

УДК 541.13: 621.357

М.В. Вєдь, М.Д. Сахненко, Б.І. Байрачний

**ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО СИНТЕЗУ КАТАЛІТИЧНИХ СПЛАВІВ
ВОЛЬФРАМУ З МЕТАЛАМИ РОДИНИ ФЕРУМУ**

Досліджено закономірності осадження сплавів вольфраму з металами родини феруму електролізом з водних розчинів і показано, що процес сплавоутворення включає хімічну стадію відновлення вольфраматів адсорбованими атомами гідрогену. Встановлено чинники, що впливають на склад і властивості покриттів, та наведено переваги імпульсних режимів електролізу. Визначено склад сплавів з максимальною активністю в реакції електрохімічного виділення водню.

Каталізатори гетерогенних окисно-відновних реакцій, що перебігають у водних розчинах електролітів або газових середовищах, за природою каталітично-активного матеріалу (КМ) в першому наближенні можна представити як сукупність окремих груп: КМ з коштовних металів (платиноїди, срібло, золото); сплави на основі коштовних металів; сплави, що не містять платиноїдів, а каталітичні властивості реалізують за рахунок синергетичного ефекту; окисні системи, як індивідуальні, так і змішані; КМ, поверхня яких модифікована полімерними та іншими матеріалами; матеріали, властивості поверхневих шарів яких змінено шляхом іонної імплантації, допування тощо.

Більш детальна класифікація КМ не може бути виконана коректно, оскільки означені підмножини можуть мати спільні області співіснування, перетинатись, об'єднуватись і т.ін. Зважаючи на дефіцитність та високу собівартість традиційних КМ на основі платиноїдів з високою активністю в електрохімічних реакціях, процесах синтезу, при знешкодженні викидів транспорту, підприємств хімічної промисловості та енергетики, значну кількість досліджень спрямовано на зниження вмісту коштовних металів і навіть їх повну заміну. Важливу роль в цьому відіграють оксиди перехідних металів, змішані та складні оксиди і сплави, в той час як імовірно більш перспективні КМ, створені шляхом модифікування поверхні, ще не набули достатнього розповсюдження.

Активність сплавів щодо електро- та газозового каталізу змінюється із складом нелінійно [1] і в ряді випадків може бути набагато вищою за активність окремих компонентів, що зумовлює необхідність встановлення залежностей між вла-

стивостями КМ і сукупністю параметрів, які відбивають їх кристалографічну структуру, електронну будову та енергетику [2]. Нагальною проблемою залишається і визначення оптимального складу та прогнозування каталітичної активності сплавів. Оскільки остання обумовлюється, зокрема, здатністю адсорбувати молекули реагентів та впливати на перерозподіл електронної густини і руйнування міжатомних зв'язків, енергію зв'язку метал—адсорбат співставляють з енергією зв'язків у адсорбаті та енергією кристалічних ґраток. Імовірно, при підвищенні енергії зв'язку метал—елемент E_{M-E} зростає здатність елемента до адсорбції на поверхні металу або навіть до утворення відповідної сполуки. За величинами енергій кристалічних ґраток E_{M-M} та різниць енергій зв'язків метал—елемент E_{M-E} ($\Delta E_{E_1-E_2}^M = E_{M-E_1} - E_{M-E_2}$) найбільш розповсюджені КМ можна надати у вигляді ранжованих рядів:

$$\text{Ag} < \text{Cu} < \text{Fe} < \text{Pd} < \text{Ni} < \text{Pt} < \text{Mo} < \text{W}; \quad (1)$$

$$\text{Ag} < \text{Cu} < \text{Mn} < \text{Pd} < \text{Fe} < \text{Ni} < \text{Co} < \text{Pt} < \text{Cr} < \text{Ti} < \text{Mo} < \text{Mo} < \text{W}; \quad (2)$$

$$\text{Mn} < \text{Ag} < \text{Ti} < \text{Co} < \text{Fe} < \text{Ni} < \text{Cu} < \text{Mo} < \text{Pd} < \text{Pt} < \text{Cr} < \text{W}; \quad (3)$$

$$\text{Cr} < \text{Pt} < \text{Cu} < \text{Pd} < \text{W} < \text{Ag} < \text{Fe} < \text{Ni} < \text{Co} < \text{Ti} < \text{Mn} < \text{Mo}; \quad (4)$$

$$\text{Cr} < \text{Pt} < \text{Cu} < \text{Pd} < \text{W} < \text{Ag} < \text{Fe} < \text{Ni} <$$

