

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Хіміко-технологічний факультет

Кафедра технології електрохімічних виробництв

«На правах рукопису»

УДК _____

До захисту допущено:

В.о. завідувача __ кафедри

_____ Олександр БУКЕТ

«__» ____ 06 _____ 2022 р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

за освітньо-науковою програмою

« Електрохімічні технології неорганічних і органічних матеріалів»

зі спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія »

**на тему: «Оксидні та сульфідні дисперсні електрокаталізатори анодних
процесів отримання кисню »**

Виконав (-ла):

студент (-ка) II курсу, групи ХЕ-01 мн

Оніщенко Наталія Олегівна _____

Керівник:

Косогін

Олексій

Володимирович

доц., к.т.н., доц.

Рецензент доц., к.т.н., доц., кафедри ТНР, В та ЗХТ

Толстопалова Наталія Михайлівна _____

Засвідчую, що у цій
магістерській дисертації немає
запозичень з праць інших авторів
без відповідних посилань.

Студент (-ка) _____

Київ – 2022 року

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Хіміко-технологічний факультет
Кафедра технології електрохімічних виробництв**

Рівень вищої освіти – другий (магістерський)

Спеціальність – 161 «Хімічні технології та інженерія»

Освітньо-наукова програма «Електрохімічні технології неорганічних і органічних матеріалів»

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о завідувача кафедри

_____ Олександр БУКЕТ

«__» _____ 06 _____ 2022__ р.

ЗАВДАННЯ

на магістерську дисертацію студенту

Оніщенко Наталії Олегівни

1. Тема дисертації «Оксидні та сульфідні дисперсні електрокаталізатори анодних процесів отримання кисню», науковий керівник дисертації Косогін Олексій Володимирович, доц.,к.т.н.,доц., затверджені наказом по університету від «_05_»__05_____2022__ р. №НС/200/2022_____
2. Термін подання студентом дисертації 16 червня 2022 року
3. Об'єкт дослідження електрокаталізатори редокс-процесів за участю кисню
4. Предмет дослідження вплив параметрів процесу електроосадження на електрокаталітичні властивості дисперсних матеріалів
5. Перелік завдань, які потрібно розробити аналіз наявних в літературі методів отримання твердих каталізаторів на основі міді та нікелю; синтез зразків за розробленими методами синтезу; дослідження впливу методів

синтезу на електрокаталітичні властивості зразків

6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу презентація, що містить результати та обговорення експериментальних досліджень

7. Орієнтовний перелік публікацій 1 тез доповідей

8. Консультанти розділів дисертації*

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		Завдання видав	Завдання прийняв

9. Дата видачі завдання 31 січня 2022 року

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Літературний огляд	31.01.2022-30.04.2022	виконано
2	Розроблення методів синтезу каталізаторів	31.01.2022-25.02.2022	виконано
3	Дослідження зразків за допомогою циклічної вольтамперометрії	14.02.2022-18.03.2022	виконано
4	Аналіз електрокаталітичних властивостей отриманих зразків	14.02.2022-04.04.2022	виконано
5	Оформлення магістерської дисертації	04.04.2022-01.06.2022	виконано

Студент

Наталія ОНІЩЕНКО

Науковий керівник

Олексій КОСОГІН

РЕФЕРАТ

Оксидні та сульфідні дисперсні електрокаталізатори анодних процесів отримання кисню.

Оніщенко Н.О. – Київ: «КПІ ім. Ігоря Сікорського», ХТФ, гр. ХЕ-01мн.

Магістерська дисертація, 2022 рік, кількість сторінок – 103 с., рисунків – 38, таблиць – 6, літературних джерел – 87, додатків – 1.

Проведено літературний пошук сучасних твердих каталізаторів на основі міді та нікелю. У роботі приведені обґрунтування вибору матеріалів для створення каталізаторів, що отримані за допомогою розроблених методів синтезу. Дослідження електрокаталітичних властивостей отриманих зразків проведено за допомогою аналізу анодних поляризаційних кривих. Досліджено вплив методів синтезу на електрокаталітичні властивості каталізаторів, зокрема вплив процесів оксидування та сульфидування на каталітичні властивості зразків. Встановлено вплив нікелевої підкладки на швидкість розчинення мідного шару, в порівнянні з його розчиненням на титановому каркасі. У дисертації порівняні електрокаталітичні властивості синтезованих каталізаторів. Отриманні показники співставленні із показниками каталізаторів, що наведені в літературному огляді.

Ключові слова: ТИТАНОВА ОСНОВА, МІДЬ, НІКЕЛЬ, ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗАТОР, ЕЛЕКТРОЛІЗ

ABSTRACT

Oxide-sulfide dispersed electrocatalysts of anodic oxygen production processes.
Onishchenko N.O. - Kyiv: «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», ChTF, ChE-01mn

Master's dissertation, 2022, number of pages – 103 , figures – 38, tables –6, references – 87, supplement – 1.

The literary search was carried out for modern solid catalysts based on copper and nickel. The paper presents justifications for the choice of materials for the creation of catalysts obtained using the developed methods of synthesis. The study of the electrocatalytic properties of the obtained samples was carried out by analyzing the anodic polarization curves. The effect of synthesis methods on the electrocatalytic properties of catalysts, in particular, the effect of oxidation and sulfidation processes on the catalytic properties of samples, has been studied. The influence of the nickel substrate on the rate of dissolution of the copper layer as compared to its dissolution on the titanium frame was also elucidated. The thesis compared the electrocatalytic properties of the synthesized catalysts. The results obtained are compared with those of the catalysts given in the literature review.

Keywords: TITANIUM BASE, COPPER, NICKEL, ELECTROCATALYST, ELECTROLYSIS

ЗМІСТ

ВСТУП	8
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	11
1.1 КІНЕТИКА ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОГО ВИДІЛЕННЯ КИСНЮ	11
1.1.1 Загальна характеристика процесу	11
1.1.2 Перенапруга виділення кисню.....	12
1.2 ТИПИ КАТАЛІЗАТОРІВ ТА ЇХ КЛАСИФІКАЦІЯ	16
1.3 КАТАЛІТИЧНИЙ ВПЛИВ ТВЕРДИХ ПОВЕРХОНЬ НА ОКИСЛЕННЯ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН	19
1.4 ДИСПЕРСНІ МЕТАЛІЧНІ КАТАЛІЗАТОРИ.....	22
1.4.1 Нанесені металічні каталізатори	22
1.4.2 Перехідні метали	24
1.5 КАТАЛІЗАТОРИ, ЩО ВИКОРИСТОВУЮТЬСЯ ДЛЯ ЕЛЕКТРОЛІЗУ ВОДИ	25
1.5.1 Дослідження електродного матеріалу і характеристик напруги комірки при електролізі води в рН-нейтральному середовищі в біоелектрохімічних системах.....	27
1.5.2 Розробка і тестування нової мембрани покритої каталітичним шаром без використання платини для лужного електролізу води.....	31
1.6 ОКСИДНІ КАТАЛІЗАТОРИ	32
1.6.1 Каталізатор на основі міді.....	32
1.6.2 Каталізатори на основі нікелю	36
1.6.3 Всебічний огляд останніх досягнень в області анодного каталізатору для реакції окислення метанолу.....	45
1.6.4 Використання оксидів перехідних металів у промисловості	48
1.6.5 Вибір матеріалів каталізатору і носія	50

РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ	52
2.1 Підготовка струмопровідної основи електродів.....	52
2.2 Вибір складу електролітів та особливості електрохімічної комірки	52
2.2.1 Міднення титанової основи електродів	53
2.2.2 Виготовлення мідно-оксидних матеріалів	54
2.2.3. Виготовлення мідно-сульфідних матеріалів	55
2.2.4 Нікелювання титанової основи електродів	55
2.2.5 Виготовлення нікель-оксидних матеріалів	56
2.2.6 Електрохімічна комірка для осадження каталітичного шару на дисперсний титан	56
2.2.7 Дослідження електрохімічних характеристик	58
РОЗДІЛ 3 АНОДНА ПОВЕДІНКА ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ТИТАНОВІЙ ОСНОВІ.....	60
3.1 ПОВЕДІНКА ТИТАНОВОЇ ОСНОВИ.....	60
3.2 МІДЬВМІСНІ ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНІ МАТЕРІАЛИ.....	63
3.3 НІКЕЛЬВМІСНІ ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНІ МАТЕРІАЛИ	75
3.4 АНАЛІЗ ПОЛЯРИЗАЦІЙНИХ КРИВИХ $n = f(LG I)$	79
3.5 ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ	86
3.6 ОЦІНКА ТОЧНОСТІ Й ВІРОГІДНОСТІ ДАНИХ.....	87
3.7 ОБГРУНТУВАННЯ НЕОБХІДНОСТІ ПРОВЕДЕННЯ ДОДАТКОВИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	89
ВИСНОВКИ.....	90
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	92
ДОДАТОК А.....	104

ВСТУП

Каталітичні реакції знаходять надзвичайно широке застосування і різних галузях хімічної промисловості – більш ніж 70 % хімічних процесів вимагають наявності каталізатора, що дозволяє зменшити енергетичні затрати та підвищити продуктивність. Основними вимогами, які ставлять до каталітичних матеріалів, є каталітична активність, селективність, стійкість до отруєння, температура запалювання. Разом з тим, велике значення мають і експлуатаційні характеристики каталітичних матеріалів. Недостатня механічна міцність багатьох промислових каталізаторів призводить не тільки до втрат каталізатора, але й до зростання гідравлічного каталітичного опору реактора та наступних апаратів і до частих вимушених зупинок. Багато активних каталізаторів не можуть бути застосовані в промисловості через недостатню міцність або високу вартість. Тому актуальним є дослідження більш доступних матеріалів із високою хімічною стійкістю, що зможуть знайти застосування для виготовлення газодифузійних електродів та підвищити коефіцієнт перетворення різних редокс-форм в синтезі хімічних речовин.

Титан і його сплави відрізняються високою міцністю, малою густиною та високою корозійною стійкістю в окисних середовищах. Проте він має низьку тепло- та електропровідність, високий коефіцієнт тертя та сильну взаємодію при високих температурах з киснем, азотом, вуглеводнем і сірою. Нанесення на титан гальванічних покриттів дозволяє покращити його властивості.

Для підвищення електропровідності титан покривають міддю, оскільки каталізatori на основі оксиду міді (II) знаходять дуже широке застосування в хімічній технології, зокрема, в конверсії CO до CO₂ в процесах очищення технологічних газових середовищ та з метою синтезу різних органічних сполук. Оксид міді, отриманий методом електрохімічного осадження, приблизно в 100

разів активніше і менше в діаметрі, ніж отриманий термічним методом, а сам метод отримання є набагато економічно вигіднішим за плазмохімічний метод.

Саме тому розроблення технології електрохімічного отримання Ti-Cu каталізаторів є актуальним науково-технічним завданням.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Магістерська дисертаційна робота виконувалась на кафедрі технології електрохімічних виробництв КПІ ім. Ігоря Сікорського в рамках виконання прикладних розробок за держбюджетною тематикою №2209п «Сенсорні засоби моніторингу довкілля та технологічні засади очищення водного середовища на основі новітніх нанодисперсних адсорбційних матеріалів».

Мета дослідження: розробка метало-оксидних та –сульфідних каталізаторів зі сталою питомою поверхнею в процесах окиснення за участю кисню.

Завдання дослідження:

- встановити вплив параметрів хімічної та електрохімічної обробки на каталітичну активність матеріалів;
- встановити вплив механічних параметрів на стабільність питомого опору;
- провести літературний огляд по темі роботи;
- розробити методику отримання каталітично активного покриття на дисперсну титанову основу;
- дослідити електрокаталітичні властивості отриманих матеріалів методом аналізу поляризаційних кривих.

Об'єкт дослідження – електрокаталізатори редокс-процесів за участю кисню.

Предмет дослідження – вплив параметрів процесу електроосадження на електрокаталітичні властивості дисперсних матеріалів.

Методи досліджень. Циклічна вольтамперометрія.

Наукова новизна. Встановлено, що проведення процесу електроосадження міді на титановий дисперсний порошок з подальшою анодною обробкою в 1М розчині NaOH, а також проведення процесу хімічного нікелювання на дисперсному титановому порошку з подальшим його мідненням дозволяє отримати матеріал з вищими струмами обміну для редокс-процесів за участю кисню.

Практичне значення отриманих результатів: Розроблено методику створення дисперсних оксидномідних та оксиднонікелевих каталізаторів на титановій основі, що характеризуються високими каталітичними властивостями та є конкурентоспроможними в порівнянні із наведеними аналогами.

Публікації. За темою магістерської дисертації опубліковано тези доповіді на X Ювілейній Міжнародній науково-практичній інтернет-конференції здобувачів вищої освіти та молодих учених «Хімія та сучасні технології».

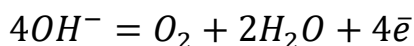
Структура і обсяг роботи. Магістерська дисертація складається з вступу, трьох розділів, висновків, списку використаної літератури і додатків. Загальний обсяг 103 сторінок, основний текст займає 84 сторінок, у тому числі 6 таблиць, 38 рисунків і 1 додатків. Список використаної літератури включає 87 посилань.

РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Кінетика електролітичного виділення кисню

1.1.1 Загальна характеристика процесу

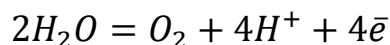
В залежності від складу розчину, що піддається електролізу, процес електролітичного виділення кисню може протікати різними шляхами. При електролізі розчинів лугів найбільш вірогідним джерелом анодного кисню є гідроксид іони. Сумарну реакція утворення кисню за рахунок розряду цих іонів на аноді можна представити наступним чином:



$$E_p = E^0_{O_2/OH^-} + 2,303 \frac{RT}{4F} \lg \frac{p_{O_2} a_{H_2O}^2}{a_{OH^-}^4} = 0,401 - 0,059 \lg a_{OH^-} = 1,23 - 0,059 pH,$$

де E_p – рівноважний потенціал кисневого електрода В, $E^0_{O_2/OH^-}$ – стандартний потенціал кисневого електрода в лужному середовищі.

В кислих розчинах, де вміст іонів OH^- малий і не забезпечує необхідної швидкості анодного утворення кисню, розряду піддаються молекули води:



$$E_p = E^0_{O_2/H_2O} + 2,303 \frac{RT}{4F} \lg \frac{p_{O_2} a_{H^+}^4}{a_{H_2O}^2} = 1,23 + 0,059 \lg a_{H^+} = 1,23 - 0,059 pH$$

$E^0_{O_2/H_2O}$ – стандартний потенціал кисневого електрода в кислому середовищі.

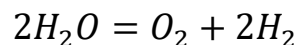
Із нейтральних сольових розчинів кисень може виділятися за рахунок розряду гідроксильних іонів і молекул води. Переважати буде той процес, який в даних умовах пов'язаний з меншою витратою енергії. В концентрованих розчинах кислот в реакції виділення кисню, принаймні за високих густин струму, безпосередню участь можуть приймати аніони кислоти.

Кисень виділяється завжди при потенціалах більш позитивних, ніж потенціал оборотного кисневого електроду в даних умовах. Різниця між потенціалом електроду під струмом і рівноважним потенціалом кисневого електроду називають перенапругою виділення кисню

$$\eta_{O_2} = E_j - E_p.$$

1.1.2 Перенапруга виділення кисню

Анодне утворення кисню має велике теоретичне і практичне значення, як і катодне утворення водню. Ці реакції представляють собою дві сторони процесу електролітичного розкладання води:



Киснева перенапруга складає значну частку загальної напруги на ванні по електролізу води і впливає на витрату електроенергії при промисловому електролітичному отриманні водню і кисню. Реакція утворення кисню грає важливу роль практично у всіх анодних процесах при електролізі водних розчинів і в першу чергу в реакціях електроокислення неорганічних і органічних речовин.

Відсутність надійних даних по кисневій перенапрузі пояснюється складністю процесу анодного утворення кисню і майже неминучим накладенням на нього побічних і вторинних реакцій. Для виділення газоподібного кисню із

розчину кислот необхідно, щоб потенціал аноду був більш додатний, ніж рівноважний потенціал кисневого електроду ($+1,23$ В при $a_{H^+} = 1$) [1], на величину кисневої перенапруги, що відповідає даній густині струму. Проте ще до досягнення такого високого додатного потенціалу більшість металів термодинамічно нестійкі, і замість реакції виділення кисню іде процес їх анодного розчинення або окислення. Тому для вивчення кінетики виділення кисню із кислих середовищ можна використовувати тільки метали платинових груп і золото (стандартні потенціали яких більш додатні потенціалу кисневого електроду), а також деякі інші метали, що захищені від розчинення в кислотах стійкими поверхневими оксидами. В лужних розчинах, де рівноважний потенціал кисню менш додатний (при $a_{OH^-} = 1$ він складає $+0,41$ В) [1], в якості анодів застосовують також метали групи заліза, кадмій і деякі інші. Встановлено, що в умовах виділення кисню поверхня усіх металів, включаючи платину і золото, є в більшому або меншому ступені окисленою, і тому кисень виділяється зазвичай не на самому металі, а на його оксидах [1].

Авторами [1] з'ясовано, що при заданій густині струму киснева перенапруга з часом змінюється. Перенапруга кисню, як правило, з часом росте, при чому для одних металів повільно і поступово (заліза, платина), а для інших стрибкоподібно (свинець, мідь). За величину перенапруги приймають зазвичай її встановлене значення. Воно відповідає виділенню кисню на поверхні оксиду, стійкого в даній області потенціалів. На кривих $E - I_{gi}$ або $\eta - I_{gi}$, отриманих при виділенні кисню на поверхні оксиду, часто спостерігається один або декілька перегинів, що відображають раптові зміни в кінетиці процесу області потенціалів. На кривих $E - I_{gi}$ або $\eta - I_{gi}$, отриманих з іншими електродами, можна виділити один або декілька ділянок, де перенапруга лінійно залежить від логарифму густини струму і підпорядковується рівнянню Тафеля. Деякі поляризаційні криві, що показують залежність кисневої перенапруги від природи металу наведені на рисунку 1.1.

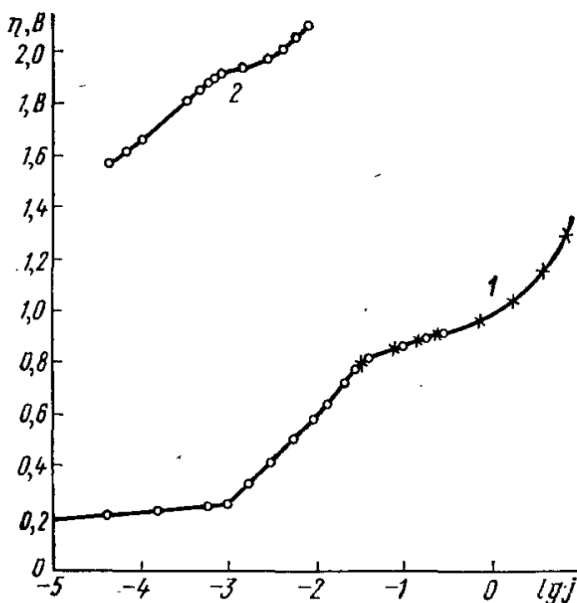


Рисунок 1.1 – Поляризаційні криві при виділенні кисню на нікелі (1) та свинці (2) (j в $\text{A} \cdot \text{cm}^{-1}$) [1]

Значення констант a і b залежать від матеріалу електроду, температури, складу розчину і густини струму. Це ускладнює порівняння металів по значенню кисневої перенапруги. Більшість дослідних даних вказують на те, що в області середніх густин струму (порядку 10^{-3} A/cm^2) перенапруга кисню при його виділенні із лужних розчинів росте в ряду [1]:

Ce, Fe, Ni, Cd, Pb, Au, Pt

Вплив матеріалу електроду проявляється тут доволі чітко. Так, при одній і тій же густині струму, що рівна $1 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ [1], перенапруга кисню збільшується більше ніж на 0,7 В при заміні кобальтових анодів на платинові. Деякі дані, що показують залежність кисневої перенапруги від природи металу, приведені в таблиці 1.1

Таблиця 1.1 – Вплив матеріалу електроду і складу розчину на кисневу перенапругу[1]

Метал	Розчин	t, °C	Область густин струму, А/см ²	$b/2,303$	a
Pt	0,005-0,05 н H ₂ SO ₄	25	$10^{-7} - 10^{-4}$	$\frac{3}{2} \frac{RT}{F}$	0,95
Pt	0,1 н H ₂ SO ₄	35	$10^{-7} - 10^{-2}$	$2 \frac{RT}{F}$	1,08
Pt	0,1 н NaOH	25	—	$\frac{RT}{F}$	—
Au	0,1 – 1,0 н H ₂ SO ₄	25	$3 \cdot 10^{-5} - 10^{-2}$	$\frac{3}{4} \frac{RT}{F}$	0,99
Au	0,1 н NaOH	25	—	$\frac{RT}{F}$	—
Pb	3,8 н H ₂ SO ₄	30	—	$2 \frac{RT}{F}$	1,10
Ni	7,5 н KOH	25	$5 \cdot 10^{-6} - 10^{-3}$	$\frac{1}{2} \frac{RT}{F}$	0,35
Ni	7,5 н KOH	25	$10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$	$3 \frac{RT}{F}$	1,30
Ni	7,5 н KOH	25	$5 \cdot 10^{-2} - 3 \cdot 10^{-1}$	$2 \frac{RT}{F}$	1,08
Fe	pH2	5	$3 \cdot 10^{-6} - 10^{-4}$	$\frac{1}{2} \frac{RT}{F}$	0,66

Залежність кисневої перенапруги від складу розчину і температури досліджувалась лише систематично для окремої групи металів. На величину кисневої перенапруги також впливає присутність в розчині сторонніх катіонів і фторидів. Введення домішок збільшує кисневу перенапругу. Проте на золоті остання не залежить ні від рН розчину, ні від домішок сторонніх солей.

Поведінка нікелевих електродів при виділенні кисню із розчину лугів багато в чому залежить від ступеня їх окислення. Перенапруга кисню, виміряна на окислених нікелевих електродах, описується рівнянням

$$\eta = a + b_1 \lg i - b_2 \lg [\text{OH}^-],$$

де в залежності від ступеня окислення коефіцієнти b_1 і b_2 можуть приймати значення 0,027... 0,088 і 0,046...0,086 відповідно [1].

На рис.1.2 приведені анодні поляризаційні криві виділення кисню із лужного розчину, із яких слідує, що на металах групи заліза перенапруга виділення кисню також невелика. Відповідна, ця групи металів досить придатна в якості не тільки катодів, але і анодів.

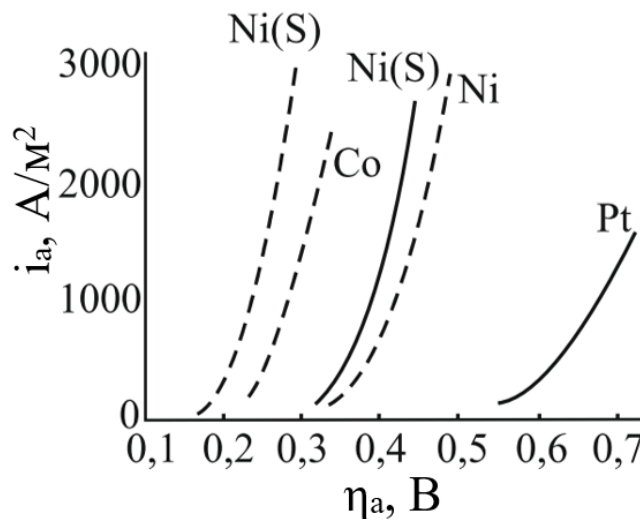


Рисунок 1.2 – Поляризаційні криві виділення кисню на деяких металах із розчинів NaOH (16 мас.%) при 25 °C (Ni(S) – покриття, що містять сірку) [2].

1.2 Типи каталізаторів та їх класифікація

Каталізатор – хімічна речовина, що прискорює реакцію, але не витрачається в процесі реакції.

В наш час існує велика кількість каталізаторів, що можна класифікувати по різним критеріям: структура, склад, каталітичні процеси, агрегатний склад та інше.

По агрегатному стану всі каталізатори можна розділити на дві великі групи:

1. Гомогенні

- Кислотно-основні
- Метало-комплексні
- Міжфазного переносу

2. Гетерогенні

- Масивні
- Нанесені
- Імобілізовані

Гомогенними називають каталізатори, що знаходяться в одній фазі з реагентами.

Гетерогенними називаються каталізатори, що утворюють окрему фазу, не змішуються з реагентами і продуктами. Як правило, це тверді каталізатори.

Масивний каталізатор повністю складається із активного компонента, а активні центри представляють собою доступні для реагентів атоми або групи атомів на поверхні каталізатору. Прикладом слугує гранульований залізний каталізатор синтезу аміаку, і сітка із сплаву платини і родію, що є каталізатором окислення аміаку у виробництві азотної кислоти.

Нанесені каталізатори складаються із носія (підкладки) і нанесеного на його поверхні тим або іншим методом активного компоненту. При цьому носій може бути як інертним в даному процесі, так і надавати певну каталітичну дію.

Прикладом цього слугує каталізатор риформінгу, що представляє собою гранули оксиду алюмінію з нанесеною на їх поверхню металічною платиною.

Носій каталізатору або підкладка – інертний малоактивний матеріал, що слугує для стабілізації на його поверхні частинок активної каталітичної фази. Роль носія в гетерогенному каталізі полягає в запобіганні агломерації або спіканню активного компонента, що дозволяє підтримувати високу площу контакту активної речовини і реагентів. Кількість носія, як правило, набагато більше кількості нанесеного на нього активного компонента. Основними вимогами до носіїв є більша площа і пористість, термічна стабільність, хімічна інертність, висока механічна міцність. У ряду випадків носій впливає на властивості активної фази (ефект сильної взаємодії метал-носій). В якості носія застосовують як природні та і синтетичні матеріали).

Різноманіттю умов застосування нанесених металічних каталізаторів відповідають різноманітні типи доступних носіїв. Більшість носіїв зернисті або гранульовані, хоча застосовують і волокнисті матеріали.

Імобілізовані каталізатори – це каталізатори, в яких активний компонент хімічно закріплений на поверхні твердого матеріалу (носія). Наприклад сульфокатіоніти, вони містять $-SO_3H$ групи в ароматичних фрагментах полімеру (носія) і слугують кислотними каталізаторами, наприклад, в синтезі метилтретбутилового ефіру [3].

Також класифікують каталізатори за їх хімічною природою: метали, оксиди, кислоти і основи, координаційні сполуки перехідних металів (металокомплексні оксиди), ферменти. Кислотно-основі, металокомплексні і ферментативні каталізатори можуть бути як гомогенними, так і гетерогенними.

Каталізатори можуть бути класифіковані і по своїй функції, тобто по типу тієї реакції, яку вони прискорюють. Виділяють [4]:

- каталізатори гідролізу – рідкі і тверді кислоти;
- каталізатори гідрування (олефінів, альдегідів і ін.) – метали і оксиди перехідних металів (Pt, Pd, Ni і ін.);
- каталізатори розщеплення C-C зв'язку (крекінгу) – тверді кислоти ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$);
- каталізатори окислення – перехідні метали і їх оксиди.

Якщо каталізатор поєднує в собі декілька функцій, його називають поліфункціональним.

Оскільки метою дисертаційної роботи є дослідження редокс-процесів за участю кисню, для дослідження використовуються дисперсні каталізатори окислення, через більш розвинуту поверхню.

