

С.В.Бык, О.Л.Берсирова, В.С.Кублановский

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЭТАНОЛА НА СПЛАВАХ НИКЕЛЯ С ИНДУЦИРОВАННО ЭЛЕКТРОСОСАЖДЕННЫМ ВОЛЬФРАМОМ *

Для сплавов никель—вольфрам, электроосажденных из полилигандных цитратно-пирофосфатных электролитов, показана их высокая электрокаталитическая активность и стабильность полученных покрытий в процессах окисления этанола в 1 М КОН. Найдено, что предельный ток окисления этанола возрастает с увеличением концентрации этилового спирта до 2 моль·л⁻¹, выше которой, вероятно, происходит изменение механизма транспорта деполяризатора или продуктов реакции. Энергия активации диффузии процесса электроокисления этилового спирта на никель-вольфрамовом катализаторе составила 29.2 кДж моль⁻¹.

ВВЕДЕНИЕ. Гальванические сплавы Ni—W являются одними из наиболее перспективных материалов, используемых в микроэлектронике, в электрохимических устройствах взамен дорогих платины и палладия [1], как электрокатализаторы выделения и окисления водорода, окисления этанола.

Процесс электрохимического осаждения вольфрама из водных растворов в основном происходит по механизму индуцированного соосаждения в сплав с металлами триады железа [1—9]. Причем при совместном электроосаждении происходит одновременное выделение водорода, поэтому влияние условий электролиза на гидродинамику, количественный и качественный состав прикатодных слоев имеет достаточно сложный характер, что, в конечном итоге, сказывается на морфологии, структуре и свойствах получаемых осадков электролитических сплавов. Поэтому изменяя состав электролита и параметры электролиза, можно получить различные по составу, структуре и свойствам покрытия сплавами.

На основании наших предыдущих исследований для осаждения сплавов с управляемым содержанием тугоплавкого металла и минимальным содержанием посторонних примесей было решено использовать смешанный полилигандный цитратно-пирофосфатный (ПЦП) электролит [1, 2], поскольку известные в настоящее время электролиты не позволяют получать сплавы с конкре-

тным содержанием тугоплавкого металла и со стабильными эксплуатационными характеристиками, что связано, например, для цитратно-аммиачного электролита с нестабильностью состава. Введение в электролит пирофосфатного комплекса повышает содержание тугоплавкого металла в сплаве (до 15 % мас.), сводит к минимуму количество неметаллических включений (O, P, S) и обеспечивает отсутствие дефектов в виде микротрещин, что характерно для осадков сплавов вольфрама, осажденных из других известных электролитов [3—6]. Применение разнолигандных смешанных комплексов должно также влиять не только на состав сплава, но и на микроструктуру электролитического покрытия, и, в свою очередь, определять, соответственно, и каталитические свойства [7—9].

Именно поэтому в нашей предыдущей работе [1] для получения качественных однородных покрытий сплавом никель—вольфрам предложен полилигандный цитратно-пирофосфатный (ПЦП) электролит. Изучено влияние изменения параметров электролиза (плотность тока, pH, температура) на содержание вольфрама в сплаве. На медной подложке синтезированы покрытия Ni—W с высокой адгезией к основанию, которые имеют высокую коррозионную стойкость. Установлено, что перенапряжение выделения водорода на сплаве никель—вольфрам, полученном из ПЦП-электролита, близко к платине за счет различных механизмов восстановле-

* Работа выполнена в рамках целевой комплексной программы “Фундаментальные проблемы создания новых веществ и материалов химического производства”, договор № 8–14 и частично поддержана стипендией президента Украины для молодых ученых.

ния водорода на никеле и вольфраме и появлению стадии так называемого “спилловер-эффекта” на наноструктурной поверхности. В этой связи актуальной задачей является изучение электрокаталитических свойств сплава никель—вольфрам не только в реакции выделения водорода, но и в реакции окисления этанола, что может свидетельствовать о перспективности использования таких материалов для замены благородных металлов в разработках эффективных электродов для топливных элементов.

