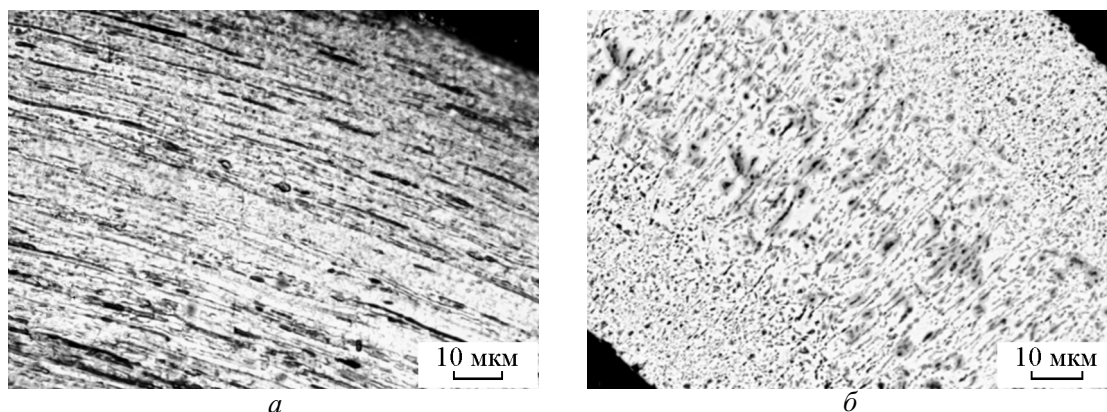


Рис. 6. Микроструктура поперечного сечения гофрированной молибденовой пластины: *а* — ОМ, исходная подложка; *б* — СЭМ, после электролиза.

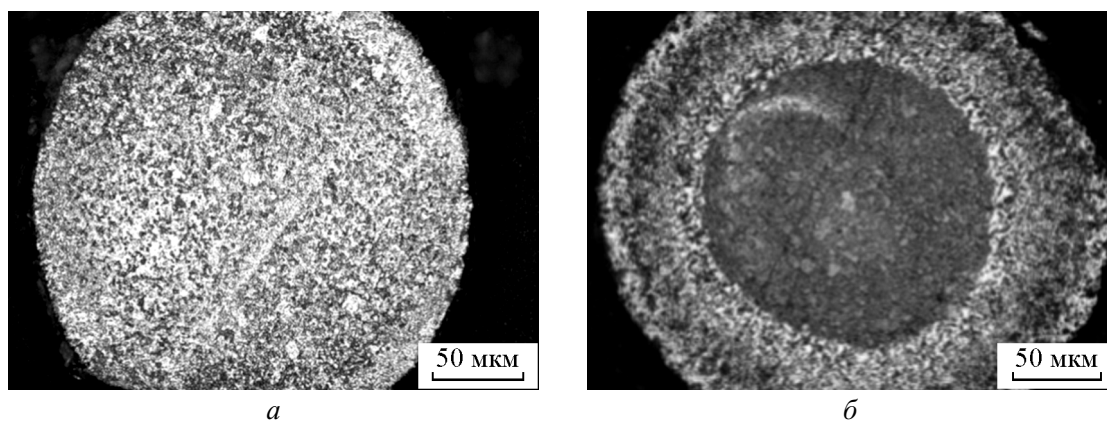


Рис. 7. Микроструктура (ОМ) поперечного сечения: *а* — исходная молибденовая проволока, *б* — катодный осадок Mo_2C на молибденовой проволоке.

подложки, имели структуру проката с продольными полосами деформации (рис. 4).

Шероховатость покрытий Mo_2C на молибдене, определенная с использованием профилометра составляла 0,06–0,35 мкм. После электроосаждения покрытие полукарбида молибдена имеет в разных направлениях значения шероховатости одного порядка, но продольный профиль образца уже становится более рельефный, чем поперечный (табл. 1). Это объясняется “зарастанием” катодным осадком полос проката и формированием более грубого осадка в продольном направлении (рис. 5).

При приготовлении шлифов поперечного сечения исходная подложка часто расслаивалась (рис. 5*а*). После электролиза толщина молибденовой пластины увеличилась на 40 мкм. На шлифе поперечного сечения наблюдалась однородная структура мелкодисперсного типа с остаточным, расположенным по центру шлифа в виде вытянутых островков, исходным молибденом (рис. 5*б*). Ширина “островков” не

превышала 5 мкм, а наличие диффузионной зоны между подложкой и покрытием не установлено.

