

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, СИМВОЛОВ И СОКРАЩЕНИЙ.....	6
ВВЕДЕНИЕ.....	10
РАЗДЕЛ 1. РОЛЬ ПАЛЛАДИЯ В РЕШЕНИИ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ.....	12
1.1 Современные проблемы загрязнения окружающей среды газовыми выбросами.....	12
1.1.1 Загрязнения окружающей среды автомобильным транспортом.....	13
1.2 Каталитическая активность палладия и его сплавов.....	19
1.2.1 Перспективы рынка палладия.....	21
1.2.2 Каталитическая активность палладия.....	23
1.2.3 Каталитическая активность сплавов палладия.....	25
1.3 Электрокристаллизация палладия и его сплавов.....	32
1.3.1 Электролиты и режимы палладирования.....	32
1.3.2 Электролитическое осаждение сплавов палладия.....	38
1.3.3 Совместное осаждение палладия и никеля в сплав.....	42
1.3.4 Нестационарные режимы осаждения сплавов палладия.....	43
РАЗДЕЛ 2. ФОРМООБРАЗУЮЩАЯ ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЕЙ.....	47
2.1 Каталитические материалы на керамическом носителе.....	47
2.2 Каталитические материалы на металлическом носителе...	48
2.3 Принципы формирования микрорельефа поверхности.....	51
2.4 Электрохимическое формирование профиля поверхности коррозионностойких сталей	56
2.4.1 Гальваностатический режим.....	56

2.4.2 Импульсный режим электролиза	60
РАЗДЕЛ 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ ИЗ ПОЛИЛИГАНДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.....	67
3.1 Закономерности образования полилигандных комплексов палладия (II).....	67
3.2 Электродные процессы с участием пирофосфатных комплексов.....	75
3.2.1 Пирофосфатные комплексы палладия (II) при $c(\text{P}_2\text{O}_7^{4-}) / c(\text{Pd}(\text{II})) \leq 30$	75
3.2.2 Пирофосфатные комплексы палладия (II) при $c(\text{P}_2\text{O}_7^{4-}) / c(\text{Pd}(\text{II})) \geq 30$	80
3.3 Пирофосфатно-аммиачные комплексы палладия (II).....	85
3.3.1 Основные закономерности катодных реакций.....	85
3.3.2 Влияние материала подложки.....	90
РАЗДЕЛ 4. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ ПАЛЛАДИЯ ИЗ ПОЛИЛИГАНДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА.....	93
4.1 Кинетические закономерности электроосаждения сплава палладий-никель из полилигандного электролита.....	94
4.1.1 Механизм соосаждения палладия и никеля в сплав из пирофосфатно-аммиакатного электролита.....	94
4.1.2 Общая схема осаждения сплава палладий-никель.....	102
4.2 Влияние режимов электролиза.....	104
4.2.1. Гальваностатический режим.....	104
4.2.2 Импульсный режим.....	107
РАЗДЕЛ 5. ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО НАНЕСЕНИЯ СПЛАВОВ ПАЛЛАДИЯ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ.....	112
5.1 Технологический режим нанесения покрытий палладием.	112

5.2 Технологические режимы нанесения сплавом палладий- никель.....	115
5.2.1 Гальваностатический режим.....	115
5.2.2 Импульсный режим.....	118
5.2.3 Влияние режимов электролиза на структуру и морфологию покрытий	121
5.3. Электрохимический контроль состава и коррозионная стойкость покрытий сплавом Pd-Ni.....	124
5.3.1. Определение состава покрытий.....	124
5.3.2 Коррозионная стойкость покрытий.....	128
5.4 Каталитическая активность сплавов палладия.....	133
5.4.1. Модельная реакция выделения водорода.....	133
5.4.2 Окисление углеводов.....	136
5.4.3 Нейтрализация отходящих газов ДВС.....	139
5.5 Технологическая схема процесса электрохимического синтеза палладийсодержащих покрытий.....	141
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	143

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, СИМВОЛОВ И СОКРАЩЕНИЙ

- a_{Me} – активность металла, моль/дм³;
- B – суммарная постоянная Тафеля, В;
- b_a – постоянная Тафеля для анодной реакции, В;
- b_c – постоянная Тафеля для катодной реакции, В;
- C – удельная емкость электрода после формообразующей обработки поверхности, Ф/м²;
- C_0 – удельная емкость электрода до формообразующей обработки поверхности, Ф/м²;
- c_{Me} – начальная концентрация металла, моль/дм³;
- D – коэффициент диффузии, см²/с;
- E_{M-H} – энергии связи «металл-водород»;
- E – потенциал, В;
- E^0 – стандартный потенциал, В;
- E_c – стационарный потенциал, В;
- E_{Π} – потенциал пика, В;
- $E_{\text{па}}$ – потенциал анодного пика, В;
- $E_{\text{пк}}$ – потенциал катодного пика, В;
- $E_{\text{па}/2}$ – потенциал анодного полупика, В;
- $E_{\text{пк}/2}$ – потенциал катодного полупика, В;
- $E_{\text{по}}$ – потенциал питтингообразования, В;
- $E_{\text{рп}}$ – потенциал репассивации питтинга, В;
- F – число Фарадея, А·с/моль;
- f – частота импульсов, Гц;
- I – ионная сила раствора;
- I_{kor} – ток коррозии, А;

- j_{kor} – плотность тока коррозии, А/м²;
 j_k – катодная плотность тока, А/м²;
 j_o – плотность тока обмена, А/м²;
 $j_{па}$ – плотность тока анодного пика, А/м²;
 $j_{пк}$ – плотность тока катодного пика, А/м²;
 $j_{ср}$ – средняя плотность тока, А/м²;
 k_{bi} – константа скорости обратной химической реакции;
 k_e – электрохимический эквивалент сплава, кг/Кл;
 k_{fi} – константа скорости прямой химической реакции;
 k_h – глубинный показатель скорости коррозии, мм/год;
 k_{si} – константа скорости электрохимической реакции;
 k_n – степень увеличения поверхности образца;
 k_s – стандартная константа скорости переноса заряда, см/с;
 N – количество цетров питтнгообразования;
 n – координационное число;
 p_i – порядок электродной реакции;
 Q – скважность;
 R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);
 S – площадь электрода, см²;
 s – скорость развертки потенциала, В/с;
 T – термодинамическая температура, К;
 t – длительность обработки образца, мин;
 $t_{и}$ – продолжительность импульса, с;
 $t_{п}$ – продолжительность паузы, с;
 v_{ds} – скорость поверхностной диффузии, м/с;
 X – степень конверсии, %;
 X_s – критерий Семерано;
 z – число электронов;

- α – коэффициент переноса катодной реакции;
- λ – оптическая плотность, нм;
- ρ – плотность металла, кг/м³
- φ – объемная доля оксидов в выходящих газах, %;
- ω – массовая доля;
- $A_{\text{эф}}$ – эффективная энергия активации, кДж/моль;
- ВТ – выход по току, %;
- $K_{\text{н}}$ – константа нестойкости комплексных соединений.

Воспетый в легендах, балладах и гимнах
Палладий – металл, ниспосланный небом,
С Афиной Палладой – ремесел богиней –
На Олимп и в Тартар – где только и не был!

Но вряд ли представить богиня могла,
Что возникнут когда-то экопроблемы,
И звездный металл, с высот снизойдя,
В горнило пойдет, а не на геммы!

Где неистовый жар, как в горниле Гефеста,
Пожирает бензин, и мазут, и метан
(Никаких равновесий – изотермам не место!)
Сгорая, в движение приводит кардан!

Выхлоп токсичный, все вокруг отравляя,
Готовил Земле печальный удел,
Но палладий не зря в КН* применяют –
Он остановит NOx беспредел!

*) КН – каталитический нейтрализатор.



ВВЕДЕНИЕ

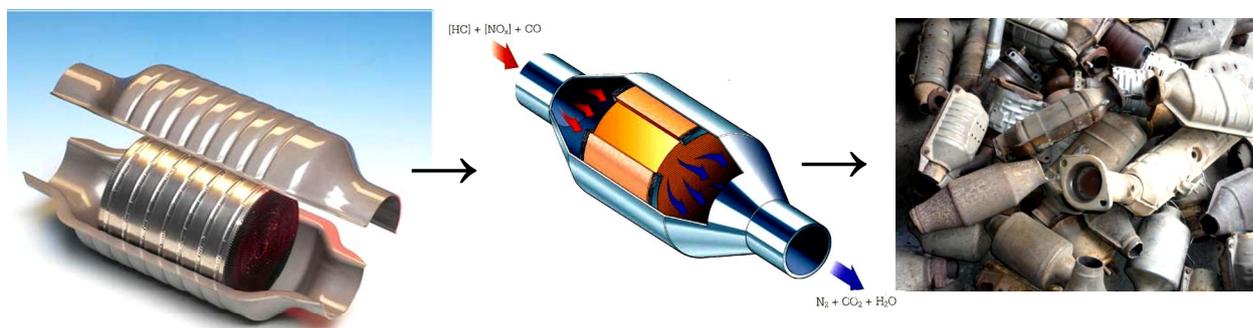
Разработка методов электрохимического формирования каталитически-активных систем является одной из важных задач современной технической электрохимии, поскольку существующие методы получения катализаторов трудоемки и технологически сложны. Электрохимические технологии обеспечивают не только нанесение покрытия с заданными каталитическими свойствами, но и увеличение удельной поверхности металлического носителя, формирование высокоразвитой поверхности. Состав и структура материалов обуславливают перспективы их практического применения, но требуют обоснования параметров электролиза и технологических режимов на всех этапах электрохимического синтеза каталитически активного материала.

Одним из основных источников загрязнения воздушного бассейна являются отработанные газы автотранспорта, которые составляют 60-65 % совокупных выбросов в атмосферу, поэтому снижение техногенной нагрузки на окружающую среду является актуальной проблемой во многих развитых странах. Решение данной проблемы невозможно без использования каталитически-активных материалов, в частности на основе палладия.

В тоже время, учитывая дефицитность и высокую стоимость металлов платиновой группы, большое внимание уделяется снижению содержания благородных металлов в каталитически-активных системах. Рациональный выбор состава катализатора позволяет обеспечить покрытие необходимую термостойкость, уменьшить переходное сопротивление, повысить его коррозионную стойкость.

В последнее время расширяется сфера использования металлических носителей для каталитических покрытий, которые отличаются высокой механической прочностью, пластичностью, теплопроводностью, улучшающей терморегулирование и предотвращающей перегрев катализатора по сравнению с керамическими носителями. Однако, главным недостатком металлического носителя является его низкая удельная поверхность, увеличение которой вполне возможно путем анодной обработки.

Наиболее часто каталитически-активный слой наносят методом пропитки с последующим восстановлением в токе водорода при высоких температурах, однако использование данного метода имеет множество недостатков: низкая прочность сцепления покрытия, в результате чего снижается ресурс работы катализатора, сложность и продолжительность технологического процесса. Среди известных способов нанесения каталитически активного слоя выделяют электрохимический метод, который позволяет формировать покрытия необходимого состава и толщины, обеспечивающие высокую адгезию, значительно сокращают время изготовления катализатора за счет исключения дополнительных стадий. Вопросы совершенствования технологии нанесения каталитически-активных покрытий сплавами палладия, в том числе на подложки из неблагородных металлов и сплавов, формирования их высокоразвитой поверхности, рациональный выбор электролитов для управления составом сплава являются, безусловно, актуальными, а решение этих задач невозможно без совершенствования существующих и разработки новых технологических процессов.



