

УДК 621.35

*Т.О. Ненастіна ^а, М.В. Ведь ^б, М.Д. Сахненко ^б, В.О. Проскуріна ^б***ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ ЕТАНОЛУ В ЛУЖНОМУ СЕРЕДОВИЩІ НА КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОКРИТТЯХ НА ОСНОВІ СПЛАВІВ КОБАЛЬТУ**^а Харківський національний автомобільно-дорожній університет, м. Харків, Україна^б Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна

Досліджено механізм і кінетику електролітичного окиснення етанолу на електродах з композиційними електролітичними покриттями на основі сплавів кобальту з тугоплавкими металами (Mo, W, Zr), які наносили з пірофосфатно-цитратних електродів уніполярним імпульсним струмом густиною 4 А/дм² при співвідношенні тривалості імпульсу/паузи 2/10 мс. Виявлено наявність у складі покриттів кисню, що входить до складу інкорпорованих у металічну матрицю проміжних оксидів вольфраму і цирконію, тому покриття можна розглядати як композиційні. Показано, що морфологія поверхні осаджених за однакового режиму покриттів суттєво різниться залежно від природи і вмісту сплавотвірних металів. Поверхня осадів Co–Mo–WO_x і Co–Mo–ZrO₂ вкрита мережею мікротріщин і на ній спостерігаються сферодні структури діаметром 1–5 мкм. Покриття Co–W–ZrO₂ є суцільним з рівномірно розвинутою поверхнею, а розміри сферодів не перевищують 0,2–2,0 мкм. Циклічні вольтамперограми свідчать про те, що найбільш стабільними в умовах анодної поляризації є композиційні покриття Co–Mo–WO_x завдяки інкорпорації до їх складу оксидів вольфраму і молібдену. Дослідженням кінетики анодного окиснення етанолу на електродах з композиційними покриттями виявлено участь проміжних оксидів металів у перенесенні кисню. За величиною густини струму напівпіка встановлено, що серед розглянутих композитів найвищу електрокаталітичну активність в реакції окиснення етанолу виявляють вольфрамомісні покриття.

Ключові слова: композиційні електролітичні покриття, вольфрам, молібден, цирконій, імпульсний електроліз, вольтамперограма, електрохімічне окиснення етанолу.

DOI: 10.32434/0321-4095-2020-131-4-106-114

Вступ

Паливні елементи виробляють електроенергію за рахунок окисно-відновних перетворень палива і окисника, що окремо і безперервно підводяться ззовні до електрохімічної комірки і реагують на електродах. У паливному елементі хімічна енергія палива перетворюється безпосередньо на електричну, тому такі джерела електричного струму вирізняються високим коефіцієнтом корисної дії, низькою токсичністю продуктів реакції, а також можливістю створення модульної конструкції для досягнення великої потужності. Перспективними для широкого застосування на транспорті і в стаціонарних установках невеликого розміру є низькотемпературні

паливні елементи з полімерним мембранним електролітом. Основна перешкода на шляху їх використання – поки ще висока вартість порівняно із традиційними пристроями, що виробляють енергію. Одним з напрямків розвитку альтернативної енергетики є використання водню як енергоносія. Перспективи розвитку водневої енергетики передбачають виробництво водню, його зберігання, розподіл і використання для виробництва електричної енергії із застосуванням паливних елементів [1].

Проте останнім часом інтенсивно ведуться дослідження зі створення паливних елементів прямого окиснення органічних спиртів – метанолу та етанолу, застосування яких замість вод-

ню дозволяє розв'язати проблеми видобутку, очищення та особливо транспортування, зберігання і розподілу палива, спростити систему його подачі. Причому етанол, завдяки можливості його отримання з біомаси, є повністю поновлюваним джерелом енергії. Електрохімічні процеси, що лежать в основі дії паливних елементів, протікають лише за наявності каталізатора. Як електроди паливного елемента (електрокаталізатори) найчастіше використовують нанесенні гетерогенні каталізатори, при виготовленні яких каталітичні маси наносять на той чи інший хімічно інертний електропровідний носій. Каталітичними компонентами електродів паливних елементів здебільшого є срібло, платина та інші коштовні метали [2,3]. Для досягнення високої активності електрокаталізаторів до їх складу також вводять активуючі добавки. Висока вартість і дефіцитність металів платинової групи обумовлюють необхідність оптимізації складу каталітичних шарів шляхом пошуку нових методів формування та заміни коштовних металів. У роботах [4,5] показано, що гідну конкуренцію дорогоцінним металам щодо каталітичних властивостей і корозійної стійкості можуть скласти сплави перехідних металів, а також оксиди мангану [6,7]. Тому виявлення механізму окиснення етанолу на таких сплавах і металоксидних системах, як і забезпечення стабільності окиснення без карбонізації (утворення і накопичення вуглець(IV) оксиду), може стати перспективним у заміні дорогоцінних металів на більш економічні каталітичні системи.

Вельми ефективним вбачається застосування металоксидних композитів, що дозволить об'єднати обидві групи перспективних матеріалів, тому формування на металевому носії шару електролітичних композиційних покриттів (КЕП) на основі сплавів кобальту з молібденом (вольфрамом) і цирконієм, може забезпечити заданий маршрут процесу електроокиснення

етанолу та підвищити ефективність роботи паливних елементів без застосування високовартісних металів. Дослідження впливу якісного складу композиційних покриттів на основі сплавів кобальту з тугоплавкими металами на швидкість анодного окиснення етанолу в лужних електролітах є предметом даної статті.

Мета роботи – вивчення анодної поведінки композиційних електролітичних покриттів металоксидними композитами Co-Mo-WO_x , Co-Mo-ZrO_2 і Co-W-ZrO_2 у лужному середовищі за присутності етанолу.