Микроструктура гофрированных пластин молибдена до и после электроосаждения

Необходимо отметить, что при приготовлении шлифа поперечного сечения гофрированная пластина не расслаивалась, что, по-видимому, связано с деформацией пластины полученной при изготовлении гофры (рис. 6*а*). В случае гофрированных образцов также наблюдалось радикальное изменение структуры, так до электроосаждения преимущественное расположение структурных элементов было продольным (полосы проката, толщиной меньше 1 мкм), то после синтеза покрытия оно становилось поперечным (рис. 6*б*). Шлиф поперечного сечения состоял из двух внешних зон: (30 мкм + 30 мкм) и внутренней зоны толщиной 50 мкм (рис. 6*б*). РФА гофрированной и измельченной пластин показал

наличие лишь одной фазы полукарбида молибдена, поэтому зоны отличаются только структурой. Полная карбидизация гофрированной пластины была подтверждена и микроанализом. После нанесения покрытий толщина образцов составляла 110 мкм.

Микроструктура молибденовой проволоки до и после электроосаждения

Микроструктура шлифа поперечного сечения исходной молибденовой проволоки толщиной 250 мкм представлена на рис. 7а. После электролиза толщина образцов достигала 270 – 280 мкм, то есть увеличение составляло 20 – 30 мкм. Центральная зона, диаметром 160 мкм не изменила своей структуры, а внешняя зона, размером 60 – 70 мкм была радиально направленной и сходна со структурами плоского образца и внешними зонами гофрированной пластины (рис. 7б). На шлифе также выявлен небольшой слой на границе раздела молибден-карбид молибдена толщиной несколько микрон, имеющий мелкодисперсную структуру.

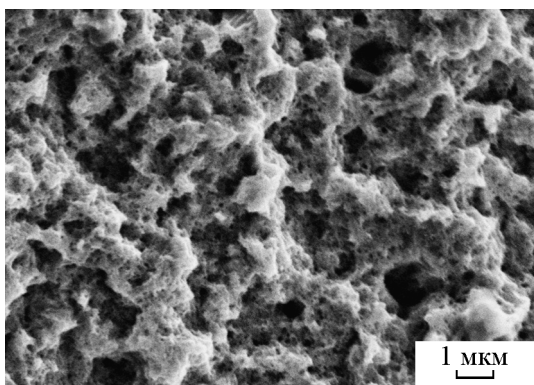


Рис. 8. Морфология покрытия Mo_2C на подложке из молибдена полученного из расплава $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{Li}_2\text{CO}_3$ (1,5 масс. %) – Na_2MoO_4 (8,0 масс.%). Температура – 1123 К, плотность тока – 5 mA cm^{-2} .

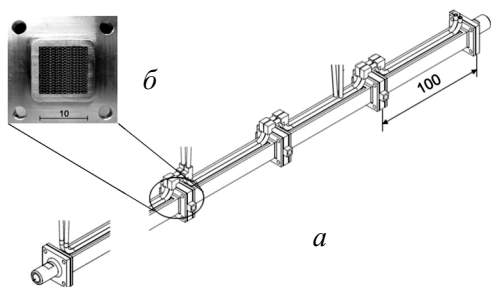
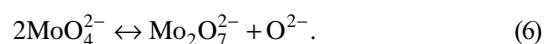


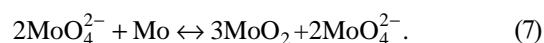
Рис. 9. Схематическое изображение микроструктурированного реактора-теплообменника (а) и его поперечного сечения (б). Размеры даны в мм.

Поведение молибденовой подложки при электрохимическом синтезе Mo_2C и влияние ее формы на структуру осадков

Общим для всех изделий из молибдена является уменьшение толщины подложки в процессе электрохимического синтеза Mo_2C . Причем увеличение времени синтеза приводило к большему уменьшению толщины молибдена. Одно из объяснений такого уменьшения может быть взаимодействие молибдена с электролитом, используемым для электрохимического синтеза. Действительно, покрытие Mo_2C представляет собой пористый слой (рис. 8), который не может препятствовать протеканию реакции металл-соль. Известно, что в расплавах, содержащих молибдат-ионы существует равновесие [13, 14]:



В свою очередь димолибдат-ионы, как это показано в [14] могут взаимодействовать с молибденом по реакции:



Вышеописанный механизм взаимодействия является одной из возможных причин уменьшения толщины подложек, а поведение молибдена при нанесении покрытий Mo_2C из расплавов $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Li}_2\text{CO}_3$ требует дополнительного изучения.