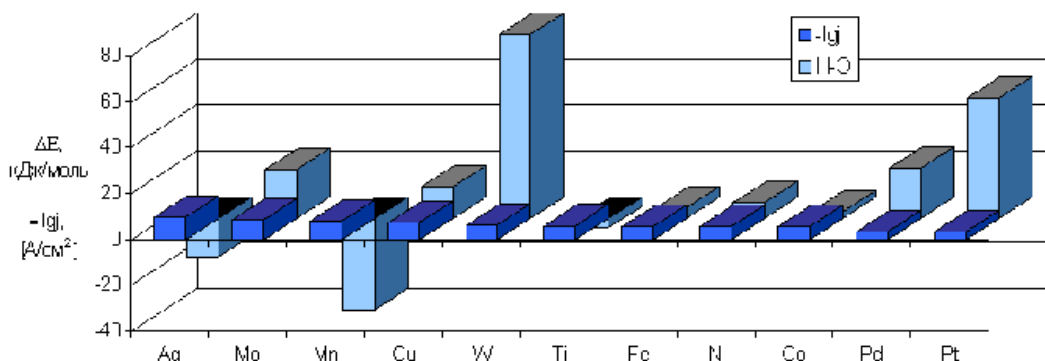
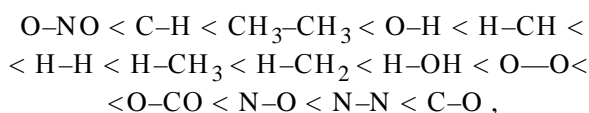


Рис. 1. Співставлення густини струму обміну реакції виділення водню з різницею енергій зв'язків метал—гідроген і метал—окисен.

$$\langle \text{Co} \rangle < \langle \text{Ti} \rangle < \langle \text{Mn} \rangle < \langle \text{Mo} \rangle . \quad (5)$$

За даними аналізу міцності зв'язків у гетеросполуках [3] також можна сформувану ранжовану послідовність:



з якої витікає, що, зокрема, при наявності у суміші одночасно вуглеводнів та оксидів нітрогену і карбону термодинамічно більш імовірними будуть реакції відновлення NO_x до N_2 , окиснення CO та вуглеводнів до CO_2 .

Оскільки електролітичне виділення водню, яке останнім часом привертає значну увагу в зв'язку з проблемами водневої енергетики [4, 5], відбувається у водних розчинах з руйнуванням зв'язку $\text{H}-\text{O}$, то каталітичну активність електродів щодо цієї реакції можна, на наш погляд, оцінювати за різницею енергій $\Delta E_{\text{H}-\text{O}}^{\text{M}} = E_{\text{M}-\text{H}} - E_{\text{M}-\text{O}}$. З іншого боку, кількісною характеристикою електрохімічної активності КМ є густина струму обміну гідрогену (j_{H}^0), тому в межах цієї гіпотези повинен існувати кореляційний зв'язок між послідовністю металів за різницею енергій $\Delta E_{\text{H}-\text{O}}^{\text{M}}$ та j_{H}^0 . Дійсно, така залежність для індивідуальних металів (рис. 1) є добре корельованою, а деяку розбіжність для Mo і W можна пояснити значною енергією зв'язку $\text{M}-\text{H}$, у порівнянні з якою навіть висока енергія зв'язку $\text{M}-\text{O}$ не є визначальною. Така тенденція візуалізується залежністю $j_{\text{H}}^0 - \Delta E_{\text{H}-\text{O}}^{\text{M}}$ (рис. 2), що відбиває вплив природи металу (каталітичну активність) на руйнування зв'язку $\text{H}-\text{O}$ при відновленні гідрогену з водних розчинів, та, попри деяке розсіювання, має добре визначений тренд. З аналізу розташування елементів стосовно лінії тренда випливає, що відомі