1.3 Каталітичний вплив твердих поверхонь на окислення органічних речовин

В окисному каталізі поверхнево активні центри мають декілька функцій. Одна з них – забезпечення кисневого обміну, тобто адсорбція газоподібного кисню, його перехід в активну форму і подальше видалення в якості складової частини продуктів реакції. При адсорбції на металічному каталізаторі кисень може відновлюватися, але для цього він повинен отримати від каталізатора електрони. При десорбції продуктів окислення електрони повертаються до металу і в середовище потрапляє нейтральна молекула. Таким чином, електронний обмін являє собою другу функцію активних центрів. Якщо центри утворюють зв'язок, достатньо міцний для активування адсорбату, але не достатньо стійкий для утворення стабільного комплексу, то тим самим вони сприяють зв'язуванню реагентів і проміжних сполук. Це третя функція активних центрів [5].

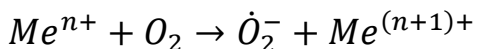
Один і той же центр може виконувати декілька функцій, зокрема таку властивість мають аніонні центри, що беруть участь не тільки в аніонному обміні, але в адсорбції і електронному обміні. Робота деяких катіонних центрів пов'язана із зміною валентності катіону (наприклад $Cu^+ \leftrightarrow Cu^{2+}$), і це дозволяє їм активно приймати участь в процесах адсорбції і електронного обміну по окисно-відновному механізму. Найбільшу каталітичну властивість мають солі металів перемінної валентності (кобальт, марганець, залізо, нікель, хром, срібло, мідь), що діють за механізмом описаним раніше [5].

Перехідні метали використовуються як каталізатори в самих різних реакціях. Під впливом каталізатору один або декілька реагентів хемосорбуються на його поверхні, електродна і геометрична структура реагентів при цьому значно змінюється, що приводить до пришвидшенню реакції. Тому максимальну каталітичну активність слід очікувати при деякому проміжному значенні міцності хемосорбції: надто слабка адсорбція недостатньо збільшує реакційну здатність молекул реагентів, а дуже міцна адсорбція означає утворення стабільної «сполуки», що покриває більшу частину поверхні каталізатору. В цілому каталітична активність перехідних металів узгоджується з цим уявленням. Реакційна здатність перехідних металів кожного періоду, як правило, поступово зменшується в напрямку зліва направо, а в підгрупі ІВ хемосорбційна здатність металів до ковалентного зв'язування різко зменшується внаслідок заповнення d-зони. Середнє значення реакційної здатності, найбільш вигідне з точки зору каталітичної активності, досягається в правій частині більших періодів, а саме в VIII групі; тому не дивно, що більшість каталітично активних металів належать до цієї групи.

Хемосорбція молекул вуглеводню на металічних поверхнях (Me^{n+}) часто супроводжується реакціями переносу електронів [5]:



В результаті такої реакції утворюється іон-радикал $\dot{R}H^+$ - активна форма молекули вуглеводню. Аналогічним чином на оксидах металів сорбуються молекули кисню, в результаті чого на поверхні металу утворюються негативно заряджені іон-радикали кисню [5]:



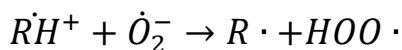
Енергія E , необхідна для передачі електрону від молекули адсорбованого вуглеводню металу, визначається рівнянням

$$E = I - (\varphi + \Delta\varphi) - \frac{e^2}{4r} - B$$

де I – потенціал іонізації молекули RH ; φ – робота виходу електрона з поверхні металу; $\Delta\varphi$ – зміна роботи виходу електрону при адсорбції кисню на металі; $\frac{e^2}{4r}$ – складова, що враховує кулонівську взаємодію додатних і від’ємних зарядів; B – складова, що враховує інші види взаємодії. По порядку величини для багатьох вуглеводнів E має значення 1 – 1,5 еВ. В присутності кисню, що сорбувався на металі, енергія, що необхідна для переносу електрона, суттєво зменшується. Це має велике значення для реалізації гетерогенного механізму збудження молекул і зародження ланцюгів при окисленні вуглеводнів [5].

Активними центрами, що генерують ланцюгові реакції окислення вуглеводнів, є короткоживучі активні вільні радикали.

Активні вільні радикали можуть утворюватися по гетерогенному механізму – внаслідок взаємодії на металічній поверхні іон-радикалів $\dot{R}H^+$ і $\dot{O}_2^-$:



Вільні радикали $R\cdot$ і $HO\cdot$ десорбуються з поверхні в об'єм рідкого вуглеводня і слугують ініціаторами ланцюгового окислення.

1.4 Дисперсні металічні каталізатори

Багато металічних каталізаторів, що застосовуються для препаративних синтезів в лабораторії або в промисловості, мають відносно високу питому поверхню. Реальна структура таких каталізаторів може сильно відрізнятися, проте всі вони на відміну від масивних металів складаються із металічних часток із високою питомою поверхнею. Ці частинки можуть бути віддалені одна від одної на значну відстань, як в звичайних нанесених каталізаторах, або ж можуть бути розділені тільки невеликою кількістю тугоплавкого окисного стабілізатору, як в класичних залізних каталізаторах синтезу аміаку. В групу пористих металічних каталізаторів входять також скелетні каталізатори, які зазвичай стабілізовані певною кількістю оксиду. На кінець, дисперсний метал може використовуватися у вигляді порошку без носія.

1.4.1 Нанесені металічні каталізатори

Метали зазвичай наносять на носії із водних розчинів або суспензій шляхом просочення, адсорбції або іонного обміну, осадження або співосадження із наступним сушінням і відновленням воднем.

Після сушіння і перед відновленням каталізатори часто піддають високотемпературної обробки (прожарюванню). Під час прожарювання і в меншому ступені в процесі сушіння хімічні сполуки металів на носії розкладаються. Тому, щоб отримати максимальну кінцеву дисперсність металу, необхідно обирати такі сполуки, які будуть розкладатися і відновлюватися при можливо більш низьких температурах.

В усіх нанесених каталізаторах розмір металічних часток має тенденцію збільшуватися із ростом концентрації металу на носії. Крім того, встановлено, що термообробка каталізатору при послідовно зростаючих температурах приводить до збільшення середнього розміру частинок (зменшенню дисперсності) з часом для кожної заданої температури до деякого граничного розміру, що з часом не змінюється. Проте вплив перерахованих факторів – температури, часу і вмісту металу – сильно залежить від інших змінних, наприклад від природи носія, зокрема його пористої структури, і від газового середовища, в якому проводиться нагрів каталізатору.

Слідую враховувати можливість спікання (рекристалізації) при отримання каталізатору, крім того, спікання може також мати місце при експлуатації каталізатору і сприяти його загальній дезактивації, якщо реакційні умови достатньо жорсткі. Часто економічно вигідно використовувати каталізатор із великим терміном служби і дещо меншим рівнем активності, ніж каталізатор із дуже високою початковою активністю, що швидко знижується в процесі його експлуатації. Це особливо важливо, якщо регенерація або заміна каталізатору потребують зупинки виробництва.

Дезактивація каталізатора – складне явище, що включає декілька різних процесів. Можливість зниження пористості і величини поверхні носія не тільки зменшує доступність дисперсного металу, але і приводить до прямої втрати активності, якщо носій має каталітичні властивості. Особливо суттєвий вплив на носій окисного типу надає наявність водяних парів. Пористість може також знижуватися внаслідок прямого закупорювання пор випадковими домішками, наприклад дрібними частинками пилу, що містяться в реакційному потоці, або твердими продуктами реакції, що утворюються в середині пор [6].

Ступінь дезактивації металу в дисперсному каталізаторі визначається по швидкості реакції, вона не обов'язково пов'язана із зменшенням загальної поверхні металу. Якщо реакція є структурно-чутливою, наприклад протікає на атомі металу в кутку кристаліту, а не на низько-індексній грані, то можливо, що каталітична активність знижується в результаті зміни поверхні топографії дисперсного металу без відповідних змін дисперсності. Якщо дезактивація викликана адсорбцією отрути на поверхні металу, також не обов'язково має спостерігатися симбатність між зменшенням активності і дисперсністю.

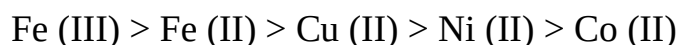
В загальному випадку можна очікувати, що чутливість дисперсного металічного каталізатору до дезактиваційного впливу спікання металічних часток збільшується із ростом дисперсності, а чутливість до дезактиваційного впливу отруєння зазвичай менш різко залежить від дисперсності, так як при одному і тому ж вмісті металу і отрути частка отруєної металічної поверхні знижується із ростом дисперсності. Крім того, вважається, що в такому важливому випадку, як отруєння сірою платино-цеолітних каталізаторів риформінгу, отрута менш сильно адсорбується при дуже високій дисперсності металу, проте ця картина навряд чи має загальний характер.

1.4.2 Перехідні метали

До каталітично-активних перехідних металів відносять нікель, кобальт, залізо, мідь, срібло і реній. Всі метали, за винятком ренію, у водних розчинах при відповідному рН утворюють стійкі аква-катіони. Тому для отримання каталізаторів доцільно використовувати просочення носія водними розчинами солей, наприклад нітратів, які після дегідратації і прожарювання розкладаються із утворенням оксидів. Інколи застосовуються інші солі, наприклад оксалати і форміати, при чому останні часто розкладаються відразу до металу.

Проте по відношенню до багатьох із цих металів носій не є інертним. Катіони розчину, яким просочують можуть обмінюватися з катіонами поверхні носія, наприклад з іонами водню або з катіонами других металів на поверхні носія. Крім того, при прожарюванні просоченого каталізатору може протікати більш сильна взаємодія, що приведе в деяких випадках до утворення індивідуальних хімічних сполук. Саме така ситуація спостерігається при прожарюванні нікелевих каталізаторів нанесених на оксид кремнію або оксид алюмінію.

Міцність катіонної адсорбції на поверхні деяких оксидів зменшується у ряду [6]



При відповідних умовах ступінь адсорбції катіонів може бути значним відносно вмісту металу, що необхідний для отримання каталізаторів. Наприклад адсорбція Co (II) із водних розчинів з концентрацією 10^{-3} моль/л на оксиді кремнію і оксиді титану при 298 К може досягати приблизно $6 \cdot 10^{-6}$ моль/м² і 10^{-5} моль/м² відповідно. Якщо питома поверхні 200 м²/г, відповідні концентрації металу відповідно складають 7,2 % та 12 % [6].

Тоді можна очікувати, що, якщо введення катіону важкого металу супроводжується значною його адсорбцією, при однакових умовах дисперсність металу в кінцевому каталізаторі вище, ніж при простій механічній оклюзії розчину. В той же час при адсорбції більша ймовірність хімічної взаємодії із носієм.

1.5 Каталізатори, що використовуються для електролізу води

Швидкий економічний ріст і збільшення використання енергії на основі викопного палива привели до підвищення концентрації газів, що забруднюють

атмосферу, виснаження природних ресурсів, несприятливої дії на клімат і геополітичне напруження [7]. Глобальний перехід від економіки, що заснована на викопному паливі, до економіки, що заснована на відновлюваних джерелах енергії, може вирішити вищевказані проблеми [8,9]. Електрична енергія, що вироблена за допомогою відновлених джерел енергії, таких як енергія сонця і вітру, вважається самою чистою енергією. Проте змінливий характер цих джерел приводить до технічних проблем, пов'язаних із зберіганням виробленої електроенергії [10]. Нещодавно було показано, що водень, який є самим простим і легким елементом, є стійким і перспективним носієм в галузі водневої економіки [11]. Не дивлячись на те, що в теперішній час домінуючими технологіями виробництва водню є парова конверсія, окислення вуглеводнів і газифікація вугілля, розробка передових технологій виробництва водню на основі відновлюваних джерел енергії має високий пріоритет, і ця тема викликає науковий інтерес. Однією із найбільш зрілих технологій виробництва водню є електроліз води [12]. За допомогою цього методу залишкова пікова енергія використовується для виробництва водню, що може в подальшому використовуватися в процесах Power-to-X для виробництва чистих вуглеводно-нейтральних видів палива і хімікатів [13,14].

Проблеми із вибором матеріалу є вузьконаправленим шляхом для покращення характеристик електродів, що використовуються для виробництва і зберігання енергії. Наприклад, найбільш ефективними електрокаталізаторами для розкладу води є дорогі і важкодоступні системи металів із платинової групи, які необхідно замінити дешевими і поширеними каталізаторами для практичного промислового застосування. Далі наведені деякі конкретні приклади нових електродних матеріалів з електрохімічними характеристиками, що були покращені завдяки розробленим авторами методикам.

Як правило, електродами для електролізу води є електропровідні і стійні матеріали, такі як титан, графіт, сплави перехідних металів та інші [15]. Електрокаталізатор наноситься на поверхню електроду, забезпечуючи гарний електричний контакт між електродом і електрокаталізатором, а також гарну механічну стабільність системи електрод-каталізатор. Роль електрокаталізатору в електролізі води полягає в зниженні перенапруги, що виникає в наслідок повільного переносу заряду і недостатньої швидкості хімічної реакції. На сьогоднішній день найбільш ефективними і довготривалими каталізаторами для катоду і аноду є Pt і IrO₂ відповідно [16,17].

Як правило ефективність електрокаталізатору напряму залежить від наступних параметрів: η (перенапруга початку процесу, мВ); j_0 – густина струму обміну, мА/см⁻²; T – нахил Тафеля. Тут j_0 і T є найбільш важливими факторами ефективності електроду. j_0 в основному є власною активністю каталізатору, тоді як T дає важливу інформацію про визначаючу швидкість стадії і, відповідно, про механізм реакції, що протікає на поверхні електроду [18,19]. Як правило, високі значення j_0 та низькі значення T є цільовими при розробці ефективних електродів для електролізу води.

1.5.1 Дослідження електродного матеріалу і характеристик напруги комірки при електролізі води в рН-нейтральному середовищі в біоелектрохімічних системах

Одним із підходів, що викликає науковий інтерес в сфері виробництва водню, є мікробний електросинтез (МЕС) , синтез хімічних речовин і палива за допомогою електрики [7]. Мікробний електросинтез (МЕС) – це нова технологія, що дозволяє використовувати електроліз води і різні мікроорганізми безпосередньо для відновлення CO₂. Концепція була вперше доведена Невіном і

іншими [20], котрі змогли відновити вуглекислий газ до ацетату і невеликої кількості 2-оксибутирату за допомогою електроенергії та ацетогенних мікроорганізмів. Наступні дослідження виявили можливість використання електролізу води і мікробів для ефективного виробництва інших товарів. Показано, що воднево-окислювальні бактерії (ВОБ) метаболічних ріст яких заснований на використанні водню в якості донора електронів і кисню в якості акцептора електронів, виявилися перспективними мікроорганізмами для відновлення діоксиду вуглецю [21].

Проте масштабування цього процесу потребує подолання внутрішніх обмежень викликаних низькою енергоефективністю, частково пов'язаною із рН-нейтральним електролітом із низькою електропровідністю. Тому авторами [7] був проведений електроліз із використанням різних комбінацій матеріалів електродів. Окрім традиційних типів електродів, в якості потенційних замінювачів каталізаторів із дорогоцінних металів ними були виготовлені і випробувані електроди із покриттям кобальту і нікель-залізного сплаву, що відомі своєю каталітичною активністю по відношенню до повільної реакції виділення кисню (ОВК).

Оскільки потенціал анодної напівреакції вище, ніж потенціал катодної напівреакції, всі досліджувані матеріали наносились авторами [7] на анод, катод був виготовлений із нержавіючої сталі. Залежність напруги на комірках із різними матеріалами аноду і відстанню між електродами 3 мм від густини струму наведені на рис. 1.3

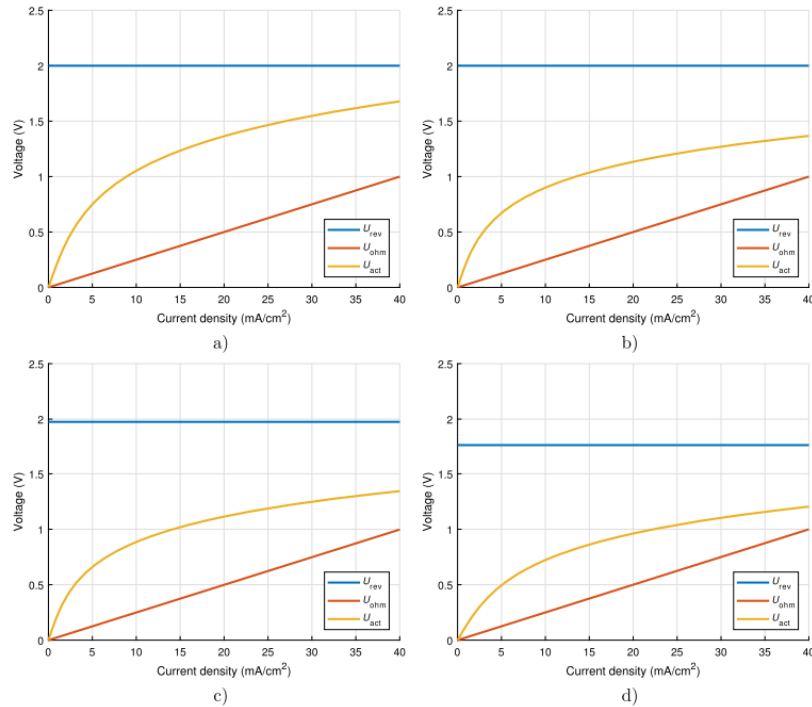


Рисунок 1.3 – Окремі значення перенапруг для експериментів по електролізу води із різними матеріалами аноду: а) графіт (C); б) нікель (Ni); с) платина (Pt); d) діоксид іридію (IrO_2) [7]

Як видно на рис. 1.3, матеріал аноду значно впливає на напругу комірки, особливо при великих густинах струму. Графіт демонструє найгірші характеристики при самій високій напрузі на комірці, а нікелеві і платинові аноди мають відносно близькі значення напруг. Анод із покриттям із діоксиду іридію, очевидно, є найбільш підходящим анодним матеріалом із досліджуваних [7].

Вибір матеріалу суттєво впливає на оборотну напругу і напругу активації. За словами авторів, оксид іридію дає трохи меншу оборотну напругу в порівнянні з іншими матеріалами. Перенапруга активації є найвищою у випадку графітового аноду.

Потім автори [7] на анод наносили різні покриття, а в якості катоду використовували нержавіючу сталь. Формування каталізатору на аноді проводили за допомогою електроосадження обраних матеріалів, більш детально в [7].

Залежності напруги на комірках із різними матеріалами анодів із покриттями і відстанню між електродами 3 мм від густини струму представлені авторами на рис.1.4

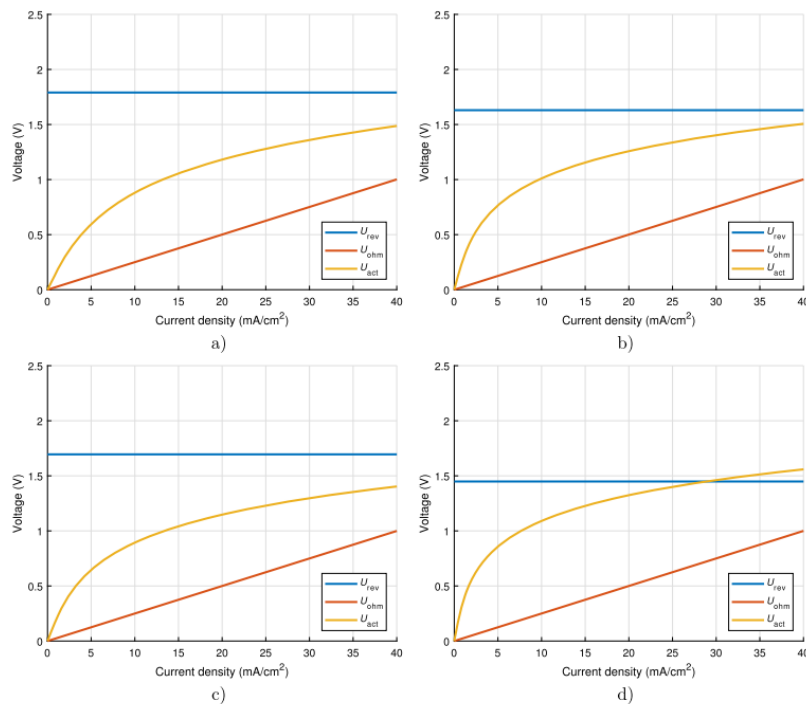


Рисунок 1.4 – Залежність перенапруги для експериментів по електролізу води з різними покриттями на електродах, що використовуються в якості анодних матеріалів: а) графіт, покритий CoPi, з використанням розчину 1; б) нержавіюча сталь, покрита CoPi, із використанням розчину 1; в) нержавіюча сталь, покрита CoPi, із використанням розчину 2; г) нержавіюча сталь із покриттям NiFe [7]

Із рисунку 1.4 добре видно, що електроди із покриттям можна вважати гарною альтернативною каталізаторам із дорогоцінних металів. Електроосадження Co і NiFe дозволяє модифікувати структуру поверхні підкладки за рахунок

збільшення площі електрохімічно-активної поверхні. Отриманні покриття CoPi за словами авторів [7] показали кращі характеристики, ніж платиновий анод, тоді як характеристики плівки NiFe можна порівняти із анодом IrO₂. Також авторами було встановлено, що матеріал підкладки повпливав на електрохімічні характеристики електроду. Характеристики покриття CoPi на графітовій підкладці, були набагато нижче, ніж характеристики того ж покриття, нанесеного електроосадженням на підкладку із нержавіючої сталі.

Тоді авторами [7] були зроблені висновки, що отримані покриття CoPi і NiFe продемонстрували характеристики реакції виділення кисню, що перевищують характеристики платинового аноду і є порівняними із анодом IrO₂.

1.5.2 Розробка і тестування нової мембрани покритої каталітичним шаром без використання платини для лужного електролізу води

Електроліз лужної води (ЕЛВ), що робить із відносно дешевими і неблагородними електрокаталізаторами дозволяє розробити економічні та високовиробничі системи [22,23]. Технологія ЕЛВ може бути покращена за рахунок розробки електродних матеріалів з низькою перенапругою [24,25] і/або використання лужного полімерного електроліту із мембранними сепараторами [22,26,27]. Як вже було зазначено вище, серед перспективних неплатинових матеріалів можна використовувати каталізатори на основі Ni [28-30], NiCo [31,32] або Co [33,34] в ЕЛВ з високою ефективністю.

Авторами [35] були отримані каталізатори методом співосадження, метод, який детально описаний в [24,36]. Для дослідження використовувалися анодний каталізатор NiCo₂O₄ та катодний каталізатор NiFe₂O₄. Після проведення ряду досліджень авторам [35] вдалося досягти густини струму 0,25 А·см⁻² при напрузі

на комірки 2,2 В. Також їм вдалося покращити стабільність аніоноселективної плімерної складової, що вони використовували в своїй роботі.

Якщо розглядати недорогоцінні каталізатори в інших публікаціях, то значення зазвичай коливаються від 0,2 до 0,5 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ при напрузі комірки 2,0 В [37-39]. Для прикладу, Цен та інші досягли максимальної густини струму при 0,208 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 70 °С в 0,1 М NaOH електроліті з використанням каталізаторів CuCo_x і $\text{Ni}/(\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3)$ в якості аноду і катоду відповідно та напрузі комірки 2,2 В [39]. В іншому дослідженні, Борисов і інші [40] використовували Ni- та Со-монометалічні каталізатори на оксиді титану та змогли досягти густини струму 0,2 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ при напрузі струму 2,0 В та температурі 80 °С з мембранною в 50% розчині КОН.

Висновок. Тож, дорогоцінні каталізатори в процесах електролізу води можуть бути замінені на каталізатори на основі Ni, NiCo або Со з використанням хімічно- та механічно стійкого каркасу.

1.6 Оксидні каталізатори

1.6.1 Каталізатор на основі міді

Каталізатори, що містять мідь широко використовуються в промисловості в процесах синтезу метанолу і у виробництві аміаку і водню, для конверсії CO водяним паром, для очистки різних газів від домішок сірки, для реакції гідрування і дегідрування ряду органічних речовин ,в тому числі для дегідрування циклогесканолу в циклогексаном у виробництві капролактаму.

Розглянемо активність окислення СО на оксидах міді із різною валентністю (Cu, Cu₂O і CuO). Порошкові зразки Cu (чистота 99%), Cu₂O (99,5%) і CuO (99,5%) дроблять і використовують в якості каталізаторів [41].

Дослідження активності каталізаторів проводяться протягом 360 хвилин в проточному реакторі, куди завантажують 0,3 г каталізатору.

Серед трьох видів мідних каталізаторів, Cu₂O єдиний активний при 140 °С показує високу конверсію СО (майже 90% в умовах збагачених киснем), яка ще вища (майже 100%) при 205 °С. Cu майже інертний при 140 °С, як і CuO, але при 205 °С спостерігається активність навіть вища ніж у Cu₂O. Тим не менше, прогресивне зниження активності спостерігається як для Cu₂O так і для Cu після продовження конверсії [41].

В умовах збіднених киснем наведених в останнє при 140 °С показують низьку активність, на відміну від CuO, що показує стійке зростання активності після короткого індуктивного періоду (конверсія майже 90%). Але в цих же умовах та при 205 °С найбільшу активність показує Cu₂O, хоча з часом вона знижується, в той час як активність CuO збільшується [41].

При тій же масі CuO містить більше кисню в решітці, ніж Cu₂O. В умовах, багатих на кисень, ступінь окислення CuO не змінюється, але Cu₂O та Cu частково окислюються, збільшуючи вміст кисню в їх поверхневій решітці. З іншої сторони, в умовах збіднених на кисень CuO та Cu₂O схильні відновлюватися до більш низьких ступенів окислення, що приводить до втрати кисню поверхнею решітки.

Особливості активності оксидів міді можуть бути поясненні з точки зору видової трансформації і зміни кількості іонів кисню в поверхневій решітці. Схильність Cu₂O до варіацій валентності і, тоді, його здатність захоплювати або вивільнювати кисень на поверхні решітки дозволяє Cu₂O проявляти більш високу активність, ніж два інших види міді. Утворенні в процесі відновлення

нестехіометричні метастабільні частинки оксиду міді дуже активні в процесі окислення CO через їх чудову здатність переносити кисень поверхнею решітки. Тоді метастабільний кластер CuO більш активний, ніж CuO, і активність буде значно збільшуватися при утворенні нестехіометричних оксидів міді. Крім того, поведінка світлового потоку спостерігається як для порошоків міді так і для Cu₂O. Окислення CO над Cu зупиняється через синергетичний ефект підвищення температури через виділення тепла в результаті окислення Cu, а також окислення CO над частково окисленими частинками міді [41].

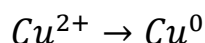
1.6.1.1 Вплив структури діоксиду титану на властивості нанесених на нього каталізаторів із оксиду міді

TiO₂ широко використовується в якості носія в гетерогенних каталізаторах. Ці каталізатори мають чудові властивості в багатьох важливих реакціях таких як селективне окислення о-ксилолу до фталевого ангідриду, селективне фотоокислення спирту і гідродесульфуризація вуглеводневих мастил. На активність цих каталізаторів на носії сильно впливає дисперсність активних часток і взаємодія між активними частинками і носіями, яка визначається багатьма факторами, включаючи процес приготування і структуру носія.