Форма подложки оказывает влияние на структуру катодного осадка. Так у ровной пластины покрытие Mo_2C более плотное (рис. 5б), а у гофрированной пластины (рис. 6б) и проволоки (рис. 7б) карбидные слои имеют схожую морфологию и более рыхлые катодные осадки.

С использованием этих изделий на основании математической модели и расчета термодинамических параметров реакционной смеси и газоохладителя был сконструирован противоточный микроструктурированный реактор-теплообменник (МРТО) [15, 16]. Тело реактора состоит из восьми секций каждая длиной 0,100 м (рис. 9). Каждая секция содержит восемнадцать гофрированных, семнадцать плоских $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}$ пластин и 288 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}$ проволок. Каждая проволока разделяет “большой” треугольный канал на два меньших с образованием 576 треугольных микроканалов в каждой из секций МРТО.

Выводы

1. Получены каталитические покрытия полукарбида молибдена с гексагональной кристалли-

ческой решеткой электрохимическим синтезом в солевом расплаве $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{Li}_2\text{CO}_3$ (1,5 масс. %) – Na_2MoO_4 (8,0 масс. %) на подложках из молибдена различной конфигурации.

2. Предложен механизм взаимодействия молибдена с соевым расплавом в процессе электрохимического синтеза, приводящий к уменьшению толщины подложек из молибдена.

3. Изучено влияние формы подложки из молибдена на микроструктуру катодного осадка каталитического покрытия Mo_2C . Установлено, что у гофрированной пластины и проволоки слои полукарбида молибдена имеют схожую морфологию и более рыхлые катодные осадки по сравнению с покрытием Mo_2C на плоской пластине.

4. Изделия из молибдена с каталитическим покрытием Mo_2C использованы для создания противоточного микроструктурированного реактора-теплообменника.

Литература

1. Patt J., Moon D.-J., Phillips C., Thompson L. Molybdenum carbide catalysts for water-gas shift. *Catal. Lett.*, 2000, v. 65, pp. 193 – 195.
2. Moon D.J., Ryu J.W. Molybdenum carbide water-gas shift catalyst for fuel cell-powered vehicles applications. *Catal. Lett.*, 2004, v. 92, pp. 17 – 24.
3. Lee J.S., Oyama S.T., Boudart M. Molybdenum Carbide catalysts. I. Synthesis of unsupported powders. *J. Catal.*, 1987, v. 106, pp. 125 – 133.
4. LaMont D.C., Gilligan A.J., Darujati A.R.S., Chellappa A.S., Thomson W.J. The effect of Mo_2C synthesis and pretreatment on catalytic stability in oxidative reforming environments. *Appl. Catal. A.*, 2003, v. 255, pp. 239 – 253.
5. Darujati A.R.S., LaMont D.C., Thomson W.J. Oxidation stability of Mo_2C catalysts under fuel reforming conditions. *Appl. Catal. A.*, 2003, v. 253, pp. 397 – 407.
6. Zhu Q., Zhang B., Zhao J., Ji S., Yang J., Wang J., Wang H. The effect of secondary metal on $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst for the partial oxidation of methane to syngas. *J. Mol. Catal.*, A. 2004, v. 213, pp. 199 – 205.
7. Floquet N., Bertrand O., Heizmann J.J. Structural and morphological studies of the growth of MoO_3 scales during high-temperature oxidation of molybdenum. *Oxid. Met.*, 1992, v. 37, pp. 253 – 280.
8. Dubrovskiy A.R., Kuznetsov S.A., Rebrov E.V., Schouten J.C., Kalinnikov V.T. Synthesis of Mo_2C coatings by simultaneous electroreduction of MoO_4^{2-} and CO_3^{2-} ions in molten salts and their catalytic activity for the water-gas shift reaction. *Doklady Chemistry*, 2008, v. 421, Part 2, pp. 186 – 189.
9. Graves A.D., Inman D. Adsorption and the differential capacitance of the electrical double-layer at platinum/halide metal interfaces. *Nature*, 1965, v. 208, pp. 481 – 486.