РАЗДЕЛ 1

РОЛЬ ПАЛЛАДИЯ В РЕШЕНИИ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ

1.1 Современные проблемы загрязнения окружающей среды газовыми выбросами

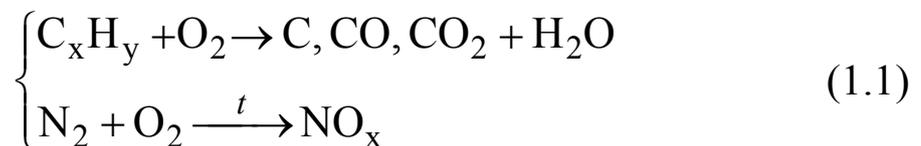
Неуклонное увеличение потребления топлива, как в самой энергетике, так и различных отраслях промышленности и на транспорте, неизбежно приводит к росту объема поступающих в атмосферу вредных веществ. При этом энергетика (более трети добываемого топлива) представляет собой наиболее крупный источник выбросов в атмосферу твердых частиц (сажа, пыль, зола), оксидов серы, азота, а также, хоть и в меньших количествах,

оксидов углерода. На долю теплоэлектростанций приходится около 60% общего поступления оксидов азота в атмосферу [1].

1.1.1 Загрязнение окружающей среды автомобильным транспортом

Уровень загрязнения городов значительно превышает допустимые нормативные пределы за счет вредных веществ, поступающих в атмосферу с выхлопными газами автомобильного транспорта [2]. А ежегодные отходы вредных веществ в Украине достигают 60 млн. тонн, в том числе 20 млн. тонн составляет эмиссия газов в атмосферу [3].

При этом реакции протекают по схеме:



Принцип работы автомобильных двигателей основан на превращении химической энергии жидких и газообразных топлив нефтяного происхождения в тепловую, а затем – в механическую энергию. Жидкие топлива в основном состоят из углеводородов, газообразные, наряду с углеводородами, содержат негорючие газы, такие как азот и углекислый газ. При сгорании топлива в цилиндрах двигателей образуются нетоксичные (водяной пар, углекислый газ) и токсичные вещества. Последние являются продуктами сгорания или побочных реакций, протекающих при высоких температурах. К ним относятся окись углерода CO, углеводороды C_mH_n, окислы азота (NO и NO₂) обычно обозначаемые NO_x. Кроме перечисленных веществ вредное воздействие на организм человека оказывают

выделяемые при работе двигателей соединения свинца, канцерогенные вещества, сажа и альдегиды.

Наиболее неблагоприятными режимами работы являются малые скорости и «холостой ход» двигателя, когда в атмосферу выбрасываются загрязняющие вещества в количествах, значительно превышающих выброс на нагрузочных режимах. Техническое состояние двигателя непосредственно влияет на экологические показатели выбросов. Отработавшие газы бензинового двигателя с неправильно отрегулированными зажиганием и карбюратором содержат оксид углерода в количестве, превышающем норму в 2-3 раза.

Отработавшие газы двигателя внутреннего сгорания содержат около 200 компонентов. Период их существования длится от нескольких минут до 4-5 лет. По химическому составу и свойствам, а также характеру воздействия на организм человека их объединяют в группы:

1. В нее входят нетоксичные вещества: азот, кислород, водород, водяной пар, углекислый газ и другие естественные компоненты атмосферного воздуха. В этой группе заслуживает внимания углекислый газ (CO_2), содержание которого в отработавших газах в настоящее время не нормируется, однако вопрос об этом ставится в связи с особой ролью CO_2 в «парниковом эффекте».

2. К этой группе относят только одно вещество – оксид углерода, или угарный газ (CO). Продукт неполного сгорания нефтяных видов топлива, он не имеет цвета и запаха, легче воздуха. Оксид углерода обладает выраженным отравляющим действием. Оно обусловлено его способностью вступать в реакцию с гемоглобином крови, приводя к образованию карбоксигемоглобина,

который не связывает кислород. Вследствие этого нарушается газообмен в организме, появляется кислородное голодание и нарушается функционирование всех систем организма. Отравлению угарным газом часто подвержены водители автотранспортных средств при ночевках в кабине с работающим двигателем или при прогреве двигателя в закрытом гараже.

3. В ее составе оксиды азота, главным образом, NO – оксид азота и NO₂ – диоксид азота. Это газы, образующиеся в камере сгорания двигателя при температуре 2800°C и давлении около 1 МПа. При обычных атмосферных условиях NO полностью превращается в NO₂ – газ бурого цвета с характерным запахом. Он тяжелее воздуха, поэтому собирается в углублениях, канавах и представляет большую опасность при техническом обслуживании транспортных средств.

4. В эту наиболее многочисленную по составу группу входят различные углеводороды, то есть соединения типа C_xH_y – этан, метан, бензол, ацетилен и др. токсичные вещества. В отработавших газах содержатся углеводороды различных гомологических рядов: парафиновые (алканы), нафтеновые (цикланы) и ароматические (бензольные), всего около 160 компонентов. Они образуются в результате неполного сгорания топлива в двигателе. Несгоревшие углеводороды являются одной из причин появления белого или голубого дыма. Это происходит при запаздывании воспламенения рабочей смеси в двигателе или при пониженных температурах в камере сгорания. Углеводороды под действием ультрафиолетового излучения солнца вступают в реакцию с оксидами азота, в результате образуются новые токсичные продукты – фотооксиданты, являющиеся основой «смога».

5. Ее составляют альдегиды. В отработавших газах присутствуют в основном формальдегид, акролеин и уксусный альдегид. Наибольшее количество альдегидов образуется на режимах холостого хода и малых нагрузок, когда температуры сгорания в двигателе невысокие. Формальдегид – бесцветный газ с неприятным запахом, тяжелее воздуха, легко растворимый в воде. Он раздражает слизистые оболочки человека, дыхательные пути, поражает центральную нервную систему. Обуславливает запах отработавших газов, особенно у дизелей.

6. В нее входят взвешенные твердые вещества (сажа и другие дисперсные частицы (продукты износа двигателей, аэрозоли, масла, нагар и др.)), которые состоят из мелкодисперсных частиц (диаметром менее 1 мкм), способные находиться во взвешенном состоянии в течение суток. Они состоят из разных материалов, включая неорганическую золу, кислые сульфаты или нитраты, дым, содержащий полициклические ароматические углеводороды, тонкодисперсную пыль, остатки свинца и асбеста. Проблема загрязнения воздуха городов мира взвешенными частицами диаметром менее 10 мкм, называемые обычно РМ-10, признана одной из важнейших. Сажа – частицы твердого углерода черного цвета, образующиеся при неполном сгорании и термическом разложении углеводородов топлива.

7. Представляют собой сернистые соединения – такие неорганические газы, как сернистый ангидрид, сероводород, которые появляются в составе отработавших газов двигателей, если используется топливо с повышенным содержанием серы. Значительно больше серы присутствует в дизельных топливах по сравнению с другими видами топлив, используемых на транспорте. Согласно европейским стандартам, введенным в действие в 1996 г.,

содержание серы в дизельном топливе не должно превышать 0,005 г/л. Наличие серы усиливает токсичность отработавших газов дизелей и является причиной появления в них вредных сернистых соединений. Сернистые соединения обладают резким запахом, тяжелее воздуха, растворяются в воде. Они оказывают раздражающее действие на слизистые оболочки горла, носа, глаз человека, могут привести к нарушению углеводного и белкового обмена и угнетению окислительных процессов, при высокой концентрации (свыше 0,01 %) – к отравлению организма.

8. Компоненты этой группы – свинец и его соединения – встречаются в отработавших газах карбюраторных автомобилей только при использовании этилированного бензина, имеющего в своем составе присадку, повышающую октановое число. Оно определяет способность двигателя работать без детонации. Чем выше октановое число, тем более стоек бензин против детонации. В качестве присадки, повышающей октановое число, используют антидетонатор – этиловую жидкость. Бензин с добавлением этиловой жидкости становится этилированным. В состав этиловой жидкости входят собственно антидетонатор – тетраэтилсвинец $Pb(C_2H_5)_4$, выноситель – бромистый этил (BrC_2H_5) и амонохлорнафталин, наполнитель – бензин Б-70, антиокислитель – параоксидифениламин и краситель. При сгорании этилированного бензина выноситель способствует удалению свинца и его оксидов из камеры сгорания, превращая их в парообразное состояние. Они вместе с отработавшими газами выбрасываются в окружающее пространство и оседают вблизи дорог.

Вполне естественным стало резкое ужесточение норм выбросов предусмотрено для автотранспорта (табл. 1.1).

**Экологические стандарты для бензинового двигателя
легковых автомобилей (г/км) [4]**

Год введения	СО	СН	NO _x	Органические вещества	Твердые частицы
Для бензинового двигателя					
1993, ЕВРО 1	3,16	-	-	-	-
1996, ЕВРО 2	2,2	-	-	-	-
2000, ЕВРО 3	2,3	0,20	0,15	-	-
2005, ЕВРО 4	1,0	0,10	0,08	-	-
2009, ЕВРО 5	1,00	0,100	0,060	0,068	0,005
2015, ЕВРО 6	1,00	0,100	0,060	0,068	0,005

Для снижения концентрации вредных органических компонентов и оксида углерода в выбросах промышленных и автотранспортных газов наиболее широко применяют термический, термокаталитический, а также сорбционный методы очистки [5-6]. Выбор методов во многом определяется составом газов, их концентрацией и учетом материального ущерба, наносимого их присутствием в воздухе, в количестве, превышающем ПДК. Наиболее распространенными являются методы каталитической очистки газов, в основе которых лежат следующие возможные превращения:

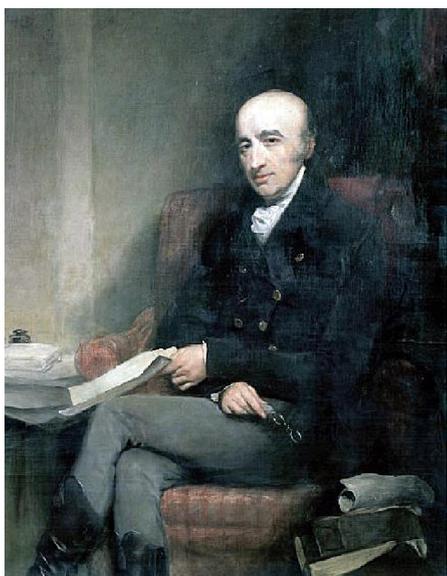


Следует отметить, что наиболее востребованной целевой реакцией обезвреживания отходящих газов двигателей внутреннего сгорания является восстановление NO_x и окисление CO по уравнению 1.5 [7].

1.2 Каталитическая активность палладия и его сплавов

Палладий – серебристо-белый металл, самый легкий из платиновых металлов, наиболее мягкий и ковкий [8], был открыт английским химиком Вильямом Волластоном (William Hyde Wollaston) в 1803 году.

Металл замечателен своей способностью поглощать огромное количество водорода (до 900 объемов на 1 объем металла). При этом палладий сохраняет металлический вид, но значительно увеличивается в объеме, становится ломким и легко образует трещины. Поглощенный палладием водород находится в состоянии, приближающимся к атомарному, и поэтому очень активен.



Вильям Волластон (1766—1828)

первооткрыватель палладия

Волластон выделил палладий из платиновой руды, доставленной из Южной Америки. Для выделения элемента Волластон растворил руду в царской водке, нейтрализовал раствором гидроксида натрия, осадил платину действием хлорида аммония (в осадок выпадает хлорплатинат аммония). Потом к раствору был добавлен цианид ртути, при этом образовался цианид палладия, а чистый палладий был выделен из цианида нагреванием.