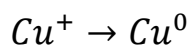
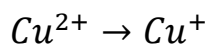
Діоксид титану існує в трьох основних кристалічних структурах: анатаз, рутил і буркіт. Серед них анатаз і рутил широко досліджувались як носії каталізаторів. Активні частинки, нанесені на TiO₂ з різною структурою поверхні, будуть проявляти різні фізико-хімічні і каталітичні властивості через сильну взаємодію між активними частинками і носіями. Каталізатори на основі міді продемонстрували сприятливу активність в глибокому окисленні CO і вуглеводнів та селективному відновленні NO, і цьому каталізатору була приділена особлива увага як замінику благородних металовмісних речовин [42].

Готується рутилова підкладка з площею поверхні $36 \text{ м}^2/\text{г}$, що можна зіставити із площею анатазу ($77 \text{ м}^2/\text{г}$), для дослідження впливу підкладки рутилу і анатазу на дисперсійні властивості каталізаторів. Анатаз TiO_2 отримується гідролізом алкоксидів титану, продукт промивається, сушиться і далі прожарюється при 500°C протягом 5 годин. Рутил отримується гідролізом тетрахлориду титану (TiCl_4). Рутил TiO_2 прожарюють при 500°C протягом 4 годин. Каталізатори CuO / анатаз і CuO / рутил із різним вмістом оксиду міді готуються методом просочення. Рентгенівська дифракція (XRD), рентгенівська фотоелектрона спектроскопія (XPS) і відновлення з програмуванням температури H_2 (H_2 -TPR) використовуються для характеристики дисперсії оксиду міді на TiO_2 [42].

Дисперсні частинки оксиду міді на анатазі відновлюються в одну стадію



В той час, як частинки дисперсного оксиду міді на рутилі відновлюються ступінчасто



що тісно пов'язано із взаємодією між дисперсним оксидом міді і різної структурою поверхні TiO_2 , особливо із більш високою поверхневою густиною Ti^{4+} рутилу.

Дисперсний оксид міді і дрібні частинки CuO на рутилі більш активні по відношенню до відновлення NO під дією CO , ніж на анатазі, при 400°C , що може бути через утворення часток Cu^+ .

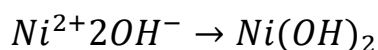
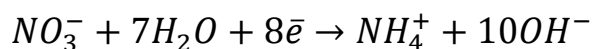
1.6.2 Каталізатори на основі нікелю

Зростання споживання енергії та екологічні проблеми вимагають нових енергетичних ресурсів для заміни викопного палива. Водневе паливо, що добувають в результаті електрохімічного розкладання води стає одним з найефективніших хімічних методів зберігання відновлюваної енергії. Проте реакція виділення кисню, залишається слабким місцем розщеплення води через дуже повільну кінетику, що пов'язана з багатоступінчастим протонним перенесенням електронів. Тому розробка високоефективних каталізаторів окислення води має вирішальне значення. Оксиди іридію і рутенію є чудовими електрокаталізаторами для реакції окислення води, але дефіцит і висока вартість дорогоцінних металів обмежує їх практичне застосування в широких масштабах.

Оксидні електрокаталізатори перехідних металів на основі сполук нікелю майже ідеально підходять для реакції виділення кисню через їх природу, екологічність, низьку вартість та електронні орбіталі. 3d перехідні елементи мають гарну взаємодію з $\text{OH}_{\text{ад}}$, що задовольняє принципи Сабатьє для розробки каталізатору

1.6.2.1 Каталізатор на основі оксиду нікелю на золоті та паладію

З літератури [43] відома методика створення оксидно-нікелевого каталізатору на основі з благородних металів. Площа поверхні Au електроду складає $2,6 \text{ см}^2 - 2,9 \text{ см}^2$. Площа поверхні Pd складає $2 \text{ см}^2 - 4 \text{ см}^2$. α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ гальваностатично була нанесена на носій із золота або платини з розчину $0,01 \text{ M Ni}(\text{NO}_3)_2$. Процес записується наступним чином [43]



Після зняття поляризаційних кривих на досліджуваних електродах при використанні ртутно-окисного електроду порівняння, при швидкості розгортки 10 мВ/с, як видно з рис. 1.5, найбільші струми спостерігаються у випадку використання основи із золота. Кисень починає виділятися приблизно при 0,7 В.

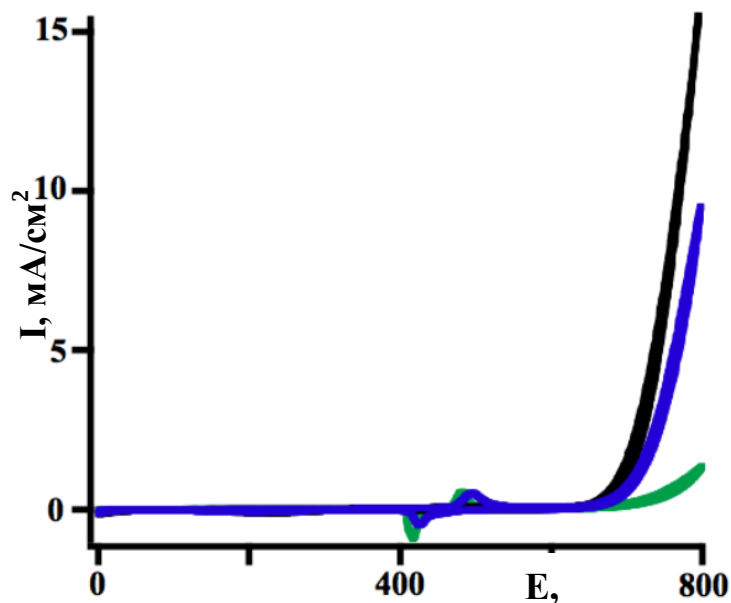


Рисунок 1.5– Циклічна вольтамперограма 2мКл α -Ni(OH)₂ на Au (чорна) і Pd (зелена) електродах; 5 мКл α -Ni(OH)₂ на Au (синя) [43]

1.6.2.2 Каталізатори нікелю з домішкою ДАТ

Ni, NiFe, Co були осаджені авторами [44] гальваностатично при постійній густині струму 4 мА/см². Носії для осадження використовуються Au, Pt, Ni фольга, Ni піна, нержавіюча сталь та оксид олова, легований фтором (ФОО). Платиновий електрод використовується, як допоміжний електрод [44].

Розчин для нікелювання має наступний склад 0,5 М NiSO₄ · 6H₂O + 0,4 М Н₃ВO₃ з доведеним рН 3 і осадження проводять або без домішок або з 4 мМ 3,5-діаміно-1,2,4,-триазол (ДАТ).

При отриманні NiFe розчин має наступний склад $0,5 \text{ M NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,4 \text{ M H}_3\text{BO}_3 + 0,25 \text{ M FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ з доведеним рН 3 і осадження проводять або без домішок або з 4 мМ 3,5-діаміно-1,2,4,-триазол (ДАТ) [44].

Для отримання кобальту розчин має наступний склад $0,5 \text{ M CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 0,4 \text{ M H}_3\text{BO}_3$ з доведеним рН 3 і осадження проводять або без домішок або з 4 мМ 3,5-діаміно-1,2,4,-триазол (ДАТ).

Зняті авторами [44] поляризаційні криві в 1 М розчині NaOH зі швидкістю розгортки 10 мВ/с на Ni, Ni+ДАТ, Co на Au, Co+ДАТ показують, що спочатку відбувається окислення металів в розчині, про що свідчать піки, після починається виділення кисню при потенціалі приблизно 1,6 В, проте густина струму приблизно втричі більша на Ni+ДАТ, в порівнянні з Co+ДАТ. Крім того, авторами помічено, що матеріал відшаровується з останнє наведеного матеріалу під час процесу окислення. Струм окислення при використанні домішок в обох випадках вищий, ніж за їх відсутності [4].

Якщо говорити, про вплив природи носіїв, то при знятті поляризаційних кривих Ni+ДАТ на ФОО густина струму виявляється меншою, ніж на всіх інших підкладках. Ni+ДАТ на Pt демонструє менший пік окислення Ni в порівнянні з Ni+ДАТ на Au, та менший струм виділення кисню. Тобто кулонівська ефективність каталізатору на платині менша, ніж на золоті (рис. 1.6).

Ni+ДАТ на фользі Ni та піні Ni демонструє біль високий струм окислення і струм виділення кисню відносно Au, ймовірно через участь субстрату Ni в процесі виділення кисню. Ni+ДАТ на піні демонструє більшу активність, ніж на нікелевій фользі, оскільки піна нікелю має більшу прощу поверхні ніж фольга.

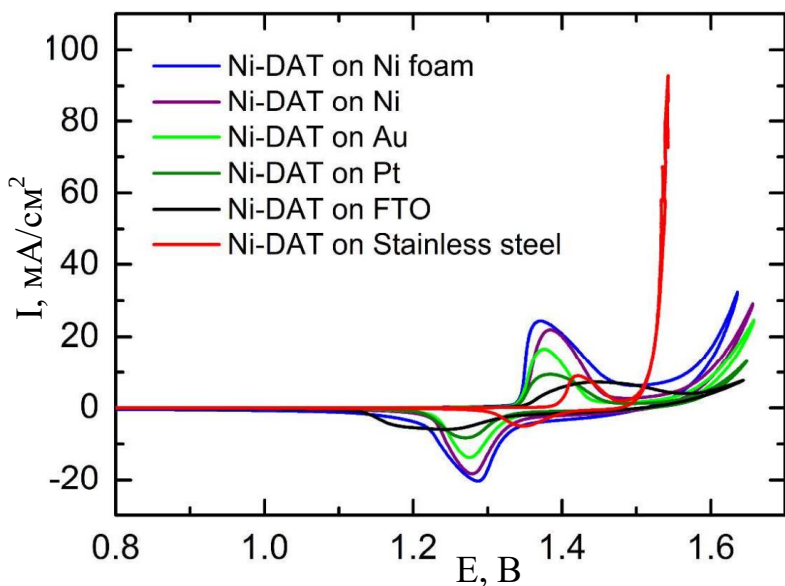


Рисунок 1.6– Циклічна вольтамперограма знята на різних підкладках в 1 М NaOH при швидкості розгортки 10мВ/с [44]

Авторами [44] було з'ясовано що, найбільшу активність Ni+ДАТ проявляє на підкладці із нержавіючої сталі (час експлуатації до 75 год). Струм виділення кисню тут найбільший ніж на всіх інших підкладках. Це пов'язане з впливом Fe, оскільки при його подальшому розчиненні відбувається перебудова плівки Ni+ДАТ в NiFe+ДАТ [44].

1.6.2.3 Каталізатор на основі пористого нанолісту оксиду нікелю

Для каталізаторів на основі нікелю, Ni^{3+} є ідеальним кандидатом для реакцій виділення кисню. Аналогічно, Mn^{3+} також є важливим активним центром при каталізі води. Однак іон Ni^{3+} є найнестабільнішим ступенем окислення нікелю, ось чому важливо його стабілізувати за допомогою електронного регулювання [45].

Численні дослідження показують, що структурні дефекти істотно впливають на активність електрокаталізатору. Добре відомо, що каталізатори з кисневими вакансіями можуть призвести до вищої каталітичної активності. Генерація

кисневих вакансій може покращити електронну провідність. Крім того, металеві вакансії можуть моделювати електронну структуру поверхні каталізаторів і покращують каталітичну активність завдяки їх різноманітному розподілу електронів та орбіт. Тому введення вакансій в електрокаталізори є перспективним способом модуляції електронної структури. В багатьох дослідженнях повідомляється, що додавання марганцю покращує електрохімічну реакцію виділення кисню.

Розроблений авторами наноліст оксиду нікелю з модуляцією марганцю демонструє наступні переваги [45]:

- 1) Пористі наноматеріали, як правило, ефективніші, оскільки вони можуть відкривати більш активні центри для контакту з електроліту і полегшувати перенесення іонних частинок.
- 2) Електронна модуляція марганцю посилює внутрішню активність.
- 3) Утворення нанопластів оксиду марганцю нікелю стабілізують Ni^{3+} і Mn^{3+} .

Крім того, за результатами рентгенівської адсорбційної спектроскопії з'ясовано, що висока каталітична активність $\text{Ni}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}$ обумовлена ненасиченою поверхнею Ni^{3+} і Mn^{3+} активних сторін. Розрахунки теорії функціональної густини вказують на те, що нікель і манган діють синергічно, сприяючи утворення O-O зв'язків [45].

Пористі нанопласти оксиду NiMn отримують шляхом прямого прожарювання нанолістів NiMn LDH при 350 °C, що були отриманні методом співосадження [45].

Для порівняння авторами використовуються зразки NiO , Mn_2O_3 та NiMn LDH (рис.1.7).

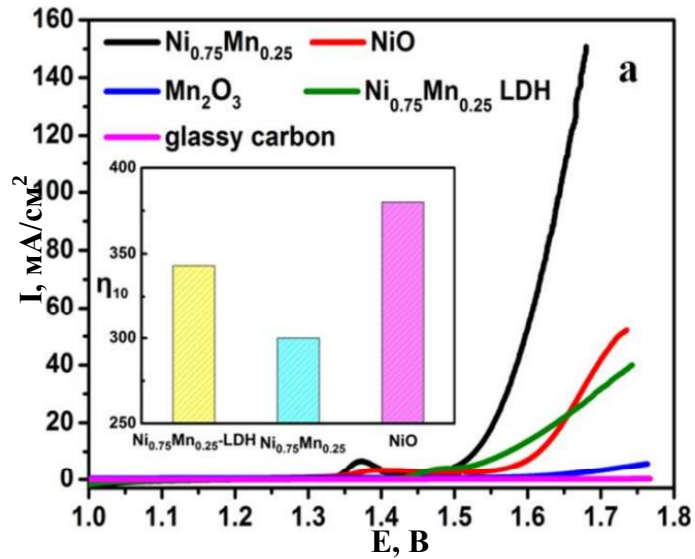


Рисунок 1.7 – Поляризаційні криві на $\text{Ni}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$ –LDH, $\text{Ni}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$, NiO , Mn_2O_3 і скловуглеці [45].

Як видно з графіку, виділення кисню інтенсивніше на $\text{Ni}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$ ніж на NiO , що означає про утворення більш активних центрів на пористому $\text{Ni}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$ нанолісту. Скловуглець, як і каталізатор Mn_2O_3 проявляють дуже погану електрокатітичну активність. $\text{Ni}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$ –LDH здатний виробляти кисень, але має відносно низьку активність реакції його виділення. Поляризаційна крива каталізатору $\text{Ni}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$ після 20 год електролізу дає криву, подібну до початкового циклу, що свідчить про високу каталітичну активність електрокаталізатору [45].

1.6.2.4 Високоактивний каталітичний сплав $\text{Ni}_x\text{Pd}_{100-x}$ на основі із графену для електроокислення метанолу в лужному середовищі

Авторами [46] була успішно синтезована серія електрокаталізаторів в $\text{Ni}_x\text{Pd}_{100-x}$ на графеновій основі (G) за допомогою методу хімічного відновлення. Отримані каталізатори використовувались в якості анода для реакції окислення

етанолу. Електрохімічні властивості каталізаторів автори [46] оцінювали методами циклічною вольтамперометрії та хроноамперометрії в 1 М розчині КОН.

Автори виявили, що більш висока каталітична активність зростала в ряду $\text{Ni}_{75}\text{Pd}_{25}/\text{G} > \text{Ni}_{0}\text{Pd}_{100}/\text{G} > \text{Ni}_{25}\text{Pd}_{75}/\text{G} > \text{Ni}_{50}\text{Pd}_{50}$ [46]. Серед отриманих каталізаторів $\text{Ni}_{50}\text{Pd}_{50}$ продемонстрував самий низький потенціал початку процесу (-0,8 В) [46] при CV і довготривалу стабільність при амперометричних вимірах (рис. 1.8).

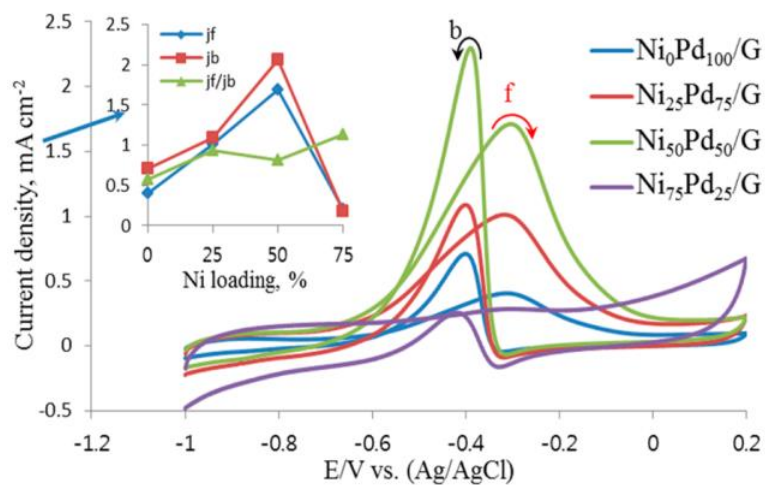


Рисунок 1.8 – CV $\text{Ni}_x\text{Pd}_{100-x}$ на графеновому носії були записані в 0,1 М розчині етанолу, що містить 1 М електроліт КОН, при швидкості сканування 50 мВ/с [46]

Каталізатор $\text{Ni}_{50}\text{Pd}_{50}$ показав найбільшу пікову густину струму, масову активність, мав самий низький Тафелевський нахил та самий високий рівень вмісту сплаву, що призвело до збільшення швидкості переносу заряду в процесах окислення [46].

1.6.2.5 Ефективний каталізатор Ni@Au на вуглецевому носії для електро-окислення борогідриду

Борогідридні паливні елементи (БПЕ) вважаються багатообіцяючими джерелами енергії тому що NaBH_4 нетоксичний, легко зберігається, має високу густину енергії ($9,3 \text{ W} \cdot \text{g}^{-1}$) і може масово вироблятися з триметил борату та бури [47-51].

BH_4^- це перспективне паливо, але існують значні проблеми з реакцією анодного окислення в БПЕ [52]. Тому розробка недорогих, стабільних і високоактивних електрокаталізаторів окислення борогідриду є основним напрямком в дослідженні БПЕ.

Раніше було встановлено, що золото є ефективним каталізатором окислення BH_4^- , а також золото не має каталітичного впливу на реакцію гідролізу [53-56]. Проте в деяких нещодавніх роботах відмічено, що золото може не піддаватися прямій реакції окислення борогідриду, а також може відбуватися його гідроліз на Au [55,57]. Шатенет та інші з'ясували, що при окисленні борогідриду на золотому електроді спостерігається утворення водню в широкому діапазоні потенціалів, що свідчить, про те, що золото не можна вважати інертним по відношенню до реакції гідролізу [57].

Хоча золото широко використовувалось в якості електрокаталізаторів БПЕ, на жаль, його використання обмежено його високою ціною. Одним із способів зниження вартості каталізатору є сплав золота з іншим дешевим металом. Різні недорогі металічні матеріали, такі як Co [58,59], Ni [60,61] і Cu [62,63], можуть бути сполучені із Au для утворення біметалічних сплавів, що можуть бути використані в паливних елементах. Попередні статті показують, що сплав золота із іншим металом покращують кінетику електроокислення борогідриду і знижує вартість каталізатору. Проте в деяких випадках каталізатори, отримані методом

сплавлення зазвичай демонструють недовготривалу стабільність через розчинення неблагородних металів [64].

Авторами [52] був обраний Ni в якості недорогоцінного металу, оскільки металічний нікель має високу стабільність в лужних умовах та високу активність по відношенню до адсорбції борогідриду.

В їх роботі були синтезовані каталізатори типу Ni@Au/C з різним мольним співвідношенням [52]. Синтез проведений авторами включав поєднання методів оберненої мікроемульсії і двох-етапного відновлення, що більш детально описані Хеном [65] і Цуном [66] відповідно.

На рис. 1.9 представлені циклічні вольтамперограми каталізаторів Au/C і Ni@Au/C, що отримані в 1,0 М розчині NaOH при швидкості розгортки 50 мВ/с [52].

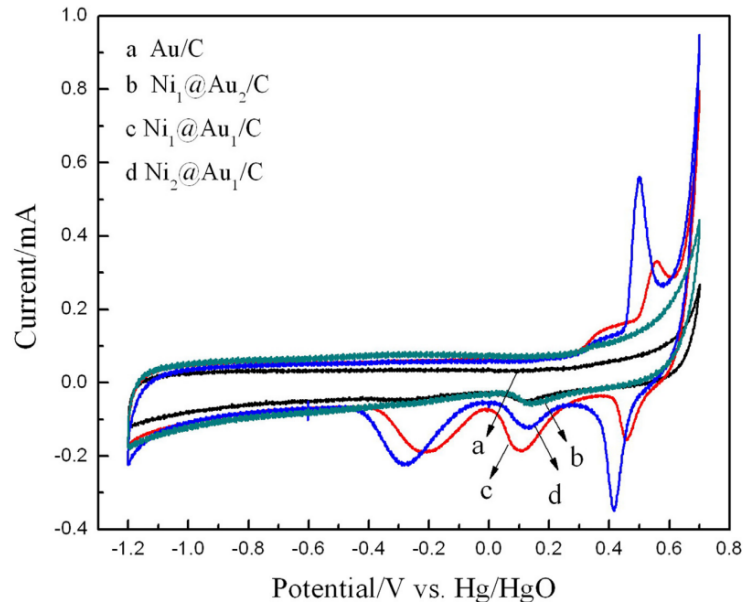


Рисунок 1.9 – Циклічні вольтамперограми отримані на каталізаторах Au/C і Ni@Au/C в 1,0 М розчині NaOH при швидкості розгортки 50 мВ/с [52].

За отриманими даними автори зробили наступні висновки [52]:

1. Були синтезовані каталізатори Ni@Au/C з різним співвідношенням металів за допомогою комбінації оберненої мікроемульсії і двох-стадійного відновлення. Готові наночастинки сформувалися з розміром зерна приблизно 10 нм.
2. В порівнянні з Au/C потенціали піків окислення борогідриду на каталізаторах Ni@Au/C були більш від'ємними. Також найменший тафелевський нахил спостерігався на каталізаторі $\text{Ni}_1\text{@Au}_1/\text{C}$. Ці результати показали, що каталізатор $\text{Ni}_1\text{@Au}_1/\text{C}$ перевершує всі інші досліджені каталізатори для окислення BH_4^- в лужному розчині.
3. При використанні $\text{Ni}_1\text{@Au}_1/\text{C}$ в якості аноду і Pt в якості катоду максимальна потужність обраного БПЕ склала 74 мВт/см^2 при 20°C [52]. Каталізатор $\text{Ni}_1\text{@Au}_1/\text{C}$ продемонстрував найбільшу продуктивність і найменшу вартість.

Таким чином, $\text{Ni}_1\text{@Au}_1/\text{C}$ є перспективним каталізатором для анодної реакції електроокислення NaBH_4 [52].

1.6.3 Всебічний огляд останніх досягнень в області анодного каталізатору для реакції окислення метанолу

В останній час досягнення в області спиртових паливних елементів (СПЕ) стали тенденцією дослідників і виробників до пошуку альтернативного палива для виробництва електроенергії [67]. Це також пов'язано із бажанням використовувати переваги технологій СПЕ, особливо таких як екологічність, портативність і висока густина енергії спиртів, таких як метанол і етанол. Але існує ряд проблем при експлуатації СПЕ, серед яких повільна швидкість реакцій, що протікають на катоді (відновлення кисню) та на аноді (окислення метанолу). Для вирішення цієї проблеми, було проведено багато досліджень для визначення

каталізаторів із потрібною функціональністю і вартістю для покращення роботи паливних елементів.

Синтез каталізаторів, що містить платину, як наводилося раніше, вивчався багатьма дослідниками, через її високу каталітичну ефективність і високу стійкість до корозії. Проте, через її високу вартість дослідження направлення на синтез каталізаторів, що містять зменшену кількість платини або взагалі її не містять. Це включає в себе сплав платини з іншими благородними і неблагородними металами, такими як рутеній, паладій, нікель, залізо і кобальт, або впровадження платини в оксиди металів, таких як MnO_2 і RuO_2 [67]. Такі комбінації сприяють підвищенню ефективності синтезованого каталізатору при окисленні метанолу і підвищенню ефективності СПЕ [68-74]. Інша причина, через яку слід уникати використання чистого платинового каталізатору закладається в тому, що було помічено, що вона дезактивується монооксидом вуглецю, що утворюється під час електроокислення метанолу [67]. Адсорбовані проміжні продукти СО руйнують платиновий каталізатор та скорочують його термін використання в ПЕ. Додаткові метали можуть це попередити і підвищити здатність каталізатору протидіяти отруєнню СО за рахунок модифікації центра адсорбції СО [67].

Оксид перехідного металу (NiO) використовувався в літій-іонних акумуляторів [75], суперконденсаторах [76] і каталізаторах [77-79]. Авторами [67] було синтезовано три каталізатору на основі нікелю: мікросферичний NiO (EP-M), нанолусковий NiO (EP-F) та CBD- NiO , що був створений методом хімічного осадження [67]. Зразок EP-M (що містить 16,2 мас.% Ni-P і 83,8 мас.% NiO) мав найбільше значення питомої поверхні $210,03 \text{ м}^2/\text{г}$ [67]. Також, відкритий каталізатор продемонстрував тривалу стабільність при тестуванні за допомогою хроноамперометрії. Автори [67] припустили, що отриманий каталізатор може

працювати краще ніж сучасні каталізатори, що містять оксид нікелю, такі як $\text{GC/MnO}_x/\text{NiO}_x$ і GC/NiO_x .

Кобальт і оксиди кобальту (Co_3O_4 і CoO) використовуються в якості каталізатору завдяки таким характеристикам, як гарна структурна гнучкість, регульовані хімічні властивості і висока активність.

Група Ся [80] виготовила тривимірний упорядкований мезопористий кубічний Co_3O_4 з використанням стратегій шаблонів KIT-6 і SBA-16. Мезопористий Co_3O_4 мав набагато більш високу активність, ніж непористий Co_3O_4 , через більшу площу поверхні і більш низьку температуру відновлення [81].

Також було з'ясовано, що можна покращити хімічні і фізичні властивості кобальту за рахунок заміни деяких його атомів на атоми нікелю, міді, кадмію і вольфраму [67].

Мідь є ще одним класом каталізаторів, що привертає увагу завдяки гарній реакцій здатності, низькій вартості, стабільності і простоті синтезу. Си проявляє набагато більш низьку селективність по відношенню до CO , ніж інші відомі каталізатори, такі як Pt, Pd, Ru і Rh [67]. Це корисно для довготривалої стабільності, де CO утворюється в якості можливих проміжних продуктів, які зазвичай отруюють або дезактивують активні центри каталізатору і тим самим знижують активність каталізатору в довготривалих експериментах [82,83]. Авторами [84] було з'ясовано, що сама по собі Си в якості каталізатору проявляє не високу активність, але використання електроосадження або електрокорозії дозволяє створити деяку мікро- чи наноструктуру для посилення реакції окислення метанолу. Оскільки обробка допомагає збільшити ефективну площу і відкрити для реакції більш активні центри [84].

1.6.4 Використання оксидів перехідних металів у промисловості

Серед речовин, що забруднюють атмосферу, найбільш токсичні оксид вуглецю і летючі органічні сполуки (ЛОС). Для їх окиснення зазвичай використовують каталізатори, що містять дорогоцінні метали. В останній час інтерес дослідників змістився до композицій на основі оксидів перехідних металів. Розвиток методу їх синтезу дозволить отримати більш дешеві зразки які по активності практично не поступаються каталізатором із дорогоцінними металами. При цьому до числа найбільш ефективних каталізаторів відносять матеріали, що містять оксид церію, це пов'язано із його здатністю до переносу активного кисню, що бере участь в процесі окислення.