з літературних джерел синергетичні сплави [1, 6, 7] утворюються елементами, що лежать по її різні боки. В цьому полягає суттєва відміна запропонованої нами моделі від так званої вулканоподібної залежності, відомої з робіт М.В. Коровіна та його попередників [8]. Деяку обмеженість такої залежності ми довели раніше [9], відзначивши підвищення j_{H}^0 на сплаві $\text{Cu}-\text{Ni}$, хоча сплавотворюючі метали відносяться до однієї гілки, тобто не схильні до синергізму [1]. В той же час з аналізу тренду (рис. 2) цілком ґрунтовним виглядає припущення про утворення каталітично активних сплавів $\text{Cu}-\text{Ni}$, як і вольфраму (молібдену) з Fe , Co або Ni , що були одержані експериментально [7, 10, 11]

Такий підхід можна поширити і на процедуру прогнозування активності (тестування) КМ-сплавів у газофазових окисно-відновних реакціях, зокрема, за участю вуглеводнів, в яких окиснення сполук пов'язано з руйнуванням зв'язку $\text{H}-\text{C}$. Звичайно, щоб довести висунуту гіпотезу, необхідно попередньо надати переконливі докази зв'язку па-

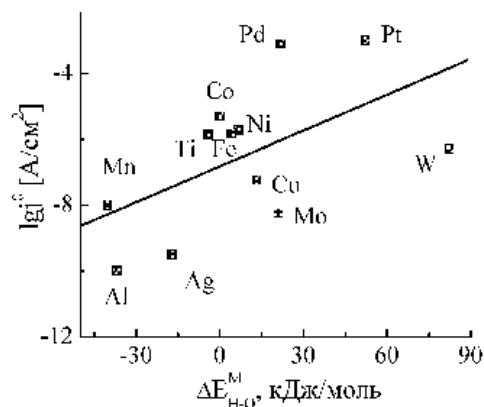


Рис. 2. Взаємозв'язок каталітичної активності металів з різницею енергій $\Delta E_{\text{H}-\text{O}}^{\text{M}}$.

раметрів виділення водню і складу сплавів, тобто залежності j_{H}^0 від вмісту компонентів за різних режимів їх формування.

Прогнозування властивостей сплавів Ni—W та Co—W з використанням апарату нечітких множин на базі сукупності фізико-хімічних характеристик сплавоутворюючих металів [9] показало, що найбільша активність буде притаманна сплавам з $\omega(\text{W}) = 18\text{—}24\%$ мас. З огляду на очікувані властивості керування вмістом компонентів сплавів здебільшого здійснюють варіюванням складу електроліту — природою лігандів та співвідношенням концентрацій сплавоутворюючих компонентів, ПАР, рН. Цей шлях є перспективним при співосажденні металів, механізм відновлення яких близький (Ni—Pd, Ni—Cu), якщо ж один із компонентів виділяється при розряді катіону або комплексу, інший — з оксоаніону, наприклад, сплав Ni—W, а механізми реакцій суттєво різняться, гнучке керування складом сплавів можуть забезпечити нестационарні, зокрема, імпульсні режими електролізу [12]. Відомо, що відновленню вольфрамат-та молібдат-йонів до металу з водних розчинів перешкоджає реакція виділення водню, тоді як у присутності катіонів родини феруму відбувається осаждення сплавів із значним вмістом тугоплавкого компоненту [13]. Цей феномен пояснюють формуванням напівпроникної плівки оксидно-гідроксидних сполук [14] або змішаних комплексів [15], з яких метали співосаджуються у сплав. Запропоновано також модель [10], за якою відновлення молібдену до сплаву Ni—Mo контролюється дифузією, а нікелю — переносом заряду. В роботах [16, 17] подано механізм, за яким утворюється проміжний адсорбований комплекс частково відновлених сполук вольфраму з кобальтом або нікелем. Однак жодна схема не дає однозначної відповіді, чому вольфрам співосаджується у сплав саме з металами родини феруму. Крім того, дослідження здебільшого виконували на підкладках з міді або латуней, що не мало практичного сенсу, одержували сплави у вузькому інтервалі вмісту вольфраму від 7 [18] до 12—28 % мас. [16, 17] або низьких виходів за струмом — від 20 [19] до 38 % [20].