В химическом отношении палладий отличается от других платиновых металлов значительно большей активностью.

Металл замечателен своей способностью поглощать огромное количество водорода (до 900 объемов на 1 объем металла). При этом палладий сохраняет металлический вид, но значительно увеличивается в объеме, становится ломким и легко образует трещины. Поглощенный палладием водород находится в состоянии, приближающимся к атомарному, и поэтому очень активен. В химическом отношении палладий отличается от других платиновых металлов значительно большей активностью.

Назван по имени астероида Паллада, открытого немецким астрономом Ольберсом в 1802 году незадолго до открытия палладия. В свою очередь, астероид назван в честь Афины Паллады из древнегреческой мифологии (рис.1.1).



Рис. 1.1. Греческая монета с изображением Афины Паллады – богини знаний, искусств и ремёсел, мудрости, девы-воительницы, покровительницы Афин, наук и мастерства, ума и изобретательности. На реверсе – сова, символ мудрости.

При нагревании он соединяется с кислородом, образуя PdO , растворяется в азотной кислоте, горячей концентрированной серной

кислоте и в царской водке. Для палладия характерны степени окисления +2 и +4, однако, более устойчивы соединения Pd(II). Большинство солей палладия растворяются в воде и сильно гидролизуются в растворах.

1.2.1 Перспективы рынка палладия

Свыше 80% мировой добычи палладия сконцентрировано в России и ЮАР. Однако, объем производства вторичного палладия из лома с каждым годом увеличивается. Основным источником является утилизация устройств нейтрализации выхлопных газов автомобилей.

Количество палладия из отработанных автомобильных нейтрализаторов в 2015 году составило порядка 40 т. и опередило аналогичный показатель по платине. В 2016 году цена на палладий в Украине колебалась в пределах 400-450 гривен за грамм (рис.1.2).

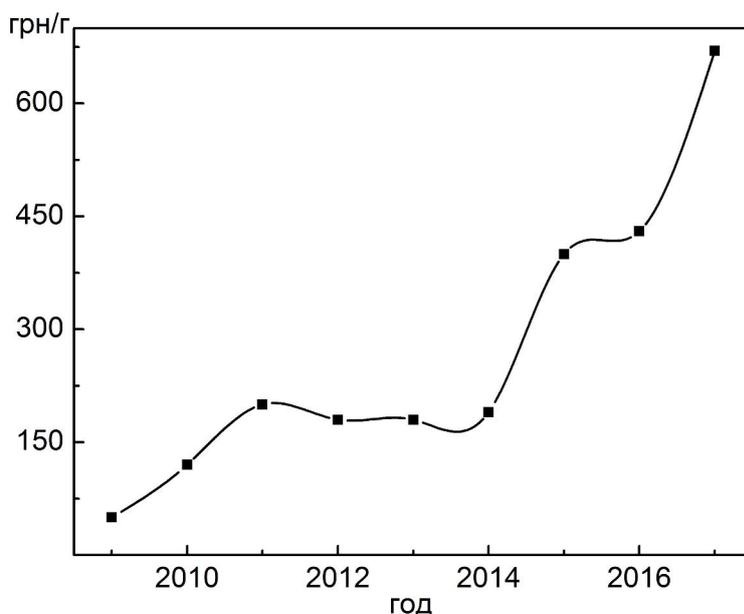


Рисунок 1.2. Динамика роста цен на палладий в Украине

За последние 10 лет увеличению цены способствует исчерпание запасов у потребителей, возврат к использованию палладия для бензиновых двигателей.

В то же время ряд факторов оказывает влияние на снижение стоимости палладия: накопление запасов добытого палладия, рост производства в ЮАР, увеличение предложения и переработка вторичного металла [9].

Крупнейшие потребители палладия – автоконцерны (табл. 1.2), которые используют его в катализаторах дожигания выхлопных газов (нейтрализаторах). На втором месте производители электроники. И только потом, по мере убывания, идут: медицина и стоматология, химическая промышленность, ювелирная промышленность и прочие.

Палладий примерно в четыре раза дешевле платины, и это делает его самым перспективным из всех его собратьев. Везде, где возможно, а это возможно в очень многих случаях по причине схожести свойств, более дорогую платину целесообразно заменять палладием.

Таблица 1.2

Мировое потребление палладия

Потребление палладия	
Нейтрализаторы	60,56%
Химическая промышленность	4,13%
Стоматология	13,45%
Электроника и электротехника	16,25%
Ювелирная промышленность	4,04%
Прочее	1,57%

1.2.2 Каталитическая активность палладия

Металлический палладий имеет электронные вакансии во внешних оболочках, благодаря чему адсорбирует многие вещества и образует на поверхности промежуточные комплексы. При хемосорбции органических веществ [10], особенно, насыщенных соединений, происходят сложные процессы дегидрирования [11], деструкции, самогидрирования, взаимодействия с радикалами. Большинство опубликованных статей [11-19] содержат сведения об отдельных физико-химических или каталитических свойствах палладиевых катализаторов, но значительно меньшую группу составляют исследования зависимости свойств катализатора от метода их приготовления. Совсем мало примеров изучения генезиса катализаторов, а также попыток разобраться в дизайне каталитической системы на молекулярном уровне.

В гетерогенном катализе палладий применяется в форме компактного металла, порошков и черней, коллоида, скелетного металла, а также на носителях. Палладиевые порошки и черни готовят методами термического разложения солей палладия, восстановлением палладия из растворов Pd (II) гидразином, боргидридами и другими восстановителями. Коллоидный палладий готовят путем восстановления хлорида палладия (II) в присутствии защитного реагента, удаления электролита, упаривания и высушивания в вакууме над серной кислотой. Скелетный катализатор обычно получают методом растворения в кислоте меди из палладиевого медного сплава.

В высокотемпературных процессах дожигания примесей в газовых выбросах применяют палладиевые системы, нанесенные на

Al_2O_3 , стабилизированные оксидами редкоземельных элементов [20], которые используют также в процессах гидрирования.

Показано [21], что взаимное влияние компонентов в системе Pd-носитель (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO) проявляется в увеличении дисперсности металла, изменении его валентного и координационного состояния, повышении подвижности и реакционной способности кислорода носителя. При исследовании палладиевых катализаторов Pd/ SiO_2 , Pd/ Al_2O_3 , Pd/ TiO_2 установлено, что влияние природы носителя на каталитическую активность связано с увеличением доли слабосвязанного адсорбированного монооксида углерода, ответственного за катализ, что наиболее значимо проявляется для Pd/ TiO_2 .

Исследованием кинетических закономерностей палладиевого катализатора на образце Pd/ TiO_2 установлено, что зависимость скорости реакции от концентрации CO имеет две ветви, одна из которых характеризует высокоактивное состояние катализатора, вторая – низкоактивное. Реализация конкретного состояния зависит от начального состояния системы. Если катализатор первоначально находится в избытке кислорода и в системе повышается концентрация монооксида углерода, то зависимость скорости реакции от концентрации CO в цикле выражается верхней ветвью, соответствующей высокоактивному гетерогенно-гомогенному состоянию системы.

Палладий на металлоподобных носителях, по сравнению с палладием на оксиде, прочнее хемосорбирует CO вследствие пониженной электронной плотности на d-подуровне. Увеличение доли прочно связанного монооксида углерода, как известно, неблагоприятно для катализа [21].

Рассмотрено влияние адсорбции веществ и текстуры в зависимости от потенциала осаждения [22], а также структуры палладиевых электродов [23] на процесс электровосстановления CO_2 . Таким образом, палладий катализирует многие гетерогенные химические реакции, однако, наиболее активно и селективно он способствует гидрированию тройной связи. Палладий также является оптимальным катализатором реакции изомеризации, перемещения двойной связи по цепи и при цис-, транс-превращениях, проявляет высокую селективность при гидрогенизации диеновых углеводородов и их производных. Палладиевые мембраны являются оптимальными мембранными катализаторами сопряженных реакций, связанных с переносом водорода [24] и энергии.

1.2.3 Каталитическая активность сплавов палладия

Сплавы палладия (табл. 1.3) широко применяются в реакциях разложения, с участием водорода, деструктивного гидрирования, диспропорционирования кислорода и других. Однако, насущной проблемой при практической реализации тех или иных способов снижения содержания платиновых металлов в каталитических системах остается прогнозирование каталитической активности благородных металлов и сплавов в гетерогенных окислительно-восстановительных реакциях.

Каталитическая активность тех или иных материалов в таких реакциях зависит от энергии связи адсорбент – адсорбат, а также способности влиять на перераспределение электронной плотности и разрушение межатомных связей.

Каталитические свойства сплавов палладия [26]

Катализаторы	Исходные вещества	Продукты
Pd-Cu	Этилен	Этан
Pd-Pt	Гексен-1	Гексан
Pd-Pt	Метилэтилвинил-карбинол	Продукты гидрирования
Pd-Cu	Малеиновая кислота	Янтарная кислота
Pd-Fe	Изовалериановый альдегид	Изоамиловый спирт
Pd-Ni	Изопропилстирил-кетон	Соответствующий α -кетоспирт
Pd-Cu, Pd-Ag	H ₂ O ₂	O ₂
Pd-Au	<i>m</i> - Нитрофенол	Продукты восстановления
Pd-Au, Pd-Cu	Муравьиная кислота	CO ₂ , H ₂
Pd-Au	H ₂ O ₂	H ₂ O, O ₂
Pd-Au	CO	CO ₂

Количественной характеристикой такой способности можно считать величину энергии связи «металл-активный центр реагента», которую сравнивают с энергией межатомных связей в молекулах.

С этой точки зрения для оценки каталитической активности синтезируемых материалов можно использовать модельную реакцию восстановления водорода, поскольку этот электрохимический процесс также включает стадию адсорбции, а скорость его зависит от природы электрода и энергии связи «металл-водород» (E_{M-H}) [25].

Универсальной характеристикой процесса считают плотность тока обмена водорода j_{H}^0 , так как она не зависит от потенциала электрода.

Максимальное значение плотности тока обмена водорода имеют металлы, у которых энергия связи водород-металл близка к половине энергии связи водород-водород. При малой энергии связи М-Н, процесс лимитируется стадией разряда:



При очень высоких значениях энергии связи М-Н процесс лимитируется стадией рекомбинации



Отмечено, что на металлах, входящих в триаду железа (железо, никель и кобальт), по мере увеличения поляризации происходит изменение лимитирующей стадии от (1.6) к электрохимической десорбции (1.8)



На платине, палладии, родии и рутении лимитирующими могут быть стадии как (1.7), так и (1.8).

Усиление активности следует ожидать для сплавов, которые получены из металлов, расположенных в разных областях так называемой «вулканообразной зависимости» активность – энергия связи «металл-водород» (рис. 1.3), предложенной Парсонсом и Геришером. Особый интерес представляют сплавы, образованные d-металлами с вакантными d-орбиталями IV-VI групп и d-металлами VIII группы с увеличенным числом заполненных d-орбиталей, которые могут обладать синергетическим эффектом.

Однако, осаждение палладия в сплав с металлами, находящимися на правой ветви вулканообразной зависимости, не является целесообразным, поскольку данные металлы, как и палладий, также являются дефицитными и дорогостоящими. Сплавы металлов находящиеся на одной и той же ветви вулканообразной кривой (см. рис.1.3.), как правило, не обладают синергизмом каталитической активности.