Методика експерименту

Механізм та кінетику електрохімічного окиснення етанолу досліджували на електродах з електролітичними композиційними покриттями Co-Mo-WO_x , Co-Mo-ZrO_2 і Co-W-ZrO_2 товщиною не менш 5 мкм.

Покриття наносили з білігандних пірофосфатно-цитратних електролітів [8] на підкладку зі сталі 20, яку попередньо обробляли за відомою методикою [9]. Склад електролітів і концентрації компонентів, опрацьовані раніше [8], надано у табл. 1. Електроосадження композиційних покриттів проводили за однакового режиму, а саме уніполярним імпульсним струмом густиною $j=4 \text{ А/дм}^2$ при співвідношенні тривалості імпульсу/паузи 2/10 мс, які задавали від потенціостата ПИ-50-1.1 з програматором ПР-8 [10]. Електроліз проводили у скляній комірці за двоелектродною схемою з використанням паралельно розташованих нерозчинних анодів з нержавіючої сталі марки Х18Н10Т, об'ємну густину струму підтримували на рівні 2 А/дм^3 . Температуру електролітів підтримували на рівні $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

Хімічний склад покриттів визначали з використанням енерго-дисперсійного спектрометра Oxford INCA Energy 350 (Велика Британія) з інтегрованим програмним середовищем SmartSEM [11]. Аналіз виконували мінімум у

Таблиця 1

Склад електролітів для осадження покриттів на основі сплавів кобальту

Склад електроліту, моль/дм ³	Покриття		
	Co-Mo-WO_x	Co-Mo-ZrO_2	Co-W-ZrO_2
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,2	0,15	0,1
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,16	0,06	–
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,08	–	0,02
$\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	–	0,05	0,05
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,2	0,2	0,2
$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	0,4	0,2	0,2
Na_2SO_4	0,5	0,5	0,5
pH	9–10	9–10	9–10

трьох точках з подальшим усередненням отриманих значень. Морфологію поверхні покриттів аналізували сканівним електронним мікроскопом (SEM) ZEISS EVO 40XVP. Зображення отримували за допомогою реєстрації вторинних електронів шляхом сканування електронним пучком, що дало змогу дослідити топографію з високою роздільною здатністю і контрастністю [12]. Похибка вимірювання вмісту компонентів становила $\pm 0,5$ мас. %.

Циклічні вольтамперограми на електродах з покриттями Co-Mo-WO_x , Co-Mo-ZrO_2 і Co-W-ZrO_2 реєстрували за допомогою потенціостата ПИ-50-1.1 і програматора ПР-8, оснащеного спеціальною платою для цифрової реєстрації даних. Для вимірювання використовували стандартну трьохелектродну комірку ЯСЕ-2, допоміжний електрод – платинова спіраль, електрод порівняння – насичений хлоридсрібний півелемент. Дослідження процесів електроокиснення проводили у лужних водних та водноетанольних розчинах, які готували з реактивів кваліфікації ч.д.а. на дистильованій воді. Температуру розчинів підтримували на рівні $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Результати циклічної вольтамперометрії (ЦВА) при швидкостях розгортки потенціалу $s=0,002-0,05$ В/с аналізували відповідно до алгоритму [13], який базується на використанні загального рівняння електрохімічної кінетики. Висновок щодо природи лімітуючої стадії проводили за результатами аналізу сукупності характеристичних критеріїв електрохімічної реакції, зокрема характеру змінення густини струму піку зі швидкістю сканування потенціалу s , потенціалу піка як функції s , критерію Семерано, тощо. Як показник каталітичної активності використовували густину струму при потенціалі напівпіка ($j_{n/2}$).

Результати та їх обговорення

Відомо, що на каталітичну активність матеріалів суттєво впливає морфологія і ступінь розвинення поверхні [14], які, у свою чергу, за-

лежать не тільки від складу покриттів, а й від режимів осадження, що регулюють умови кристалізації. Раніше було встановлено різницю у механізмі і конкурентний характер співвідношення молибдену з вольфрамом і цирконієм у сплави з металами родини заліза [8]. Тому в даній роботі досліджували покриття, осаджені за однакової густини струму і тривалості імпульсу та паузи. Як свідчать результати енерго-дисперсійного аналізу, до складу покриттів крім сплавотвірних металів входить кисень. Відомо, що концентрація елементів різниться на виступах та упадинах рельєфу, причому виступи збагачені металами, а упадини містять більшу кількість кисню [8,10,11]. Виходячи зі співвідношення мольних відсотків елементів у покритті, можна припустити, що у металеву матрицю включаються проміжні оксиди Mo(W)O_x та ZrO_2 . Якщо взяти до уваги інформацію щодо каталітичних властивостей оксидів молибдену в поєднанні з цирконієм і вольфрамом [15,16], можна припустити, що їх наявність на поверхні сприятиме підвищенню каталітичної активності КЕП.

Мікрофотографії композиційних покриттів (рис. 1) свідчать, що морфологія поверхні КЕП, осаджених за однакових умов електролізу, суттєво різниться, тобто залежить від природи і вмісту сплавотвірних металів. Поверхня КЕП Co-Mo-WO_x і Co-Mo-ZrO_2 (рис. 1,а; 1,б) вкрита мережею мікротріщин і на ній спостерігаються сфероїдні структури діаметром 1–5 мкм. Покриття Co-W-ZrO_2 є суцільним з рівномірно розвиненою поверхнею, а розміри сфероїдів не перевищують 0,2–2,0 мкм. При порівнянні морфології поверхні покриттів стає очевидним той факт, що як мікротріщини, так і мікроглобулярна структура можуть сприяти зростанню істинної поверхні електродів, на якій перебігає реакція електроокиснення етанолу.

