УДК 541.13

М.В. ВЕДЬ, канд.техн.наук, ***В.В. ШТЕФАН***, канд.техн.наук,
М.Д. САХНЕНКО, докт.техн.наук, НТУ ”ХПІ”, ***Т.М. БАЙРАЧНА***

ОСОБЛИВОСТІ КІНЕТИКИ ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ СПЛАВІВ ВОЛЬФРАМУ З d^{6-8} ЕЛЕМЕНТАМИ

Досліджено закономірності осадження сплавів вольфраму з d^{6-8} металами в гальваностатичному і імпульсному режимах. Показано, що процес сплавоутворення включає хімічну стадію відновлення вольфраматів адсорбованими атомами водню. Установлено фактори, що впливають на сполуку і властивості одержуваних покрить, і обґрунтована доцільність використання імпульсних режимів електролізу. Визначено сполуки сплавів, що володіють максимальною каталітичною активністю в реакції виділення водню.

Some regular trends for the Tungsten alloys with d^{6-8} metals deposition using galvanostatic and pulse regimes were studied. The process includes chemical step – tungstanate ions reduction by adsorbed hydrogen atoms. The parameters influence on the composition and properties of deposited coatings were established. The efficiency of the pulse electrolysis regimes was indicated. The alloys composition characterized by maximum catalytic activity in the hydrogen reduction reaction was estimated.

Вступ. Знешкодження газових викидів автотранспорту, гірничого обладнання, підприємств по переробці побутових відходів, харчових та інших виробництв малої потужності є актуальною проблемою сьогодення у багатьох розвинутих країнах. Шляхом до розв’язання низки науково-технічних та екологічних питань, що виникають при цьому, є створення каталітичних нейтралізаторів, працездатних в широкому інтервалі температур. Останнім часом спостерігається тенденція до застосування металевих носіїв для каталітичного шару нейтралізатора, які відрізняються відносно великим перерізом потоку та більшою питомою поверхнею; високою теплопровідністю, що забезпечує швидкий нагрів, рівномірну температуру каталітичного шару і зменшення ризику локальних перегрівів; високою механічною й ударною міцністю; технологічністю і гнучкістю виробництва при виготовленні пристроїв різної форми та розмірів [1].

Традиційні каталітичні нейтралізатори на основі металів платинової групи (Pt, Rh, Pd) дозволяють значно зменшити концентрацію оксидів нітрогену та незпалених вуглеводнів у газоподібних викидах. В той же час, зважаючи на дефіцитність та високу собівартість металів платинової групи, значну кількість досліджень спрямовано на зниження вмісту коштовних матеріалів у ка-

талітичних системах і навіть їх повну заміну. Важливу роль у розв'язанні цієї проблеми відіграють оксиди перехідних металів (Cu, Cr, Mn, Fe, Co, Ni), змішані та складні оксиди типу шпінелей і перовскитів, а також різноманітні сплави. Але при цьому невирішеними залишаються питання забезпечення міцного зчеплення та рівномірного розподілу каталітичного шару по поверхні носія, а також шляхи підвищення питомої поверхні каталізатора з некоштовних матеріалів. Одними з найбільш ефективних у комплексному вирішенні низки зазначених проблем є електрохімічні методи попередньої обробки й формоутворення поверхні носія з наступним нанесенням міцно адгезованих покривів варійованого складу і товщини. Зважаючи на можливість гнучкого керування вмістом компонентів у сплаві, регулювання фазового складу та чистоти покривів, знижувати їх внутрішню напругу, перевагу слід віддати імпульсним режимам електролізу [2].

Нагальною проблемою при заміні платиноїдів залишається прогнозування каталітичної активності некоштовних металів і сплавів у гетерогенних окисно-відновних реакціях, зумовлену, зокрема, їхньою здатністю адсорбувати молекули та впливати на перерозподіл електронної густини і руйнування міжатомних зв'язків. Кількісною характеристикою такої здатності можна вважати величину енергії зв'язку метал – активний центр реагенту, яку порівнюють з енергією міжатомних зв'язків у молекулі. З цієї точки зору для оцінки каталітичної активності матеріалів, що синтезують, можна використати модельну реакцію електрохімічного відновлення водню, оскільки її швидкість залежить від природи електроду і енергії зв'язку „метал – гідроген" ($E_{\text{M-H}}$) з урахуванням припущення [3] щодо високої імовірності формування каталітично активних сплавів d-металами, розташованими на різних гілках залежності $j_{\text{H}}^0 - E_{\text{M-H}}$ (рис. 1).