Цель данной работы — исследование электрокаталитической активности сплавов Ni—W, электроосажденных из полилигандных цитратно-пирофосфатных электролитов, и изучение стабильности полученных покрытий в процессах окисления этанола.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для исследования и изучения каталитической активности сплавов вольфрама с никелем как рабочий электрод использовали образцы с нанесенным сплавом. Сплавы никель—вольфрам осаждали из оптимизированного [1] электролита следующего состава, моль·л⁻¹: NiSO₄ — 0.1, Na₂WO₄ — 0.1, Na₃C₆H₅O₇ — 0.2, K₄P₂O₇ — 0.2, Na₂SO₄ — 0.5; pH 7.5. Образцы покрытий сплавами получали, осаждая их на медную основу при плотностях тока 1—2 А·дм⁻² и температурах 50—60 °С. Такие покрытия характеризуются высокой адгезией, наивысшими значениями коррозионной стойкости, имеют характерный металлический зеркальный блеск.

Стационарные и нестационарные поляризационные кривые регистрировали на потенциостате ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8 в термостатированной ячейке ЯСЕ-2. Рабочим электродом служила платина с предварительно нанесенным на нее покрытием вольфрамового сплава. Площадь рабочего электрода составляла 7.85·10⁻³ см². В качестве вспомогательного электрода применяли чистую платину, все измерения потенциалов осуществляли относительно хлор-серебряного электрода сравнения.

Осаждение покрытий Ni—W из цитратно-пирофосфатного электролита происходит со значительной поляризацией электрода и одновременным выделением водорода. Нами установлено, что во времени выделение водорода существенно замедляет процесс электроосаждения сплавов за счет того, что покрытия сплавами прояв-

ляют каталитические свойства по отношению к реакции выделения водорода, уменьшая его перенапряжение, и в большинстве случаев рост покрытия замедляется, выход по току падает, поэтому для исследований использовали тонкие покрытия, порядка 2 мкм.

Изучена каталитическая активность полученных покрытий сплавами никель—вольфрам в реакции электроокисления этанола. Рабочим электролитом был 1 М КОН с добавлением C₂H₅OH (ранее установлено, что сплавы Ni—W обладают высокой коррозионной стойкостью в щелочной среде [1]). Перенапряжение окисления этилового спирта на сплаве Ni—W достаточно низкое, что говорит о электрокаталитических сво-