Електрокаталітичні властивості електродів з покриттями Co-Mo-WO_x , Co-Mo-ZrO_2 і

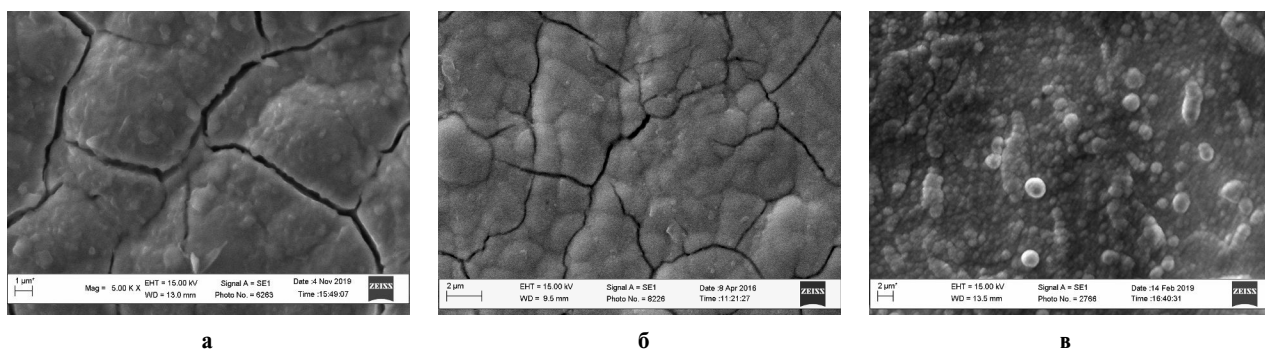


Рис. 1. Мікрофотографії ($\times 5000$) поверхні електродів з КЕП складу, мол. %: а – $\text{Co } 50,2$, $\text{Mo } 16,3$, $\text{W } 4,0$, $\text{O } 29,5$; б – $\text{Co } 50,7$, $\text{Mo } 16,5$, $\text{Zr } 2,3$, $\text{O } 30,5$; в – $\text{Co } 55,7$, $\text{W } 13,8$, $\text{Zr } 0,7$, $\text{O } 29,8$

Co–W–ZrO₂ досліджували у модельній реакції окиснення етанолу в розчині 1 М С₂Н₅ОН на фоні 0,25 М NaOH методом циклічної вольтамперометрії і порівнювали з електрохімічною поведінкою платиного електроду в аналогічному розчині (рис. 2) і ЦВА на композиційних покриттях у фоновому розчині 0,25 М NaOH. На ЦВА платиного електроду візуалізується один пік окиснення етанолу з потенціалом напівпіка $E_{\text{на}/2} \approx -0,05 \dots 0,0$ В, а струм піка j_p становить 0,01 мА/см², тоді як зворотній пік менше прямого анодного. Різниця потенціалів напівпіків окиснення $E_{\text{на}/2}$ і зворотного $E_{\text{пк}/2}$ не перевищує 30 мВ, що свідчить про оборотний характер електрохімічної реакції, яка перебігає за участю двох електронів.

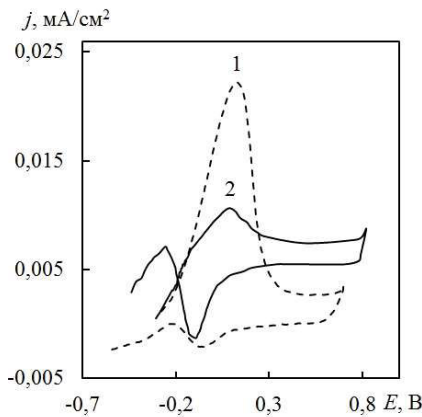
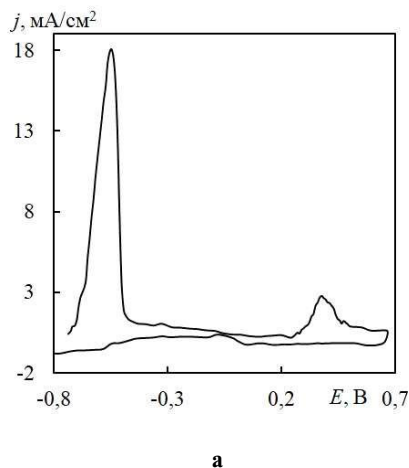


Рис. 2. Циклічна вольтамперограма платиного електроду у фоновому електроліті (1) та за присутності етанолу (2), $s=0,02$ В/с



На циклічних вольтамперограмах, отриманих на електродах з КЕП Co–Mo–WO_x і Co–Mo–ZrO₂ у розчині 0,25 М NaOH, спостерігається пік анодного струму при потенціалах 0,35–0,4 В, який, імовірно, пов'язаний з окисненням компонентів сплаву до проміжних оксидів. Густина струму піку на електродах з покриттям Co–Mo–WO_x знаходиться в межах 7–7,5 мА/см² (рис. 3,а) і на порядок величини перевищує відповідне значення для покриття Co–Mo–ZrO₂ (рис. 4,а).

На ЦВА електроду Co–Mo–WO_x у присутності етанолу (рис. 3,б) анодний пік спостерігається при позитивніших потенціалах ($E_{\text{на}/2} = 0,58–0,7$ В) порівняно із фоновим розчином ($E_{\text{на}/2} = 0,35–0,37$ В), а густина струму піку зростає до 20 мА/см², що вказує на участь проміжних оксидів у реакції окиснення етанолу. Крім цього, різниця густин струму піка у фоновому розчині і за присутності етанолу складає 18–20 мА/см² і перевищує густина струму окиснення етанолу на платиновому електроді (рис. 2), що підтверджує каталітичні властивості сплаву Co–Mo–WO_x. Подальше циклування електроду не змінює загальної картини – потенціал напівпіка не змінюється, а густина струму піка зменшується від першого до третього циклу з наступною стабілізацією на рівні 14–15 мА/см².