10. Малышев В.В., Новоселова И.А., Кушхов Х.Б., Шаповал В.И. Высокотемпературный электрохимический синтез — новый метод синтеза дисперсных порошков карбидов молибдена и вольфрама. *Журнал неорганической химии*, 1997, т. 42, с. 540 – 547.
11. Ивановский Л.Е., Некрасов В.Н. Газы и ионные расплавы. М.: Наука, 1979, 182 с.
12. Kuznetsov S.A., Dubrovskiy A.R., Rebrov E.V., Schouten J.C. Electrochemical synthesis of Mo_2C catalytic coatings for the water-gas shift reaction. *Z. Naturforsch.*, 2007, v. 62a, pp. 647 – 654.
13. Шунайлов А.Ф., Барабошкин А.Н., Мартынов В.А. Анодное растворение молибдена в хлоридно-молибдатном расплаве. *Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР*, 1969, т. 13, с. 40 – 48.
14. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976, 280 с.
15. Rebrov E.V., Kuznetsov S.A., de Croon M.H.J.M., Schouten J.C. Study of the water-gas shift reaction on $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}$ catalytic coatings for application in microstructured fuel processors. *Catalysis Today*, 2007, v. 125, iss. 1 – 2, pp. 86 – 96.
16. Dubrovskiy Anton R., Rebrov Evgeny V., Kuznetsov Sergey A., Jaap Schouten C.A microstructured reactor/heat-exchanger for the water-gas shift reaction operated in the 533 – 673 K range. *Catalysis Today*, 2009, vol. 147, suppl. 1, pp. 198 – 203.

References

1. Patt J., Moon D.J., Phillips C., Thompson L. Molybdenum carbide catalysts for water-gas shift. *Catal. Lett.*, 2000, vol. 65, pp. 193 – 195.
2. Moon D.J., Ryu J.W. Molybdenum carbide water-gas shift catalyst for fuel cell-powered vehicles applications. *Catal. Lett.*, 2004, vol. 92, pp. 17 – 24.
3. Lee J.S., Oyama S.T., Boudart M. Molybdenum carbide catalysts. I. Synthesis of unsupported powders. *J. Catal.*, 1987, vol. 106, pp. 125 – 133.
4. LaMont D.C., Gilligan A.J., Darujati A.R.S., Chellappa A.S., Thomson W.J. The effect of Mo_2C synthesis and pretreatment on catalytic stability in oxidative reforming environments. *Appl. Catal. A*, 2003, vol. 255, pp. 239 – 253.
5. Darujati A.R.S., LaMont D.C., Thomson W.J. Oxidation stability of Mo_2C catalysts under fuel reforming conditions. *Appl. Catal. A*, 2003, vol. 253, pp. 397 – 407.
6. Zhu Q., Zhang B., Zhao J., Ji S., Yang J., Wang J., Wang H. The effect of secondary metal on $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst for the partial oxidation of methane to syngas. *J. Mol. Catal. A*, 2004, vol. 213, pp. 199 – 205.
7. Floquet N., Bertrand O., Heizmann J.J. Structural and morphological studies of the growth of MoO_3 scales during high-temperature oxidation of molybdenum. *Oxid. Met.*, 1992, vol. 37, pp. 253 – 280.
8. Dubrovskiy A.R., Kuznetsov S.A., Rebrov E.V., Schouten J.C., Kalinnikov V.T. Synthesis of Mo_2C coatings by simultaneous electroreduction of MoO_4^{2-} and CO_3^{2-} ions