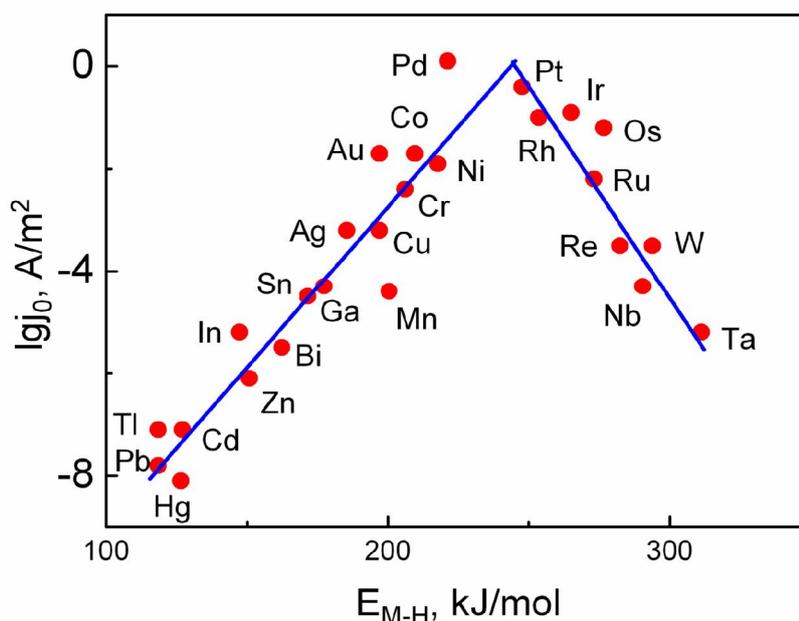


Рис. 1.3. Зависимость плотности тока обмена реакции выделения водорода в кислых растворах от энергии связи водород-металл [25]

Зависимость скорости реакции от состава механической смеси компонентов близка к линейной, а каталитическая активность твердых растворов, как правило, находится в интервале активностей отдельных компонентов. Скорость реакции монотонно снижается от более активного к менее активному компоненту.

Выбор компонентов сплава, находящихся на одной ветке вулканообразной зависимости, осуществляется по наибольшему

значению плотности тока обмена реакции выделения водорода, которыми обладают золото, кобальт, никель и палладий. Однако прогнозирование каталитической активности сплавов осложняется не только спецификой адсорбции различных частиц на разных металлах, но и различием состава сплава на поверхности и в объеме. Поэтому зависимость активности сплава от его состава может быть достаточно сложной.

Поскольку электролитическое выделение водорода, которое привлекает значительное внимание в связи с проблемами водородной энергетики [27, 28], происходит в водных растворах с разрушением связи Н–О, каталитическую активность электродов в этой реакции можно оценивать, на наш взгляд [29], по значению разности энергий связи

$$\Delta E_{\text{H-O}}^{\text{M}} = E_{\text{M-H}} - E_{\text{M-O}}. \quad (1.9)$$

С другой стороны, количественной характеристикой электрохимической активности материалов является плотность тока обмена водорода (j_{H}^0) (рис.1.4.).

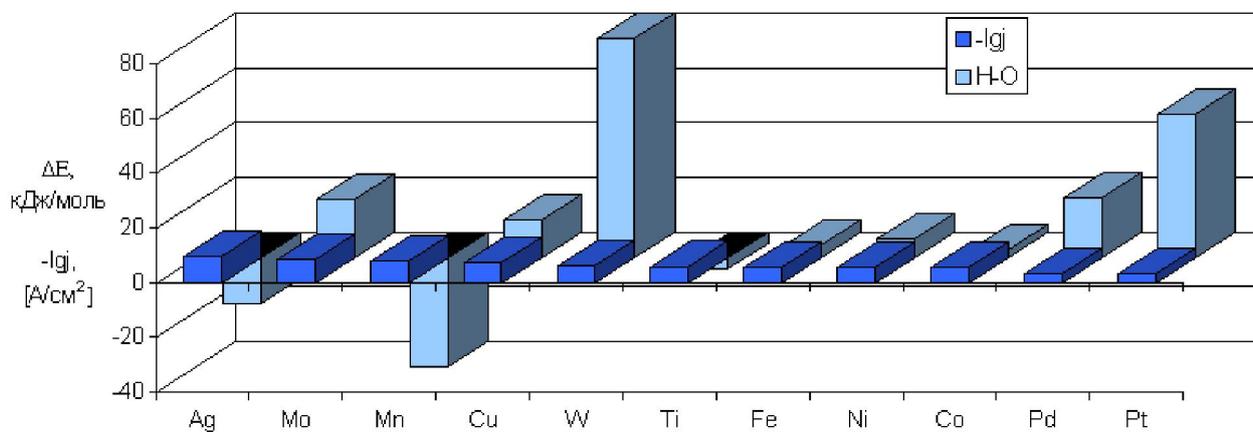


Рис.1.4. Сопоставление плотности тока обмена реакции выделения водорода с разностью энергий связи „металл-водород” и „металл-кислород”

Потому в рамках принятой гипотезы должна существовать корреляционная связь между кортежами металлов, ранжированными по величине разности энергий $\Delta E_{\text{H-O}}^{\text{M}}$ и j_{H}^0 .

Действительно, такая зависимость для индивидуальных металлов (рис.1.4.) является хорошо коррелированной, а некоторое отличие для Mo и W вполне объяснимо значительными энергиями связей M–H, на фоне которых даже высокая энергия связи M–O не является определяющей.

Такая тенденция визуализируется зависимостью $j_{\text{H}}^0 - \Delta E_{\text{H-O}}^{\text{M}}$ (рис.1.5.), которая отражает влияние природы металла (каталитическую активность) на разрыв связи H–O при восстановлении водорода из водных растворов и, несмотря на некоторое рассеивание, имеет хорошо выраженный тренд.

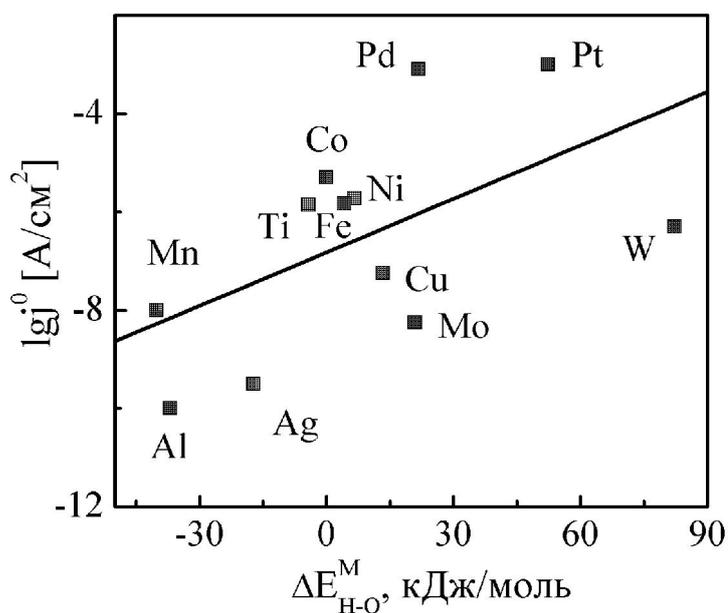


Рис.1.5. Взаимосвязь каталитической активности металлов с разностью энергий $\Delta E_{\text{H-O}}^{\text{M}}$

Из анализа расположения элементов относительно линии тренда следует вывод, что известные из литературных источников синергетические сплавы [25, 30, 31] образуются элементами, которые расположены по разные стороны от нее. В этом заключается существенное отличие предложенной модели [32] от вулканообразной зависимости. Некоторую ограниченность последней мы показали и ранее [33], установив повышение j_{H}^0 на сплаве Cu-Ni, хотя сплавообразующие металлы относятся к одной ветви, т.е. согласно [25] не склонны к синергизму. В то же время из анализа тренда (рис. 1.4) вполне обоснованным выглядит допущение об образовании каталитически активных сплавов Cu-Ni, как и вольфрама (молибдена) с Fe, Co или Ni, полученные экспериментально [31, 34, 35].

Такой подход можно экстраполировать и на процедуру прогнозирования активности сплавов в газофазных окислительно-восстановительных реакциях, в частности, с участием углеводородов, в которых окисление соединений связано с разрывом связи Н-С. Естественно, чтобы доказать выдвинутую гипотезу, необходимо предварительно предоставить убедительные доказательства взаимосвязи параметров выделения водовода и состава сплавов, т.е. зависимости j_{H}^0 от содержания компонентов, полученных в различных режимах формирования.

В предположении о желаемом уровне потребительских свойств сплавов управление их составом в большинстве случаев осуществляют за счет варьирования состава электролита: соотношения концентраций сплавообразующих компонентов, природы лигандов, рН и поверхностно-активных веществ. Такой путь является перспективным для соосаждения металлов, механизм

выделения которых близок (Pd-Ni, Ni-Cu), если же один из компонентов выделяется при разряде катиона либо комплекса, а другой – из оксоаниона, например, сплав Ni-W, а механизмы реакций существенно разнятся, гибкое управление составом сплавов и морфологией покрытий могут обеспечить нестационарные, в частности, импульсные режимы электролиза [36].

1.3 Электрокристаллизация палладия и его сплавов

1.3.1 Электролиты и режимы палладирования

К настоящему времени предложено большое число электролитов палладирования. Они отличаются, прежде всего, природой комплексных ионов палладия и значением водородного показателя среды. Имея вакантные орбитали на внешних электронных слоях, ионы палладия легко вступают в донорно-акцепторное взаимодействие и образуют комплексные соединения (табл.1.4).

Простые ионы Pd^{2+} существуют лишь в водных растворах перхлоратов и разбавленных азотной и серной кислот, в присутствии других анионов и молекул-доноров они образуют ацидокомплексы (табл. 1.4). Кислотность раствора, в свою очередь, влияет на стабильность комплексных ионов. Так, комплексные ионы с лигандами: аммиаком, аминами и цианидами неустойчивы в кислых растворах.

Как следует из табл. 1.4, хлорид- и бромид-ионы образуют достаточно прочные комплексные соединения с палладием, поэтому

для нанесения покрытий палладием еще в 1943 г. были предложены хлоридные электролиты, в которых он связан в комплекс $[\text{PdCl}_4]^{2-}$.

Таблица 1.4

Константы нестойкости K_H комплексных соединений палладия

Комплекс	K_H	Литература
$[\text{PdBr}_4]^{2-}$	$8,0 \cdot 10^{-14}$	[26]
$[\text{PdCl}_4]^{2-}$	$6,0 \cdot 10^{-14}, 4,0 \cdot 10^{-11}$	[26, 37]
$[\text{Pd}(\text{Sald})_2]$	$1,7 \cdot 10^{-15}$	[26]
$[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$	$7,3 \cdot 10^{-16}$	[38]
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]^-$	$5,4 \cdot 10^{-16}$	[37]
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)\text{Br}_3]^-$	$3,2 \cdot 10^{-16}$	[37]
$[\text{Pd}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2]$	$2,8 \cdot 10^{-18}$	[26]
$[\text{PdEdta}]^{2-}$	$3,0 \cdot 10^{-14}$	[38]
$[\text{Pd}(\text{ThiO})_4]^{2+}$	$1,0 \cdot 10^{-20}$	[38]
$[\text{PdI}_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-24}$	[39]
$[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$3,0 \cdot 10^{-28}$	[39]
$[\text{Pd}(\text{OH})_4]^{2-}$	$3,0 \cdot 10^{-28}$	[26, 39]
$[\text{PdEn}_2]^{2+}$	$2,0 \cdot 10^{-27}$	[40]
$[\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$	$1,0 \cdot 10^{-28}$	[39]
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,5 \cdot 10^{-31}$	[37]
$[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$3,2 \cdot 10^{-52}$	[39]

Благодаря применению растворимых анодов и практически 100 % катодному и анодному выходу по току эти электролиты не требуют частой корректировки и просты в эксплуатации.