У попередніх роботах [4] з використанням апарату нечітких множин до прогнозування параметрів сплавів вольфраму з нікелем та кобальтом на базі широкого спектру їх фізико-хімічних характеристик нами показано, що найбільша каталітична активність буде притаманна сплавам з ω(W) = 18-24 %. Перевірці цієї гіпотези та оптимізації режимів електроосадження сплавів заданого складу і присвячено дану роботу.

Методика досліджень. Покриття сплавами наносили на підкладки зі сталі Ст3 та Х18Н10Т після їх попередньої обробки та формоутворення за розробленою методикою [5]. Сплав Ni-W одержували з комплексного цитратно-амонійного електроліту, вміст вольфрамату натрію в якому варіювали в межах

0,025...0,1 моль/дм^3 при загальній концентрації сульфату нікелю і вольфрамату натрію 0,2, лимонної кислоти – 0,3 моль/дм^3, а pH розчину підвищували до 8 додаванням гідроксиду амонію. Сплав Co-W також наносили з цитратного електроліту, до складу якого окрім сульфату кобальту (0,2...0,3 моль/дм^3), вольфрамату натрію (0,05...0,15 моль/дм^3) та лимонної кислоти (0,3 моль/дм^3), додавали боратну кислоту до pH=5. Осадження проводили в гальваностатичному та імпульсному режимах при варіюванні температури, амплітуди густини струму, частоти та скважності імпульсів.

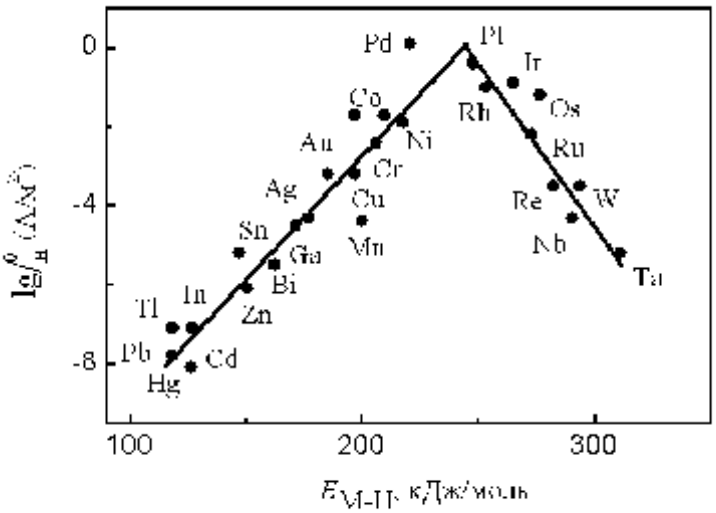


Рис. 1. Залежність густини струму обміну водню від енергії зв'зку метал–гідроген [4]

