

**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/дм<sup>2</sup> 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/дм<sup>2</sup> 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:  $MnO_2 < Fe_3O_4 < Co_3O_4 < NiO$ .

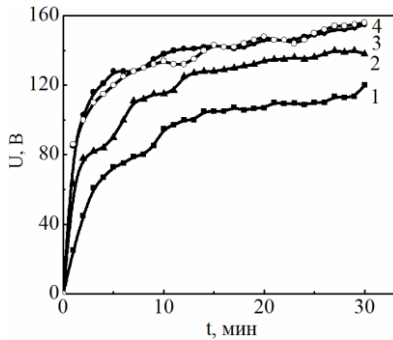


Рисунок 1 – Хронограммы формовочного напряжения в системах: 1 –  $Mn_xO_y \cdot TiO_2$ ; 2 –  $Fe_xO_y \cdot TiO_2$ ; 3 –  $Co_xO_y \cdot TiO_2$ ; 4 –  $Ni_xO_y \cdot TiO_2$

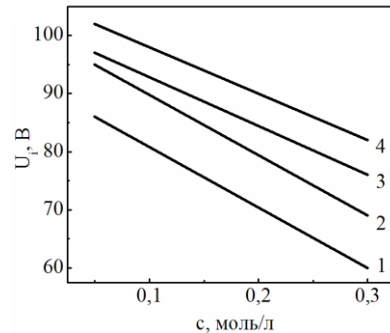


Рисунок 2 – Зависимости напряжения искрения от концентрации допанта в электролите: 1 –  $Mn^{2+}$ ; 2 –  $Fe^{2+}$ ; 3 –  $Co^{2+}$ ; 4 –  $Ni^{2+}$

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.

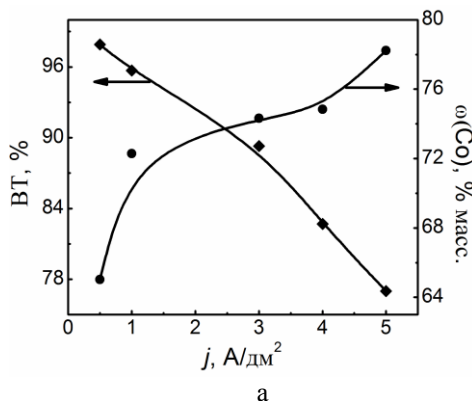
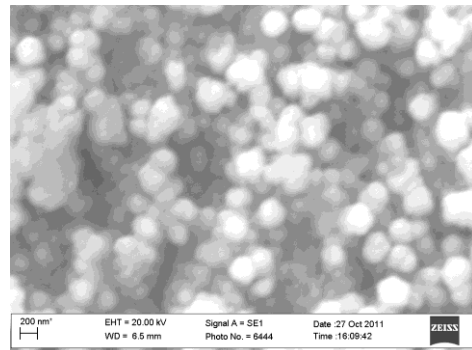


Рисунок 3 – Влияние плотности на выход по току и содержание кобальта в сплаве (а), микрофотография поверхности ( $\times 50000$ ) сплава Ag-Co (б)



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. – Днепропетровськ: 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 «ХП». – Харків: НТУ «ХП», 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.