Отже, мета роботи — осаждення на підкладки з нержавіючої сталі сплавів вольфраму з нікелем та кобальтом з варіюваним вмістом тугоплавкого елемента та дослідження впливу складу сплаву на його каталітичні властивості.

Покриття сплавами наносили на підкладки зі сталі Ст3 та Х18Н10Т після їх попередньої формуєтворюючої обробки [21]. Сплав Ni—W одер-

жували з комплексного цитратно-амонійного електроліту, вміст вольфрамату натрію в якому варіювали в межах 0.025—0.1 моль/дм³ при загальній концентрації сульфату нікелю і вольфрамату натрію 0.2, цитратної кислоти — 0.3 моль/дм³, рН розчину підвищували до 8 додаванням гідроксиду амонію [9], а Co—W — з цитратного електроліту, до якого, крім сульфату кобальту (0.2—0.3 моль/дм³), вольфрамату натрію (0.0—0.15 моль/дм³) та цитратної кислоти (0.3 моль/дм³), додавали боратну кислоту до рН 5. Осаждення проводили в гальваностатичному та імпульсному режимах при варіюванні температури, амплітуди густини струму, частоти та скважності імпульсів. Склад сплавів визначали фотоколориметрично та рентгенофлуоресцентним аналізом на портативному спектрометрі Спрут. Каталітичні властивості сплавів оцінювали за струмом обміну водню в розчині сульфатної кислоти концентрацією 1 моль/дм³. Видалення кисню з комірки здійснювали пропусканням аргону водночас з катодною поляризацією протягом 30 хв. Поляризаційні вимірювання проводили з використанням потенціостата ПІ-50-1.1 і програматора ПР-8 у стандартній комірці ЯСЕ-2 у динамічних режимах при варіюванні швидкості розгортання потенціалу в межах $s = 1 \cdot 10^{-3}\text{—}1 \cdot 10^{-1}$ В/с.

Парціальні вольтамперограми відновлення нікелю та кобальту з розчинів простих солей (рис. 3) лінеаризуються у напівлогарифмічних координатах, що відповідає гальмуванню стадії переносу заряду. Добуток коефіцієнту переносу (α) та кількості зарядів (z), що беруть участь у відновленні нікелю та кобальту, становить 0.57 та 0.89, а гетерогенні константи швидкості реакції k_s , розраховані за рівнянням Я. Гохштейна, — $1.54 \cdot 10^{-7}$ та $3.24 \cdot 10^{-7}$ см/с відповідно. У присутності вольфрамат-йонів катодна реакція ускладнюється (рис. 3), а лінеаризація відгуку системи у координатах змішаної кінетики свідчить про внесок хімічної стадії у гальмування процесу осаждення сплавів вольфраму.

Аналіз діагностичних критеріїв кінетики реакцій [22, 23] та їх залежностей від швидкості сканування потенціалу і концентрації йонів Co^{2+} та WO_4^{2-} (на фоні 1 моль/л NaNO_3 та 0.4 моль/л H_3BO_3) дозволив встановити, що при $c(\text{WO}_4^{2-}) \leq 0.01$ моль/л та співвідношенні $c(\text{WO}_4^{2-})/c(\text{Co}^{2+}) < 1$ підвищення s зменшує добуток $j_{\text{H}} \cdot s^{-1/2}$ (рис. 4, а). Звідси випливає, що електродний процес ускладнений наступною хімічною реакцією. Можна припустити, що при розряді йонів кобальту водночас перебігають суміщені реакції відновлення водню та

