

**ФОРМИРОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
ДЛЯ ЭКОТЕХНОЛОГИЙ****Введение**

По мере развития транспорта загрязнение воздушного бассейна постоянно увеличивается. Если в 70–80 годы прошлого века доля вины за загрязнение окружающей среды делилась поровну между промышленностью и транспортом, то в XXI веке наметилась устойчивая тенденция увеличения вклада транспорта, в том числе и железнодорожного, в ухудшение экологической обстановки [1]. С отработанными газами двигателей внутреннего сгорания и дизельных в атмосферу поступают значительные количества токсичных веществ, поступающих. С целью снижения загрязненности атмосферы выхлопные газы пропускают через жидкостные, пламенные (факельные), каталитические (беспламенные) и др. нейтрализаторы [2].

Наибольшее распространение получили насыпные (гранулированные) и монолитные многокомпонентные каталитические системы, содержащие благородные металлы (Au, Ag, Pt, Pd, Rh и Ir) либо композиции переходных металлов и их оксидов (Mn, Fe, Cr, V, Mo, Co, Ce, Ni, W, Cu, Sn) на различных носителях [3]. Требования по снижению газодинамического сопротивления, повышению теплопроводности каталитических нейтрализаторов обуславливают необходимость замены гранулированных носителей на металлы и сплавы [4].

Высокая каталитическая активность, селективность, прочность, пластичность и жаропрочность делают платину и ее сплавы незаменимым материалом для катализаторов, однако высокая стоимость таких материалов ограничивает область их использования. С целью снижения расхода благородных металлов либо полной замены платинидов более дешевыми материалами представляет интерес разработка электролитов и режимов электролиза для формирования сплавов и оксидных систем на основе переходных металлов.

Методика эксперимента

Смешанные покрытия оксидами переходных металлов на титане $M_xO_y \cdot TiO_2$ ($M = Mn, Co, Ni, Fe$) формировали методом микродугового оксидирования с использованием источника постоянного тока Б5-50. В качестве материала подложки использовали сплавы титана ВТ1-0 и ОТ4-1, катода – стержень из нержавеющей стали. Покрытия синтезировали в гальваностатическом режиме при напряжении 100–150 В, плотности тока 0,5–4,0 А/дм² из полифосфатно-цитратных растворов с добавлением солей переходных металлов Mn (II), Co (II), Ni (II) и Fe (II). Процесс оксидирования проводили в течение 30–60 минут при постоянном перемешивании. Температуру электролита в ячейке поддерживали в пределах 20–25 °С проточным циркуляционным охлаждением.

Покрытия сплавом серебро-кобальт толщиной 1–2 мкм синтезировали из цитратно-пирофосфатного электролита в импульсном режиме в диапазоне амплитуд плотностей тока $j = 0,5–5$ А/дм² и частот $f = 19–910$ Гц. Время паузы варьировали в пределах $1 \cdot 10^{-2}–2 \cdot 10^{-1}$ с, время импульса – $2 \cdot 10^{-3}–1 \cdot 10^{-1}$ с. Анодом служила платина, катодом – пластина из меди или никрома.

Элементный состав и морфологию поверхности покрытий исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЕМ) с использованием ZEISS EVO 40XVP.

Каталитическую активность покрытий сплавом Ag-Co и смешанными оксидами оценивали в модельных реакциях электролитического окисления / восстановления глюкозы. Поляризационные измерения проводили в потенциодинамическом режиме в 0,01 М растворе глюкозы на фоне 1М сульфата натрия. Для обоснования надежности и сопоставления результатов определяли кинетические параметры модельных реакций на платиновом электроде при тех же условиях. Каталитическую активность синтезированных покрытий тестировали в реакции окисления монооксида углерода в трубчатом реакторе проточного типа. Исходную смесь СО с воздухом подавали на вход реактора со скоростью 0,025 л/мин при концентрации СО 1 % об. Содержание СО в выходящих из реактора газах анализировали при помощи сигнализатора-анализатора «Дозор».

Результаты и их обсуждение

Хронограммы формовочного напряжения смешанных оксидных покрытий (рис. 1) имеют классический вид с тремя характерными участками. В доискровой области зависимости $U(t)$ практически линейны, поскольку происходит формирование оксидного слоя на поверхности титана с выходом по току,

близким к 100 %. С началом искрения рост напряжения значительно замедляется вследствие пробоя оксидной пленки, скорость образования оксида титана снижается, а в состав покрытий включаются компоненты электролита. Переход в область микродуговых разрядов характеризуется незначительным изменением напряжения и относительной стабильностью процесса.