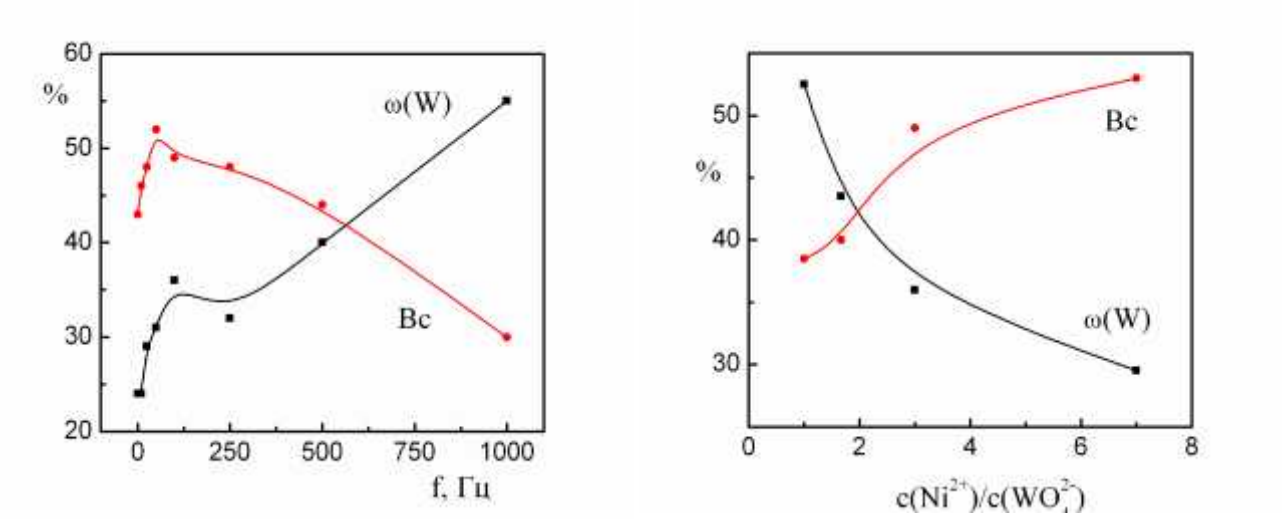
Склад сплавів визначали фотоколориметричним методом та рентгенофлуоресцентним аналізом на портативному спектрометрі „Спрут".

Каталітичні властивості нанесених електролітичних сплавів оцінювали за величиною струму обміну в модельній реакції відновлення водню з розчину сульфатної кислоти концентрацією 1 моль/дм^3. Видалення кисню з комірки здійснювали, перепускаючи аргон водночас з попередньою катодною поляризацією протягом 30 хвилин.

Поляризаційні вимірювання проводили з використанням потенціостата ПІ-50-1.1 і програматора ПР-8 у стандартній трьохелектродній комірці ЯСЕ-2.

Результати експерименту. Відсутність єдиного погляду на механізм реакції співосадження вольфраму з металами родини Феруму [6] зумовила необхідність встановлення кінетичних закономірностей цього процесу. Аналіз результатів лінійної та циклічної вольтамперометрії досліджених систем у розчинах за відсутності вольфрамату натрію свідчить про гальмування стадії переносу заряду при відновленні Ni^{2+} та Co^{2+} з простих і комплексних цитратних

електролітів, тоді як при додаванні в електроліт Na_2WO_4 відгук системи відбиває і внесок хімічної реакції. Зростання вмісту вольфраму у сплавах та зниження виходу за струмом сплавів при збільшенні частоти уніполярних імпульсів та тривалості паузи (рис.2, 3) дозволяє припустити механізм процесу, згідно з яким катодний струм переважно зумовлений відновленням нікелю або кобальту та гідрогену, причому при високих густинах струму лімітуючою стадією останньої реакції буде рекомбінація. За рахунок цього створюються умови для перебігу під час паузи хімічної взаємодії вольфрамат-іонів з адсорбованим реакційно-активним атомарним гідрогеном та наступного відновлення утворених проміжних оксидів під час імпульсу.



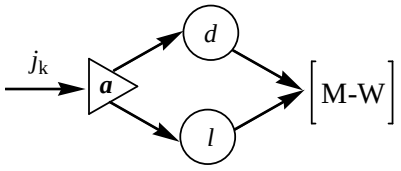
а б

Рис. 2. Залежність вмісту вольфраму ω(W) у сплаві Ni-W та виходу за струмом сплаву Bc від частоти імпульсів (а) та співвідношення концентрацій солей нікелю та вольфраму в електроліті (б)