За даними, що були отримані авторами [85] видно, що як індивідуальний так і з нанесеним ZnO оксид церію є малоактивними каталізаторами окислення CO. Додавання інших оксидів (NiO, MnO₂, CuO) суттєво знижують температуру, при якій спостерігається повна конверсія CO в CO₂ (рис. 1.10).

В системі CuO–CeO₂ максимальну активність проявляють зразки, що містять 25 % і 50 % оксиду міді. На них повне перетворення оксиду вуглецю досягається при 75°C [85].

Тоді, серед сумішей оксидів перехідних металів (міді, нікелю, марганцю, цинку) і церію найбільшу активність в процесах окислення CO проявляють композиції системи CuO–CeO₂. Каталізатори системи CuO–CeO₂ вважаються перспективними для очищення водню, що використовується в паливних елементах.

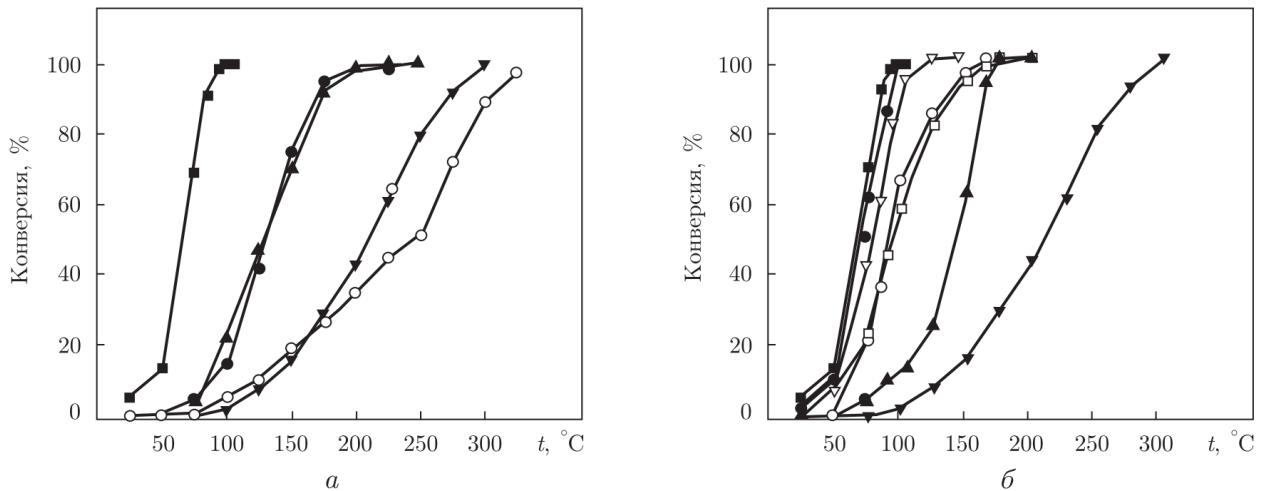


Рисунок 1.10— Залежність конверсії CO від температури реакції в присутності каталізаторів $\text{MO}_x\text{--CeO}_2$ із вмістом 25% CuO (■), 15% MnO_x (▲), 5% NiO (●), CeO_2 (▼), 15% ZnO (○) (a) і каталізаторів CuO– CeO_2 , де ▼ — CeO_2 , □ — CuO(5%)– CeO_2 (95%), ○ — CuO(15%)– CeO_2 (85%), ■ — CuO(25%)– CeO_2 (75%), ● — CuO(50%)– CeO_2 (50%), ▽ — CuO(75%)– CeO_2 (25%), ▲ — CuO (б) [16]

Також авторами [16] були представлені досліджені характеристики каталізатора CuO– CeO_2 і окисно-відновних процесів, що протікають на них. Результати визначення характеристик (за допомогою XRD, комбінованого розсіювання світла, XAFS, XPS і EPR) показують присутність у вихідному каталізаторі практично повністю окислених зразків типу CuO, високодисперсних на наноструктурованому носії із оксиду церію. Аналіз відновлення і окислення при взаємодії з CO і O_2 в залежності від компоненту каталізатору, що задіяний на кожній стадії, дозволяє створити модель процесів, що проходять. Згідно цієї моделі, відновлення відбувається на першій стадії на границі розділу фаз оксиду міді і оксиду церію. Повторне окислення із цього стану відносно легко відбувається вже при взаємодії з O_2 при 300 К. Але необхідне удосконалення процесу відновлення, так щоб спочатку задіяти компонент оксиду міді, а потім оксиду церію подалі від границі поділу. Оскільки реокислення із сильно відновленого стану спочатку включає компонент церію (починаючи з позицій, що

далекі від границі поділу), в той час як окислення міді відбувається пізніше і дещо затухає за рахунок стабілізації [85].

Можна стверджувати, що оксидні матеріали характеризується високою каталітичною активністю та високою стабільністю питомої поверхні, що дозволяє забезпечити тривалий термін експлуатації.

1.6.5 Вибір матеріалів каталізатору і носія

Економічна і екологічна ефективність в значній частині технологічних процесів в хімічній і суміжних галузях промисловості безпосередньо залежить від якості каталізаторів, що застосовуються. Основними вимогами, які ставлять до каталітичних матеріалів, є каталітична активність, селективність, стійкість до отруєння, температура запалювання. Разом з тим, велике значення мають і експлуатаційні характеристики каталітичних матеріалів. Недостатня механічна міцність багатьох промислових каталізаторів призводить не тільки до їх втрат, але й до зростання гідравлічного опору реактора та наступних апаратів і до частих вимушених зупинок. Багато активних каталізаторів не можуть бути застосовані в промисловості через недостатню міцність. Розробка способів значного підвищення міцності без порушення пористої структури дозволила б вирішити проблему формування каталізаторів у вигляді зерен особливої форми, що знижує гідравлічний опір і полегшує доступ реакційної суміші до внутрішньої поверхні. Метали зазвичай наносять на носії із водних розчинів або суспензій шляхом просочення, адсорбції або іонного обміну, осадження або співосадження із наступним сушінням і окисною чи відновною обробкою. Використання в якості носія (каркасу) металу із високою хімічною стійкістю, дозволить створити електрокаталітичні матеріали, що можуть знайти своє застосування для

виготовлення газодифузійних електродів та підвищити коефіцієнт перетворення різних редокс-форм в синтезі хімічних речовин.

Титан і його сплави відрізняються високою міцністю, малою густиною та високою корозійною стійкістю в окисних середовищах. Проте він має низьку тепло- та електропровідність, високий коефіцієнт тертя та сильну взаємодію при високих температурах з киснем, азотом, вуглеводнем і сірою. Нанесення на титан гальванічних покриттів дозволяє покращити його властивості.

Для підвищення електропровідності титан покривають міддю, оскільки каталізатори на основі оксиду міді (II) знаходять дуже широке застосування в хімічній технології, зокрема, в конверсії CO до CO₂ в процесах очищення технологічних газових середовищ та з метою синтезу різних органічних сполук. Оксид міді, отриманий методом електрохімічного осадження, приблизно в 100 разів активніше і менше в діаметрі, ніж отриманий термічним методом, а сам метод отримання є набагато економічно вигіднішим за плазмохімічний метод.

Саме тому розроблення технології електрохімічного отримання Ti-Cu каталізаторів є актуальним науково-технічним завданням.

Виходячи із аналізу літературних джерел, доцільно є розроблення методу отримання дисперсного каталізатору на основі титану осадженням на нього в електрохімічний спосіб міді та/або нікелю із подальшою анодною обробкою.

РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1 Підготовка струмопровідної основи електродів

В якості основи каталізатору доцільно використовувати порошок титану марки ПТЕМ фракції 0,05 – 0,1 мм з питомою поверхнею 1,5 дм²/г.

Нанесення гальванічних покриттів на титан і його сплави пов'язано зі значними труднощами, так як на його поверхні завжди є оксидна плівка, що важко видаляється, яка швидко і легко відновлюється на повітрі і в різних розчинах. Крім цього, в титан легко дифундує водень, що може значно погіршити його механічні властивості.

Для видалення оксидної плівки та її заміни на гідридну плівку застосовується наступна попередня підготовка титану та його сплавів [17]:

H_2SO_4 (1,84 г/см³) – 65 % об.

HCl (1,19 г/см³) – 35 % об.

Температура – 18 °C – 25 °C

Час оброблення – 60 хв – 90 хв

Після обробки порошок промивається в дистильованій воді. На отриману гідридну плівку можна наносити мідні покриття із сульфатного або аміачно-сульфатного електролітів, або нікель хімічним способом.

2.2 Вибір складу електролітів та особливості електрохімічної комірки

В таблиці 2.1 наведений склад зразків майбутніх каталізаторів

Таблиця 2.1 – Умовні позначення зразків створених каталізаторів

№ зразка	Основа	Покриття 1	Покриття 2	Обробка покриття	Позначення
1	Ti _{пл} [*]	—	—	—	Ti _{пл}
2	Ti				Ti
3	Ti _{пл} [*]	Cu	—	—	Cu(Ti) _{пл}
4	Ti	Cu	—	—	Cu(Ti)
5	Ti _{пл} [*]	Cu	—	O	CuO(Ti) _{пл}
6	Ti	Cu	—	O	CuO(Ti)
7	Ti	Cu	—	O _п [*]	CuO _п (Ti)
8	Ti _{пл} [*]	Cu	—	S	CuS(Ti) _{пл}
9	Ti	Cu	—	S	CuS(Ti)
10	Ti	Cu	—	S _п [*]	CuS _п (Ti)
11	Ti _{пл} [*]	Ni	—	—	Ni(Ti) _{пл}
12	Ti	Ni	—	—	Ni(Ti)
13	Ti	Ni	—	O	NiO(Ti)
14	Ti	Ni	Cu	—	NiCu(Ti)

пл^{*} – індекс, що вказує на обробку на титанових пластинах;

п^{*} – анодування титанового порошку перед безпосереднім пресуванням зразку.

2.2.1 Міднення титанової основи електродів

Осадження міді відбувається за кімнатних температур (18 С° – 35 С°). Міднення проводиться протягом 1,5 год за напруги на комірці 1 В в електроліті наступного складу [86]:

CuSO₄ — 240 г/дм³...260 г/дм³

H₂SO₄ (1,84 г/см³) — 27 мл/дм³

C₂H₅OH — 50 мл/дм³

Після електролізу порошок промивається дистильованою водою і висушується під інфрачервоною лампою до повного видалення вологи.

Приготування електроліту

Для приготування 1 літру електроліту в невелику кількість дистильованої води підігрітої до 70 °С – 80°С вводять 27 мл/дм³ концентрованої (30%) сульфатної кислоти. В розчині розчиняють необхідну кількість сульфату міді, після чого доводять об'єм до $\frac{3}{4}$ від потрібного. Далі вводять етиловий спирт та доливають дистильовану воду до мітки. За необхідності корегують рН концентрованою сульфатною кислотою ($\text{pH} \approx 1 - 2$).

2.2.2 Виготовлення мідно-оксидних матеріалів

Анодне оксидування мідного покриття на титановій основі проводиться протягом 20 – 30 хвилин за наступних умов:

NaOH – 150 г/дм³...250 г/дм³

Температура – 80 °С ...90 °С

i – 0,6 А/дм²...1,3 А/дм²

В якості катоду використовується мідна пластина. Після чого зразок промивається дистильованою водою. В разі анодування порошку, в якості донного струмопідводу використовується титан. Після оксидування порошок промивається дистильованою водою, сушиться під інфрачервоною лампою до повного видалення вологи та пресується.

2.2.3. Виготовлення мідно-сульфідних матеріалів

Анодне сульфідкування мідного зразку проводиться протягом 15 хвилин за напруги на комірці 5 В за кімнатних температур у розчині наступного складу (в г/дм³) [86]:

Na₂S – 95...105

NaOH – 40

В якості аноду використовується мідна пластина. Після чого зразок промивається дистильованою водою. В разі анодування порошку, в якості донного стумопідводу використовується титан. Після сульфідкування порошок промивається дистильованою водою, сушиться під інфрачервоною лампою до повного видалення вологи та пресується.

Розчин готується шляхом розчинення Na₂S в 1 М NaOH підігрітому до 60 °С – 70 °С.

2.2.4 Нікелювання титанової основи електродів

Контакте нікелювання проводиться за кімнатних температур при постійному перемішуванні титанового порошку за допомогою магнітної мішалки протягом 5 – 10 хвилин в розчині наступного складу (в г/дм³) [1]:

NiSO₄ – 20...30

KF – 5...15

Амінооцтова – 10...15
кислота

Після чого порошок промивається дистильованою водою, сушиться під інфрачервоною лампою до повного видалення вологи та пресується.

Приготування розчину

В розчині сульфату нікелю підігрітого до 40 °С розчиняють фторид калію при постійному перемішуванні. Після чого в розчин додають амінооцтову кислоту і доводять рН до 3 сульфатною кислотою.

2.2.5 Виготовлення нікель-оксидних матеріалів

Анодування нікелю проводять за кімнатних температур в 1% розчині NaOH протягом 15 хвилин за анодної густини струму 5 А/дм².

2.2.6 Електрохімічна комірка для осадження каталітичного шару на дисперсний титан

Для проведення електролізу використовується донний струпопідвод (рис. 2.1) виготовлений із титану.

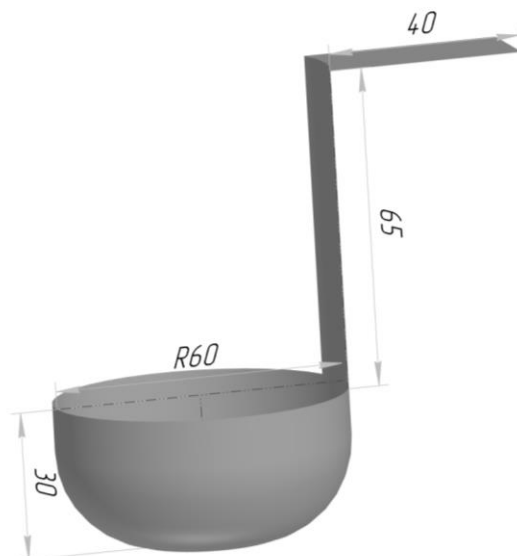


Рисунок 2.1 – Титановий катод

Даний катод частково ізолюється, а саме зовнішня та бічна поверхня внутрішньої частин ізолюється поліхлорвініловою стрічною як зображено на рис.1.2.

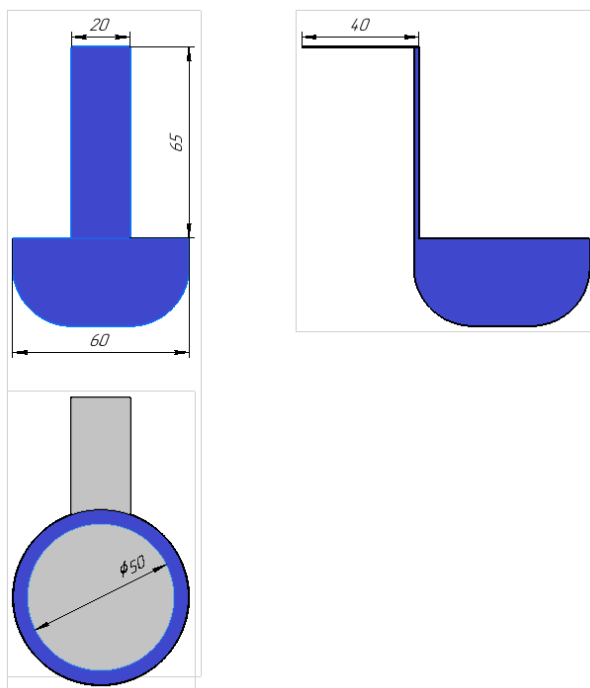


Рисунок 2.2 – Ізоляція донного катоду

Дана конструкція дозволяє перемішувати титановий порошок, для забезпечення рівномірного нанесення покриття, за допомогою магнітної мішалки, при цьому запобігаючи висипанню порошку на дно посудини (рис. 2.3).

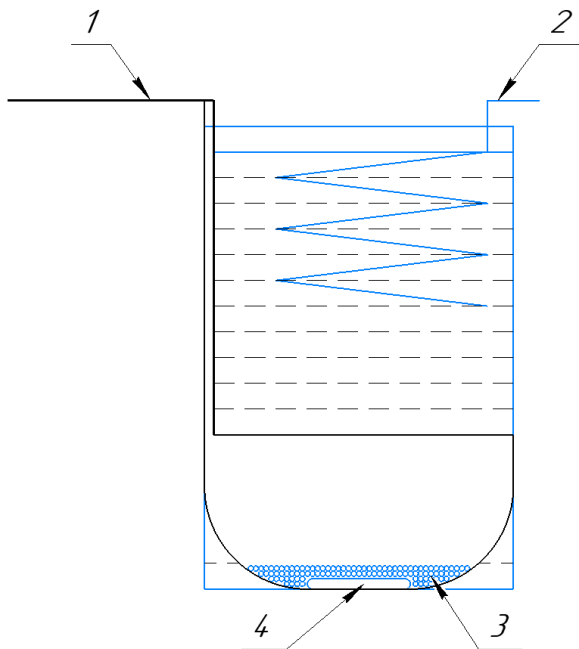


Рисунок 2.3 – Електрохімічна комірка: 1 – донний струмопідвод виготовлений із титану (катод); 2 – мідний анод; 3 – титановий порошок; 4 – якорі магнітної мішалки.

2.2.7 Дослідження електрохімічних характеристик

Для дослідження використовували електроди, виконані пресуванням вихідних порошків з кінцевим зусиллям стискання 10 т. Дослідження електрокаталітичних властивостей отриманого матеріалу проводили методом аналізу анодних поляризаційних кривих, знятих у потенціостатичному режимі зі швидкістю розгортки 1 мВ/с за допомогою потенціостату PGStat500n. В якості електроліту використовували 1н NaOH; електрод порівняння застосовували

ртутно-оксидний (потенціал якого відносно нормального водневого електроду складає 0,0976 В) , допоміжний електрод – платиновий.

РОЗДІЛ 3 АНОДНА ПОВЕДІНКА ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ТИТАНОВІЙ ОСНОВІ

Оскільки в якості електроліту використовувався 1н NaOH реакція утворення кисню за рахунок розряду OH^- на аноді відбувається за наведеною вище реакцією:



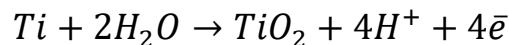
Рівноважний потенціал виділення кисню розраховується за наступною формулою:

$$\begin{aligned} E_p &= E^0_{O_2/OH^-} + 2,303 \frac{RT}{4F} \lg \frac{p_{O_2} a_{H_2O}^2}{a_{OH^-}^4} = 0,401 - 0,059 \lg a_{OH^-} = 1,23 - 0,059 pH \\ &= 0,404, \end{aligned}$$

де E_p – рівноважний потенціал кисневого електроду в 1н NaOH (pH = 14), В;
 $E^0_{O_2/OH^-}$ – стандартний потенціал кисневого електроду в лужному середовищі.

3.1 Поведінка титанової основи

В ході проведення досліджень були зняті поляризаційні криві на титановій пластині та пресованому титановому порошку. Титан стійкий проти дії лугів, це пояснюється утворенням тонкої, але хімічно стійкої плівки оксиду TiO_2 :



Потенціал початку окиснення

$$E = -0,86 - 0,059 pH = -1,69 \text{ В.}$$

Поляризаційна крива знята на титановій пластині представлена на рис. 3.1.

При потенціалі $E = 0,76$ В титановий електрод починає окислюватися із збільшенням стехіометрії оксидних шарів. Після чого при потенціалі 1,2 В починає виділятися кисень за реакцією (3.1).

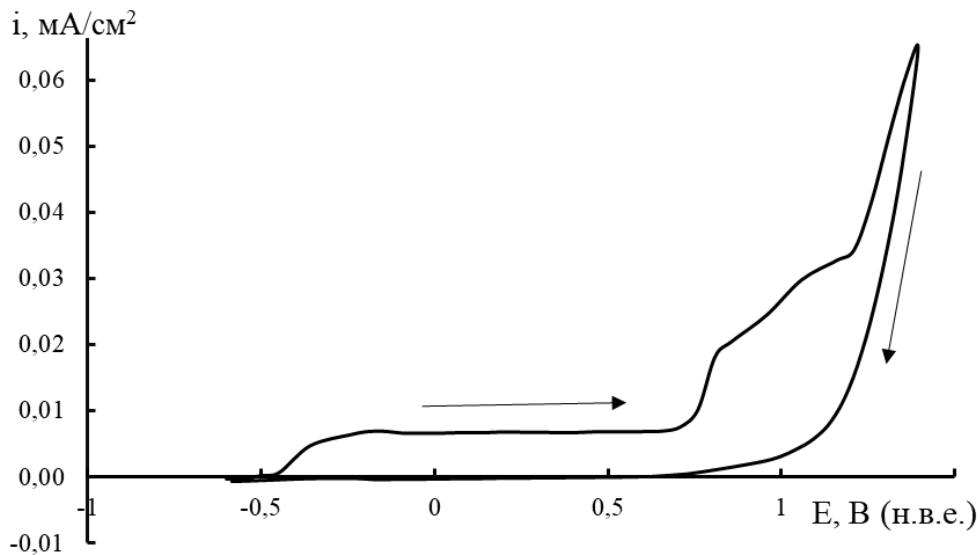


Рисунок 3.1 – Поляризаційна крива знята на титановій пластині ((Ti)_{пл}) в розчині 1М NaOH зі швидкістю розгортки 1,0 мВ/с

При потенціалі 1,38 В густина струму складає 0,65 мА/см².

Наступні поляризаційні криві знімаються за умов відсутності барботажу киснем та за його наявності на пресованому титановому порошку. Криві зняті на титані представлені на рис.3.2.

При потенціалі 1,38 В густина струму складає 16 мА/см² та 7,9 мА/см² відповідно без барботажу киснем та з барботажем.

Менший струм при барботуванні спостерігається через те, що збільшується тиск кисню в приелектродній зоні та знімаються дифузійні обмеження, за рахунок

чого утворюється більш щільний оксидний шар, що в свою чергу збільшує омичні втрати в поверхневій плівці електроду.

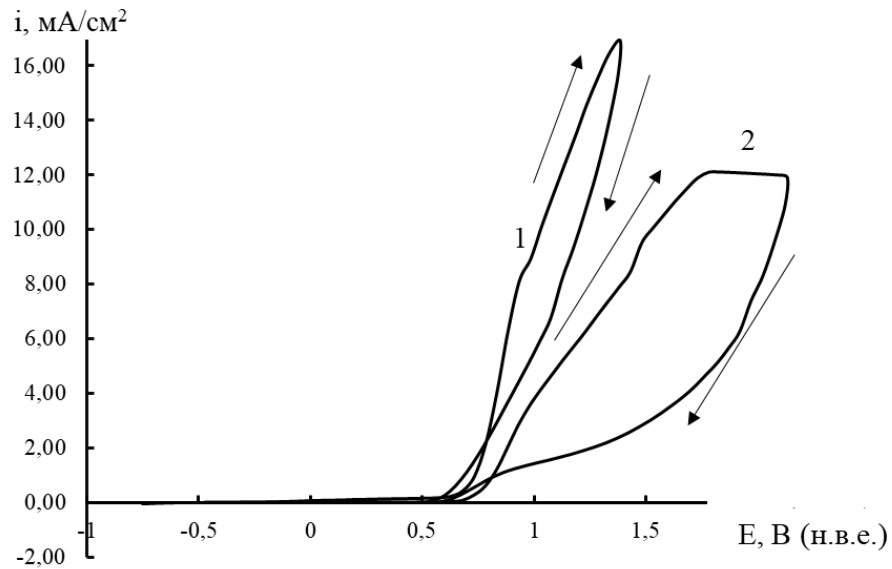


Рисунок 3.2 – Поларизаційні криві зняті на титанових пресованих зразках (Ti) в розчині 1М NaOH зі швидкістю розгортки 1,0 мВ/с за умов відсутності барботажу киснем (1) та за його наявності (2).

При потенціалі $E=0,73$ В на титановому електроді починає виділятися кисень за реакцією (3.1).

Процес виділення кисню на титані іде з високою перенапругою і з низьким поляризаційним струмом, що пов'язано із сильним гальмуванням, через проходження паралельного утворення анодної оксидної плівки.

Для підсумку результатів наведена таблиця 3.1

Таблиця 3.1 – Параметри процесу виділення кисню на титані

Зразок	$E_{O_2\uparrow}$, В	i , мА/см ² при $E=1,38$ В
Ti _{пл}	1,2	0,65

Ti	0,73	16
Ti+O ₂	0,73	7,9

Якщо порівнювати струми на плоскому титановому зразку та на пресованому, то перші приблизно в 25 разів менше, через те, що на пористих електродах значення густини струму вищі через меншу схильність до пасивації, що пов'язано із загальмованістю процесів масообміну між об'ємом розчину та розчином в порах електрода.

3.2 Мідьвмісні електрокаталітичні матеріали

Анодна поляризація плоского титанового електрода, на який нанесено мідне покриття призводить до появи струмів в діапазоні потенціалів від -0,23 В до -0,077 В, при цьому розчин змінює забарвлення на блакитне, а мідь тьмянішає (рис.3.3).

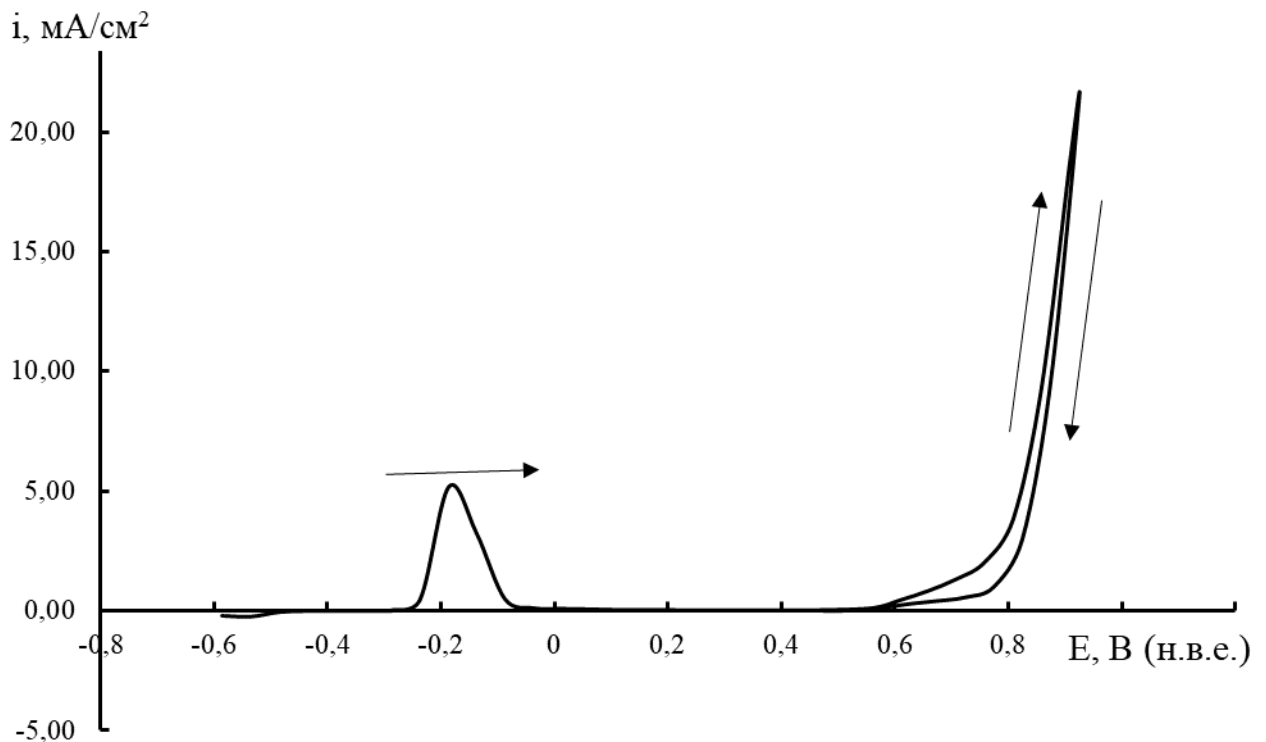


Рисунок 3.3 – Поляризаційна крива знята на помідненій титановій пластині ($\text{Cu(Ti)}_{\text{пл}}$) в розчині 1 М NaOH зі швидкістю розгортки 1,0 мВ/с.