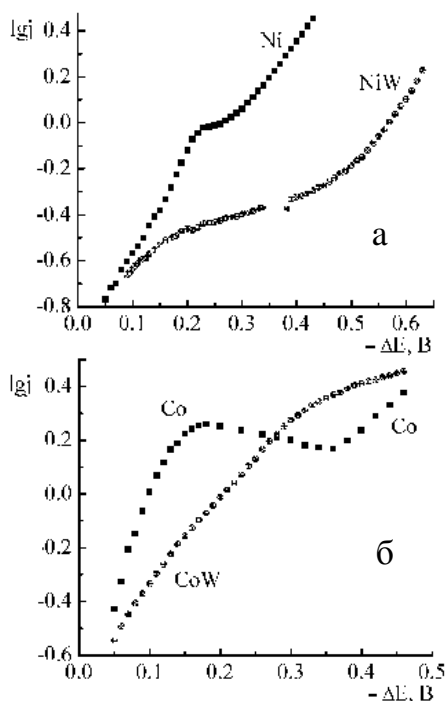


Рис. 3. Вольтамперограми відновлення нікелю і сплаву нікель—вольфрам (а) та кобальту і сплаву кобальт—вольфрам (б) у фоновому розчині.

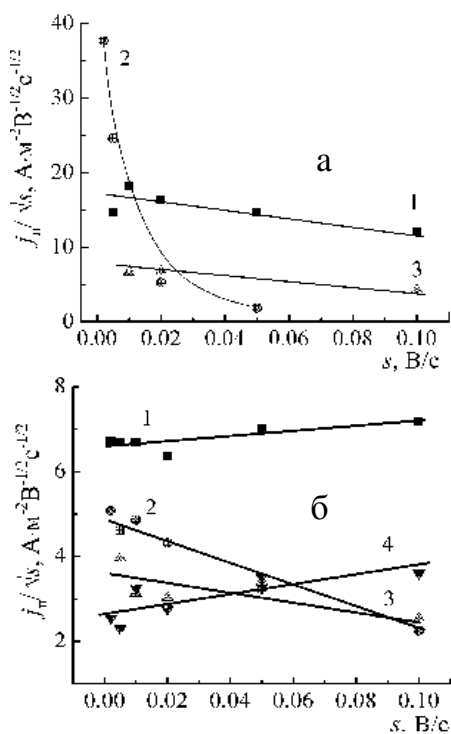
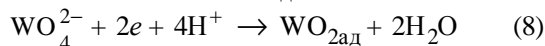
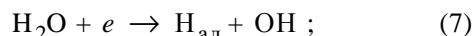
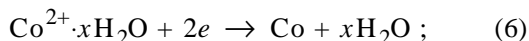


Рис. 4. Характеристичні залежності відновлення сплавів Co—W (а) і Ni—W (б) при $c(M^{2+}) = 0.005$ моль/л (1) та $c(WO_4^{2-})$, моль/л: а — 0.005 (2); 0.075 (3); б — 0.001 (2); 0.005 (3); 0.075 (4).

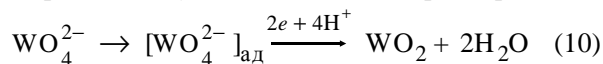
вольфрамат-йонів до оксидів проміжних ступенів окиснення:



і наступна спряжена хімічна реакція:



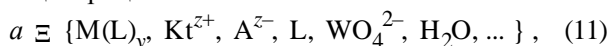
сукупність яких приводить до утворення сплаву Co—W. При збільшенні $c(WO_4^{2-})$ до 0.075 моль/л та $c(WO_4^{2-})/c(Co^{2+}) > 10$ механізм реакцій змінюється: при зростанні швидкості сканування потенціалу спостерігається симбатна, хоч і незначна, зміна j_{II} , а добуток $j_{II} \cdot s^{-1/2}$ зменшується. Процес, імовірно, гальмується стадією адсорбції реагента



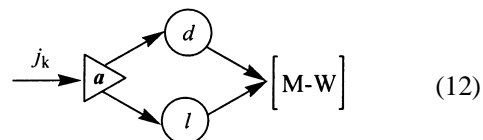
з наступним перебігом хімічної реакції (9).