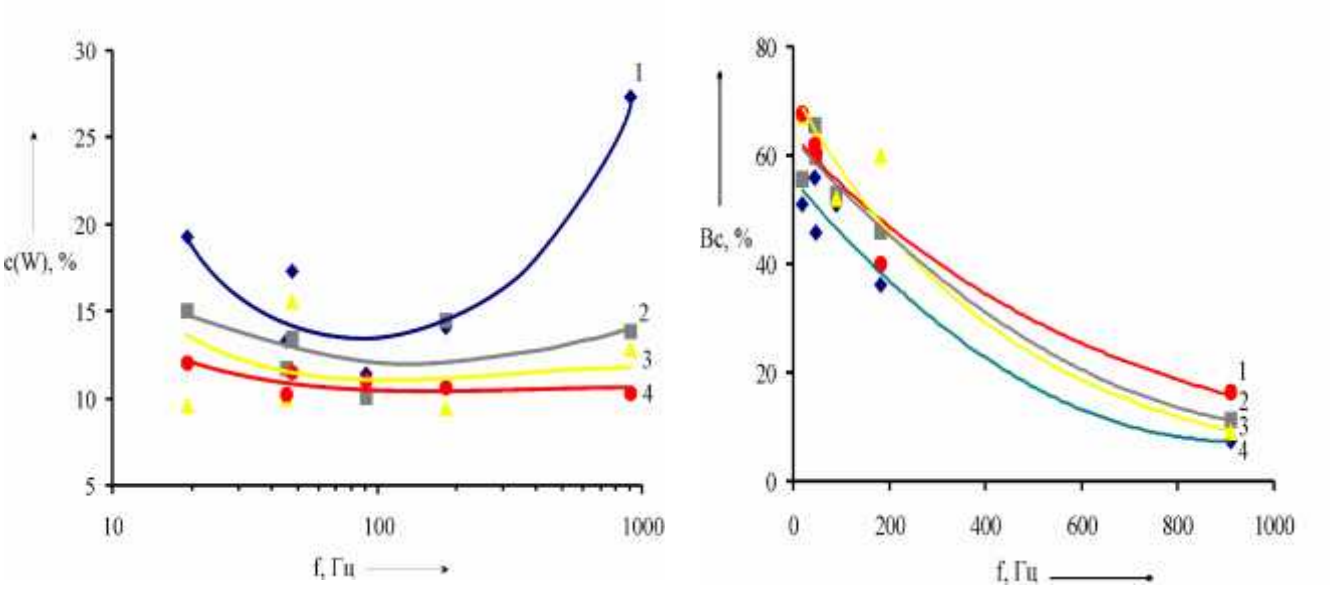
Якщо надати склад електроліту вектором концентрацій компонентів ***a***

$$\boldsymbol{a} \in \{M(L)_y,\ Kt^{z+},\ A^{z-},\ L,\ WO_4^{2-},\ H_2O,\ldots\} \qquad (1)$$

де $M \in \{Ni, Co\}$, Kt^{z+} – катіон, A^{z-} – аніон, L – частинка ліганду, $L \in \{OH^-, Cit^-, NH_3, \ldots\}$, то загальна схема перетворень при електрохімічному осадженні покривів сплавами вольфраму [M-W] в конденсованій формі матиме вигляд:



(2)



а б

Рис. 3. Залежність вмісту вольфраму у сплаві Co-W (а) та виходу за струмом сплаву (б) від частоти імпульсів при густинах струму, А/дм^2:
а – 12,5 (1); 18,75 (2); 25 (3); 30 (4); б – 30 (1); 18,75 (2); 25 (3); 12,5 (4)

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 електроду ($x=0$) або реакційного шару ($x=\delta_p$), електрохімічних k_{si} та хімічних k_{fi} реакцій, іонного добутку води K_w, утворення ад-атомів $()_{ад}$ або атомів кристалічної гратки $()_{кг}$, на наш погляд, може бути наданий маршрутним графом (рис. 4). Цей граф також враховує імовірність формування сплавів через утворення активованих комплексів $\left[ML_m - WO_4^{2-}\right]_{ак}$ з металами-осаджувачами групи Феруму, відоме для стаціонарного електролізу [6]. В той же час застосування імпульсних режимів значно поширює спектр перетворень. На користь наведеної схеми свідчить і той факт, що при гальваностатичному електролізі вихід за струмом сплавів досягає 75 %, але вміст вольфраму в них не перевищує 12 %, тоді як при імпульсному можна підвищити масову частку вольфраму ω(W) у сплаві Ni-W до 54 %, а у сплаві Co-W – до 27 %. З підвищенням відношення молярної концентрації солей нікелю до вольфраматів $c(Ni^{2+})/c(WO_4^{2-})$ вміст вольфраму у сплаві Ni-W знижується, а вихід за струмом сплаву зростає (рис. 2а), отже суттєву роль у формуванні складу відіграє співвідношення концентрацій солей металів в електроліті.