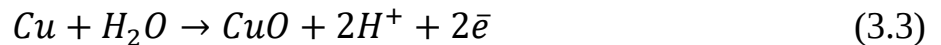
Це свідчить про розчинення міді з її подальшим окисленням, що підтверджується наступними реакцією



Потенціал розчинення міді в даному розчині складає

$$E = +0,337 - 0,059pH = -0,489 \text{ В.}$$

Окислення міді в 1 М NaOH відбувається за наступною реакцією:



Потенціал окислення міді в даному розчині складає

$$E = +0,570 - 0,059pH = -0,256 \text{ В.}$$

При потенціалі 0,75 В починає виділятися кисень за наведеною реакцією (3.1). За потенціалу 0,92 В густина струму становить 21,4 мА/см².

На кривій, отриманій при анодній поляризації зразків пресованих із титанового порошку, що покритий міддю, спостерігається пік в межах від -0,23 В до 0,52 В (рис.3.4), що свідчить про окиснення міді в лужному розчині за реакцією (3.3).

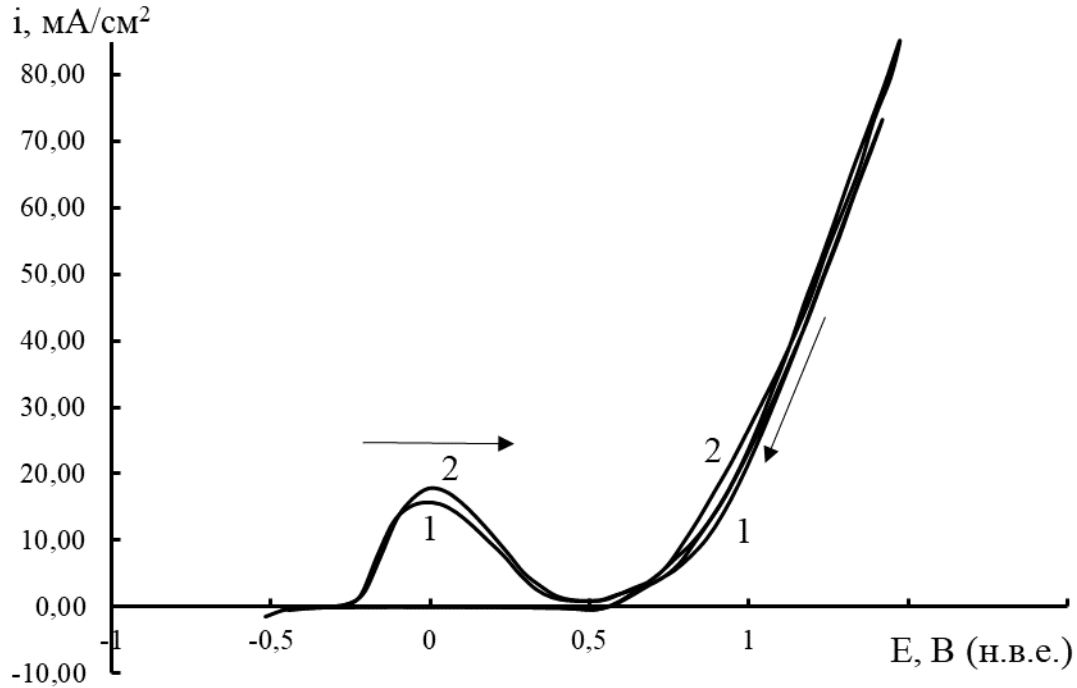


Рисунок 3.4 – Поляризаційні криві зняті на пресованих зразках із попередньо мідненого титанового порошку (Cu(Ti)) без барботажу киснем (1) та з барботажем (2) в розчині 1 М NaOH зі швидкістю розгортки 1,0 мВ/с

При потенціалі 0,71 В починає виділятися кисень за наведеною реакцією (3.1). При потенціалі 0,92 В густина струму складає 17 мА/см² та 21 мА/см² відповідно без барботажу киснем та з барботажем.

Трохи менша густина струму на дисперсних електродах ніж на пластинах пояснюється окисленням мідного шару. Окисненням мідної поверхні зменшує частку струму, яка витрачається на анодну реакцію утворення кисню. У випадку застосування електродів з дисперсних матеріалів менші значення струмів ще можуть бути пов'язані із наявністю значних дифузійних обмежень в порах електрода.

Розглянемо поляризаційні криві отримані при анодній поляризації зразків $\text{CuS}(\text{Ti})$. Спочатку аналізуємо криву отриману на титановій пластинці на яку попередньо нанесений шар міді з подальшою анодною обробкою (рис. 3.5).

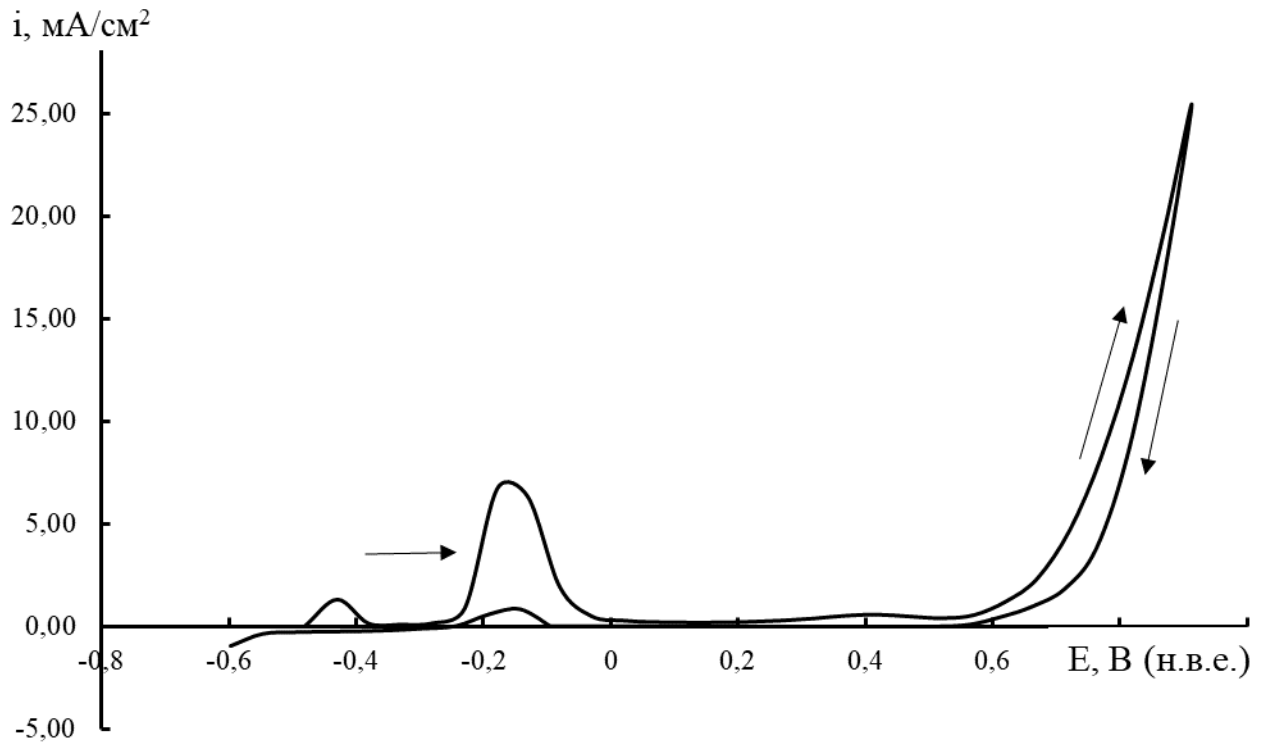


Рисунок 3.5 – Поліаризаційна крива знята на сульфідованому мідному шарі нанесеному на титанову пластинку $\text{CuS}(\text{Ti})_{\text{пл}}$ в розчині 1 М NaOH зі швидкістю розгортки 1,0 мВ/с

В області від -0,48 В до -0,38 В відбувається розчинення мідного шару за реакцією (3.2), через можливо не суцільно сульфідований електрод. Потім в області від -0,23 В до -0,03 В відбувається окисдування мідної поверхні за реакцією (3.3). При потенціалі більш додатному за 0,66 В починає виділятися кисень. При потенціалі 0,92 В густина струму складає $25,4 \text{ mA/cm}^2$.

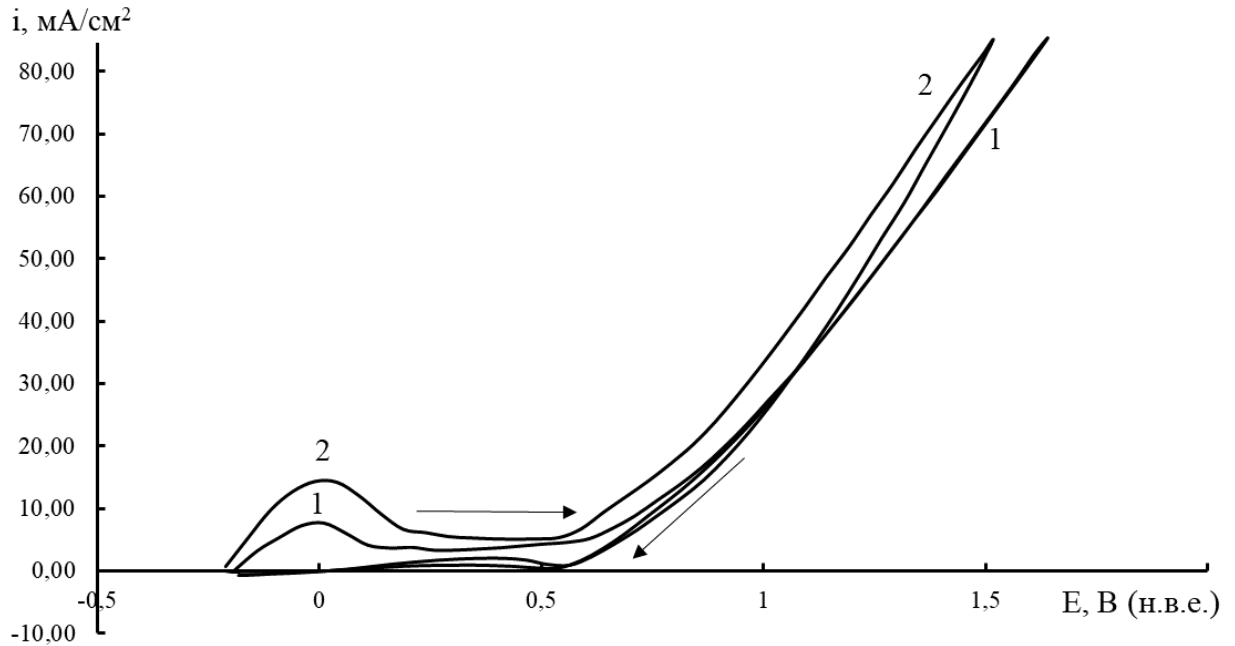


Рисунок 3.6 – Поляризаційна крива знята на сульфідованих пресованих зразках із попередньо мідненого титанового порошку (CuS(Ti)) в умовах за відсутності барботажу кисню (1) та за його наявності (2) в розчині 1 М NaOH зі швидкістю розгортки 1,0 мВ/с

В області від -0,21 В до 0,18 В відбувається окисдування мідної поверхні за реакцією 3.2, через можливо не суцільно сульфідований електрод. За потенціалах додатніших за 0,61 В (рис. 3.6, 1) та 0,54 В (рис. 3.6, 1) починає виділятися кисень. При потенціалі 0,92 В густина струму складає 20,1 мА/см² (рис. 3.6, 1) та 26,5 мА/см² (рис.3.6, 2).

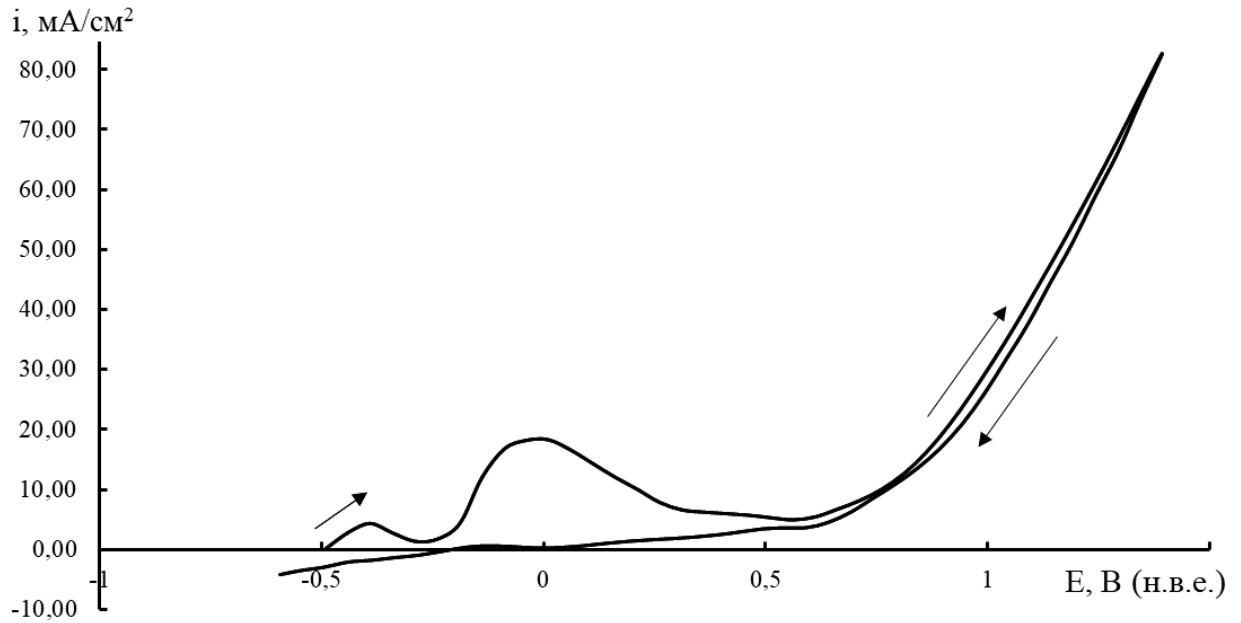


Рисунок 3.7 – Поляризаційна крива знята на пресованих зразках із попередньо сульфідованого мідного шару осадженого на титановий порошок ($\text{CuS}(\text{Ti})_{\text{п}}$) в розчині 1 М NaOH зі швидкістю розгортки 1,0 мВ/с

В області від -0,49 В до -0,28 В відбувається розчинення мідного шару за реакцією (3.2), через можливо не суцільно сульфідований електрод. Потім в області від -0,24 В до 0,31 В відбувається окисдування мідної поверхні за реакцією (3.3). При потенціалі більш додатному за 0,59 В починає виділятися кисень. При потенціалі 0,92 В густина струму складає $21,4 \text{ mA/cm}^2$.

Як можна помітити, перенапруга виділення кисню на зразках, що виготовленні пресуванням вже сульфідованого порошку нижча, ніж на зразках, що виготовлені сульфидуванням пресованого порошку. Це пояснює тим, що в останньому випадку в глибині пор мідний шар не був сульфідований через великий опір повітря всередині них, а перенапруга виділення кисню на чистій міді вища, ніж на міді, що піддалась анодній обробці.

Розглянемо поляризаційні криві отримані при анодній поляризації зразків $\text{CuO}(\text{Ti})$ (рис.3.8).

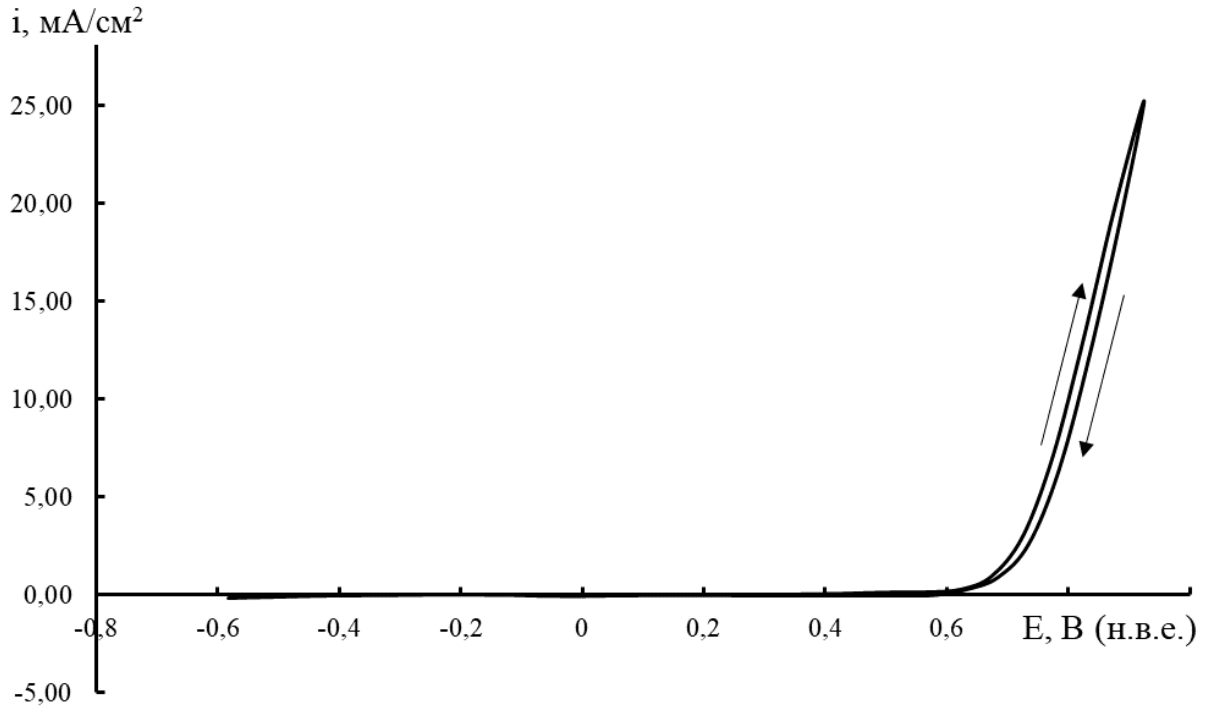


Рисунок 3.8 – Поліаризаційна крива знята на оксидованому мідному шарі нанесеному на титанову пластину ($\text{CuO}(\text{Ti})_{\text{пл}}$) в розчині 1 М NaOH зі швидкістю розгортки 1,0 мВ/с

За потенціалах додатніших за 0,63 В починає виділятися кисень. При потенціалі 0,92 В густина струму складає $25,3 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

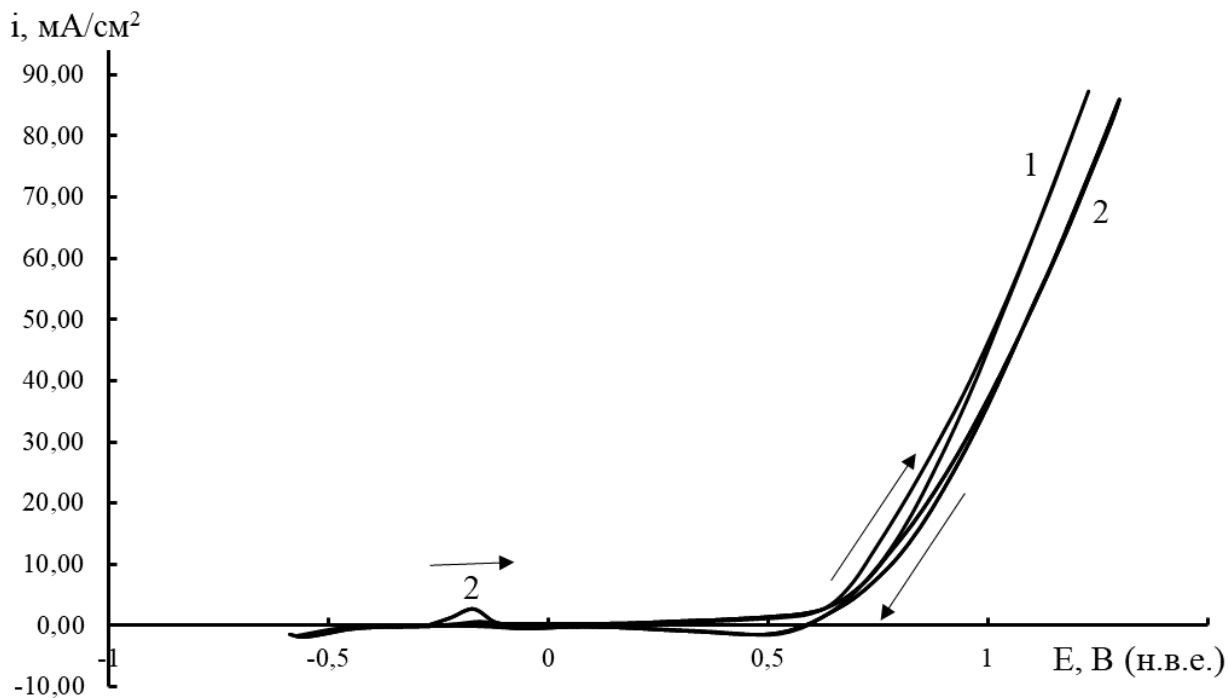


Рисунок 3.9 – Поляризаційні криві зняті на пресованих оксидованих зразках із попередньо мідненого титанового порошку ($\text{CuO}(\text{Ti})$) в умовах без барботажу киснем (1) та з барботажем (2) в розчині 1 М NaOH зі швидкістю розгортки 1,0 мВ/с

Аналогічно до сульфідованих зразків в області $-0,27 \text{ В} \dots -0,1 \text{ В}$ відбувається нарощення оксидного шару на мідній поверхні за реакцією (3.2), через можливо не суцільно оксидований електрод.

При потенціалі 0,62 В (рис. 3.9, 1) та 0,64 В (рис. 3.9, 2) починає виділятися кисень за реакцією 3.1. За потенціалу 0,92 В густина струму становить 34,3 mA/cm^2 та 27,7 mA/cm^2 відповідно в умовах без барботажу киснем та з барботажем.

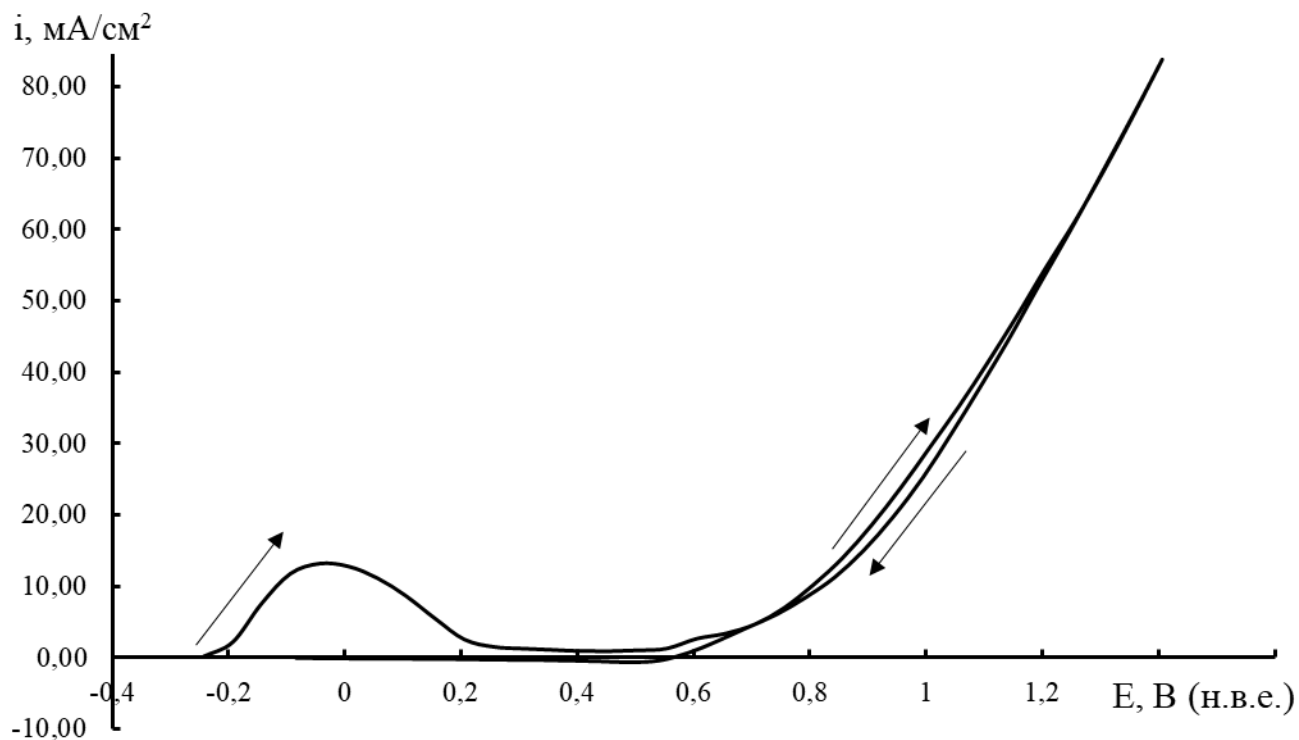


Рисунок 3.10 – Поляризаційна крива знята на пресованих зразках із попередньо окисдованого мідного шару осадженого на титановий порошок ($\text{CuO}(\text{Ti})_{\text{п}}$) в розчині 1 М NaOH зі швидкістю розгортки 1,0 мВ/с

Аналогічно до попереднього зразку в області -0,24 В ... 0,21 В відбувається нарощення оксидного шару на мідній поверхні за реакцією (3.2), через можливо не суцільно окисдований мідний порошок, що відбулося через великий опір при його анодуванні.

За потенціалу 0,65 В починає виділятися кисень. При потенціалі 0,92 В густина струму складає 21,3 mA/cm^2 .

Для підсумку результатів наведена таблиця 3.2

Таблиця 3.2 – Параметри процесу виділення кисню на титанових поміднених електродах з наступною анодною обробкою або за її відсутності

Зразок	$E_{O_2\uparrow}$, В	i , мА/см ² при $E=0,92$ В
$Cu(Ti)_{пл}$	0,75	21,4
$Cu(Ti)$	0,71	17
$Cu(Ti)+O_2$	0,71	21
$CuS_{пл}(Ti)$	0,66	25,4
$CuS(Ti)$	0,61	20,1
$CuS(Ti)+O_2$	0,54	26,5
$CuS_n(Ti)$	0,59	21,4
$CuO_{пл}(Ti)$	0,63	25,3
$CuO(Ti)$	0,62	34,3
$CuO(Ti)+O_2$	0,64	27,7
$CuO_n(Ti)$	0,65	21,3

Як можна побачити з таблиці, струми на помідненому титані набагато більші, ніж на чистому титані, проте перенапряга виділення кисню майже не змінилася. До того ж, мідний шар поступово розчиняється. Значно кращі показники мають зразки з анодованим мідним шаром.