Наблюдаемая обратно пропорциональная зависимость напряжения искрения от концентрации допанта в электролите (рис. 2) и изменение величины напряжения искрения можно объяснить повышением удельного электрического сопротивления оксидов металлов, включающихся в матрицу TiO_2 , в ряду: $MnO_2 < Fe_3O_4 < Co_3O_4 < NiO$.

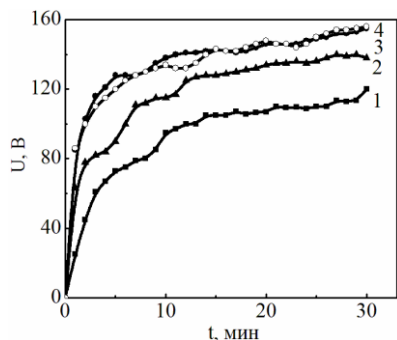


Рисунок 1 – Хронограммы формовочного напряжения в системах: 1 – $Mn_xO_y \cdot TiO_2$; 2 – $Fe_xO_y \cdot TiO_2$; 3 – $Co_xO_y \cdot TiO_2$; 4 – $Ni_xO_y \cdot TiO_2$

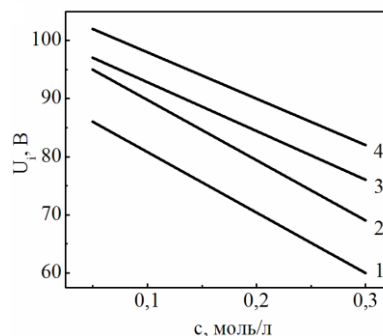


Рисунок 2 – Зависимости напряжения искрения от концентрации допанта в электролите: 1 – Mn^{2+} ; 2 – Fe^{2+} ; 3 – Co^{2+} ; 4 – Ni^{2+}

Исследования [5, 6] кинетических закономерностей электрохимического восстановления серебра, кобальта и сплава серебро-кобальт из пирофосфатного и цитратного электролитов показали, что соосаждение серебра и кобальта лимитируется стадией разряда и осложнено адсорбцией реагентов и химической реакцией диссоциации комплексов $[AgP_2O_7]^{3-}/[AgCit]^{2-}$ и $[CoP_2O_7]^{2-}/[CoCit]^{-}$. Включение кобальта в сплав из разбавленных электролитов достигается в интервале потенциалов $-2,8$ – $-2,4$ В. Поэтому покрытия сплавом серебро-кобальт осаждали в импульсном режиме, позволяющим работать с электролитами низкой концентрации и управлять содержанием компонентов в осадке путем изменения амплитуды плотности тока, времени импульса и паузы. Следует подчеркнуть, что импульсная поляризация экономична с позиции расхода осаждаемого металла [7].

Увеличение амплитуды плотности тока в интервале от $0,5$ до 5 A/dm^2 приводит к снижению выхода по току практически на 20 %, в то же время содержание кобальта в сплаве возрастает на 12 % масс. (рис. 3 а). Снижение выхода по току связано с интенсификацией реакции выделения водорода при увеличении колебаний катодного потенциала, облегчающего процесс рекомбинации. Рост содержания кобальта в сплаве связан с изменением соотношения скоростей парциальных реакций с участием комплексных и простых ионов ($[AgP_2O_7]^{3-}$, $[AgCit]^{2-}/Ag^+$ и ($[CoP_2O_7]^{2-}$, $[CoCit]^{-}/Co^{2+}$ в приэлектродном слое.

Из цитратно-пирофосфатного электролита при плотности тока $0,5$ A/dm^2 осаждаются блестящие мелкокристаллические покрытия с размером зерен 80-120 нм (рис. 3 б), а при $j = 5$ A/dm^2 – матовые с хорошей адгезией к основе.

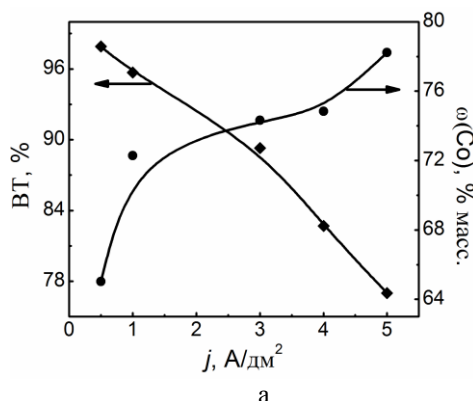
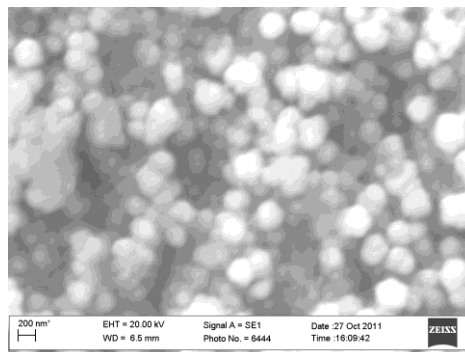