Слід відзначити, що концентрація вольфраму у сплавах практично не залежить від амплітуди густини струму поляризації, тоді як вихід за струмом сплавів носить цілком передбачуваний характер (рис. 5), що узгоджується з

висунутою гіпотезою щодо механізму процесів, які відбуваються у досліджуваних системах.

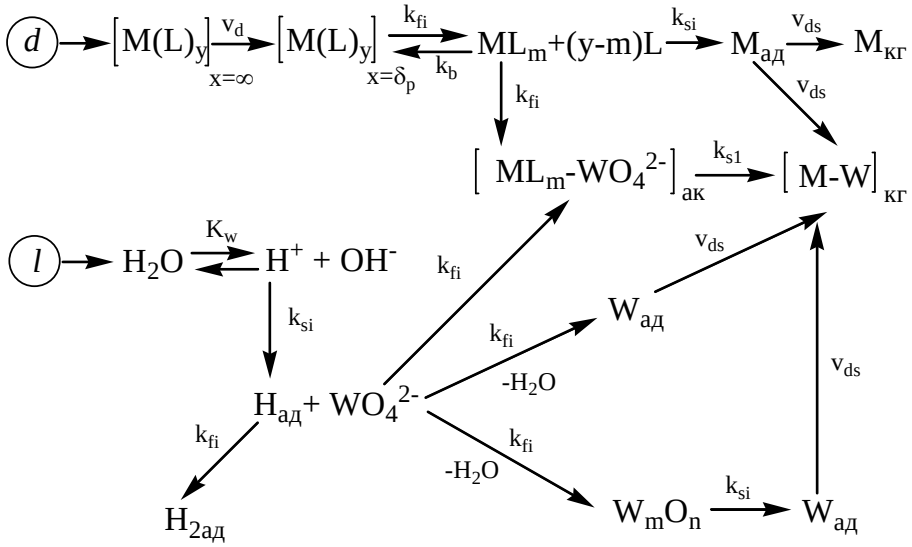
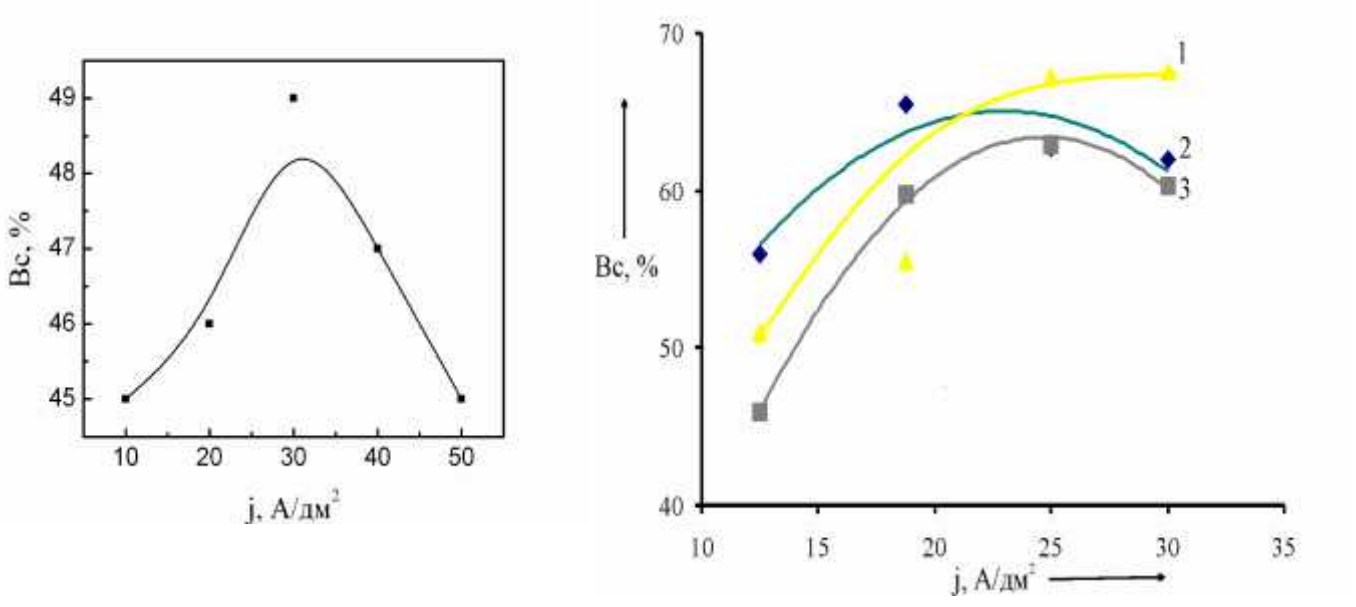