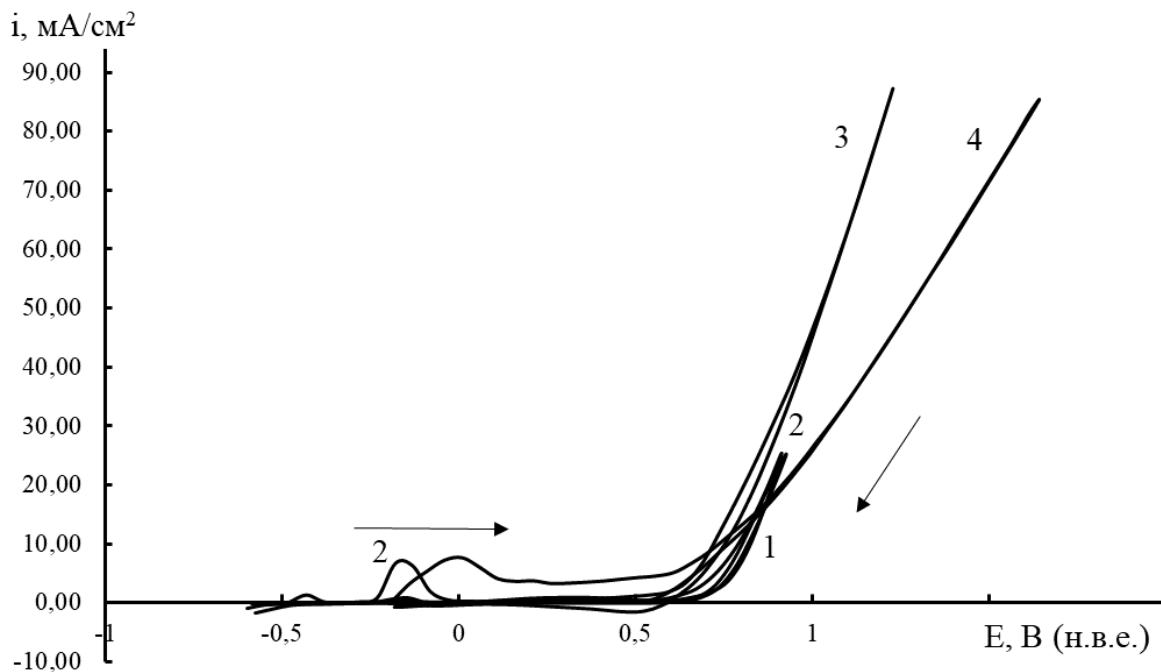


Рисунок 3.11 – Поляризаційні криві отримані на титанових поміднених електродах з наступною анодною обробкою в розчині 1 М NaOH зі швидкістю розгортки 1,0 мВ/с: 1 – $\text{CuO}_{\text{пл}}(\text{Ti})$; 2 – $\text{CuS}_{\text{пл}}(\text{Ti})$; 3 – $\text{CuO}(\text{Ti})$; 4 – $\text{CuS}(\text{Ti})$

Менший нахил кривої на пресованому сульфідованому порошку може свідчити про більший опір електрода та меншу пористість через осипання частини шару сульфідного покриття внаслідок його малої адгезії до основи.

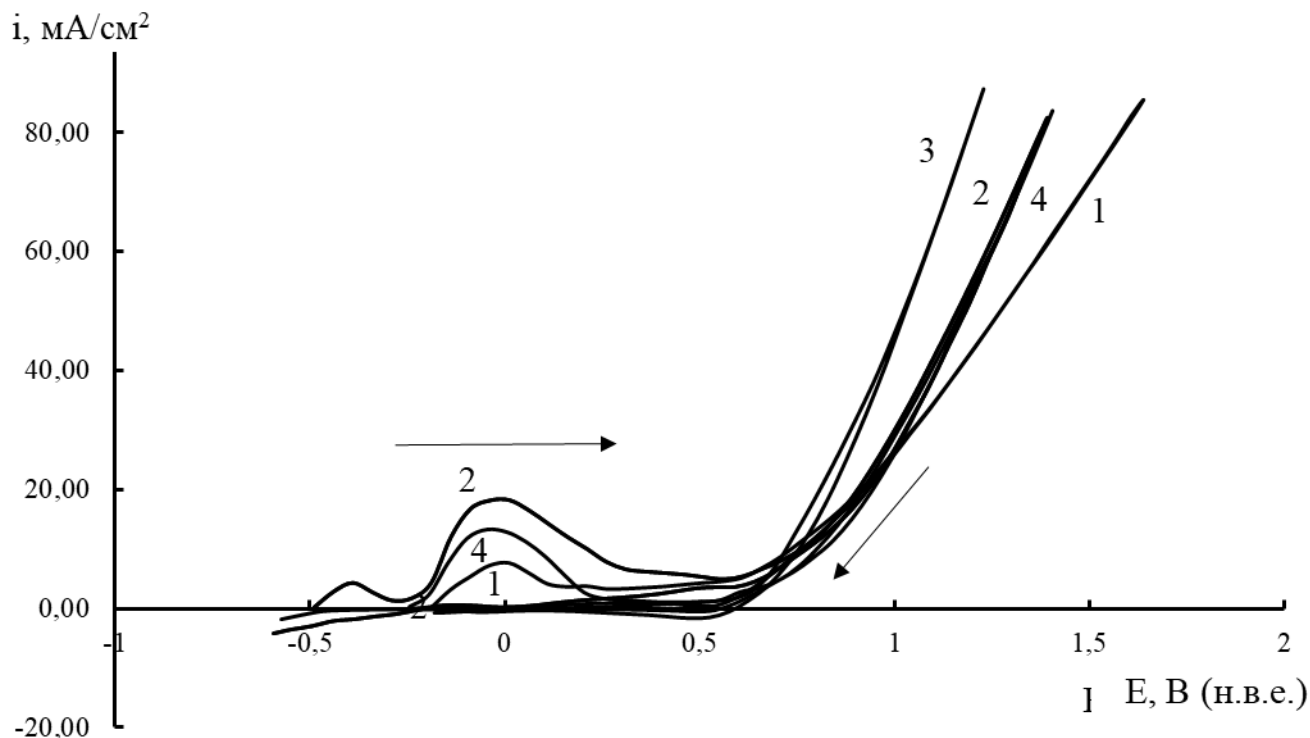


Рисунок 3.12 – Поляризаційні криві отримані на титанових поміднених електродах з наступною анодною обробкою в розчині 1 М NaOH зі швидкістю розгортки 1,0 мВ/с: 1 – CuS(Ti); 2 – CuS_{пл}(Ti); 3 – CuO(Ti); 4 – CuO_{пл}(Ti);

Якщо проаналізувати рисунки 3.11 та 3.12 можна зробити висновок, що криві CuO_{пл}(Ti) і CuS_{пл}(Ti); CuS_{пл}(Ti) і CuO_{пл}(Ti) майже збігаються. Тоді як CuS(Ti) і CuO(Ti) мають суттєві розбіжності, хоча потенціал початку виділення кисню майже однаковий. Можна зробити припущення, що значення струмів на пряму залежать від якості анодної обробки.

Далі розглянемо поляризаційні криві зняті на титанових зразках попередньо хімічно нікельованих.

3.3 Нікельвмісні електрокаталітичні матеріали

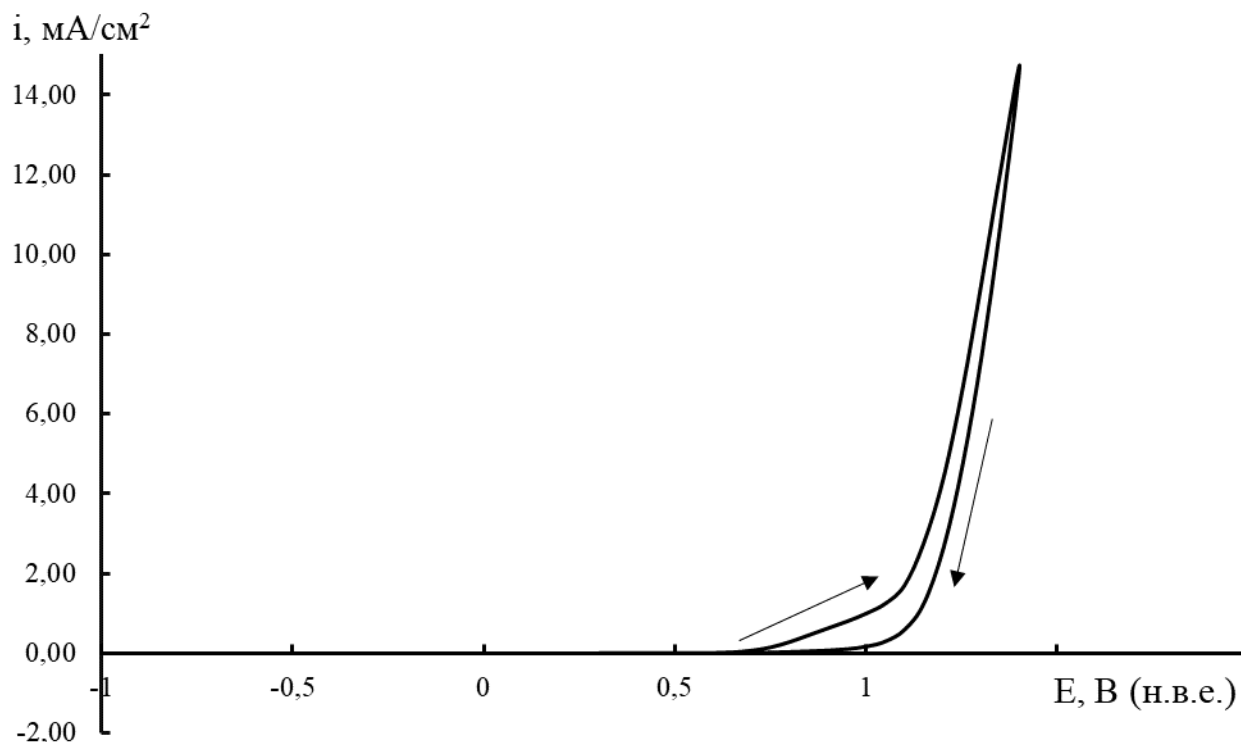


Рисунок 3.13 – Поляризаційна крива знята на титановій пластині із попередньо контактно осадженим нікелем ($\text{Ni}(\text{Ti})_{\text{пл}}$) в розчині 1 М NaOH зі швидкістю розгортки 1,0 мВ/с

Анодна поляризація електроду з титанової нікельованої пластини призводить до виділення кисню за потенціалів, додатніших за 0,8 В. При потенціалі 1,25 В густина струму складає 66,3 мА/см².

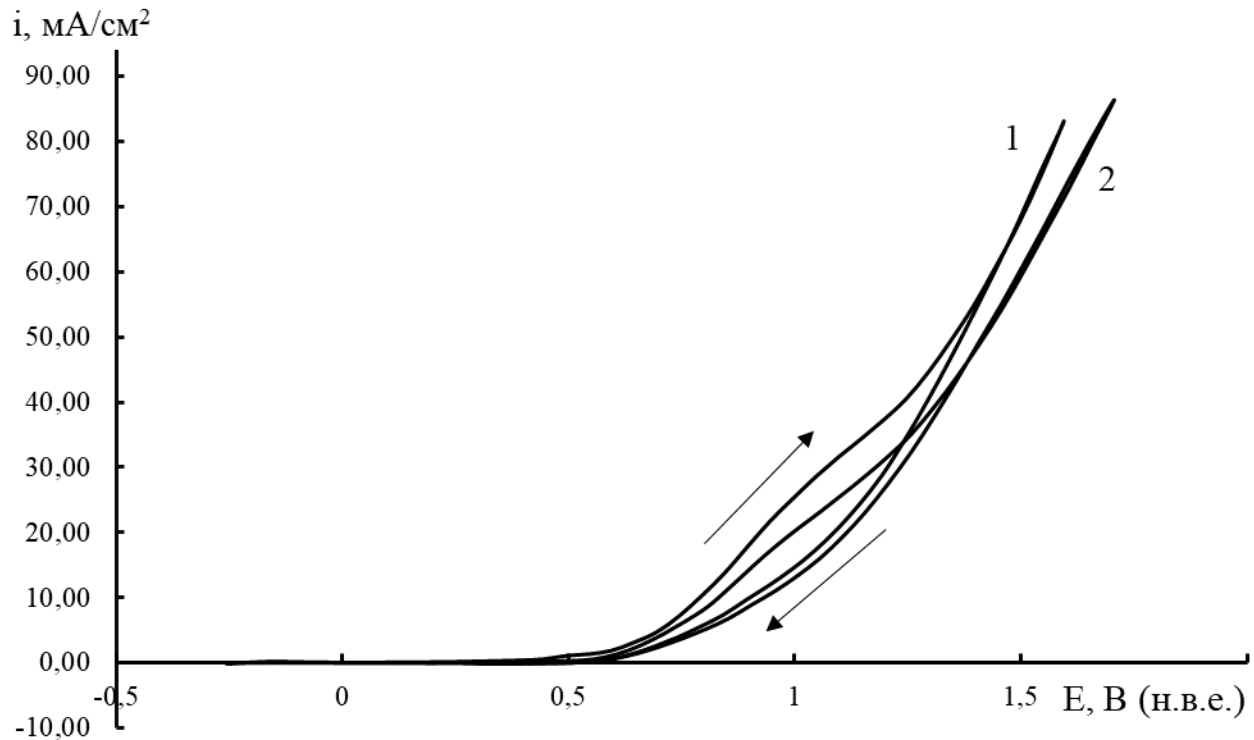


Рисунок 3.14 – Поляризаційні криві зняті на пресованих зразках із попередньо нікельованого титанового порошку (Ni(Ti)) – 1) та окисдованого нікелевого шару осадженого на титановий порошок ((NiO(Ti)) – 2) в розчині 1 М NaOH зі швидкістю розгортки 1,0 мВ/с

Криві отримані на Ni(Ti) та NiO(Ti) майже збігаються, це пояснюється тим, що нікель, майже так само легко, як і титан, окислюється, що зумовлює його значну стійкість в лугах за будь-яких умов.



Потенціал окиснення нікелю

$$E = +0,116 - 0,059pH = -0,71 \text{ В.}$$

За потенціалу 0,58 В на обох зразках починає виділятися кисень. При потенціалі 1,25 В на Ni(Ti) та NiO(Ti) густина струму складає відповідно 40,4 mA/cm^2 та 35,2 mA/cm^2 .

Також була знята поляризаційна крива на NiCu(Ti)

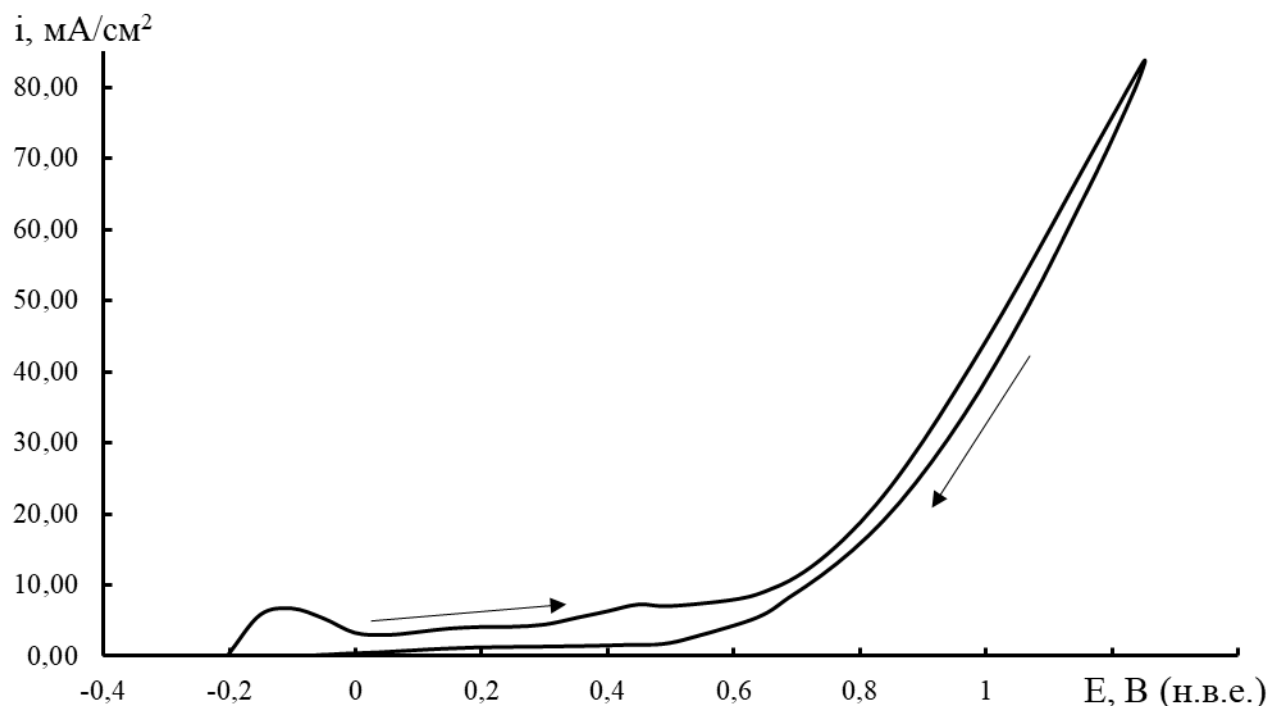


Рисунок 3.15 – Поляризаційна крива знята на пресованому зразку із попередньо мідненого нікелевого шару хімічно нанесеного на титановий порошок (NiCu(Ti)) в розчині 1 М NaOH зі швидкістю розгортки 1,0 мВ/с

На кривій спостерігається пік в межах від -0,2 В до 0,04 В, що свідчить про окиснення міді за реакцією (3.2).

При потенціалі 0,6 В починає виділятися кисень за наведеною реакцією (3.1). За потенціалу 1,25 В густина струму становить 83,7 mA/cm^2 . Також спостерігається зміна кольору розчину з прозорого на блакитний, що свідчить про розчинення мідного шару, як і у попередніх випадках.

Для підсумку результатів наведена таблиця 3.3

Таблиця 3.3 – Параметри процесу виділення кисню на нікельованому титані

Зразок	$E_{O_2\uparrow}$, В	i , mA/cm^2 при $E=1,25$ В
$\text{Ni}(\text{Ti})_{\text{пл}}$	0,8	66,3
$\text{Ni}(\text{Ti})$	0,58	40,4
$\text{NiO}(\text{Ti})$	0,58	35,2
$\text{NiCu}(\text{Ti})$	0,6	83,7

При однаковому потенціалі найвищі показники густини струму мають зразки $\text{Ni}(\text{Ti})_{\text{пл}}$ і $\text{NiCu}(\text{Ti})$, проте перенапругу виділення кисню на нікельованому титані найбільша ($\sim 0,4$ В), що відповідає літературним даним [2].

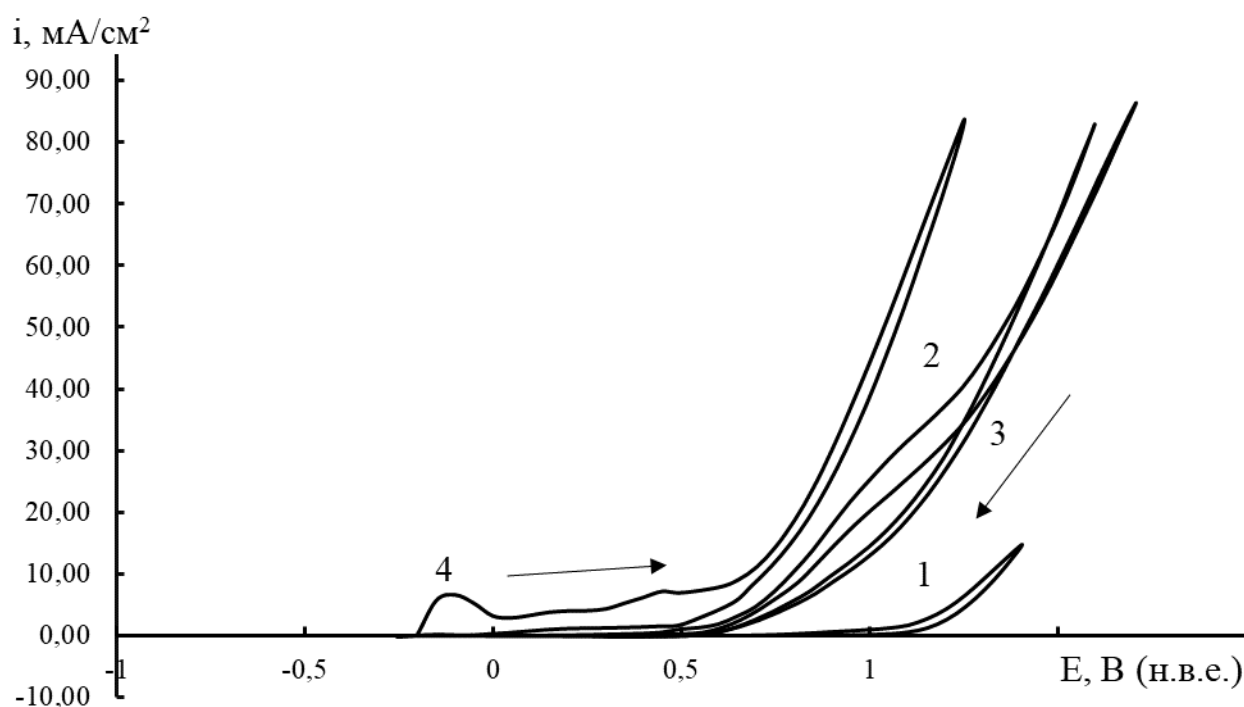


Рисунок 3.16 – Поларизаційні криві отримані на контактних нікельованих титанових електродах в розчині 1 М NaOH зі швидкістю розгортки 1,0 мВ/с: 1 – $\text{Ni}(\text{Ti})_{\text{пл}}$; 2 – $\text{Ni}(\text{Ti})$; 3 – $\text{NiO}(\text{Ti})$; 4 – $\text{NiCu}(\text{Ti})$

Побудуємо криві з найменшими потенціалами виділення кисню і найбільшою густиною струму.

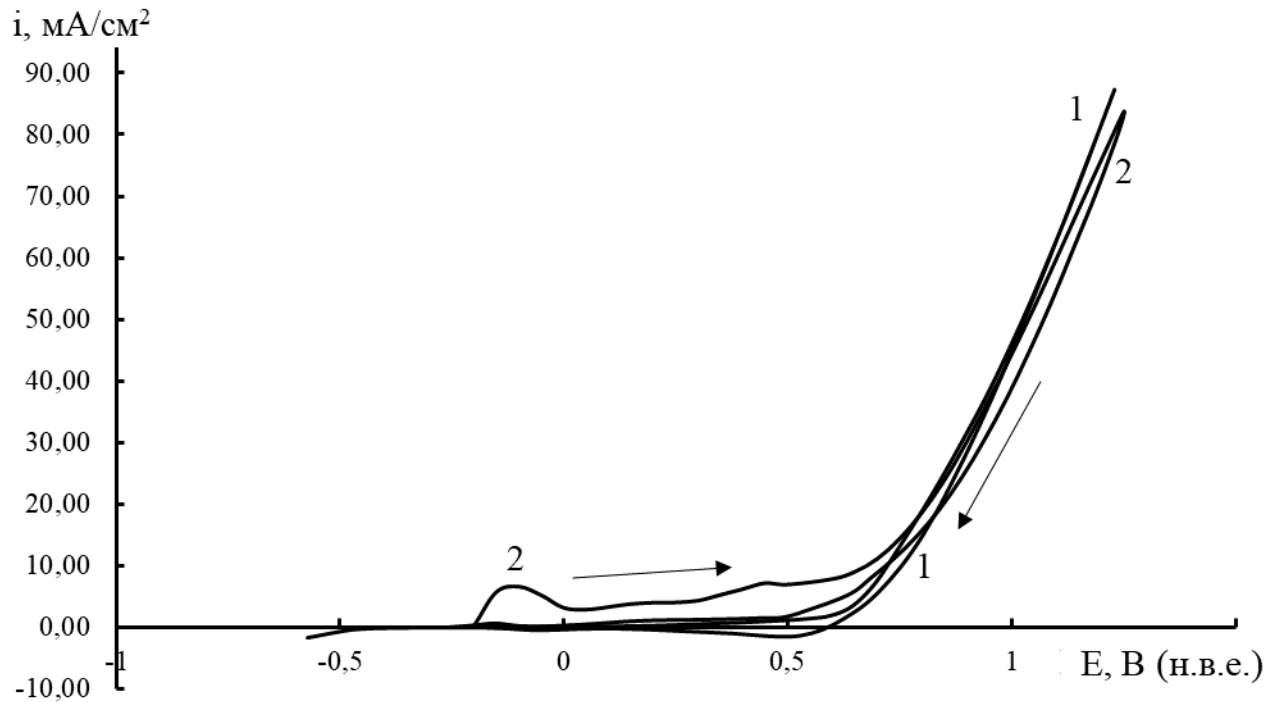


Рисунок 3.17 – Поляризаційні криві отримані в розчині 1 М NaOH зі швидкістю розгортки 1,0 мВ/с: 1 – CuO(Ti); 2 – NiCu(Ti)

3.4 Аналіз поляризаційних кривих $\eta = f(\lg i)$

Збільшення густини струму значно зсуває потенціал електрода від рівноважного і лінійний характер залежності між перенапругою та густиною струму змінюється на напівлогарифмічний відповідно до *рівняння Тафеля*[87] :

$$\eta_{H_2} = a_H + b_H \cdot \lg i,$$

де a і b – константи рівняння Тафеля.

Коефіцієнти рівняння Тафеля a і b переважно визначаються матеріалом електрода. Величина a зумовлюється природою матеріалу електрода, але на неї також впливає і стан його поверхні. Величина b змінюється в значно вужчих межах [87]. Низькі значення b спостерігаються для металів, на яких кисень

виділяється з найменшою перенапругою (з мінімальним значенням константи a). Для багатьох металів, у тому числі всіх металів з високою перенапругою виділення кисню, b становить близько 0,12 [87].

В наведених нижче рівняннях y – це перенапруга, x – логарифм густини струму, коефіцієнт перед x – константа b , вільний член рівняння – константа a .

Кисень може почати виділятися не раніше 0,404 В. Процес розпочинається паралельно з окисненням титану, тому значення констант відрізняються з табличними значеннями.