- in molten salts and their catalytic activity for the water-gas shift reaction. *Doklady Chemistry*, 2008, vol. 421, part 2, pp. 186 – 189.
9. Graves A.D., Inman D. Adsorption and the differential capacitance of the electrical double-layer at platinum/halide metal interfaces. *Nature*, 1965, vol. 208, pp. 481 – 486.
 10. Malyshev V.V., Novoselova I.A., Kushkhov H.B. Vysokotemperaturny elektrokhimichesky sintez – novy metod sinteza dypersnykh poroshkov karbidov molibdena i volframa [High temperature electrochemical synthesis — new method of molybdenum and tungsten carbides dispersed powders synthesis]. *Zhurnal neorganicheskoy khimii — Journal of inorganic chemistry*, 1997, vol. 42, pp. 540 – 547.
 11. Ivanovskiy L.E., Nekrasov V.N. *Gazy i ionnye rasplavy* [Gases and ionic melts]. Moscow, Nauka Publ., 1979, 182 p.
 12. Kuznetsov S.A., Dubrovskiy A.R., Rebrov E.V., Schouten J.C. Electrochemical synthesis of Mo₂C catalytical coatings for the water-gas shift reaction. *Z. Naturforsch*, 2007, vol. 62a, pp. 647 – 654.
 13. Shunailov A.F., Baraboshkin A.N., Martynov V.A. *Anodnoe rasstvorenije molibdena v khlорidno-molibdatnom rasplave* [Anodic dissolution of molybdenum in chloride-molybdate melt]. *Trudy institute elektrokhimii URAN SSSR* [Proceedings of the Institute of Electrochemistry UBAS USSR], 1969, vol. 13, pp. 40 – 48.
 14. Baraboshkin A.N. *Elektrokristallizatsiya metallov iz rasplavlennykh soley* [Metals electrocrystallisation from molten salts]. Moscow, Nauka Publ., 1976, 280 p.
 15. Rebrov E.V., Kuznetsov S.A., de Croon M.H.J.M. and Schouten J.C. Study of the water-gas shift reaction on Mo₂C/Mo catalytic coatings for application in microstructured fuel processors. *Catalysis Today*, 2007, vol. 125, iss. 1 – 2, pp. 86 – 96.
 16. Dubrovskiy A.R., Rebrov E.V., Kuznetsov S.A., Schouten J.C. A microstructured reactor/heat-exchanger for the water-gas shift reaction operated in the 533 – 673 K range. *Catalysis Today*, 2009, vol. 147, suppl. 1, pp. 198 – 203.

Статья поступила в редакцию 4.03.2015 г.

Дубровский Антон Решатович — Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева Кольского научного центра РАН (184209 г. Апатиты, Мурманской обл., Академгородок 26а), кандидат технических наук, научный сотрудник, специалист в области синтеза композиционных материалов. E-mail: a.dubrovskiy@chemy.kolasc.net.ru.

Макарова Ольга Викторовна — Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева Кольского научного центра РАН (184209 г. Апатиты, Мурманской обл., Академгородок 26а), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области материаловедения. E-mail: makarova@chemy.kolasc.net.ru.

Кузнецов Сергей Александрович – Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева Кольского научного центра РАН (184209 г. Апатиты, Мурманской обл., Академгородок 26а), доктор химических наук, профессор, специалист в области высокотемпературной химии и электрохимии, электрометаллургии, синтеза композиционных материалов. E-mail: kuznet@chemy.kolasc.net.ru.

Catalytic coatings of Mo₂C and their electrocrystallization on molybdenum substrates of different configuration

A. R. Dubrovskiy, O. V. Makarova, S. A. Kuznetsov

A catalytic coating of molybdenum semicarbide with hexagonal crystal lattice were obtained by electrochemical synthesis in NaCl – KCl – Li₂CO₃ (1,5 wt.%) – Na₂MoO₄ (8,0 wt.%) molten salt on molybdenum substrates with different configurations. Effect of substrate shape on the structure of Mo₂C cathode deposit is established. It is shown that corrugated plates and wires have semicarbide molybdenum layers with similar morphology and soft cathode depositions compare to Mo₂C coating on flat plate. Synthesized coating tested as catalysts in the reaction of vapor conversion of carbon monoxide. It has been shown that the catalytic activity of Mo₂C/Mo in reaction is 1 – 3 orders high compare to Cu/ZnO/Al₂O₃ commercial catalyst. Products made from molybdenum with catalytic coating were used to create a microstructured heat exchanger reactor.

Key words: catalytic coatings, semicarbide of molybdenum, electrochemical synthesis, molten salts, microstructured reactor.

Dubrovskiy Anton — *I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Center RAS (26a Akademgorodok, Apatity, Murmansk reg. 184209 Russia), PhD (Eng), senior scientist. Specialist in the field of composite material synthesis. E-mail: a.dubrovskiy@chemy.kolasc.net.ru.*

Makarova Olga — *I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Center RAS (26a Akademgorodok, Apatity, Murmansk reg. 184209 Russia), PhD (Engineering), senior scientist. Specialist in the field of material science. E-mail: a.dubrovskiy@chemy.kolasc.net.ru.*

Kuznetsov Sergey — *I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Center RAS (26a Akademgorodok, Apatity, Murmansk reg. 184209 Russia), Dr. Sc. (Chemistry), senior scientist. Specialist in the fields of high temperature chemistry and electrochemistry, metallurgy, composite material synthesis. E-mail: kuznet@chemy.kolasc.net.ru.*