Рис.4. Маршрутний граф перетворень в системі $Ni^{2+}-WO_4^{2-}$ або $Co^{2+}-WO_4^{2-}$ при електрохімічному осадженні сплавів

Отже при осадженні сплавів за участю металів, механізм відновлення яких суттєво відрізняється, доцільно використовувати саме імпульсні режими, які дозволяють керувати складом покриттів та інтенсифікувати процес електролізу.



а б

Рис. 5. Залежність виходу за струмом сплавів Ni-W (а) та Co-W (б) від густини струму при скважності імпульсів для Co-W (б): 26 (1); 11 (2); 21 (3)

Аналіз кінетичних параметрів реакції виділення водню (тафелівських сталих *a* і *b*, коефіцієнта переходу α та j_0) на покривах з варійованим вмістом вольфраму, осаджених в імпульсному режимі (табл.), дозволяє стверджувати, що підвищення швидкості реакції відновлення водню та зниження поляризації дійсно відбувається на сплавах з вмістом вольфраму у межах 21...25% у повній відповідності з результатами моделювання.

Таблиця

Кінетичні характеристики реакції відновлення водню на досліджених сплавах

ω(W), %	Co-W				Ni-W			
	-*a*, В	-*b*, В	α	-lgj_0 (А/см^2)	-*a*, В	-*b*, В	α	-lgj_0 (А/см^2)
0	0,166	0,084	0,35	4,96	–	–	–	–
10,0	0,133	0,075	0,40	4,77	–	–	–	–
10,5	0,082	0,043	0,69	4,91	–	–	–	–
11,0	0,087	0,046	0,64	4,88	–	–	–	–
16,0	–	–	–	–	0,577	0,058	0,44	4,3
17,5	–	–	–	–	0,654	0,075	0,34	3,81
21,0	0,045	0,038	0,77	4,18	0,615	0,071	0,36	3,77
25,0	0,052	0,037	0,74	4,41	0,549	0,067	0,38	3,57
30,0	–	–	–	–	0,628	0,073	0,35	3,72

Висновки. На підставі аналізу кінетичних закономірностей катодних реакцій встановлено, що при утворенні сплавів вольфраму з металами родини Феруму поряд з електрохімічним відбувається також і хімічне відновлення вольфраматів атомами гідрогену саме завдяки гальмуванню стадії їх рекомбінації на означених металах при високих густинах струму. Доведено доцільність використання імпульсних режимів електролізу для керування складом матеріалу та інтенсифікації процесу. Визначено, що найбільша каталітична активність притаманна сплавам з вмістом вольфраму 21...25 %.

Список літератури: **1**. *Тилус В., Забрецки Е., Глузек Й.* Блочные катализаторы на металлических носителях на службе защиты окружающей среды // Кинетика и катализ.–1998.–Т.39, №5.–С.686–690. **2**. *Костин Н.А., Кублановский В.С.* Импульсный электролиз сплавов.– К.: Наукова думка, 1996.– 206 с. **3**. *Коровин Н.В.* О связи электрокаталитической активности металлов в реакции выделения водорода с их свойствами.// Электрохимия.– 1991.– Т.27, № 7.– С.1629–1634. **4**. *Сахненко Н.Д., Ладыгин О.С., Артеменко В.М., Ведь М.В.* Получение гальванических сплавов никель-вольфрам з прогнозируемой электрокаталитической активностью // Вестник НТУ «ХПИ».– Харьков: НТУ «ХПИ».–2003.–№ 13.– С.17–22. **5.** *Ведь М.В., Сахненко Н.Д., Богоявленская Е.В., Ненас-*