Однако, недостатками хлоридных электролитов являются их высокая коррозионная агрессивность и контактное вытеснение

палладия из раствора при нанесении покрытий на все конструкционные металлы, включая медь и ее сплавы.

Последнее, обусловлено достаточно высоким значением константы нестойкости и, соответственно, положительным значением электродного потенциала палладия. Кислый бромидный электролит палладирования, которому присущи и указанные недостатки хлоридного, кроме того, имеет высокую стоимость, из-за чего не нашел практического применения. В качестве примера хлоридного электролита можно привести следующий состав, г/дм³:

Аммоний хлорид	50
Палладий в виде хлоридного комплекса	50
Кислота хлоридная до рН	0,0-0,5
Температура	40-50°С
Катодная плотность тока	до 1 А/дм ²

Наиболее прочные анионные комплексы палладий образует при взаимодействии с гидроксид- и цианид-ионами. Потенциал палладия в таких растворах сдвигается в сторону отрицательных значений. Однако, отрицательные значения равновесного потенциала Pd в растворах гидроксо-комплексов и значительная катодная поляризация затрудняют выделение палладия и обуславливают преимущественное выделение водорода на катоде. Исследования электролитов на основе $[Pd(OH)_4]^{2-}$ показали [41], что выход по току в растворах, содержащих 0,3-0,5 г/дм³ Pd (в пересчете на металл), не превышает 10-15%. Из цианистых электролитов, в которых палладий связан в более прочные комплексы по сравнению с гидроксидными, катодное осаждение палладия также идет с низким выходом по току.

В [42] предложен сульфаматный электролит палладирования, в который, кроме сульфамат- и хлорид-ионов, вводят также и нитрит-ионы, г/дм³:

Палладий хлорид (в пересчете на металл)	10-14
Аммоний хлорид	50
Или натрий хлорид	50
Аммоний сульфамат	80-100
Натрий нитрит	40-80
Аммиак (25%) до рН	8-9

Однако, при низких концентрациях сульфаминовой кислоты и нитрита натрия покрытия растрескиваются, появляются трещины, а при высоких концентрациях нитрита натрия палладий осаждается с питтингом, причем качество покрытия зависит от концентрации палладия в растворе.

На основе комплексных соединений палладия с аммиаком и аминами разработано несколько электролитов палладирования, отличающихся, в основном, типом лиганда. Равновесный потенциал палладия в аммиачных растворах сдвигается в сторону отрицательных значений, поэтому из них палладий удастся осадить на медь, никель и их сплавы. Недостатком таких электролитов является низкая растворимость палладиевых анодов, что вызывает необходимость корректировки раствора. На практике используют, в основном, смешанные аммиачно-хлоридный [43], либо аммиачно-сульфаматный [44] комплексные электролиты палладирования (табл. 1.5).

Основными недостатками осажденных из них покрытий являются высокое содержание абсорбированного водорода, а, следовательно, и значительные внутренние напряжения,

вызывающие образование микротрещин в структуре палладиевого покрытия, которые приводят к потере их ценных свойств.

Таблица 1.5

Состав электролитов и режимы палладирования

Состав электролита	Концентрация, г/дм ³	Параметры процесса
Аммиачно-хлоридный электролит		
Pd(NH ₃) ₂ Cl ₂	5-30	<i>t</i> =18-30°C
NH ₄ Cl	8-30	<i>j_к</i> =0,2-2 А/дм ²
NH ₄ OH	8-55	до рН=8,3-9,5
Аммиачно-сульфаматный электролит		
Pd(NH ₃) ₂ Cl ₂ или Pd(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₂	10-12	<i>t</i> =30°C
NH ₄ NH ₂ SO ₃	50-100	<i>j_к</i> =0,3-1 А/дм ²
NH ₄ Cl		до рН=7,5-8,8

Известен электролит [45] состава, г/дм³: тетрааминохлорид палладия (в пересчете на металл) – 15-25; сульфосалицилат аммония – 20-40; сульфат магния – 30-50. Процесс рекомендуют проводить при рН = 8,5-9,5, комнатной температуре и плотности тока 0,8-1,2 А/дм² с использованием нерастворимых анодов.

В литературе также приводят электролит [46] состава, г/дм³: палладий хлористый – 10-30; мочевины – 50-130; сульфат аммония – 20-40; сахарин – 0,3-0,8; 2,2-дипиридил – 0,02-0,03. Процесс ведут при комнатной температуре в интервале рН=6,0-8,0 и катодной плотности тока 0,5-1,5 А/дм². Указанные электролиты [45, 46] обеспечивают получение толстослойных (до 60 мкм), блестящих, практически беспористых покрытий, однако, многокомпонентность, низкий выход по току, наличие большого количества органических

добавок усложняют приготовление, работу и корректировку электролитов.

В последнее время предпринимаются попытки разработки новых комплексных электролитов палладирования с органическими лигандами [47-49], в частности, на основе глицина (Gl), обладающих рядом технологических преимуществ [50]: экологическая безопасность, стойкость электролитов, легкость утилизации и переработки. Состав электролита, моль/дм³: PdGl₂ – 5·10⁻³; HGl – 2,5·10⁻²; NaClO₄ – 1. Процесс осаждения проводят при температуре 18-25 °С и плотности тока 3·10⁻² А/дм². Однако, низкие концентрации компонентов электролита и плотность тока приводят к малой скорости осаждения.

Из всего многообразия электролитов палладирования только глицинатный дает возможность осаждать качественные покрытия без предварительного нанесения подслоя на неблагородные металлы и их сплавы. Поэтому возникает необходимость разработки нового комплексного электролита, обладающего такими свойствами как возможность осаждения палладия непосредственно на неблагородные металлы и их сплавы, высокие выход по току и скорость осаждения покрытия.

В литературе отсутствуют данные о применении пирофосфатных электролитов палладирования, которые широко используются для осаждения других металлов [51, 52] на различные носители. Следует отметить, что большое влияние на катодный процесс оказывает адсорбция лигандов, исходных и промежуточных комплексов, а также водорода. При высокой плотности тока возможно образование гидроксидов и труднорастворимых соединений, которые вызывают

пассивирование палладия и могут включаться в осадок, что увеличивает внутренние напряжения в осадках. При высоких плотностях тока возрастает вероятность катодного выделения водорода, что приводит к уменьшению выхода по току палладия и наводороживанию осадков.

Следует заметить, что процессы палладирования и свойства палладиевых покрытий изучены еще недостаточно, а дальнейшие исследования в этом направлении откроют новые области применения палладиевых гальванопокрытий.

1.3.2 Электролитическое осаждение сплавов палладия

Электролитические покрытия сплавами обладают ценными свойствами и представляют большой практический интерес [53]. Применение палладия для легирования покрытий другими металлами, в частности серебра, ведет к увеличению износостойкости, стойкости против потускнения. Введение в состав покрытий палладия добавок других металлов приводит к улучшению электропроводности, устойчивости к действию кислот-окислителей.

Проблема снижения содержания благородных металлов в каталитических материалах, актуальность, которой бесспорна, может быть решена с использованием сплавов d-металлов [30]. Гальванические покрытия сплавами зачастую превосходят металлургические аналоги по уровню функциональных свойств, благодаря формированию текстурированного слоя заданного состава и толщины. Это обусловлено влиянием условий электросинтеза на структуру и морфологию поверхности

материалов. Электрохимические технологии позволяют гибко управлять содержанием сплавообразующих компонентов, скоростью их соосаждения и состоянием поверхности за счет варьирования как состава электролитов, так и режимов поляризации (от гальваностатического и импульсного или реверсного) [36] до программного [54].

Поскольку потенциалы палладия имеют положительные значения даже в растворах его комплексных ионов, совместно с палладием образовывать качественные осадки могут лишь металлы, имеющие достаточно положительные потенциалы. Известно, что для соосаждения на катоде двух и большего числа металлов могут быть применены следующие способы:

1. связывание ионов более электроположительного компонента в комплекс;
2. введение в состав электролита поверхностно-активных веществ избирательного действия, тормозящих одну из парциальных реакций;
3. осаждение более благородного компонента сплава на предельном токе;
4. сближение потенциалов выделения двух металлов путем понижения концентрации более положительного металла и повышения концентрации более отрицательного. Однако, изменением соотношения концентраций сплавообразующих компонентов невозможно достичь существенного изменения потенциала.

Кроме того, повышение концентрации тех или иных ионов ограничено пределом растворимости их солей. Концентрацию более электроположительного металла можно значительно уменьшить путем разбавления, однако, при малых концентрациях металла в

электролите осаждаются неплотные, рыхлые покрытия, к тому же процесс идет при низких плотностях тока, что снижает его производительность.

Возможности для сближения потенциалов металлов расширяются при использовании комплексных электролитов, так как константы нестойкости (табл. 1.6) комплексных ионов различных металлов существенно разнятся.

Таблица 1.6

Стандартные потенциалы некоторых металлов в растворах их комплексных соединений [8]

Металл	Лиганд			
	H ₂ O		Cl ⁻	
	Ион	E ⁰ , В	Ион	E ⁰ , В
Кобальт	Co ²⁺	-0,28	-	-
Никель	Ni ²⁺	-0,25	-	-
Медь	Cu ²⁺	+0,34	-	-
Родий	Rh ³⁺	+0,80	[RhCl ₆] ³⁻	+0,44
Серебро	Ag ⁺	+0,79	[AgCl ₂] ⁻	+0,52
Палладий	Pd ²⁺	+0,99	[PdCl ₄] ²⁻	+0,59
Иридий	Ir ³⁺	+1,15	[IrCl ₆] ³⁻	+0,77
Платина	Pt ²⁺	+1,19	[PtCl ₆] ²⁻	+0,73
Золото	Au ³⁺	+1,50	[AuCl ₄] ⁻	+0,74
	Au ⁺	+1,69	-	-

В том случае, когда более благородный металл образует комплексный ион с меньшим значением константы нестойкости,

чем менее благородный металл, происходит сближение равновесных потенциалов металлов.

Как видно из табл. 1.6, образование комплексных ионов сближает потенциалы палладия с платиной и золотом в хлоридных растворах. Стандартный потенциал серебра в цианистых растворах имеет более отрицательное значение, чем потенциал палладия в этом же растворе.

Варьируя концентрации лигандов и ионов металлов, можно обеспечить равенство, либо очень близкие значения, равновесных потенциалов палладия и более активных металлов.

Из-за большой разницы потенциалов ($\sim 1,24$ В), еще сложнее достичь совместного соосаждения палладия и никеля в сплав. Использование одного лиганда до достаточно, для сближения потенциалов этих металлов (рис.1.6), поэтому рекомендуется использовать полилигандные системы и нестационарные режимы электролиза.