Аналогічний характер $j_{II} \cdot s^{-1/2}$ і $j_{II} \cdot s^{-1/2} \cdot s$ залежностей притаманний системі Ni^{2+}/WO_4^{2-} , тобто механізм осадження сплаву Ni—W цілком відповідає реакціям (6)—(10). Підвищення загальної концентрації $c(WO_4^{2-})$ та $c(WO_4^{2-})/c(Ni^{2+}) > 2$ приводить до гальмування стадії адсорбції реагента та наступної хімічної реакції, як це спостерігалось і для Co—W. Значення критерію Семерано близькі до 0.5, отже, в цих умовах адсорбційні ускладнення не є вирішальними для електродних процесів сплавоутворення.

Якщо представити склад електроліту як вектор концентрацій компонентів a :

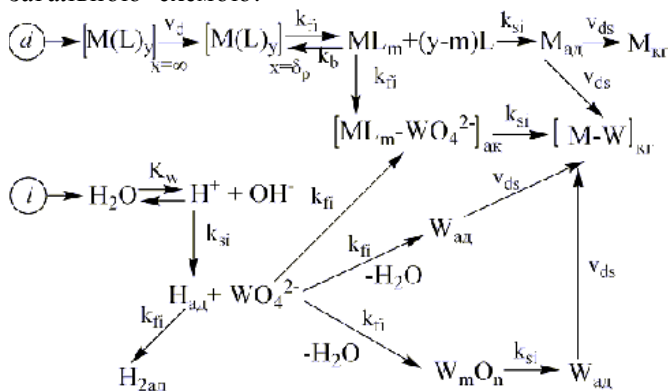


де $M \in \{Ni, Co\}$, Kt^{z+} — катіон, A^{z-} — аніон, L — ліганд, $L \in \{OH^-, Cit^-, NH_3, \dots\}$, то загальна схема перетворень при електрохімічному осадженні сплавів вольфраму $[M—W]$ в конденсованій формі матиме вигляд:



Перебіг парціальних процесів d та l , що враховують швидкості об'ємної (v_d) та поверхневої (v_{ds}) дифузії компонентів a з об'єму розчину ($x=\infty$) до поверхні електрода ($x=0$) або реакційного шару ($x=\delta_p$), електрохімічних (k_{si}) та хімічних (k_{fi}) реакцій, йонний добуток води K_w , утворення ад-атомів $(O_{ад})$ або атомів кристалічної ґратки $(O_{КГ})$, на наш погляд, може бути наданий

загальною схемою:



Така схема враховує класичні уявлення [10, 16, 17] про формування сплавів через утворення активованих комплексів $[ML_m-WO_4^{2-}]_{ак}$ з металами рідини феруму. На користь висунутого механізму співосадження свідчить характер залежності виходу сплавів за струмом (V_c) від амплітуди при сталій частоті імпульсів (рис. 5, а). Вищі значення V_c сплаву Co—W цілком узгоджуються із співвідношенням констант швидкості реакцій відновлення кобальту і нікелю, а вищий

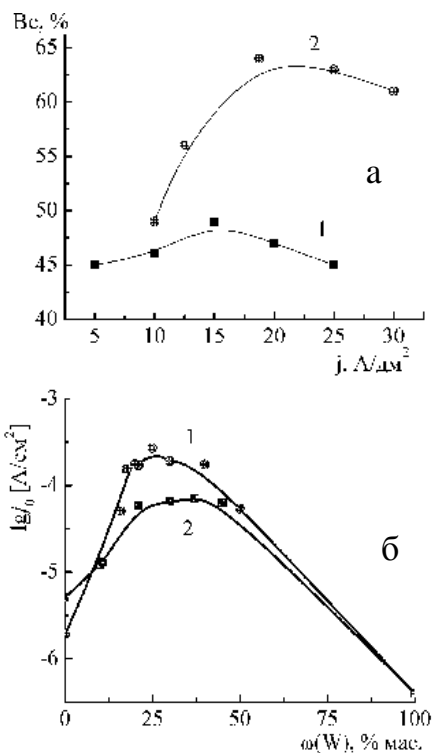


Рис. 5. Залежності виходу за струмом від амплітуди густини імпульсного струму (а) та каталітичної активності від вмісту вольфраму (б) для сплавів Ni—W (1) та Co—W (2).