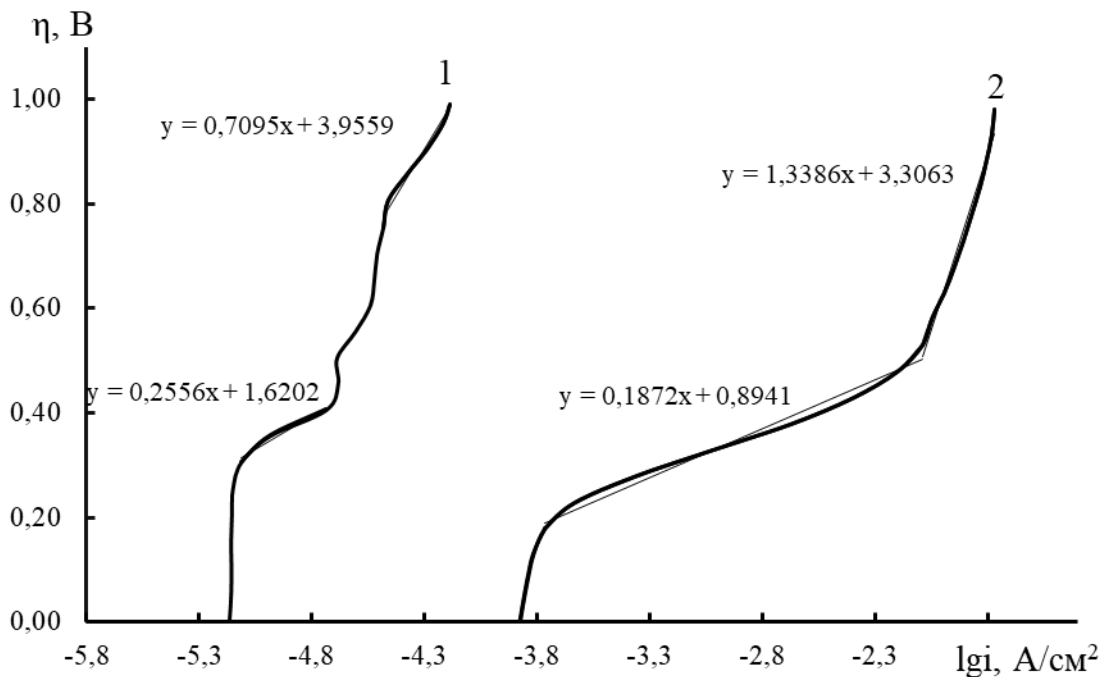


Рисунок 3.18 – Поляризаційні криві $\eta = f(\lg i)$ на титановій пластині ((Ti)_{пл}) – 1; на титановому пресованому зразку (Ti) – 2

Якщо подивитися на рисунок 3.18 можна побачити, що перенапруга виділення кисню на пластині значно більше, ніж на пресованому титановому порошку. Це можна пояснити тим, що титанова пластинка попередньо зазнала гідридної обробки, тоді як на порошок була наявна оксидна плівка. Як відомо,

кисень краще виділяється на оксидах металів, тому в другому випадку перенапряга його виділення менша. Також струми набагато вищі на титановому порошку.

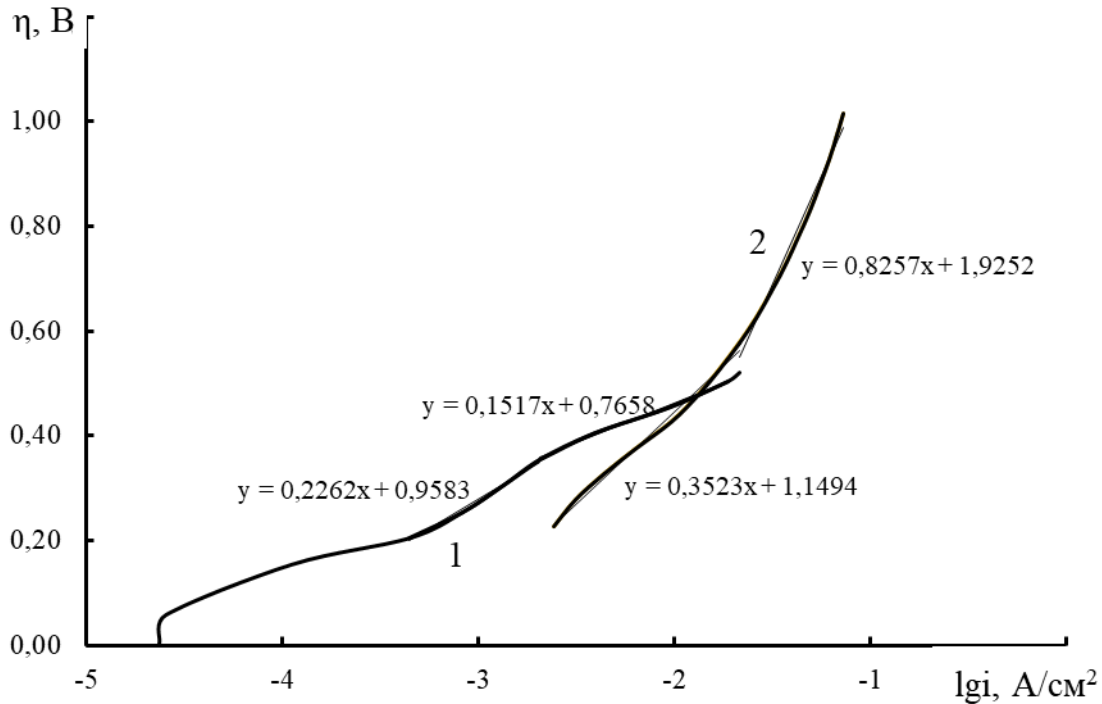


Рисунок 3.19 – Поляризаційні криві $\eta = f(\lg i)$ на помідненій титановій пластині ($\text{Cu}(\text{Ti})_{\text{пл}}$) – 1 та на пресованому зразку із попередньо мідненого титанового порошку ($\text{Cu}(\text{Ti})$) – 2

На рисунку 3.19 видно, що перенапряга виділення кисню більше на пресованому зразку ніж на пластині, це пояснюється більшим питомим опором поверхні порошку в порівнянні з пластиною. Густина струму більша на пресованому зразку.

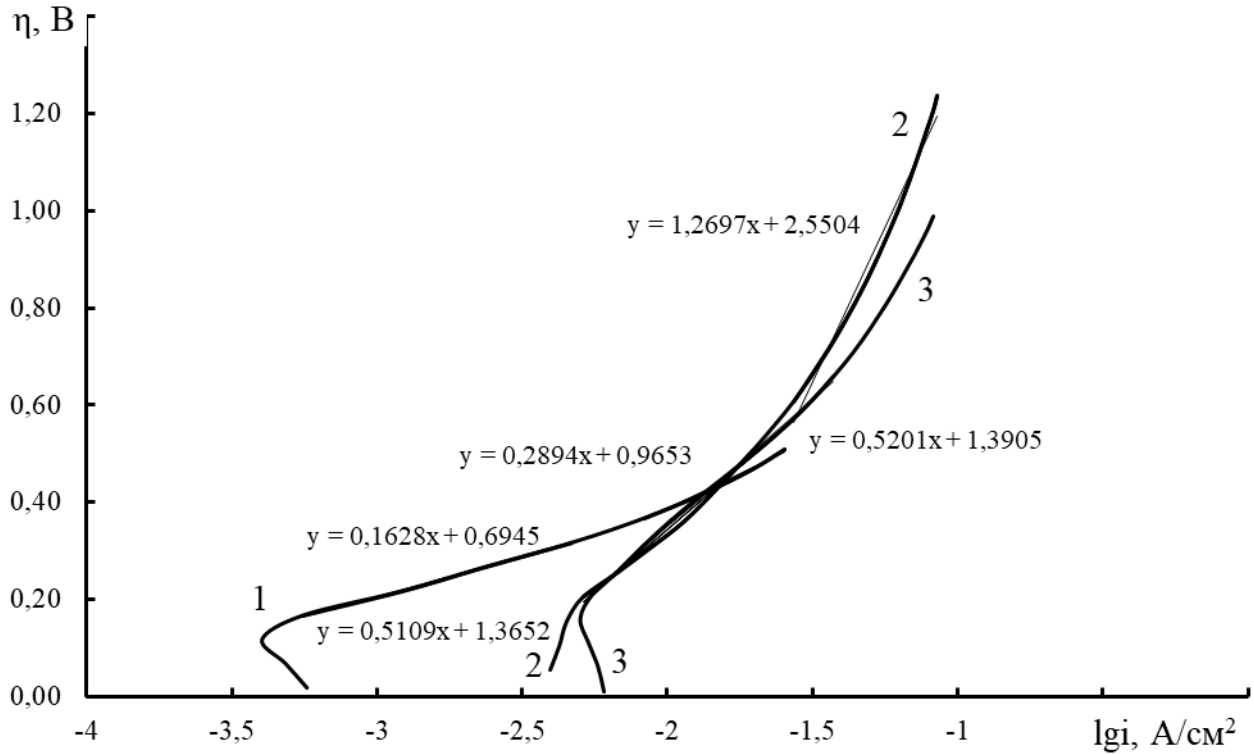


Рисунок 3.20 – Поляризаційні криві $\eta = f(\lg i)$: 1 – $\text{CuS}(\text{Ti})_{\text{пл}}$; 2 – $\text{CuS}(\text{Ti})$; 3 – $\text{CuS}(\text{Ti})_{\text{п}}$

Як і в попередньому випадку, перенапруга виділення кисню більша на пресованому порошку ніж на пластині. Також майже однакові рівняння спостерігаються на $\text{CuS}(\text{Ti})$ і $\text{CuS}(\text{Ti})_{\text{п}}$ та більші струми порівняно з помідненою пластиною.

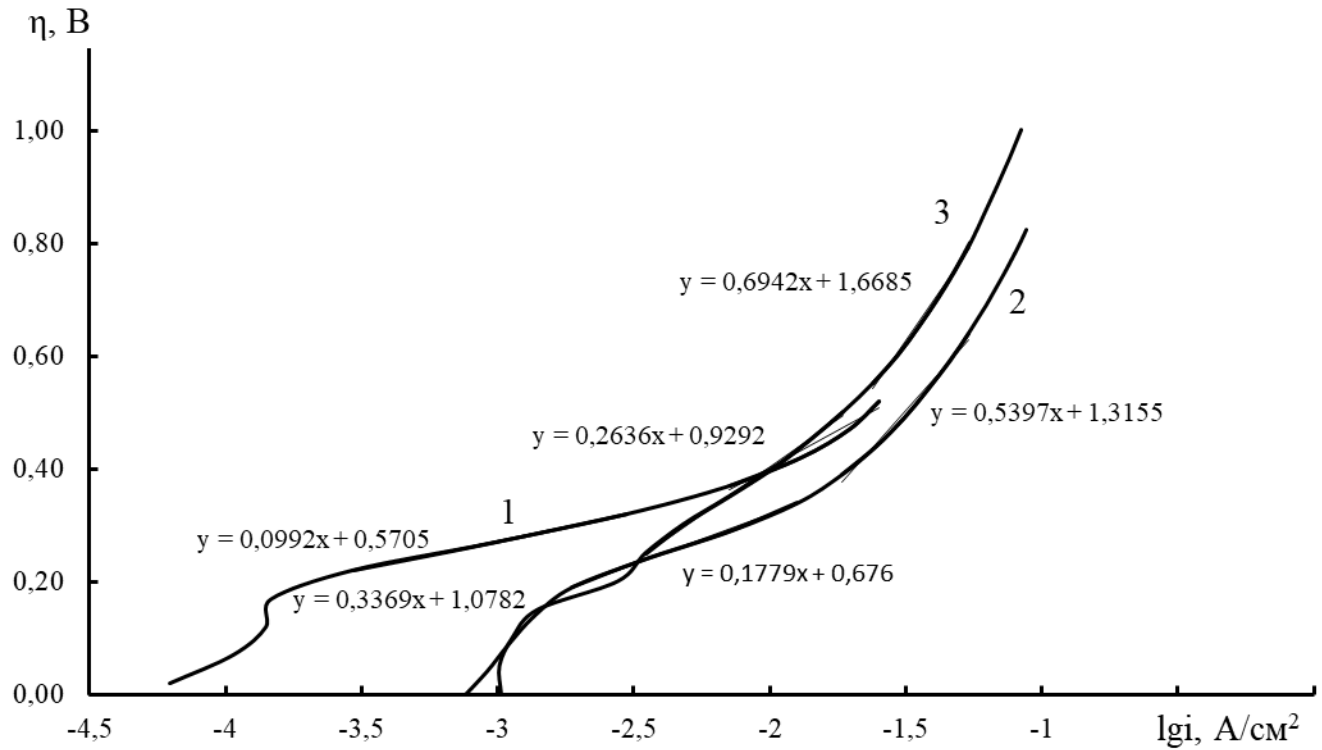


Рисунок 3.21 – Поляризаційні криві $\eta = f(\lg i)$: 1 – $\text{CuO}(\text{Ti})_{\text{пл}}$; 2 – $\text{CuO}(\text{Ti})$; 3 – $\text{CuO}(\text{Ti})_{\text{п}}$

На помідненій пластині спостерігається мала густина струму. Більші густини струму на $\text{CuO}(\text{Ti})$ та $\text{CuO}(\text{Ti})_{\text{п}}$. Найменша перенапруга на пластині, трохи більша на $\text{CuO}(\text{Ti})$. Сама висока перенапруга на $\text{CuO}(\text{Ti})_{\text{п}}$.

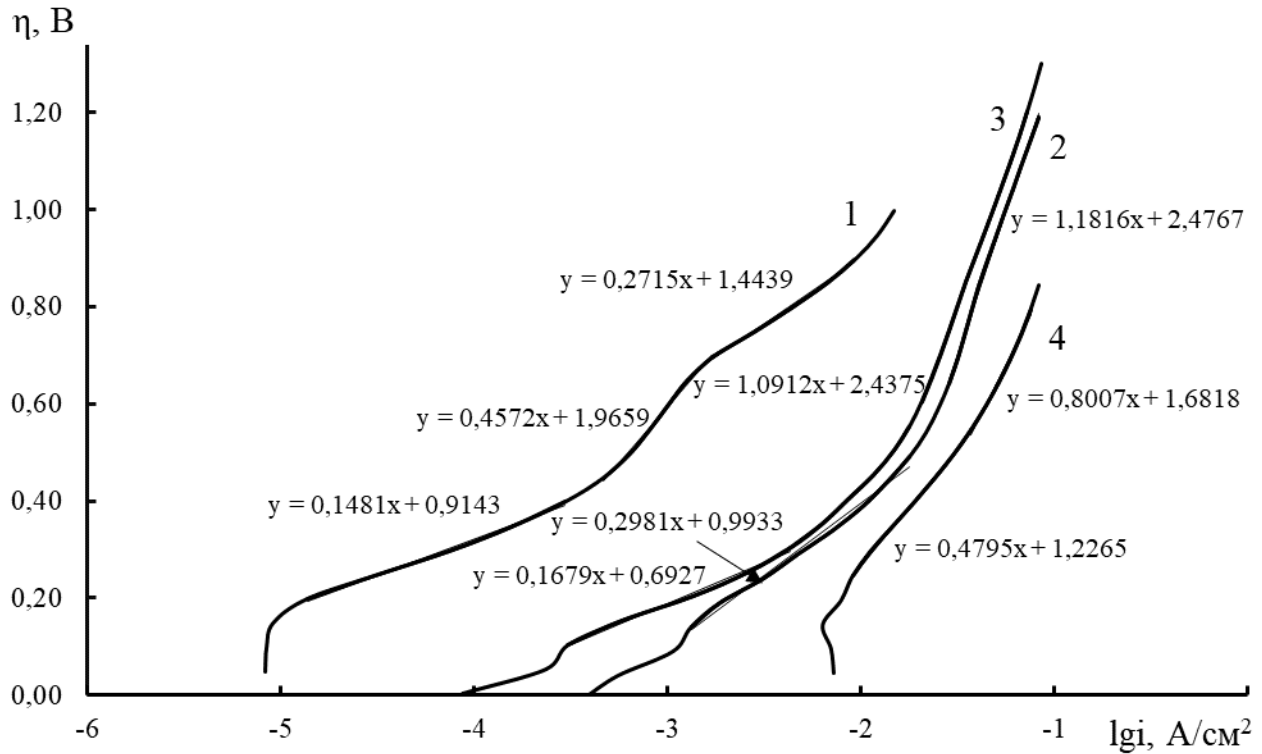


Рисунок 3.22 – Поляризаційні криві $\eta = f(\lg i)$: 1 – $\text{Ni(Ti)}_{\text{пл}}$; 2 – Ni(Ti) ; 3 – NiO(Ti) ; 4 – NiCu(Ti)

Найбільша перенапруга, як і в попередніх випадках, спостерігається на нікельованій пластині. Майже збігаються криві на Ni(Ti) та NiO(Ti) , це можна пояснити тим, що нікель, майже так само легко як і титан окислюється на повітрі та в розчинах. Найвищі значення густини струму спостерігаються на NiCu(Ti)

Зведемо значення констант Тафеля в одну таблицю. Перша колонка відповідає значенням констант рівняння Тафеля. Друга і третя колонка відповідає змішаній кінетиці.

Як було наведено вище, на всіх пластинках, окрім титану без покриття, перенапруга виділення кисню менша ніж на пресованих зразках (табл. 3.4), це пояснюється більшим питомим опором поверхні на порошку ніж на гладкій поверхні. Але, як видно з кривих струми на пластинах набагато нижчі, через більшу схильність до пасивації.

Хотілось також примітити, що перенапряга виділення кисню на оксидах металах менша ніж на самих металах або на їх сульфідах, що є підтвердженням теоретичних даних [1].

В першій колонці (рис. 3.4) значення констант свідчать про проходження паралельних процесів окислення поверхні зразків із виділенням на них кисню. Через окислення верхніх шарів відбувається гальмування процесу виділення кисню. Друга та третя колонки свідчать про проходження паралельних процесів пов'язаних із потовщенням оксидного шару та виділенням кисню.

Таблиця 3.4 – Константи рівняння Тафеля

Зразок	№ нахилу					
	1		2		3	
	a	b	a	b	a	b
Ti _{pl}	1,62	0,26			3,96	0,71
Ti	0,89	0,19	3,31	1,34		
Cu(Ti) _{pl}	0,96	0,23	0,77	0,15		
Cu(Ti)	1,15	0,35	1,93	0,83		
CuS(Ti) _{pl}	0,69	0,16	0,97	0,29		
CuS(Ti)	1,37	0,51	2,55	1,27		
CuSp(Ti)	1,46	0,55	1,39	0,52		
CuO(Ti) _{pl}	0,57	0,1	0,93	0,26		
CuO(Ti)	0,68	0,18	1,32	0,54		
CuOp(Ti)	1,08	0,37	1,67	0,69		
Ni(Ti) _{pl}	0,91	0,15	1,97	0,46	1,44	0,27
Ni(Ti)	0,99	0,3	2,48	1,18		
NiO(Ti)	0,69	0,17	1,24	0,4	2,44	1,09
NiCu(Ti)	1,23	0,48	1,68	0,8		

Тож, з урахуванням вище сказаного, найнижчі значення констант Тафеля, а отже найнижча перенапряга спостерігається на CuO(Ti) та NiO(Ti). Проте струми виділення кисню при тих же потенціалах набагато більші при анодній поляризації

каталізатору $\text{NiCu}(\text{Ti})$ ніж $\text{NiO}(\text{Ti})$. Тому в якості перспективних матеріалів для процесів з виділенням кисню обрано $\text{CuO}(\text{Ti})$ та $\text{NiCu}(\text{Ti})$.

3.5 Обговорення результатів

Отримані результати вказують на високу інертність та низькі електрокаталітичні властивості вихідної титанової основи (рис.3.9). Наявність шару міді на поверхні титанового каркасу дозволяє значно підвищити швидкість виділення перебігу процесів виділення кисню, хоча і супроводжується деякими втратами мідного шару в результаті його електрохімічного окиснення із переходом в розчин сполук міді. Використання як електрокаталітичного матеріалу мідного зразка, що пройшов стадію електрохімічного окиснення, дозволяє ще більше підвищити струм окиснення. Міднений титановий електрод, що пройшов стадію попереднього анодування перед пресуванням дозволяє досягти ще кращих результатів, це пояснюється повним окисненням мідненого титанового порошку, що дозволяє запобігти стадії розчинення неоксидованої міді безпосередньо в глибині пор електрода, через втрату з часом верхнього шару каталізатору.

Початково, перенапруга виділення кисню на нікелі менша, ніж на міді, тому не дивно, що на попередньо нікельованих електродах були отримані кращі показники, ніж на міднених зразках. Найкращі електрокаталітичні властивості виявилися на $\text{NiCu}(\text{Ti})$, не дивлячись на розчинення мідного шару. Це можна пояснити набагато меншим контактним обміном між міддю та нікелем, ніж між міддю та титаном через різницю потенціалів. За рахунок чого мідь осаджувалась на нікель у вигляді більш дрібнодисперсного осаду та з кращим зчепленням з поверхнею порошку, на відміну від осадження міді на титан. Також, майже не поступається по показниках $\text{CuO}(\text{Ti})$. Принциповою перевагою синтезованого

каталізатору є збереження цілісності верхнього шару CuO , що є перспективною для багаторазового використання.

3.6 Оцінка точності й вірогідності даних

Для оцінки вірогідності даних були зняті поляризаційні криві на зразках виготовлених з інтервалом 3 місяців, результат представлений на рисунку 3.23

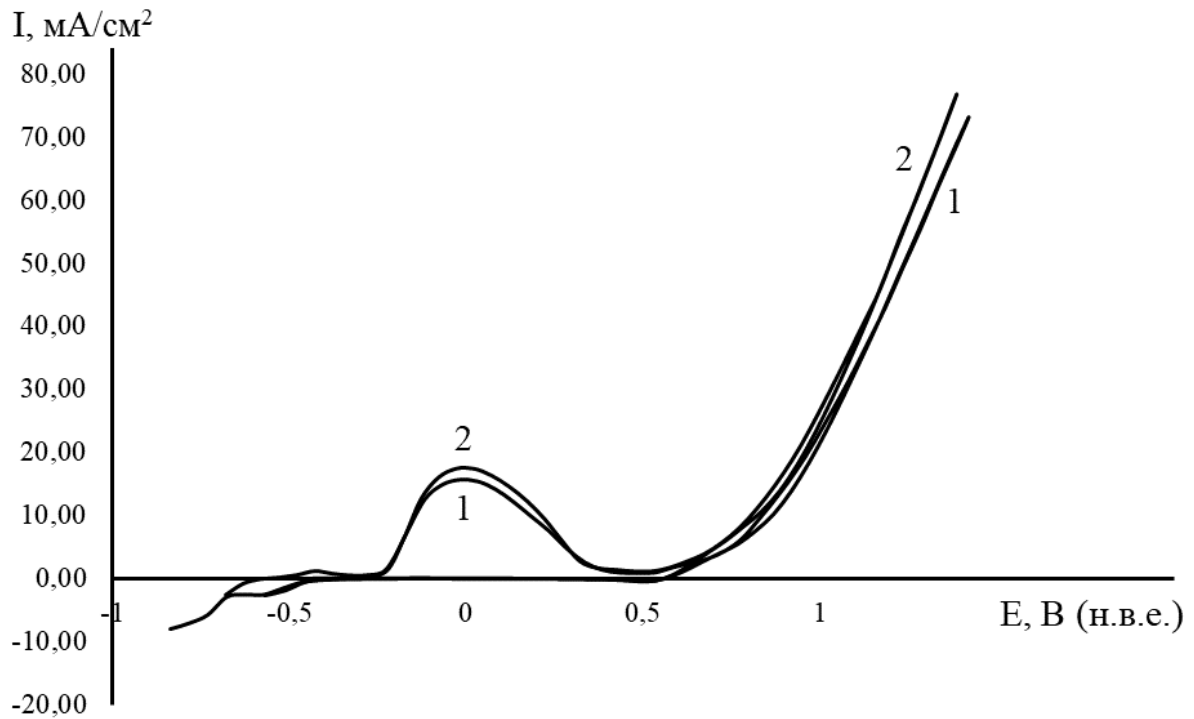


Рисунок 3.23 – Поляризаційні криві отримані на Cu(Ti) в розчині 1 М NaOH зі швидкістю розгортки 1,0 мВ/с: 1 – 17/11; 2 – 08/02

Також були зняті криві на $\text{CuS}_{\text{п}}(\text{Ti})$ виготовлених з інтервалом в тиждень

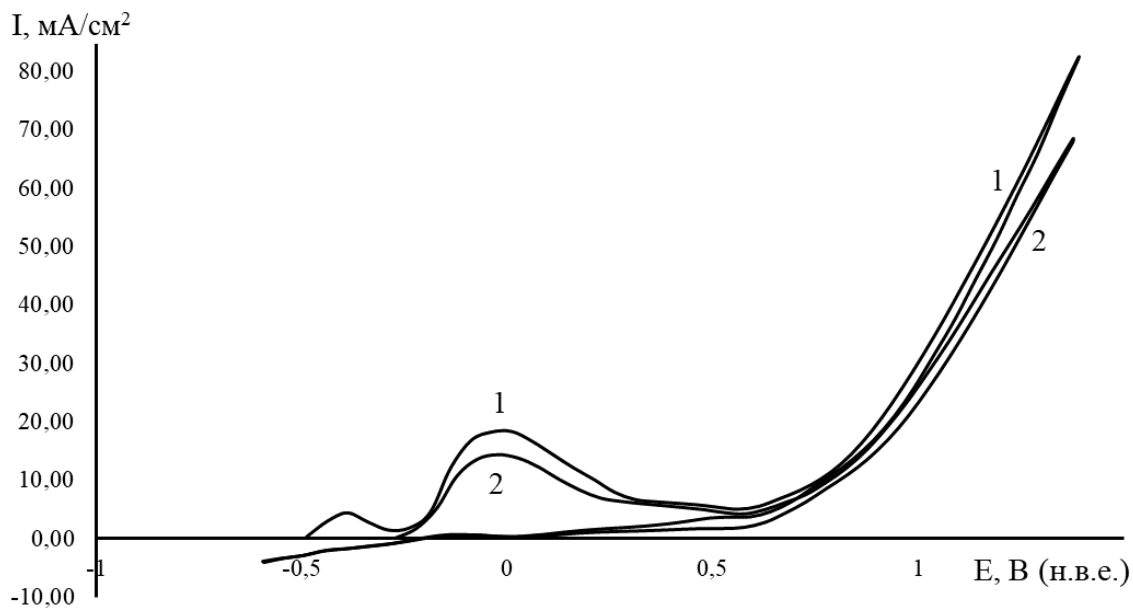


Рисунок 3.24 – Поляризаційні криві отримані на $\text{CuS}_n(\text{Ti})$ в розчині 1 М NaOH зі швидкістю розгортки 1,0 мВ/с: 1 – 07/02; 2 – 15/02

Були зняті поляризаційні криві на зразках $\text{CuO}_n(\text{Ti})$ виготовлених з різним інтервалом, результат представлений на рисунку 3.25

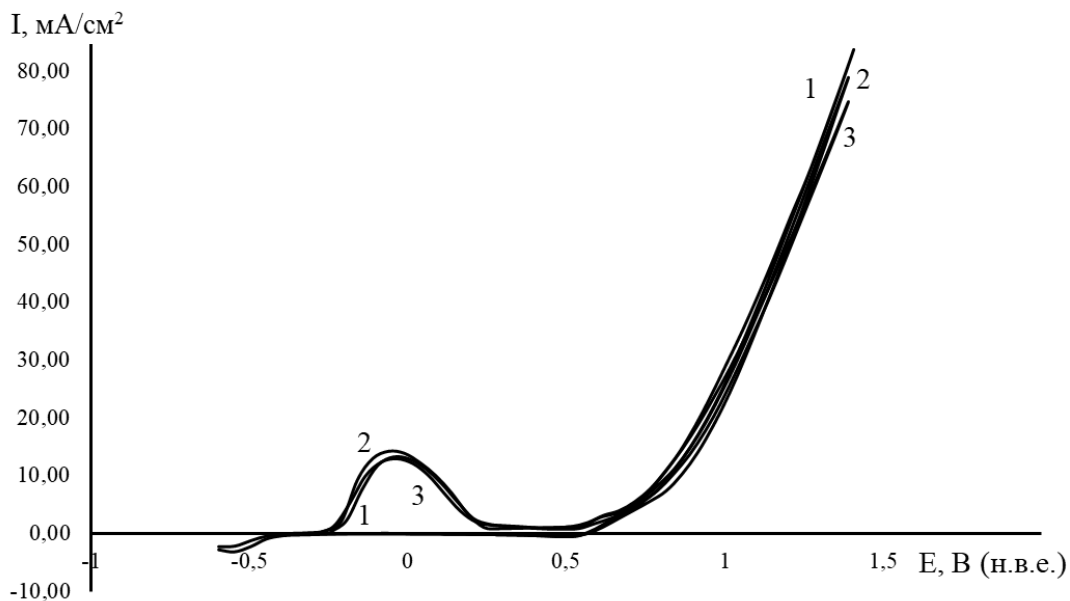


Рисунок 3.25 – Поляризаційні криві отримані на $\text{CuO}_n(\text{Ti})$ в розчині 1 М NaOH зі швидкістю розгортки 1,0 мВ/с: 1 – 06/12; 2 – 04/02; 3 – 07/02

Виходячи із наведених рисунків, можна зробити висновок про відтворюваність результатів. Методика синтезування каталізаторів $\text{Cu}(\text{Ti})$ та $\text{CuO}_n(\text{Ti})$ повністю відпрацьована та не потребує удосконалення. В той час як методика синтезу $\text{CuS}_n(\text{Ti})$ потребує доопрацювання, оскільки точність відтворювання не відповідає бажаному, а також, через не суцільність сульфидування, мідний шар розчиняється.