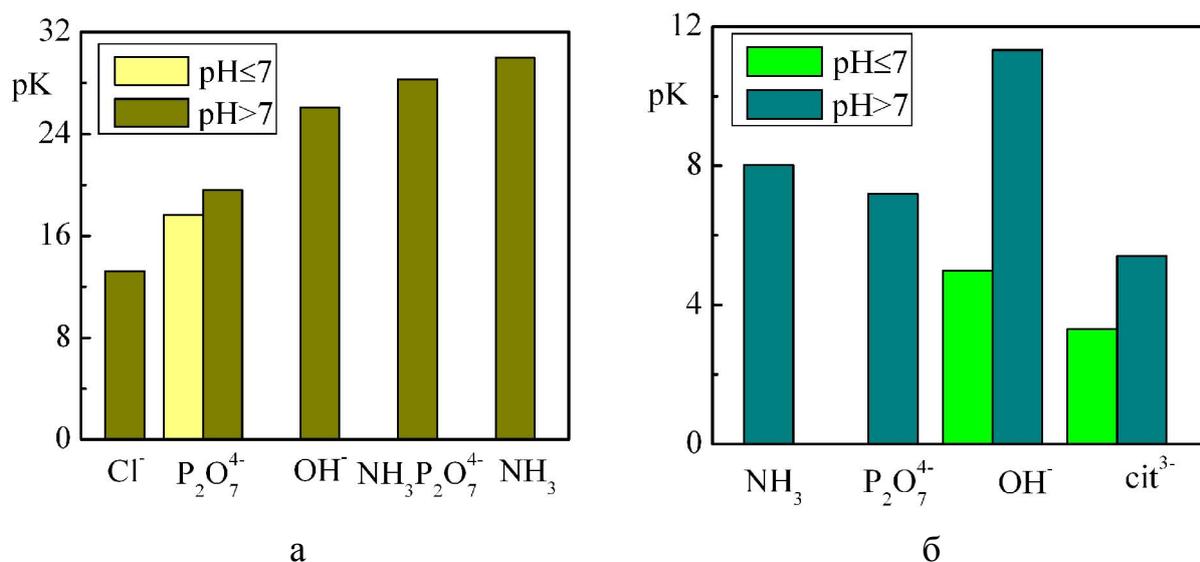


Рис. 1.6. Константы образования комплексов катионами Pd²⁺ (а) и Ni²⁺ (б) с различными лигандами

1.3.3. Совместное осаждение палладия и никеля в сплав

Сплавы палладия с металлами, с которыми он образует общую решетку (Ni, Co, Fe, Au и др.), кристаллизуются в форме непрерывных твердых растворов [55], причем это свойство характерно и для тройных систем.

Покрyтия сплавом палладий-никель отличаются более высокой твердостью и износостойкостью, низким переходным сопротивлением, хорошо поддаются сварке и пайке, имеют красивый внешний вид. Для осаждения сплава Pd-Ni наиболее широкое применение получили аминоклоридные и сульфаматные электролиты (табл. 1.7).

Таблица 1.7

Электролиты и режимы осаждения сплава палладий-никель

Состав электролита	Концентрация, г/дм ³	Условия осаждения сплава палладий-никель	Литература
Аминоклоридный электролит			
Аминоклорид палладия	18-20	pH=8,8-9,3	[56]
Аминоклорид никеля	25-30	T=20-30 °C	
Хлорид аммония	20-30	$j_k=1,5-2,0$ А/дм ²	
Сульфаматный электролит			
Хлорид палладия	2-12	pH=8,3-8,7 T=25-35 °C $j_k=1,5-3,0$ А/дм ²	[57]
Хлорид никеля	25-30		
Хлорид аммония	50-100		
Сульфамат аммония	60-130		

Из аминоклоридного электролита получают блестящие покрытия с содержанием Ni до 25%. Повышение температуры электролита приводит к повышению содержания никеля в сплаве и увеличению блеска покрытий, а повышение pH способствует снижению содержания никеля в осадке, при pH 9,5 внутренние напряжения в осадке возрастают настолько, что он может растрескиваться.

Состав сплава, получаемого из сульфатного электролита, может изменяться в зависимости от содержания палладия и никеля в электролите, и включать до 85% Ni. Однако, данный электролит весьма чувствителен к загрязнениям органическими соединениями и примесями тяжелых металлов.

1.3.4 Нестационарные режимы осаждения сплавов палладия

Теория и практика показали, что из всех форм поляризующего тока наиболее интенсивное и эффективное воздействие на показатели процесса электроосаждения, структуру и свойства покрытий оказывает импульсный ток, к несомненным преимуществам которого относят:

1. Расширение спектра и улучшение эксплуатационных свойств гальванопокрытий, которые достигаются несложным путем, изменением только электрического режима питания электролизера, который легко контролируется и при необходимости быстро перестраиваются.

2. Не менее важной является возможность управлять порядком и составом нанесения покрытия, формирование функциональных

покрытий и получение осадков с разными свойствами из одного электролита.

3. Независимо от осаждаемого металла и кинетики его выделения ограничения по качеству осадков при импульсном электролизе проявляются при более высокой рабочей плотности тока, чем для стационарного электролиза. В этом проявляется положительное влияние таких факторов, как улучшение условий кристаллизации, депассивация анодов, изменения характера переноса, а в итоге повышаются скорость нанесения покрытий и производительность электролизных установок.

4. С позиции расхода осаждаемого материала импульсный электролиз более экономичен, чем стационарный, поскольку в импульсных режимах возможно уменьшение нормативной толщины покрытий вследствие улучшения их свойств, отсутствия роста дендритов, повышения равномерности осадка в отверстиях, возможность осаждения из разбавленных электролитов, а структура и свойства покрытий стабилизируются на толщинах меньших, чем у осажденных на постоянном токе.

Обычно в импульсном электролизе используют последовательность периодически повторяющихся импульсов и пауз (рис. 1.7). Такая последовательность характеризуется частотой f и скважностью Q , под которой понимают отношение длительности импульсов и пауз:

$$Q = \frac{t}{t_{\text{и}}} = \frac{t_{\text{и}} + t_{\text{п}}}{t_{\text{и}}} = \frac{1}{f \cdot t_{\text{и}}}, \quad (1.9)$$

где Q – скважность,

t – период повторения импульсов,

$t_{\text{и}}, t_{\text{п}}$ – продолжительность импульса и паузы,

f – частота.

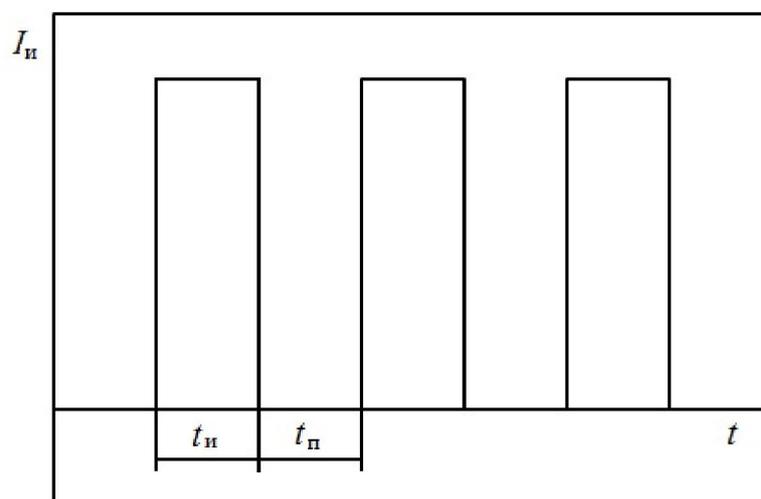


Рис. 1.7. Форма униполярного импульсного сигнала: $I_{и}$ – ток в импульсе, А; $t_{и}$, $t_{п}$ – длительность импульса и паузы соответственно, с.

При переходе от стационарного электролиза к импульсному увеличивается скорость разряда ионов никеля, как более электроотрицательного компонента. Известно [36] несколько электролитов и режимов осаждения сплава палладий-никель с помощью нестационарного электролиза (табл. 1.8).

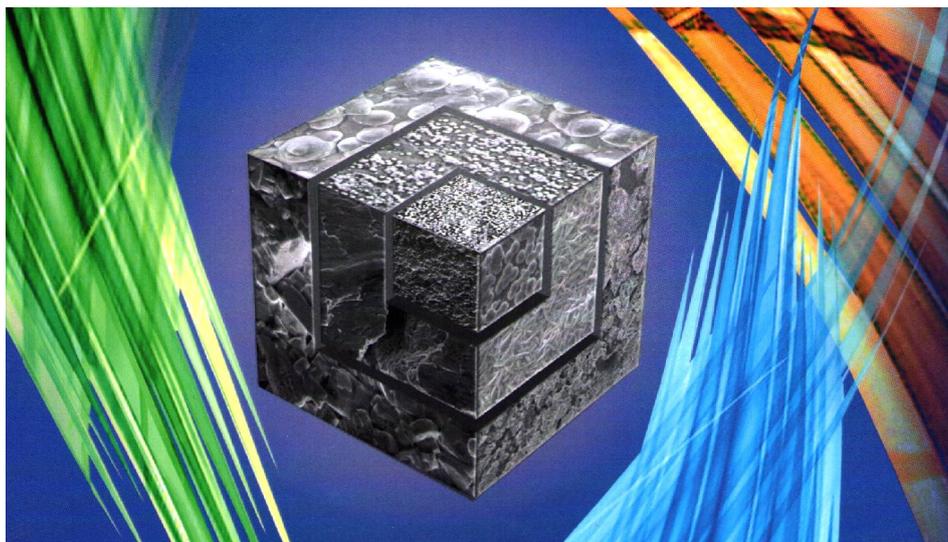
Для электролита №1 используют нерастворимые аноды, периодический ток плотностью $j_{ср}=0,5-1$ А/дм² формирует блестящие, а при $j_{ср}=2$ А/дм² – полублестящие плотные покрытия.

Для электролита №2 рабочая плотность тока не превышала $j_{ср}=0,5$ А/дм², при этом содержание никеля в сплаве невелико (до 1%). Повышение температуры положительно влияет на выход по току сплава, уменьшает содержание водорода в сплаве и улучшает внешний вид покрытия. Следует отметить, что при импульсном электролизе поглощение водорода сплавом примерно в 1,5 раза меньше, чем на постоянном токе.

Осаждение сплава Pd-Ni в нестационарном режиме

Состав электролита	Импульсный режим		
	№1	№2	№3
PdCl ₂ ·6H ₂ O (в пер. на металл)	10	5	-
NiCl ₂ ·6H ₂ O (в пер. на металл)	40	5-25	5-6
NH ₄ Cl	50	-	-
NH ₂ SO ₃ NH ₄	100	-	-
NaNO ₂	-	14	-
NaCl	-	40	-
H ₃ BO ₃	-	25	-
Pd(NH ₃) ₂ Cl (в пер. на металл)	-	-	21
(NH ₄) ₂ SO ₄	-	-	50
$j_{\text{ср}}$, А/дм ²	2	0,5	1
T, °C	20-30	20, 50	-
pH	8,3-8,5	4,7	7,5
f, Гц	100	-	-

Установлено, что гладкие блестящие покрытия сплавом палладий-никель образуются из электролита №3 при $j_{\text{ср}} = 1$ А/дм² и высоких $j_{\text{мах}}$ и $t_{\text{и}}$, а при низких – формируются полублестящие осадки, вероятно, вследствие того, что катодный потенциал не успевает возрасти до значений, необходимых для «блескообразования». Снижение $j_{\text{ср}}$ до 0,33 и 0,1 А/дм² приводит к получению серых и черных покрытий.