вміст вольфраму в сплаві Ni—W можна пояснити рядом обставин. По-перше, зростання імовірності перебігу наступної хімічної реакції є наслідком збільшення швидкості утворення $H_{ад}$. По-друге, ця імовірність зростає з підвищенням струму, оскільки за високих густин струму відновлення гідроген-іонів саме на металах рідини феруму лімітується стадією рекомбінації, уповільнений перебіг якої і приводить до накопичення значної кількості реакційно-активного гідрогену на поверхні [4, 13].

Зростання $\omega(W)$ та зниження V_c сплавів при збільшенні тривалості паузи і частоти імпульсів також свідчить на користь наданого механізму: катодний струм в імпульсі переважно зумовлений реакціями (6), (8) та відновленням гідрогену, причому при високих густинах струму лімітуючою стадією останньої реакції буде рекомбінація. За рахунок цього під час паузи створюються умови для хімічної взаємодії (9). Саме тому, на наш погляд, вміст вольфраму в сплавах практично не залежить від амплітуди густини струму поляризації. На користь наведеної схеми свідчить і той факт, що при гальваностатичному електролізі вихід за струмом сплавів досягає 75 %, але вміст вольфраму в більшості випадків не перевищує 28 % мас., тоді як при імпульсному масова частка вольфраму $\omega(W)$ у сплаві Ni—W досягає 54 %, а у сплаві Co—W – 45 %. Суттєву роль відіграє співвідношення концентрацій солей сплавоутворюючих металів в електроліті: максимальний вміст вольфраму в сплавах відповідає інтервалам $c(Co^{2+})/c(WO_4^{2-}) = 1.0-2.5$, $c(Ni^{2+})/c(WO_4^{2-}) = 2-3.5$, з підвищенням $c(M^{2+})/c(WO_4^{2-})$ вміст вольфраму у сплаві Ni—W знижується.

Аналіз кінетичних параметрів реакції виділення водню (рис. 5, б) на електролітичних сплавах, осаджених в імпульсному режимі, дозволяє стверджувати, що прискорення реакції відбувається на покриттях з вмістом вольфраму 20—35 %, які є твердими розчинами інтерметалідів Co_3W і Ni_4W у кобальті та нікелі відповідно. Тестові випробування макетних зразків конверторів на сплавах оптимального складу довели, що очищення викидів дизельних двигунів від вуглеводнів і CO забезпечується на 92—95 %, від оксидів нітрогену (NO_x) — на 20—25 % при зниженні температури реакції.

Таким чином, нами сформульовано гіпотезу про можливість використання різниці енергій зв'язків метал—гідроген і метал—оксиген для прогнозування каталітичної активності матеріалів. Показано, що результати тестування металів у

реакції електрохімічного відновлення водню можна використовувати для оцінки їх активності щодо газофазних реакцій конверсії вуглеводнів. Для технологій природоохоронного спрямування, зокрема знешкодження газових викидів техногенного походження, доцільно застосовувати сплави вольфраму, активність яких наближається до платиноїдів. Встановлено, що найвища активність притаманна сплавам з вмістом вольфраму 21—25 %. Показано, що при осадженні сплавів вольфраму з металами родини феруму поряд з електрохімічним може відбуватись також і хімічне відновлення вольфраматів атомами водню. Умови для співосадження металів створюються завдяки гальмуванню стадії рекомбінації водню на металах родини феруму при високих густинах струму, зокрема при застосуванні імпульсних режимів.