Таку поведінку можна пояснити тим фактом, що в процесі окиснення етанолу беруть участь саме проміжні оксиди сплавотвірних металів, які містяться у покриттях і формуються в анодному процесі та здатні відновлюватися при зворотній поляризації.

Порівняльний аналіз ЦВА свідчить, що активність електродів з КЕП Co–Mo–ZrO₂ у реакції окиснення етанолу значно нижча, ніж

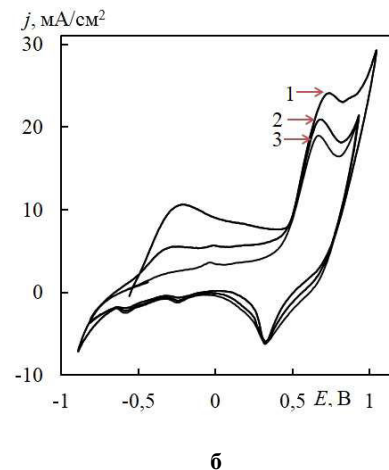


Рис. 3. Циклічна вольтамперограма електродів з композиційним покриттям Co–Mo–WO_x у фоновому розчині (а) і за присутності етанолу (б), $s=0,02$ В/с. Цифри на рисунку відповідають номеру циклу поляризації

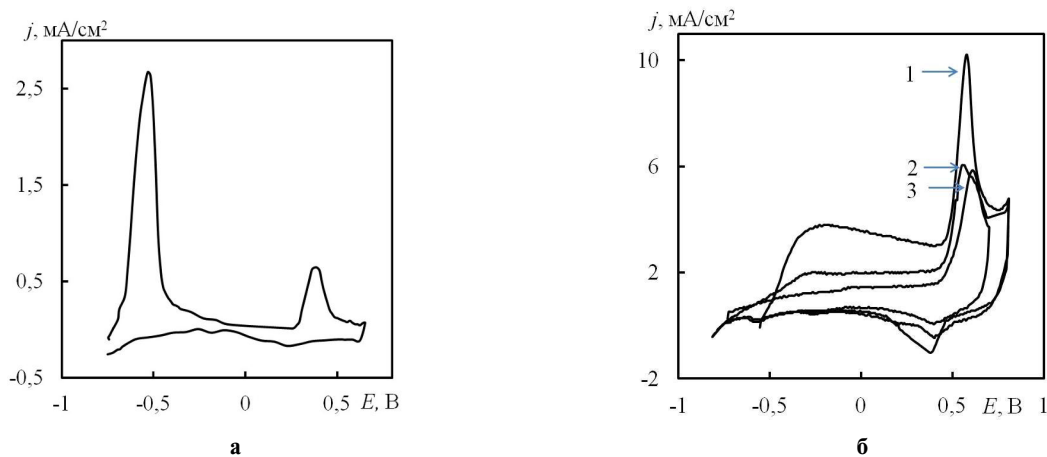


Рис. 4. Циклічні вольтамперограми на електродах з покриттям Co–Mo–ZrO₂ у фоновому розчині (а) і за присутності етанолу (б), $s=0,02$ В/с. Цифри на рисунку відповідають номеру циклу поляризації

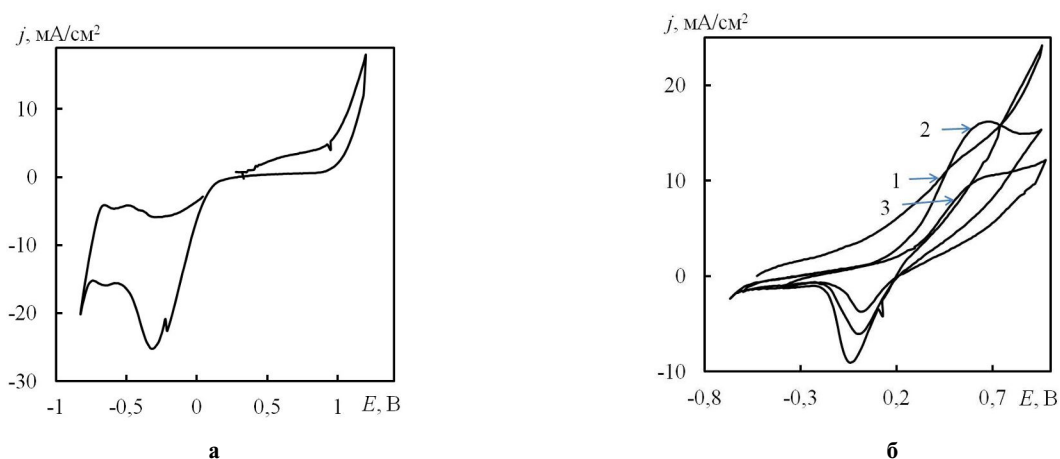


Рис. 5. Циклічні вольтамперограми на електродах з покриттям Co–W–ZrO₂ у фоновому розчині (а) і в присутності етанолу (б), $s=0,02$ В/с. Цифра на рисунку відповідає номеру циклу поляризації

Co–Mo–WO_x, оскільки густина струму піка окиснення становить близько 5 мА/см² (рис. 4,б), хоча і перевищує відповідне значення на платині. Густина струму піку окиснення знижується і стабілізується до шостого циклу на рівні 2 мА/см², а зворотній пік вироджується у хвилю починаючи з другого циклу і після сьомого циклу дорівнює лише 0,1 мА/см², що свідчить про необоротність процесу.