3.7 Обґрунтування необхідності проведення додаткових досліджень

Виходячи із вище наведеного, можна зробити висновок, про подальші перспективи удосконалення отриманих каталізаторів. Надалі планується отримання електродів складу $\text{NiCuO}(\text{Ti})$, $\text{NiCuS}(\text{Ti})$, а також зразків отриманих методом електрохімічного нікелювання контактено осадженого нікелю на титановому порошку з подальшою анодною обробкою для отримання більш повного звіту отриманих даних для обрання оптимального електрокаталізатору редокс-процесів за участю кисню.

ВИСНОВКИ

1. Розроблено методику створення дисперсних мідьвмісних електрокаталізаторів, яка полягає в гідридній обробці титанового порошку з подальшим гальванічним осадженням міді та її анодним окисненням або сульфідкуванням.

2. Розроблено методику створення дисперсних нікельвмісних електрокаталізаторів, яка полягає в гідридній обробці титанового порошку з подальшим нанесенням шару нікелю контактним способом та його анодним окисненням.

3. Показано, що оксидна та сульфідна обробка дисперсного порошку помідненого титану перед пресуванням призводить до отримання матеріалів з гіршими електрокаталітичними властивостями – більша величина перенапруги та менший струм процесу виділення кисню – ніж оксидна/сульфідна обробка вже спресованих дисперсних матеріалів, що пов'язано з частковим осипанням верхніх активних шарів та зменшенням активної поверхні електроду.

4. Встановлено, що найнижчі значення перенапруги виділення кисню досягаються на електродах, виготовлених пресуванням дисперсних титанових порошків, які після гідридної обробки були гальванічно поміднені або контактним способом нікельовані, та які після пресування пройшли стадію анодного окиснення в розчині гідроксиду натрію.

5. Отримані результати свідчать про високу ефективність розробленої методики для створення каталізаторів в процесах за участю кисню. Отримані каталізатори є конкурентоспроможними в порівнянні із аналогами, а тобто їх можна впроваджувати в промисловості в процесах синтезу метанолу і у виробництві аміаку і водню, для конверсії CO водяним паром, для очистки різних

газів від домішок сірки, для реакції гідрування і дегідрування ряду органічних речовин, в тому числі для дегідрування циклогесканолу в циклогексаном у виробництві капролактаму. Також можливе впровадження синтезованих каталізаторів для електроокислення метанолу та борогідриду. При подальшому удосконалені методики є можливість впровадження отриманих електрокаталізаторів в процеси електролізу води.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Теоретическая электрохимия/ Л.И. Антропов. – М.:Высш. шк., 1984. – 519 с.
2. Основы электрохимических методов анализ. : учебное пособие. Часть 2. Неравновесные методы анализа / И.И. Жерин, Г.Н. Амелина, А.Н. Страшко, Ф.А. Ворошилов. – Томск.: Изд-во Томского политехнического университета, 2015. – 175 с.
3. Общая химическая технология. Лекции/ Козловский. – М.: Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 2004, - 229 с.
4. Каталитическая химия. Часть 1. Основы катализа/ И.И. Кулакова, Г.В. Лисичкин. – М.: Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 2014. – 112 с.
5. Теоретичні основи хімотології/ А.А. Братков. – М.: Хімія, 1985. – 320 с.
6. Структура металлических катализаторов/ Д. Андерсон – М.: «Мир», 1978. – 482 с.
7. Givirovskiy, G., Ruuskanen, V., Ojala, L.S., Lienemann, M., Kokkonen, P., Ahola, J. (2019). Electrode material studies and cell voltage characteristics of the in situ water electrolysis performed in a pH-neutral electrolyte in bioelectrochemical systems. Helion, 5(5).
8. Ursúa, A., Gandía, L., Sanchis, P. (2012). Hydrogen production from water electrolysis: current status and future trends Proc. IEEE, 100 (2), 410-426
9. Dincer, I., Acar, C. (2014). Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. International Journal of Hydrogen Energy, 40(34), 11094-11111
10. Kousksou, T., Bruel, P., Jamil, A., Rhafiki, T.E., Zeraouli Y. (2014). Energy storage: applications and challenges. Solar Energy Materials and Solar Cells, 120(pA), 59-80.

11. United Nations Environment Programme (2006). The hydrogen economy: a non-technical review
12. Hosseini, S.E., Wahid, M.A. (2016). Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: promising green energy carrier for clean development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 850-866.
13. Lehner, M., Tichler, R., Steinmüller, H., Koppe M. (2014). *Power-to-Gas: Technology and Business Models*. New York: Springer International Publishing
14. Cheng, Y., Jiang, S.P. (2015). Advances in electrocatalysts for oxygen evolution reaction of water electrolysis-from metal oxides to carbon nanotubes. *Progress in Natural Science: Materials International*, 25(6), 545-553
15. Pomerantseva, E., Resini, C., Kohnir, K., & Kolen'ko, Y.V. (2017). Emerging nanostructured electrode materials for water electrolysis and rechargeable beyond Li-ion batteries. *Taylor & Francis*, 2(2), 211-253
16. Lee, Y., Suntivich, J., May, K.J., Perry, E.E., Shao-Horn, Y., *Phys J.* (2012). Synthesis and Activities of Rutile IrO₂ and RuO₂ Nanoparticles for Oxygen Evolution in Acid and Alkaline Solutions. *J. Phys. Chem. Lett.*, 3(3), 399–404
17. Vesborg, P.C.K., Seger, B., Chorkendorff, I., *Phys, J.* (2015). Recent Development in Hydrogen Evolution Reaction Catalysts and Their Practical Implementation. *J. Phys. Chem. Lett.*, 6(6), 951–957
18. Morales-Guio, C.G., Stern, L.A., Hu, X. (2014). Nanostructured hydrotreating catalysts for electrochemical hydrogen evolution. *Chem. Soc. Rev.*, 43, 6555-6569
19. Shinagawa, T., Garcia-Esparza, A.T., Takanabe, K. (2015). Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion. *Sci. Rep.* 5

20. Nevin, K.P., Woodard, T.L., Franks, A.E., Summers, Z.M., Lovley, D.R. (2010). Microbial electrosynthesis: feeding microbes electricity to convert carbon dioxide and water to multicarbon extracellular organic compounds. *J. Phys. Chem. Lett.*, 3(3), 399-404
21. Yu, J., Dow, A., Pingali, S. (2013). The energy efficiency of carbon dioxide fixation by a hydrogen-oxidizing bacterium. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(21), 8683-8690.
22. Xiao, L., Zhang, S., Pan, J., Yang, C., He, M., Zhuang, L. (2012). First implementation of alkaline polymer electrolyte water electrolysis working only with pure water. *Energy Environ. Sci.*, 1(7)
23. Pletcher, D., Li, X. (2011) Prospects for alkaline zero gap water electrolyzers for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(23), 15089-15104
24. Chanda, D., Hnat, J., Dobrota, A.S., Pasti, I.A., Paidar, M., Bouzek, K. (2015). The effect of surface modification by reduced graphene oxide on the electrocatalytic activity of nickel towards the hydrogen evolution reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1(40)
25. Gabler, A., Muller, C.I., Rauscher, T., Kohring, M., Kieback, B., Rontzsch, L. (2017). Ultrashort pulse laser-structured nickel surfaces as hydrogen evolution electrodes for alkaline water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(16), 10826-10833
26. Hnat, J., Plevov, M., Zitka, J., Paidar, M., Bouzek, K. (2017). Anionselective materials with 1,4-diazabicyclo [2.2.2]octane functional groups for advanced alkaline water electrolysis. *Electrochimica Acta*, 248, 547-555
27. Aili, D., Hansen, M.K., Renzaho, R.F., Li, Q., Christensen, E., Jensen, J.O. (2013). Heterogeneous anion conducting membranes based on linear and

- crosslinked KOH doped polybenzimidazole for alkaline water electrolysis. *Journal of Membrane Science*, 447, 424-432
28. Rauscher, T., Bernacker, C.I., Muhle, U., Kieback, B., Rontzsch, L. (2019). The effect of Fe as constituent in Ni-base alloys on the oxygen evolution reaction in alkaline solutions at high current densities. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(13), 6392-6402
 29. Siwek, K.I., Eugenio, S., Santos, D.M.F., Silva, M.T., Montemor, M.F. (2019). 3D nickel foams with controlled morphologies for hydrogen evolution reaction in highly alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(3), 1701-1709
 30. Wang, S., Zou, X., Lu, Y., Rao, S., Xie, X., Pang, Z. (2018). Electrodeposition of nano-nickel in deep eutectic solvents for hydrogen evolution reaction in alkaline solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(33), 15673-15686
 31. Ali, Y., Nguyen, V-T., Nguyen, N-A., Shin, S., Choi, H-S. (2019). Transitionmetal-based NiCoS/C-dot nanoflower as a stable electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(16), 8214-8222
 32. Ma, S., Wang, L., Zhang, S., Jin, H., Wan, M., Pan, Y. (2019). Facile fabrication of a binary NiCo phosphide with hierarchical architecture for efficient hydrogen evolution reactions. *International Journal of Hydrogen Energy*, (8), 4188-4196
 33. Tao, B.X., Ye, C., Li, X.L., Wang, X.H., Chen, G., Li, L.J. (2019). Heterogeneous cobalt phosphides nanoparticles anchored on carbon cloth realizing the efficient hydrogen generation reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(2), 531-539

34. Xu, N., Cao, G., Gan, L., Chen, Z., Zang, M., Wu, H. (2018). Carboncoated cobalt molybdenum oxide as a high-performance electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(52), 23101-23108
35. Hnat, J. et al. (2019). Development and testing of a novel catalyst-coated membrane with platinum-free catalysts for alkaline water electrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(33), 17493-17504
36. Chanda, D., Hnat, J., Bystron, T., Paidar, M., Bouzek, K. (2017). Optimization of synthesis of the nickel-cobalt oxide based anode electrocatalyst and of the related membraneelectrode assembly for alkaline water electrolysis. *Journal of Power Sources*, 347, 247-258
37. Pavel, C.C., Cecconi, F., Emiliani, C., Santiccioli, S., Scaffidi, A., Catanorchi, S., et al. (2014). Highly efficient platinum group metal free based membrane-electrode assembly for anion exchange membrane water electrolysis. *Angewandte Chemie International Edition* Volume, 53(5),1378-1381
38. Gong, M., Wang, D-Y., Chen, C-C., Hwang, B-J., Dai, H. (2016). A mini review on nickel-based electrocatalysts for alkaline hydrogen evolution reaction. *Nano Res.* 9, 28–46
39. Zeng, L., Zhao, T.S. (2015). Integrated inorganic membrane electrode assembly with layered double hydroxides as ionic conductors for anion exchange membrane water electrolysis. *Nano Energy*, 11, 110-118
40. Borisov, G., Penchev, H., Maksimova-Dimitrova, K., Ublekov, F., Lefterova, E., Sinigersky, V., et al. (2019). Alkaline water electrolysis facilitated via non-precious monometallic catalysts combined with highly KOH doped polybenzimidazole membrane. *Materials Letters*, 240, 144-146

41. CO oxidation behavior of copper and copper oxides/ Ta-Jen Huang, De-Hao Tsai – T.: Department of Chemical Engineering, National Tsing Hua University, 2003. – 6 p.
42. Effect of titania structure on the properties of its supported copper oxide catalysts / Haiyang Zhu, Lin Dong, Yi Chen – N.: School of Chemistry and Chemical Engineering, 2011. – 7 p
43. Yeo, B.S., Bell, A.T. (2012). In Situ Raman Study of Nickel Oxide and Gold-Supported Nickel Oxide Catalysts for the Electrochemical Evolution of Oxygen. *The Journal of Physical Chemistry*, 116(15), 8394-8400
44. High Activity Oxygen Evolution Reaction Catalysts from Additive-Controlled Electrodeposited Ni and NiFe Films/ Thao T. H. Hoang, Andrew A. Gewirth. – U.: Department of Chemistry, University of Illinois at Urbana–Champaign, 2016.
45. Study of the active sites in porous nickel oxide nanosheets by manganese modulation for enhanced oxygen evolution catalysis/ Tian Tian, Hong Gao, Xichen Zhou, Lirong Zheng, Jianfeng Wu, Kai Li, Yong Ding. – L.: Lanzhou University, 2018. – 28 p.
46. Mohammad, S.A., Seungwon, J. (2014). Highly Active Graphene-Supported $\text{Ni}_x\text{Pd}_{100-x}$ Binary Alloyed Catalysts for Electro-Oxidation of Ethanol in an Alkaline Media. *ACS Catal*, 4(6), 1830–1837
47. Amendola, S.C., Onnerud, P., Kelly, M.T., Petillo, P.J., Sharp-Goldman, S.L., Binder, M. (1999). A novel high power density borohydride-air cell. *Journal of Power Sources*, 84(1), 130-133
48. Merino-Jimenez, I., Ponce de Leon C., Shah, A.A., Walsh, F.C. (2012). Developments in direct borohydride fuel cells and remaining challenges. *Journal of Power Sources*, 219, 339-357

49. Jamard, R., Latour, A., Salomon, J., Capron, P., Martinent-Beaumont, A. (2008). Study of fuel efficiency in a direct borohydride fuel cell. *Journal of Power Sources*, 176(1), 287-292
50. Wang, K., Lu, J., Zhuang, L. (2005). Direct determination of diffusion coefficient for borohydride anions in alkaline solutions using chronoamperometry with spherical Au electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 585(2), 191-196
51. Deshmukh, K., Santhanam, K.S.V. (2006). New borohydride fuel cell with multiwalled carbon nanotubes as anode: a step towards increasing the power output. *J. Power Sources*, 159(2), 1084-1088
52. Donghong, D., Jianwei, L., Huihong, L., Xiu, Y., Huikai, W., Guoqiang, W., Shibin, L. (2014). The effective carbon supported core-shell structure of Ni@Au catalysts for electro-oxidation of borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(1), 488-500
53. Chatenet, M., Micoud, F., Roche, I., Chainet, E. (2006). Kinetics of sodium borohydride direct oxidation and oxygen reduction in sodium hydroxide electrolyte. *Electrochim Acta*, 51(25), 5459-5467
54. Atwan, M.H., Macdonald, C.L.B., Northwood, D.O., Gyenge, E.L. (2006). Colloidal Au and Au-alloy catalysts for direct borohydride fuel cells: electrocatalysis and fuel cell performance. *Journal of Power Sources*, 158(1), 36-44
55. Lima, F.H.B., Pasqualetti, A.M., Molina-Concha, M.B., Chatenet, M., Ticianelli, E.A. (2012). Borohydride electrooxidation on Au and Pt electrodes. *Electrochimica Acta*, 84, 202-212
56. Chatenet, M., Molina-Concha, M.B., Diard, J.P. (2009). First insights into the borohydride oxidation reaction mechanism on gold by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 54(6), 1687-1693

57. Chatenet, M., Lima F.H.B., Ticianelli, E.A. (2010). Gold is not a Faradaicefficient borohydride oxidation electrocatalyst: an online electrochemical mass spectrometry study. *J. Electrochem. Soc.* 157
58. Tominaka, S., Momma, T., Osaka, T. (2008). Electrodeposited Pd-Co catalyst for direct methanol fuel cell electrodes: preparation and characterization. *Electrochimica Acta*, 53(14), 4679-4686
59. Pei, F., Wang, Y., Wang, X., He, P., Chen, Q., Wang, X., et al. (2010). Performance of supported Au-Co alloy as the anode catalyst of direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(15), 8136-8142
60. He, P., Wang, X., Liu, Y., Yi, L., Liu, X. (2012). Reverse micelle synthesis of AuNi alloy as electrocatalyst of borohydride oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(2), 1254-1262
61. Tamasauskaite-Tamasiunaite, L., Balciunaite, A., Simkunaite, D., Selskis, A. (2012). Self-ordered titania nanotubes and flat surfaces as a support for the deposition of nanostructured Au-Ni catalyst: enhanced electrocatalytic oxidation of borohydride. *Journal of Power Sources*, 202, 85-91
62. Yi, L., Song, Y., Liu, X., Wang, X., Zou, G., He, P., et al. (2011). High activity of Au-Cu/C electrocatalyst as anodic catalyst for direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(24), 15775-15782
63. Duan, D.H., Liu, S.B., Sun, Y.P. (2012). Analysis of the kinetics of borohydride oxidation in Cu anode for direct borohydride fuel cell. *Journal of Power Sources*, 210(15), 198-203
64. Yi, L., Song, Y., Wang, X., Yi, L., Hu, J., Su, G., et al. (2012). Carbon supported palladium hollow nanospheres as anode catalysts for direct

- borohydride-hydrogen peroxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 205, 63-70
65. Chen, D., Liu, S., Li, J., Zhao, N., Shi, C., Du, X., et al. (2009). Nanometer Ni and core/shell Ni/Au nanoparticles with controllable dimensions synthesized in reverse microemulsion. *Journal of Alloys and Compounds*, 475(1–2), 494-500
 66. Zhu, H., Li, X., Wang, F. (2011). Synthesis and characterization of Cu@Pt/C core-shell structured catalysts for proton exchange membrane fuel cell. *Int J Hydrogen Energy*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(15), 9151-9154
 67. Afdhal, Y., Anchu, A., Anand, K. (2020). A comprehensive and critical review on recent progress in anode catalyst for methanol oxidation reaction. *Science and Engineering*, 64(1), 126-228
 68. Li, C., Tan, H., Lin, J., Luo, X., Wang, S., You, J., Kang, Y., Bando, Y., Yamauchi, Y., Kim, J. (2018). Emerging Pt-based Electrocatalysts with Highly Open Nanoarchitectures for Boosting Oxygen Reduction Reaction. *Nanotoday*, 21, 91-105
 69. Li, C., Iqbal, M., Lin, J., Luo, X., Jiang, B., Malgras, V., Wu, K. C., Kim, J., Yamauchi, Y. (2018). Electrochemical Deposition: An Advanced Approach for Templated Synthesis of Nanoporous Metal Architectures. *Acc. Chem. Res.*, 51(8), 1764–1773
 70. Jiang, B., Li, C., Malgras, V., Imura, M., Tominaka, S., Yamauchi, Y. (2016). Mesoporous Pt Nanospheres with Designed Pore Surface as Highly Active Electrocatalyst. *Chemical Science*, 7(2)
 71. Li, C., Sato, T., Yamauchi, Y. (2013). Electrochemical Synthesis of One-dimensional Mesoporous Pt Nanorods Using the Assembly of Surfactant Micelles in Confined Space. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(31), 8050-8053

72. Wang, L., Yamauchi, Y. (2011). Strategic Synthesis of Trimetallic Au@ Pd@ Pt Core– Shell Nanoparticles from Poly (Vinylpyrrolidone)-based Aqueous Solution toward Highly Active Electrocatalysts. *Chem. Mater.*, 23(9), 2457–2465
73. Wang, H., Jeong, H. Y., Imura, M., Wang, L., Radhakrishnan, L., Fujita, N., Castle, T., Terasaki, O., Yamauchi, Y. (2011). Shape-and Size-controlled Synthesis in Hard Templates: Sophisticated Chemical Reduction for Mesoporous Monocrystalline Platinum Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, 133(37), 14526–14529
74. Atae-Esfahani, H., Wang, L., Nemoto, Y., Yamauchi, Y. (2010). Synthesis of Bimetallic Au@ Pt Nanoparticles with Au Core and Nanostructured Pt Shell toward Highly Active Electrocatalysts. *Chem. Mater.*, 22(23), 6310–6318
75. Xiong, Q., Tu, J., Xia, X., Zhao, X., Gu, C., Wang, X. (2013). A Three-dimensional Hierarchical Fe₂O₃ @ NiO Core/shell Nanorod Array on Carbon Cloth: A New Class of Anode for High-performance Lithium-ion Batteries. *Europe PMC*, 5(17), 7906-7912
76. Xia, X., Tu, J., Zhang, Y., Wang, X., Gu, C., Zhao, X., Fan, H. J. (2012). High-quality Metal Oxide Core/shell Nanowire Arrays on Conductive Substrates for Electrochemical Energy Storage. *ACS Nano*, 6(6), 5531–5538
77. Gu, C., Huang, M., Ge, X., Zheng, H., Wang, X., Tu, J. (2014). NiO Electrode for Methanol Electro-oxidation: Mesoporous Vs. Nanoparticulate. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(21), 10892-10901
78. Ge, X., Gu, C., Wang, X., Tu, J. (2015). Anomalous Self-reduction of Layered Double Hydroxide (LDH): From α -Ni(OH)₂ to Hexagonal Close Packing (HCP) Ni/NiO by Annealing without a Reductant. *Chemical Communications*, 1(6)

79. Azurdia, J. A., McCrum, A., Laine, R. M. (2008). Systematic Synthesis of Mixed-metal Oxides in NiO–Co₃O₄, NiO–MoO₃, and NiO–CuO Systems via Liquid-feed Flame Spray Pyrolysis. *Journal of Materials Chemistry*, 1(27)
80. Jafarian, M., Mahjani, M., Heli, H., Gobal, F., Khajehsharifi, H., Hamed, M. A. (2003). Study of the Electro-catalytic Oxidation of Methanol on A Cobalt Hydroxide Modified Glassy Carbon Electrode. *Electrochimica Acta*, 48(23), 3423-3429
81. Xia, Y., Dai, H., Jiang, H., Zhang, L. (2010). Three-dimensional Ordered Mesoporous Cobalt Oxides: Highly Active Catalysts for the Oxidation of Toluene and Methanol. *Catalysis Communications*, 11(15), 1171-1175
82. Schimka, L., Harl, J., Stroppa, A., Grüneis, A., Marsman, M., Mittendorfer, F., Kresse, G. (2010). Accurate Surface and Adsorption Energies from Many-body Perturbation Theory. *Nature Materials*, 9, 741–744
83. Hori, Y., Murata, A., Yoshinami, Y. (1991). Adsorption of CO, Intermediately Formed in Electrochemical Reduction of CO₂, at a Copper Electrode. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1(1)
84. Carugno, S., Chassaing, E., Rosso, M., González, G. A. (2014) Enhanced Electrochemical Oxidation of Methanol on Copper Electrodes Modified by Electrocorrosion and Electrodeposition. *Materials Chemistry and Physics*, 143(3), 1012-1017
85. Исследование каталитических свойств материалов на основе оксидов переходных металлов и церия/ И.В. Романова, И.А. Фарбун, С.А. Хайнаков, С.А. Кириллов – К.: Институт общей и неорганической химии в редакцию им. В.И. Вернадского НАН Украины, 2008. – 6 с.
86. Гальванотехника/ Ф.Ф. Ажогин, М.А. Беленький, И. Е. Галль и др. – М.: Металлургия, 1987. – 736 с.

87. Методичні вказівки до лабораторної роботи за темою „КІНЕТИКА ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОГО ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ” для студентів спеціальностей „Технічна електрохімія” і „Хімічна технологія рідкісних розсіяних елементів та матеріалів на їх основі” денної та заочної форм навчання / Уклад. В.М.Артеменко, М.Д. Сахненко, В.В. Штефан.– Харків: НТУ "ХПІ", 2007. – 32 с.

ДОДАТОК А

*Секція «Технологія неорганічних речовин, гібридних і наноматеріалів,
технологія води та промислова екологія»*

ОКСИДНІ ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗАТОРИ РЕДОКС-ПРОЦЕСІВ ЗА УЧАСТЮ КИСНЮ

Оніщенко Н.О., Косоїн О.В.

e-mail: oldapoldap@gmail.com

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Україна, Київ

Каталітичні реакції знаходять надзвичайно широке застосування і різних галузях хімічної промисловості – більш ніж 70 % хімічних процесів вимагають наявності каталізатора, що дозволяє зменшити енергетичні затрати та підвищити продуктивність. Основними вимогами, які ставлять до каталітичних матеріалів, є каталітична активність, селективність, стійкість до отруєння, температура запалювання. Разом з тим, велике значення мають і експлуатаційні характеристики каталітичних матеріалів. Недостатня механічна міцність багатьох промислових каталізаторів призводить не тільки до втрат каталізатора, але й до зростання гідравлічного каталітичного опору реактора та наступних апаратів і до частих вимушених зупинок. Багато активних каталізаторів не можуть бути застосовані в промисловості через недостатню міцність. Розробка способів значного підвищення міцності без порушення пористої структури дозволила б вирішити проблему формування каталізаторів у вигляді зерен особливої форми, що знижує гідравлічний опір і полегшує доступ реакційної суміші до внутрішньої поверхні. Метали зазвичай наносять на носії із водних розчинів або суспензій шляхом просочення, адсорбції або іонного обміну, осадження або співосадження із наступним сушінням і окисною чи відновною обробкою. Використання в якості носія (каркасу) металу із високою хімічною стійкістю, наприклад, титану, дозволить створити електрокаталітичні матеріали, що можуть знайти своє застосування для виготовлення газодифузійних електродів та підвищити коефіцієнт перетворення різних редокс-форм в синтезі хімічних речовин.

Каталізатори на основі оксиду міді (II) знаходять дуже широке застосування в хімічній технології, зокрема, в конверсії CO до CO₂ в процесах очищення технологічних газових середовищ та з метою синтезу різних органічних сполук. Оксид міді, отриманий методом електрохімічного осадження, приблизно в 100 разів активніше і менше в діаметрі, ніж отриманий термічним методом, а сам метод отримання є набагато економічно вигіднішим за плазмохімічний метод.

В якості основи каталізатору використовували порошок титану марки ПТЕМ фракції 0,05 – 0,1 мм з питомою поверхнею 1,5 дм²/г. Для видалення природної оксидної плівки та забезпечення зчеплення з нанесеним покриттям титан піддавали гідридній обробці в розчині складу «H₂SO₄ (1,84 г/см³) 65 %об.+ HCl (1,19 г/см³) 35 %об.» впродовж 90 хв. На