РЕЗЮМЕ. Исследованы закономерности осаждения сплавов вольфрама с металлами семейства железа электролизом из водных растворов и показано, что процесс сплавообразования включает химическую стадию восстановления вольфраматов адсорбированными атомами водорода. Установлены факторы, влияющие на состав и свойства покрытий, и показаны преимущества импульсных режимов электролиза. Определены составы сплавов с максимальной активностью в реакциях электрохимического выделения водорода.

SUMMARY. Some regular trends for the Tungsten alloys with Ferrum family metals electrochemical deposition were studied and shown the process includes chemical step — tungstate ions reduction by adsorbed hydrogen atoms. The parameters influence on the composition and properties of deposited coatings were established. The advantage of the pulse electrolysis regimes was indicated. The alloys composition characterized by maximum activity in the hydrogen electrochemical reduction reactions was estimated.

1. *Коровин Н.В.* // Электрохимия. -1991. -**27**, № 12. -С. 1629—1634.
2. *Проблемы электрокатализа* / Под ред. В.С. Багоцкого. -М.: Наука, 1980.

3. *Гурвич Л.В., Караченцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др.* Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. -М.: Наука, 1974.
4. *Козин Л.Ф., Волков С.В.* Водородная энергетика и экология. -Киев: Наук. думка, 2002.
5. *Ведь М.В., Сахненко Н.Д.* / Proc. of the Vth Int. Conf. "Hydrogen economy and hydrogen treatment of materials". -2007. -Vol. 1. -P. 413—417.
6. *Коровин Н.В., Касаткин Э.В.* // Электрохимия. -1993. -**29**, № 4. -С. 448—460.
7. *Navarro-Flores E., Chong Z., Omanovic S.* // J. Molecular Catal. A: Chem. -2005. -**226**, № 2. -P. 179—197.
8. *Trassati S.* // J. Electroanal. Chem. -1971. -**33**. -P. 351—378.
9. *Сахненко Н.Д., Ладыгин О.С., Артеменко В.М., Ведь М.В.* // Вестн. НТУ "ХПИ". -Харьков: НТУ "ХПИ", 2003. -№ 13. -С. 17—22.
10. *Marlot A., Kern P., Landolt D.* // Electrochim. Acta. -2002. -**48**, № 1. -P. 29—36.
11. *Wikiel K., Osteryoung J.* // J. Appl. Electrochem. -1992. -**22**, № 6. -P. 506—511.
12. *Костин Н.А., Кублановский В.С.* Импульсный электролиз сплавов. Киев: Наук. думка, 1996.
13. *Васько А.Т., Ковач С.К.* Электрохимия тугоплавких металлов. -Киев: Техніка, 1983.
14. *Кузнецов В.В., Павлов М.Р., Кузнецов К.В., Кудрявцев В.Н.* // Электрохимия. -2003. -**39**, № 12. -С. 1494—1498.
15. *Younes-Metzler O., Zhu L., Gileadi E.* // Electrochimica Acta. -2003. -**48**, № 18. -P. 2551—2562.
16. *Podlaha E.J., Landolt D.* // J. Electrochem. Soc. -1996. -**143**. -P. 885—892.
17. *Zech N., Podlaha E.J., Landolt D.* // Ibid. -1999. -**146**. -P. 2886—2891.
18. *Franz S., Marlot A., Landolt D.* // Abs. 204th Meeting of the Electrochem. Soc. -2003. -on CD. -Abs. 679.
19. *Mizushima I., Tang P.T., Hansen H.N., Somers M.A.J.* // Electrochim. Acta. -2005. -**51**, № 5. -P. 888—896.
20. *Santana R.A.C., Prasad S., Campos A.R.N.* // J. Appl. Electrochem. -2006. -**36**, № 1. -P. 105—113.
21. *Ведь М.В., Сахненко Н.Д., Богоявленская Е.В., Ненастина Т.А.* // Вопросы химии и хим. технологии. -2006. -№ 3. -С. 123—127.
22. *Nicholson R.S., Shain I.* // J. Anal. Chem. -1964. -**36**. -P. 706—723.
23. Электроаналитические методы. Теория и практика / Под ред.Ф. Шольца. -М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006.