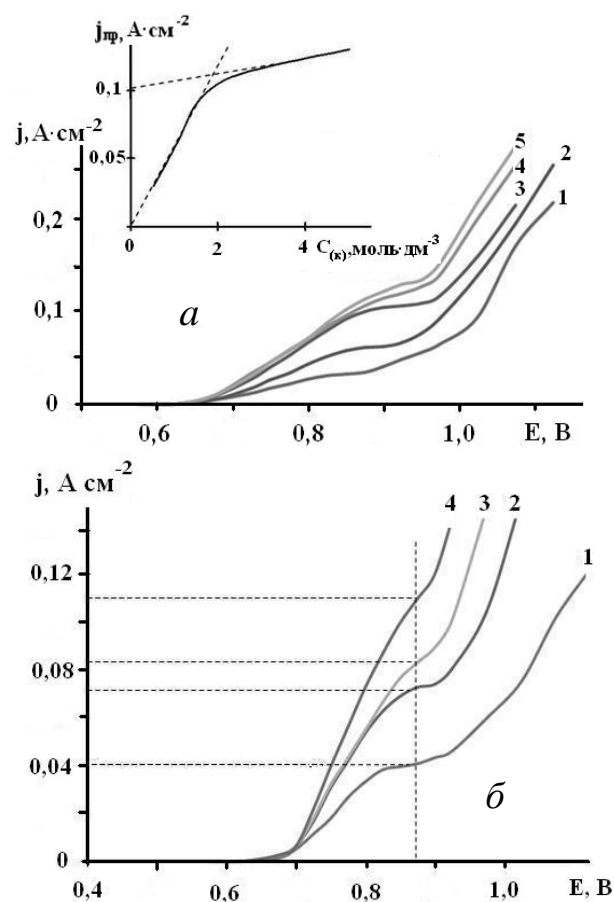


Рис. 1. Вольт-амперметрические зависимости окисления этанола на сплаве Ni—W в растворе КОН+C₂H₅OH при различных концентрациях этилового спирта, моль·л⁻¹: 1 — 0.5; 2 — 1; 3 — 2; 4 — 3.5; 5 — 5; C_{КОН}=1 моль·л⁻¹, t=20 °С (а); в растворе 1 М КОН+2 М C₂H₅OH при различных температурах, °С: 1 — 40; 2 — 50; 3 — 60; 4 — 70; v=10 мВ·с⁻¹ (б).

йствах сплава Ni—W по отношению к реакции окисления этанола [1].

Исследовано влияние концентрации этанола на процесс его электроокисления. На рис. 1,а приведены вольт-амперометрические зависимости окисления этанола на сплаве Ni—W в растворе 1 М КОН при концентрациях этанола от 0.5 до 5 моль·л⁻¹, из которых видно, что при увеличении концентрации этилового спирта возрастает и предельный ток его окисления. Полученные данные показывают, что предельный ток контролируется стадией диффузии этанола к поверхности анода, поскольку зависимость $i_{пр}—C_k$ проходит через начало координат и прямолинейна вплоть до концентрации 2 моль·л⁻¹. При дальнейшем увеличении концентрации этилового спирта наблюдается замедление роста предельного тока реакции окисления этанола за счет других лимитирующих факторов. Так, при высоких концентрациях этанола (более 2 моль·дм⁻³) происходит изменение механизма транспорта реакции и предельный ток уже определяется доставкой противоионов для соблюдения закона электронейтральности. Поэтому в щелочном этанольном топливном элементе оптимальной концентрацией этилового спирта (при использовании в качестве фонового раствора 1 М КОН) является 2 моль·дм⁻³.

Поскольку топливные элементы работают при повышенных температурах, было проведено исследование влияния температуры на электроокисление этанола, определение лимитирующего фактора этого процесса и энергию активации.

Энергия активации E_a может быть рассчитана согласно уравнению (1), как тангенс угла наклона зависимости $\ln i = f(1/T)$.

$$\partial \ln i_{пр} / \partial (1/T) = -E_a / R . \quad (1)$$

Для экспериментального определения энергии активации процесса электроокисления этилового спирта было проведено исследование на никель-вольфрамовом катализаторе в диапазоне температур от 40 до 70 °С. На рис. 1,б приведены вольт-амперометрические зависимости окисления этанола на полученном электролитическом сплаве никель—вольфрам в растворе 1 М КОН + 2 М С₂Н₅ОН при различных температурах. Как видно из рисунка, при повышении температуры предельный ток окисления этанола возрастает. Из экспериментальных зависимо-

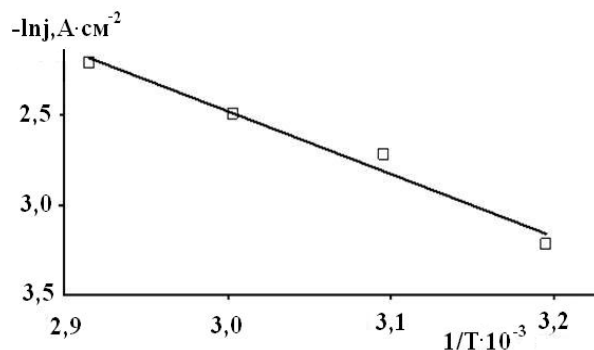


Рис. 2. Полулогарифмическая зависимость предельных токов окисления этанола от обратной температуры.

стей определены токи окисления этилового спирта для каждой из исследованных температур. Полулогарифмическая зависимость $\ln i_{пр} = f(1/T)$ представлена на рис. 2. Графический анализ зависимости позволил вычислить величину энергии активации, которая составила 29.2 кДж·моль⁻¹. Значение E_a подтверждает замедленность стадии доставки молекул этилового спирта к поверхности электрода.