Рисунок 3 – Влияние плотности на выход по току и содержание кобальта в сплаве (а), микрофотография поверхности ($\times 50000$) сплава Ag-Co (б)



Анализ циклических вольтамперограмм, полученных на синтезированных материалах в 0,01 М растворе $C_6H_{12}O_6$, свидетельствует о необратимом окислении глюкозы. Плотность тока обмена, рассчитанная по наклону зависимости $I_{gj} - \Delta E$ для электролитического сплава Ag-Co ($\omega(Ag) = 5 \text{ \% ат.}$) и $Mn_xO_y \cdot TiO_2$ ($\omega(Mn) = 3 \text{ \% ат.}$) сопоставима с Pt и находится в интервале $3,5 \cdot 10^{-5} - 10^{-4} \text{ A/cm}^2$.

Значения температур зажигания реакции окисления CO для сплава с $\omega(Ag) = 5-8 \text{ \% ат.}$ (240–250 °С) и оксидных систем с $\omega(Mn) 3 \text{ \% ат.}$ (250–270 °С) не уступают платине $\omega(Pt) = 100 \text{ \%}$ (200 °С). Степень конверсии составляет 100 % для:

- сплава Ag-Co при температуре 290–300 °С;
- системы $Mn_xO_y \cdot TiO_2$ при температуре 400 °С;
- платины при температуре 260 °С.

Для покрытий $Me_xO_y \cdot TiO_2$ состава: $\omega(Fe) = 2 \text{ \% ат.}$; $\omega(Ni) = 1,2 \text{ \% ат.}$; $\omega(Co) = 3 \text{ \% ат.}$ степень конверсии находится в диапазоне 45–70 % при температуре 420 °С.

Электрохимические методы позволяют в одну стадию формировать покрытия на основе переходных металлов и значительно упростить их технологию. Электролитические покрытия сплавом серебро-кобальт и смешанными оксидами могут служить альтернативой каталитическим материалам на основе металлов платиновой группы и, тем самым, существенно снизить производственные затраты.

Литература

1. Темкин О.Н. Промышленный катализ и экологически безопасные технологии / О. Н Темкин // Соросовский образовательный журнал. –1996. – №10. – С. 42–50.
2. Попова Н.М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. – М.: Химия, 1991.– 176 с.
3. Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Березина Л.А., Любушкин Р.А. Каталитические системы для очистки водорода от CO для топливных элементов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – № 13. – С. 823–829.
4. Стайлз Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы: теория и практика / Под ред. А.А. Слинкина. – М.: Химия, 1991. – 240 с.
5. Кинетические закономерности осаждения сплавов кобальта из комплексных электролитов / М. А. Глушкова, В.О. Савченко, И.И. Степанова, С.А. Корний, Т.Н. Байрачная // Вопросы химии и химической технологии. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2011. – Т. 1, № 4. – С. 132–134.
6. Глушкова М.А. Кинетика электрохимического восстановления серебра и кобальта из цитратных электролитов / М.А. Глушкова, М.В. Ведь // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2010. – № 30. – С. 97–101.
7. Костин Н.А., Кублановский В.С. Импульсный электролиз сплавов. – Киев: Наукова думка, 1996. – 207 с.

УДК 621.35

Глушкова М.О., Майба М.В., Ведь М.В., Сахненко М.Д., Зюбанова С.І.

ФОРМУВАННЯ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ ДЛЯ ЕКОТЕХНОЛОГІЙ

Електрохімічно синтезовано покриття сплавами срібло-кобальт та змішаними оксидами $M_xO_y \cdot TiO_2$ ($M = Mn, Co, Ni, Fe$). Проведено дослідження каталітичної активності одержаних матеріалів в модельних реакціях електролітичного окиснення / відновлення глюкози, за результатами яких встановлено високу ефективність покриттів та можливість застосування як перспективних електрокатализаторів.

Glushkova M.A., Mayba M.V., Ved M.V., Sakhnenko N.D., Zjubanova S.I.

FORMATION OF MATERIALS BASED ON THE TRANSITION METALS FOR ECOTECHNOLOGIES

The coatings of silver-cobalt alloys and mixed oxides $MxOy \cdot TiO_2$ ($M = Mn, Co, Ni, Fe$) were synthesized by electrochemical methods. The research of the obtained materials catalytic activity in model reactions of electrolytic oxidation / reduction of glucose had been conducted. High efficiency of coatings and the possibility of future applications as electrocatalysts was shown.