РАЗДЕЛ 2

ФОРМООБРАЗУЮЩАЯ ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЕЙ

2.1 Каталитические материалы на керамическом носителе

В настоящее время большинство каталитических материалов наносят на керамические носители. Впервые о катализаторах очистки газов в виде пакетов с множеством тонких керамических и фарфоровых трубок, стержней, расположенных в шахматном порядке, покрытых платиной (0,06-0,07 мм), упоминается в [58]. Однако более совершенными в конструктивном отношении и по газодинамическим характеристикам, механически прочными и

термически устойчивыми оказались монолитные керамические носители с регулярными сквозными отверстиями ($d=1-2$ мм) в виде сот различной формы.

Каталитические материалы на керамических носителях удобны, просты в производстве и эксплуатации, обладают большой удельной площадью и меньшей стоимостью по сравнению с металлическими носителями. Однако, им присущи и значительные недостатки: низкая термостойкость, хрупкость – даже от несильного удара соты керамического носителя рассыпаются; недостаточная адгезия каталитически-активного материала к подложке, вследствие чего происходит вынос благородного металла. Поэтому рассматривается возможность использования других носителей для каталитически-активных систем.

2.2 Каталитические материалы на металлическом носителе

Катализаторы на металлическом носителе [59] сочетают высокую теплопроводность и механическую прочность, а носитель позволяет формировать каталитический элемент реактора с упорядоченным пространственным расположением активного материала в оптимальной для конкретного процесса форме.

По виду, конфигурации, методам предварительной обработки и нанесения активных компонентов металлические носители можно разделить на группы:

1. проволочные материалы;
2. гладкие и гофрированные листы, ленты из различных сплавов, сворачиваемые в «соты»;

3. изделия различной формы из сплавов Ренея, содержащие алюминий;

4. фильтры из вспененных металлов, полые металлические трубки и др.

В качестве носителя каталитического материала чаще всего используют алюминий и его сплавы [60], но такие материалы не настолько термостойки, как необходимо во многих каталитических реакциях; стальная жесть – в процессе эксплуатации покрывается оксидными слоями (окалиной), в результате чего нарушается адгезия каталитического покрытия с подложкой.

Жаростойкие и жаропрочные стали, также использующиеся в качестве носителей, лишены всех выше перечисленных недостатков, однако, наличие оксидного слоя не позволяет наносить каталитический материал непосредственно на подложку. Преимущества катализаторов на металлических носителях, становятся очевидными при сравнении с такими же катализаторами на керамических носителях, в процессах очистки промышленных газов. В одинаковых условиях катализаторы из платиновых металлов на металлических носителях оказываются более термостабильными (выдерживают перегревы до 800-1050 °С), долговечными, обеспечивают глубокое окисление, в отдельных случаях при более низких температурах.

Благодаря обтекаемой форме (сетки, фильтры, спирали), они оказывают в 2-10 раз меньшее сопротивление газовому потоку, чем гранулированные контакты, более прочны к механическим воздействиям. Высокая теплопроводность предотвращает перегревы цельнометаллических катализаторов в экзотермических процессах полного окисления СО, органических соединений, аммиака.

Анализ литературных данных позволяет сделать вывод, что для всех изученных реакций существует параллелизм между активностями носителей и активностью рабочих слоев [61]. Чем активнее носитель воздействует на электрохимическую реакцию, тем активнее будет каталитический материал на этом же носителе и вся система в целом. Также в ряде работ [62, 63] показано влияние анодной обработки поверхности катализатора на его каталитическую активность.

Однако существенным недостатком металлических носителей является их низкая удельная поверхность. Среди первых двух групп носителей только сплавы, содержащие каталитически активные компоненты (благородные металлы и их сплавы, монель, нержавеющая сталь, инконель) могут применяться без дополнительной обработки. В основном все носители подвергаются окислению для разрыхления поверхности при высокой температуре, химической обработке хлороводородной, хромовой, ванадиевой кислотами, вольфрамвокислым аммонием, марганцовокислым калием, либо на поверхность носителя наносят оксиды металлов с последующим введением активных компонентов.

На основании всего выше сказанного можно сделать вывод, что оптимальным носителем нейтрализаторов двигателя внутреннего сгорания является металлический, однако, остается нерешенной проблема увеличения его поверхности. Предварительная обработка поверхности носителя имеет существенное значение в создании систем, работоспособных в широком спектре эксплуатационных условий. Одними из наиболее эффективных способов подготовки поверхности является электрохимический метод формообразования поверхности [64].

2.3 Принципы формирования микрорельефа поверхности

Анодное растворение коррозионностойких материалов в слабокислых хлоридсодержащих растворах обычно протекает по питтинговому механизму [65-67], который можно рассматривать как совокупность одновременно протекающих нескольких совмещенных и сопряженных реакций.

Главными характеристиками анодного растворения склонных к пассивации металлов и сплавов являются потенциалы питтингообразования ($E_{по}$), репассивации питтинга ($E_{рп}$) [68] и стационарный потенциал (E_c), которые зависят от материала электрода, температуры и анионного состава электролита и ряда других условий.

В работах по электрохимическому синтезу синтетических металлов [69] показано, что варьирование состава электролита и режимов электролиза позволяет гибко управлять процессами зародышеобразования и скоростью роста новой фазы. Известно, что Cl^- -ионы образуют на поверхности металла активированные комплексы, которые способствуют развитию питтингов, тогда как оксоанионы с высокой окислительной способностью (ClO_4^- , NO_3^-), обуславливают пассивацию.

Проведенные исследования показали, что потенциалы $E_{по}$ легированных сталей существенно зависят от концентрации хлорид-ионов $c(Cl^-)$, (рис. 2.1) в то время как E_c и $E_{рп}$ в значительно меньшей мере.

В тоже время, E_c и $E_{по}$ сталей в растворах железа (III) хлорида значительно возрастают в сравнении с их значениями в растворах

натрия хлорида (см. рис. 2.1), как это наблюдалось и для соответствующих потенциалов алюминия при добавлении к раствору ионов-ингибиторов – перхлорат- или нитрат-ионов [70].

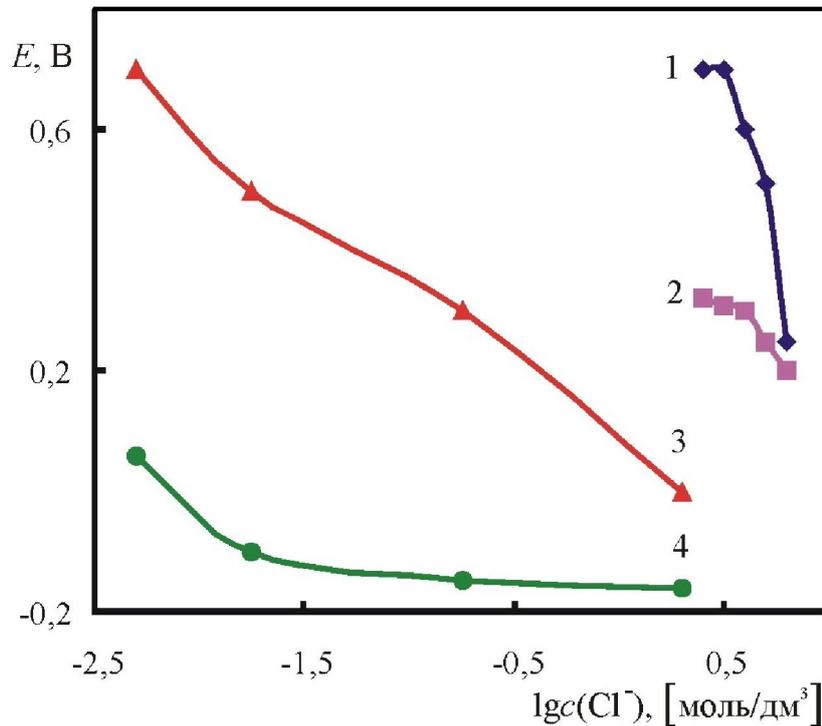


Рис. 2.1. Концентрационные зависимости потенциалов $E_{\text{по}}$ (1, 3) и $E_{\text{с}}$ (2, 4) стали 12X18H10T в растворах FeCl_3 (1, 2) и NaCl (3, 4)

Известно [71], что на величину $E_{\text{по}}$ влияют не абсолютные значения, а соотношения концентрации активаторов и ингибиторов питтингообразования.

Для хромоникелевых сталей получены зависимости [72]:

$$\lg a_{\text{Cl}^-} = 1,62 \lg a_{\text{OH}^-} + 1,84 \quad (2.1)$$

$$\lg a_{\text{Cl}^-} = 1,88 \lg a_{\text{NO}_3^-} + 1,18 \quad (2.2)$$

$$\lg a_{\text{Cl}^-} = 0,85 \lg a_{\text{SO}_4^{2-}} - 0,05 \quad (2.3)$$

$$\lg a_{\text{Cl}^-} = 0,83 \lg a_{\text{ClO}_4^-} - 0,44 \quad (2.4)$$

которые отображают эффект ингибирования питтингообразования в присутствии гидроксид-, нитрат(V)- и перхлорат(VII)-ионов.

Исходя из анализа поведения легированных сталей в растворах FeCl_3 , можно предположить, что Fe^{3+} -ионы выполняют роль ингибиторов питтингообразования, несмотря на существенное снижение pH среды, вследствие их гидролиза. Линейный характер зависимостей $\lg c(\text{Fe}^{3+}) - \lg c(\text{Cl}^-)$, полученных как по результатам расчетов ионных равновесий с учетом гидролиза, так и по данным экспериментального измерения pH растворов FeCl_3 различной концентрации, которым соответствует эмпирическое уравнение $\lg a_{\text{Cl}^-} = 0,97 \lg a_{\text{Fe}^{3+}} + 0,5$, подтверждает выводы об ингибирующих свойствах Fe^{3+} -ионов.

Такая роль ионов Fe^{3+} объясняется их участием в процессах окисления металла, вследствие чего устанавливается положительный потенциал, который соответствует окислительно-восстановительному потенциалу системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Следовательно, раствор FeCl_3 содержит одновременно ионы-активаторы и ингибиторы питтингообразования, имеет низкое значение pH, поэтому степень протравливания поверхности можно регулировать путем варьирования его концентрации.

Исследования показали, что E_c стали 12X18H10T в концентрированных (2,8...5,6 моль/дм³) растворах положительнее E_{pp} , то есть репассивация питтингов не происходит и процесс химического травления по питтинговому механизму является самопроизвольным, поэтому протекает без дополнительного влияния.

Однако, при таких условиях распределение зон травления носит хаотичный характер, наблюдается локальное развитие глубоких питтингов. При разбавлении раствора возрастают значения E_c , $E_{по}$ и $E_{рп}$, при этом E_c становится отрицательнее, чем $E_{рп}$, вследствие чего создаются условия для репассивации питтинга. Таким образом, для интенсификации процесса травления необходимо использовать внешнюю поляризацию.

Анодная поляризационная зависимость стали 12X18H10T (рис.2.2) в растворах $FeCl_3$ на участке от стационарного потенциала до 0,68 В свидетельствует о пассивном состоянии сплава, а отсутствие участков активного растворения свидетельствует о наличии оксидной пленки на его поверхности.