Особливістю електрохімічного поведінки електродів з покриттям Co–W–ZrO₂ у фоновому лужному розчині є відсутність піка на анодній гілці ЦВА і поява широкого піка катодного відновлення (рис. 5,а).

За присутності етанолу характер ЦВА різко змінюється – з'являється пологий широкий пік при анодній поляризації, а зворотній пік зсувається у бік позитивних значень (рис. 5,б). Струм піку знижується від першого циклу до четвертого, а потім стабілізується на рівні 7–

10 мА/см², що майже на порядок вище, ніж для електродів з покриттям Co–Mo–ZrO₂. З огляду на характер циклічної вольтамперограми можна припустити, що анодний процес є необоротним.

Електрокаталітичну активність також можна оцінити за густиною струму $j_{n/2}$ при потенціалі напівпіка (табл. 2). Слід зазначити, що потенціали напівпіків для молібденвмісних КЕП є майже тотожними за всіх швидкостей розгортки потенціалу і зростають з підвищенням s . Відмінність у тенденції змінення $E_{n/2}$ для композиту Co–W–ZrO₂ можна пояснити підвищеним вмістом вольфраму у КЕП. Це підтверджує участь оксидів тугоплавких металів у процесі окиснення етанолу. Аналіз параметра $j_{n/2}$ вказує, що найбільшу каталітичну активність у реакції електрохімічного окиснення етанолу виявляють саме КЕП, до складу яких входить вольфрам.

Кінетичні особливості окиснення етанолу

Таблиця 2

Вплив швидкості розгортки потенціалу на густину струму окиснення етанолу при потенціалі напівпіка

Швидкість розгортки потенціалу, $s, B/c$	Co–Mo–WO _x		Co–Mo–ZrO ₂		Co–W–ZrO ₂	
	$E_{п/2}, B$	$j_{п/2}, mA/cm^2$	$E_{п/2}, B$	$j_{п/2}, mA/cm^2$	$E_{п/2}, B$	$j_{п/2}, mA/cm^2$
0,01	0,32	6,8	0,31	0,6	0,35	5,3
0,02	0,56	8,3	0,54	2,6	0,39	6,4
0,05	0,65	13,5	0,64	3,8	0,67	12,2

на електродах з покриттями Co–Mo–WO_x, Co–Mo–ZrO₂ і Co–W–ZrO₂ досліджували за аналізом характеристичних критеріїв, розрахованих з ЦВА [4]. Лінійна залежність характеристичного критерію $j_a/s^{1/2}$ від швидкості розгортки потенціалу s (рис. 6) свідчить про квазіоборотне окиснення етанолу на сплаві Co–Mo–WO_x, в той час як для електродів з КЕП Co–Mo–ZrO₂ і Co–W–ZrO₂ процес є необоротним.

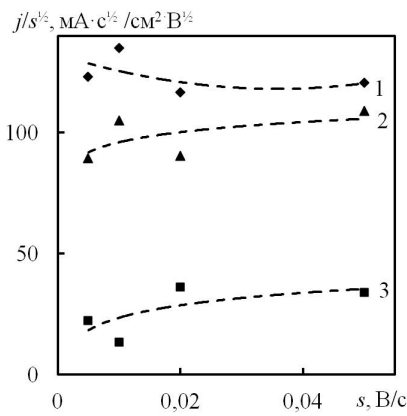


Рис. 6. Залежність характеристичного критерію j/\sqrt{s} від швидкості розгортки потенціалу на електродах з покриттям Co–Mo–W_xO_y (1), Co–W–ZrO₂ (2) і Co–Mo–ZrO₂ (3)

Залежність різниці логарифмів густини струму піку від різниці логарифмів швидкості сканування потенціалу при постійній концентрації етанолу (критерій Семерано, X_s) на КЕП Co–Mo–ZrO₂ становить 1,0, що вказує на адсорбційні ускладнення електродного процесу, характерні саме для гетерогенних каталітичних реакцій, які перебігають через стадію адсорбції реагенту і десорбцію інтермедіатів. Значення критерію Семерано для КЕП Co–Mo–WO_x і Co–W–ZrO₂ становить $X_s=0,40$ і $X_s=0,50$, відповідно, що свідчить про гальмування кінетичних стадій (хімічної або електрохімічної). У зв'язку з цим і каталітичний ефект Co–Mo–WO_x порівняно із Co–W–ZrO₂ менший.

Лінійна залежність струму піка від \sqrt{s} (рис. 7,а) для КЕП Co–Mo–WO_x, Co–W–ZrO₂ має позитивний кутовий коефіцієнт і виходить з початку координат, в той час як для композиту Co–Mo–ZrO₂ ця залежність не є лінійною, що є свідченням сповільненої стадії адсорбції.

Потенціали піків E_p зі збільшенням швидкості розгортки потенціалу (рис. 7,б) зсуваються в бік позитивніших значень.

Розрахований за рівнянням Гошштейна добуток коефіцієнта перенесення на число електронів (αz) для КЕП Co–Mo–WO_x становить 0,24, а для Co–Mo–ZrO₂ і Co–W–ZrO₂ – 0,3 і 0,4, відповідно.