ВЫВОДЫ. На основании проведенных исследований можно утверждать, что никель-вольфрамовые сплавы, полученные из цитратно-пирофосфатного электролита, являются весьма перспективным материалом в реакциях электрокаталитического анодного окисления этанола, поскольку они проявляют высокую электрокаталитическую активность в указанных выше реакциях и обладают высокой коррозионной стойкостью в щелочной среде. Электролитические сплавы Ni—W, благодаря своим эксплуатационно-функциональным свойствам, в будущем могут заменить дефицитные платиносодержащие катализаторы в водородно-кислородных и этанольно-воздушных топливных элементах.

Показана высокая электрокаталитическая активность и стабильность покрытий никель—вольфрам в процессах окисления этанола. Установлено низкое значение перенапряжения окисления этилового спирта на сплаве Ni—W (в 1 М КОН). Предельный ток окисления этанола возрастает с увеличением концентрации этилового спирта до 2 моль·л⁻¹, выше которой происходит изменение механизма образования предельного тока. Из температурной зависимости предельных анодных токов определена энергия активации процесса электроокисления этилового спирта на

никель-вольфрамовом катализаторе, которая составила $29.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Публикация содержит результаты исследований, проведенных при грантовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований по конкурсному проекту NФ50/017–2014. О.Л.Берсирова благодарна за финансовую поддержку программе Евросоюза Erasmus Mundus (BM4MID2011Bbb1811).

РЕЗЮМЕ. Для сплавів нікель—вольфрам, електроосаджених з полілігандних цитратно-пірофосфатних електролітів, показано їх високу електрокаталітичну активність і стабільність характеристик отриманих покриттів у процесах окиснення етанолу в 1 М КОН. Знайдено, що граничний струм окиснення етанолу зростає зі збільшенням концентрації етилового спирту до $2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, вище якої, ймовірно, відбувається зміна механізму транспорту деполаризатора або продуктів реакції. Встановлено, що енергія активації дифузії процесу електроокислення етилового спирту на нікель-вольфрамовому катализаторі складає $29.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

SUMMARY. For nickel—tungsten alloys, electrodeposited from polyligand citrate-pyrophosphate electrolytes, their high electrocatalytic activity and stability of parameters of coatings in the oxidation reactions of

ethanol in 1 M KOH have been shown. It was found that the limiting current of ethanol oxidation increases with increasing the concentration of ethanol to $2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; higher concentration probably changes the mechanism of transport of depolarizer or reaction products. It was found that the diffusion activation energy of the process of electrooxidation of ethanol on nickel-tungsten catalyst is $29.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бик С.В., Берсірова О.Л., Кублановський В.С. // Укр. хим. журн. -2013. -**79**, № 5–6. -С. 37–41.
2. Кублановский В.С., Берсірова О.Л., Японцева Ю.С., Громова В.А. // Физико-химическая механика материалов. -2010. -№ 7. -С. 343–348.
3. Tasic G.S., Lacnjevac U., Tasic M.M. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. -2013. -**38**, № 11. -P. 4291–4297.
4. Donten M., Cesiulis H., Stojek Z. // Electrochim. Acta. -2000. -№ 20. -P. 3389–3396.
5. Juskenas R., Valsiunas I., Pakstas V. et al. // Appl. Surface Science. -2006. -**253**, № 3. -P. 1435–1442.
6. Tsyntsar N., Donten M., Sort J. et al. // Электронная обработка материалов. -2012. -**48**, № 6. -P. 13–44.
7. Kublanovsky V.S., Bersirova O.L., Yarpontseva Yu.S. et al. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. -2009. -**45**, № 5. -P. 588–594.
8. Заяц А.И. Автореф. ... дис. канд. хим. наук. -Киев, 1958.
9. Yamasaki T., Tomohira R., Ogino Y. et al. // Plating and Surface Finishing. -2000. -**87**. -P. 148–152.

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 04.08.2014