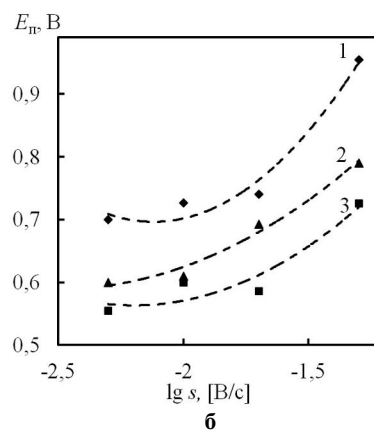
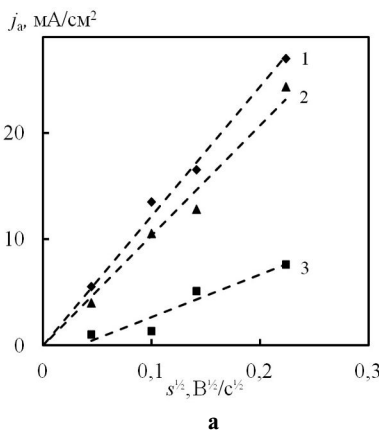


Рис. 7. Залежність густини струму анодного піка (а) і потенціалу піку (б) від швидкості розгортки потенціалу на електродах з КЕП Co–Mo–WO_x (1), Co–W–ZrO₂ (2) і Co–Mo–ZrO₂ (3)

Таблиця 3

Вплив кількості циклів розгортки потенціалу на густину струму окиснення етанолу

КЕП	Густина струму, mA/cm^2	Номер циклу розгортки потенціалу							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Co-Mo-WO _x	j_a	16,4	18,0	14,8	14,8	14,5	14,5	14,4	14,4
	j_k	8,6	7,1	6,9	6,5	6,5	6,5	6,4	6,4
Co-Mo-ZrO ₂	j_a	5,1	3,9	2,9	2,8	2,2	2,0	2,0	2,0
	j_k	0,4	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1
Co-W-ZrO ₂	j_a	12,8	10,2	8,2	6,7	6,4	6,4	6,4	6,4
	j_k	6,2	7,0	8,1	6,8	7,2	7,2	7,2	7,2

Про природу стадії, що лімітує електродний процес, також можна судити і за характером залежності співвідношення густин струмів зворотного j_k та прямого j_a піків від швидкості розгортки потенціалу s (рис. 8).

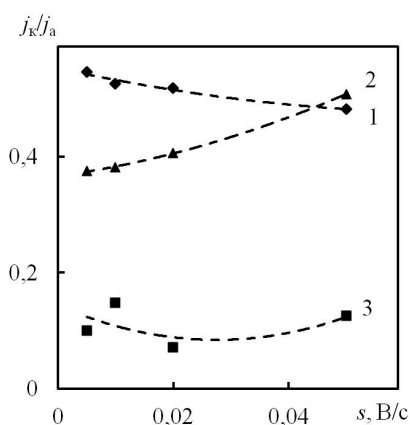


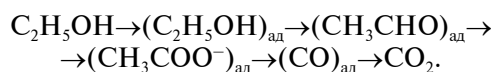
Рис. 8. Залежність j_k/j_a від швидкості розгортки потенціалу на електродах з КЕП Co-Mo-WO_x (1), Co-W-ZrO₂ (2) і Co-Mo-ZrO₂ (3)

Так, співвідношення прямого і зворотного струмів змінюється лінійно зі швидкістю розгортки потенціалу та залишається менше одиниці, причому прямий пік змінюється дещо помітніше, ніж зворотний (табл. 3).

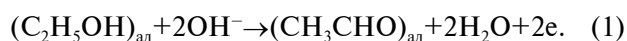
Наведені дані свідчать, що після восьмого циклу поляризації значення потенціалів і струмів піків для досліджуваних покриттів не змінюються, що є відбитком стабільності перебігу процесу і незмінності властивостей поверхні електрокаталізаторів. Аналіз сукупності кінетичних критеріїв дозволяє стверджувати, що окиснення етанолу на КЕП Co-Mo-WO_x ускладнено наступною хімічною реакцією, а на електродах з КЕП Co-W-ZrO₂ і Co-Mo-ZrO₂ – адсорбцією етанолу та інтермедіатів на поверхні електродів.

Таким чином, ґрунтуючись на досліджен-

нях інших авторів [3,5] і наведених результатах, загальну схему електроокиснення етанолу на електродах з КЕП можна надати наступною послідовністю стадій:



Цілком природно, що вплив матеріалу аноду на швидкість процесу буде визначатися перебігом стадії адсорбції і наступного перенесення електронів:



На досліджених електродних матеріалах, які містять перехідні метали змінної валентності, до електрохімічної може додаватись, на наш погляд, наступна хімічна реакція [3], яка асоціюється із участю проміжних оксидів сплавотвірних металів MO_x у перенесенні кисню:



З огляду на можливість утворення оксидів молібдену і, особливо, вольфраму різного складу та високу мобільність кисню в них, саме реакцію (2), поряд із мікроглобулярною розгалуженою поверхнею осадів, можна вважати вирішальною у підвищенні каталітичної активності КЕП.

Висновки

Композиційні електролітичні покриття на основі сплавів кобальту, до складу яких інкорпоровано оксиди тугоплавких металів, осаджено уніполярним імпульсним струмом з пірофосфатно-цитратних електролітів. Показано, що залежно від природи сплавотвірних металів морфологія поверхні суттєво різниться. Поверхня осадів Co-Mo-WO_x і Co-Mo-ZrO₂ вкрита мережею мікротріщин і на ній спостерігаються сферодні структури діаметром 1–5 мкм. Покрит-

тя Co–W–ZrO₂ є суцільним з рівномірно розвинутою поверхнею, а розміри сфероїдів не перевищують 0,2–2,0 мкм. Дослідження анодної поведінки електродів з покриттями Co–Mo–WO_x, Co–Mo(W)–ZrO₂ свідчать про участь проміжних оксидів компонентів КЕП у реакції окиснення етанолу в лужному середовищі.

За величиною піку анодної густини струму встановлено, що серед досліджених композитів найвищу електрокаталітичну активність в реакції окиснення етанолу виявляють вольфрамівмісні покриття Co–Mo–WO_x. Такі каталітичні властивості можна пояснити наявністю оксидів тугоплавких металів, яким притаманні змінні стани окиснення та донорно-акцепторна здатність щодо кисню. Висока каталітична активність КЕП Co–Mo–WO_x дозволяє розглядати їх як перспективні електродні матеріали для хімічних джерел електричної енергії, зокрема паливних елементів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Modeling of electrochemical processes in solid oxide fuel cells* / I.S. Averkov, A.V. Baykov, L.S. Yanovskiy, V.M. Volokhov // *Russ. Chem. Bull.* – 2016. – Vol.65. – P.2375-2380.
2. *Direct electrochemical oxidation of alcohols with hydrogen evolution in continuous-flow reactor* / Wang D., Wang P., Wang S., Chen Y.H., Zhang H., Lei A. // *Nat. Commun.* – 2019. – Vol.10. – Article No. 2796.
3. *New insights on the electrochemical oxidation of ethanol on carbon-supported Pt electrode by a novel electrochemical mass spectrometry configuration* / Guillen-Villafuerte O., Garcia G., Arevalo M.C., Rodriguez J.L., Pastor E. // *Electrochem. Commun.* – 2016. – Vol.63. – P.48-51.
4. *Yapontseva Yu.S., Dikusar A.I., Kyblanovskii V.S.* Study of the composition, corrosion, and catalytic properties of Co-W alloys electrodeposited from a citrate pyrophosphate electrolyte // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* – 2014. – Vol.50. – P.330-336.
5. *Electrochemical oxidation of ethanol using Ni-Co-PVC composite electrode* / Riyanto R., Othman M.R., Salimon J. // *Indones. J. Chem.* – 2011. – Vol.11. – P.75-84.
6. *Manganese(I)-catalyzed α -alkenylation of ketones using primary alcohols* / Gawali S.S., Pandia B.K., Gunanathan C. // *Org. Lett.* – 2019. – Vol.21. – P.3842-3847.
7. *Zeng J., Lee J.Y.* Effects of preparation conditions on performance of carbon-supported nanosize Pt-Co catalysts for methanol electro-oxidation under acidic conditions // *J. Power Sources.* – 2005. – Vol.140. – P.268-273.
8. *Nanostructured functional coatings of iron family metals with refractory elements* / Ved' M.V., Sakhnenko N.D., Yermolenko I.Y., Nenastina T.A. // *Nanochemistry, biotechnology, nanomaterials, and their applications, NANO 2017. Springer Proceedings in Physics.* – 2018. – Vol.214. – P.3-34.
9. *Modeling of the surface treatment of passive metals* / M.V. Ved', M.D. Sakhnenko, O.V. Bohoyavlens'ka, T.O. Nenastina // *Mater. Sci.* – 2008. – Vol.44. – P.79-86.
10. *Electrochemical deposition of Fe–Mo–W alloy coatings from citrate electrolyte* / A.V. Karakurkchi, M.V. Ved', I.Yu. Yermolenko, N.D. Sakhnenko // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* – 2016. – Vol.52. – P.43-49.
11. *Electrodeposition and properties of binary and ternary cobalt alloys with molybdenum and tungsten* / G. Yarmukhamedova, M.Ved', N. Sakhnenko, T. Nenastina // *Appl. Surf. Sci.* – 2018. – Vol.445. – P.298-307.
12. *Корній С.А.* Анодне розчинення граней монокристалу міді в хлоридвмісному водному середовищі // *Фізико-хімічна механіка матеріалів.* – 2003. – № 2. – С.118-119.
13. *Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяцелов М.Р.* Основы современного электрохимического анализа. – М.: Мир, 2003. – 591 с.
14. *Електрохімічна формоутворююча обробка поверхні корозійностійких сплавів* / М.В. Ведь, М.Д. Сахненко, О.В. Богоявленська, Т.О. Ненастіна // *Вопросы химии и хим. технологии.* – 2006. – № 3. – С.123-127.
15. *Structure and catalytic properties of molybdenum oxide catalysts supported on zirconia* / Chary K.V.R., Reddy K.R., Kishan G., Niemantsverdriet J.W., Mestl G. // *J. Catal.* – 2004. – Vol.226. – P.283-291.
16. *Simple hybrids based on Mo or W oxides and diamines: structure determination and catalytic properties* / Bozek B., Neves P., Oszejca M., Valente A., Poltowicz J., Pamin K., Lasocha W. // *Catal. Lett.* – 2020. – Vol.150. – P.713-727.

Надійшла до редакції 25.03.2020

ELECTROCATALYTIC OXIDATION OF ETHANOL IN AN ALKALINE MEDIUM ON COMPOSITE COATINGS BASED ON COBALT ALLOYS

T.O. Nenastina ^{a,*}, M.V. Ved' ^b, M.D. Sakhnenko ^b, V.O. Proskurina ^b

^a Kharkiv National Automobile and Highway University, Kharkiv, Ukraine

^b National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Kharkiv, Ukraine

* e-mail: nenastina@ukr.net

The mechanism and kinetics of electrolytic oxidation of ethanol on electrodes with composite electrolytic coatings were investigated. The electrocatalytic coatings based on cobalt alloys with refractory metals (Mo, W, and Zr) were deposited from pyrophosphate-citrate electrolytes using pulsed current (4 A/dm², the pulse duration and pause duration being 2 and 10 ms, respectively). The presence of oxygen in coatings has been detected that originated from intermediate oxides of tungsten and zirconium which were captured by a metallic matrix, therefore these coatings can be considered to be composite. It was shown that the surface morphology of the obtained coatings depended on the nature and content of metallic constituents, other conditions being equal. The surface of Co–Mo–WO_x i Co–Mo–ZrO₂ showed a network of microcracks and some spheroidal structures with a diameter of 1–5 μm could be observed. The Co–W–ZrO₂ coating was uniform with evenly developed surface and the diameter of spheroids did not exceed 0.2–2.0 μm. Cyclic voltammograms indicated that Co–Mo–WO_x composite coatings were the most stable under the conditions of anodic polarization due to the incorporation of tungsten and molybdenum oxides into their composition. The study of the kinetics of ethanol anodic oxidation on electrodes with composite coatings revealed that some intermediate metal oxides participate in the transfer of oxygen. By comparing the values of half-peak current densities in the reaction of ethanol oxidation, we stated that the highest electrocatalytic activity among the studied composites exhibited tungsten-containing coatings.

Keywords: composite electrolytic coating; tungsten; molybdenum; zirconium; pulsed electrolysis; voltammogram; electrochemical oxidation of ethanol.

REFERENCES

1. Averkov I.S., Baykov A.V., Yanovskiy L.S., Volokhov V.M. Modeling of electrochemical processes in solid oxide fuel cells. *Russian Chemical Bulletin*, 2016, vol. 65, pp. 2375-2380.
2. Wang D., Wang P., Wang S., Chen Y.H., Zhang H., Lei A. Direct electrochemical oxidation of alcohols with hydrogen evolution in continuous-flow reactor. *Nature Communications*, 2019, vol. 10, article no. 2796.
3. Guillen-Villafuerte O., Garcia G., Arevalo M.C., Rodriguez J.L., Pastor E. New insights on the electrochemical oxidation of ethanol on carbon-supported Pt electrode by a novel electrochemical mass spectrometry configuration. *Electrochemistry Communications*, 2016, vol. 63, pp. 48-51.
4. Yapontseva Yu.S., Dikusar A.I., Kyblanovskii V.S. Study of the composition, corrosion, and catalytic properties of Co-W alloys electrodeposited from a citrate pyrophosphate electrolyte. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2014, vol. 50, pp. 330-336.
5. Riyanto R., Othman M.R., Salimon J. Electrochemical oxidation of ethanol using Ni-Co-PVC composite electrode. *Indonesian Journal of Chemistry*, 2011, vol. 11, no. 1, pp. 75-84.
6. Gawali S.S., Pandia B.K., Gunanathan C. Manganese(I)-catalyzed α -alkenylation of ketones using primary alcohols. *Organic Letters*, 2019, vol. 21, pp. 3842-3847.
7. Zeng J., Lee J.Y. Effects of preparation conditions on performance of carbon-supported nanosize Pt-Co catalysts for methanol electro-oxidation under acidic conditions. *Journal of Power Sources*, 2005, vol. 140, pp. 268-273.
8. Ved' M.V., Sakhnenko N.D., Yermolenko I.Y., Nenastina T.A. Nanostructured functional coatings of iron family metals with refractory elements. In: Fesenko O., Yatsenko L. (eds.) *Nanochemistry, biotechnology, nanomaterials, and their applications, NANO 2017. Springer Proceedings in Physics*, 2018, vol. 214, pp. 3-34.
9. Ved' M.V., Sakhnenko M.D., Bohoyavlens'ka O.V., Nenastina T.O. Modeling of the surface treatment of passive metals. *Materials Science*, 2008, vol. 44, pp. 79-86.
10. Karakurkchi A.V., Ved' M.V., Yermolenko I.Yu., Sakhnenko N.D. Electrochemical deposition of Fe–Mo–W alloy coatings from citrate electrolyte. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2016, vol. 52, pp. 43-49.
11. Yar-Mukhamedova G., Ved' M., Sakhnenko N., Nenastina T. Electrodeposition and properties of binary and ternary cobalt alloys with molybdenum and tungsten. *Applied Surface Science*, 2018, vol. 445, pp. 298-307.
12. Kornii S.A. Anodne rozchynennya granei monokrystalichnoyi midi v khlorydvmisnykh vodnykh seredovyschakh [Anodic dissolution of the faces of a copper single crystal in a chloride-containing aqueous medium]. *Fizyko-Khimichna Mekhanika Materialiv*, 2003, no. 2, pp. 118-119. (in Ukrainian).
13. Budnykov G.K., Maistrenko V.N., Vyaselov M.R., *Osnovy srovnennogo elektrokhimicheskogo analiza* [Fundamentals of modern electrochemical analysis]. Mir, Moscow, 2003. 591 p. (in Russian).
14. Ved M.V., Sakhnenko M.D., Bogoyavlens'ka A.V., Nenastina T.O. Elektrokhimichna formoutvoryuyucha obrobka poverkhni korozijnostykykh splaviv [Electrochemical shape-generating surface treatment of corrosion-resistant alloys]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2006, no. 3, pp. 123-127. (in Ukrainian).
15. Chary K.V.R., Reddy K.R., Kishan G., Niemantsverdriet J.W., Mestl G. Structure and catalytic properties of molybdenum oxide catalysts supported on zirconia. *Journal of Catalysis*, 2004, vol. 226, pp. 283-291.
16. Bozek B., Neves P., Oszejca M., Valente A.A., Poltowicz J., Pamin K., Lasocha W. Simple hybrids based on Mo or W oxides and diamines: structure determination and catalytic properties. *Catalysis Letters*, 2020 vol. 150, pp. 713-727.