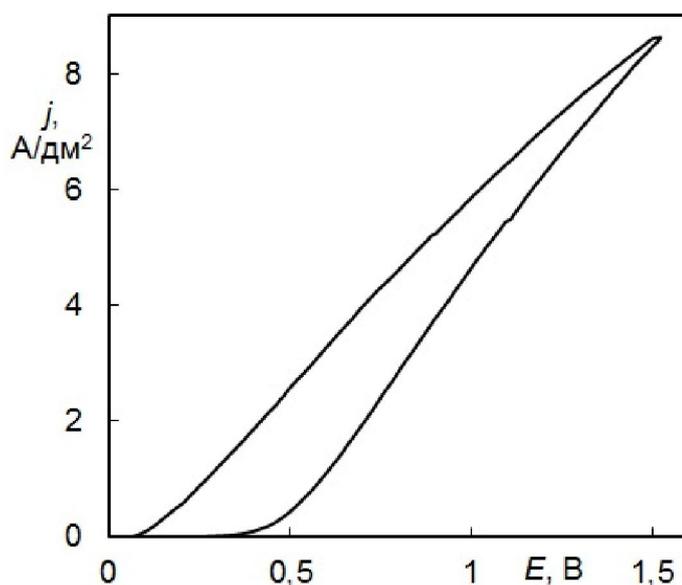


Рис. 2.2. Анодная вольтамперная зависимость на стали 12X18H10T, $s=0,01$ В/с, $(FeCl_3) - 1,5$ моль/дм³

На этом отрезке скорость процесса анодного растворения практически не зависит от потенциала в довольно широком диапазоне и может определяться только скоростью процесса химического растворения пленки в электролите. При высоких

скоростях развертки потенциала ($s = 0,05$ В/с) область пассивности вырождается.

Характеристиками пассивного состояния в данном случае являются область потенциалов от стационарного потенциала до потенциала $E_{\text{по}}$, значение плотности тока в пассивном состоянии ($j_{\text{пс}}$) составляет $0,2$ А/м².

После достижения потенциала питтингообразования начинается активное растворение пленки, в этом случае система начинает корродировать по питтинговому механизму.

Необходимо подчеркнуть тот факт, что обратный ход кривой лежит в области менее положительных потенциалов, чем прямой ход. Это характерно для случая нарушения пассивности металлов по питтинговому механизму под действием агрессивных анионов и объясняется тем, что растворение металла при обратном ходе кривой происходит на активированной поверхности, при отсутствии сплошной защитной пленки.

С повышением температуры (T) электролита, содержащего Cl^- -ионы, потенциалы $E_{\text{по}}$ и $E_{\text{рп}}$ смещаются в сторону менее положительных значений, причем T в большей степени оказывает влияние на $E_{\text{рп}}$. Анализ полученных результатов рассмотрен также в [73, 74].

Для установления суммарной химической формулы вещества, принимающего участие в стадии разряда, был установлен порядок электродной реакции, который определяли по зависимости скорости необратимо протекающей электродной реакции от концентрации одного из реагентов, при неизменной концентрации всех других веществ [75]:

$$p_i = \frac{\Delta \lg j}{\Delta \lg c_i} \quad (2.5)$$

Определяя порядок реакции, необходимо убедиться в том, что механизм электродной реакции в изучаемом интервале концентраций не изменяется.

Установлено, что порядок реакции по хлорид ионам, т.е. $\frac{\Delta \lg I}{\Delta \lg c_{\text{Cl}^-}}$ составляет 0,5, а величина $\frac{\Delta E_{\text{по}}}{\Delta \lg c_{\text{Cl}^-}}$ близка к 0,9. В пассивной области влияние концентрации Cl⁻-ионов выражено гораздо сильнее.

2.4 Электрохимическое формирование профиля поверхности коррозионностойких сталей

2.4.1 Гальваностатический режим

Необходимым условием максимального развития поверхности электрода, как носителя каталитического материала, является образование питтингов сферической формы среднего размера, равномерно распределенных по поверхности. Однако следует учесть, что образование перфорирующих питтингов приводит к уменьшению механической прочности электродного материала.

В гальваностатическом режиме уже после нескольких минут анодной обработки на поверхности образца наблюдается активное образование питтингов, а, следовательно, и увеличение удельной площади поверхности.

Влияние анодной плотности тока (j_a) на степень увеличения поверхности электрода (k_n) имеет экстремальный характер (табл. 2.1) с максимумом при 8,0 А/дм².

**Влияние параметров обработки на морфологию поверхности сплава
12X18H10T, $c(\text{FeCl}_3) = 1,2$ моль/дм³, время обработки 15 минут**

Анодная плотность тока, А/дм ²	Степень увеличения поверхности	Морфология и распределение питтингов
4,0	1,80	Мелкий, неравномерный по поверхности
8,0	5,80	Мелкий, средней глубины, равномерно распределенный по поверхности образца
12,0	3,20	Глубокий, равномерно распределенный по поверхности образца
16,0	2,20	Глубокий, крупный равномерный питтинг, кое-где наблюдается перфорация образца
20,0	2,20	Глубокий, крупный сквозной питтинг

Изменение концентрации хлористого железа (III) в электролите от 1,0 до 2,85 моль/дм³ ведет к экстремальному характеру значений (рис. 2.3).

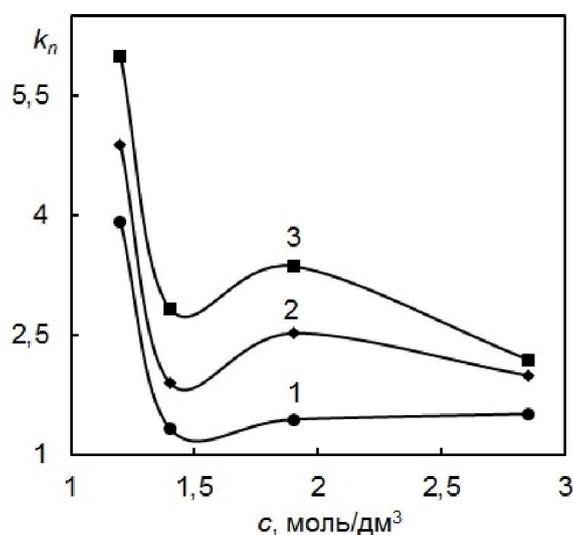
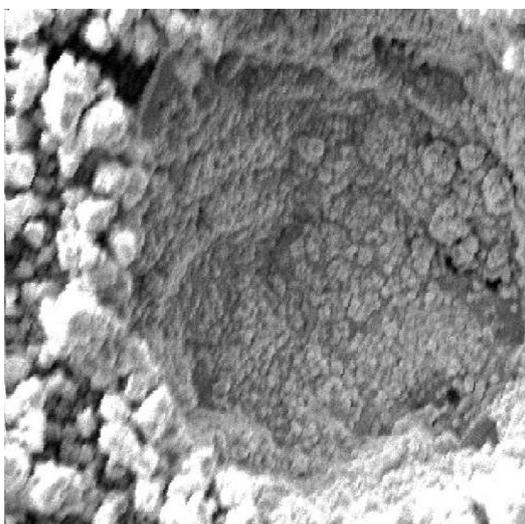


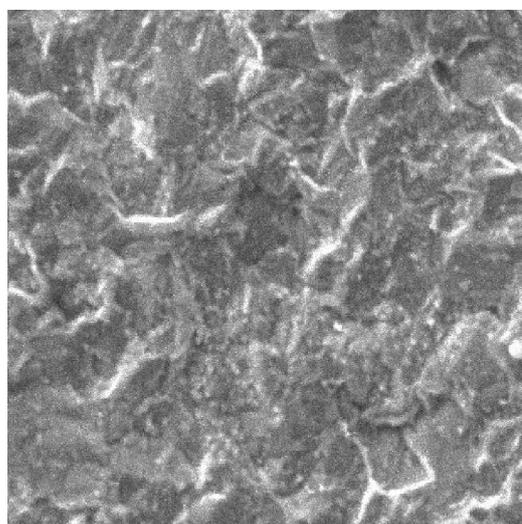
Рис. 2.3. Влияние концентрации FeCl_3 на степень увеличения поверхности стали 12X18H10T, после 5 (1), 15 (2), 10 (3) минут обработки, $j_a = 8,0$ А/дм²

При $c(\text{FeCl}_3) = 1,15$ моль/дм³ (рис. 2.4 а) наблюдается максимальное значение увеличения поверхности образца, дальнейшее повышение концентрации приводит к резкому снижению удельной площади поверхности электрода.

Использование электролита с концентрацией FeCl_3 , меньшей 1,0 моль/дм³, не представляется целесообразным, поскольку при этом увеличение поверхности незначительно и не зависит от параметров электролиза. При использовании концентрации, превышающей 3,0 моль/дм³ (рис. 2.4 б), на поверхности электрода наблюдается равномерное травление, без образования питтингов, при этом удельная площадь образца увеличивается только в два раза.



а



б

Рис. 2.4. Микрофотография образцов стали 12Х18Н10Т с развитой в гальваностатическом режиме поверхностью:

а – $c(\text{FeCl}_3) = 1,2$ моль/дм³ (x2000), б – $c(\text{FeCl}_3) = 2,8$ моль/дм³ (x1000)

Зависимость степени развития поверхности нержавеющей стали от длительности анодной обработки монотонно возрастает и имеет экстремум при $t = 15$ мин, дальнейшее повышение времени

обработки нецелесообразно, из-за укрупнения уже существующих питтингов и перфорирования носителя, а, следовательно, уменьшения его механической прочности.

На основании полученных результатов, предложены оптимальные параметры формообразующей обработки поверхности стали 12X18H10T в гальваностатическом режиме (табл. 2.2) с максимальным увеличением поверхности коррозионностойкой стали.

Таблица 2.2

Состав электролита и параметры гальвано-статического электролиза формообразующей обработки поверхности 12X18H10T

Состав электролита	
Концентрация FeCl ₃ , моль/дм ³	1,1-1,3
Параметры электролиза	
Плотность тока, А/дм ²	6-12
Длительность электролиза, мин	10-15
Температура электролита, °С	20-25
Степень увеличения поверхности	до 6

Варьирование таких параметров электролиза, как перемешивание и нагревание электролита [76], отрицательно сказывается на результатах формообразующей обработки поверхности, поскольку при этом образуются крупные глубокие питтинги.

Для сопоставления было исследовано формообразование сплава 12X18H10T в растворах нитрата натрия. При использовании электролита $c(\text{NaNO}_3) \geq 1,0$ моль/дм³ происходит очень быстрое травление электрода без образования на поверхности сплава

питтингов, а в разбавленных растворах ($c(\text{NaNO}_3) \leq 0,7$ моль/дм³), скорость анодной обработки значительно уменьшается, но питтинг при этом также отсутствует.

Равномерное травление поверхности электрода можно объяснить отсутствием в растворе электролита ионов-активаторов питтингообразования, в роли которых обычно выступают галогенид-ионы.

2.4.2 Импульсный режим электролиза

Гибкое управление процессом питтингообразования с целью увеличения эффективной поверхности требует обоснования режимов внешней поляризации, в частности, программированное изменение потенциала электрода. Для зарождения наибольшего количества питтингов целесообразно использовать схему поляризации, которая включала бы повышение потенциала до значений, несколько более положительных, чем $E_{\text{по}}$, экспозицию при этом потенциале для развития поверхности с последующим снижением до $E_{\text{рп}}$ для предотвращения перфорации металла. Такой поход может быть эффективно реализован при использовании нестационарных режимов травления.

При импульсных режимах реализуется следующая схема травления поверхности. За период импульса анодного тока потенциал металла смещается в область питтингообразования и происходит зарождение и развитие питтингов. Амплитуда импульсного тока влияет на значение потенциала, то есть является инструментом регулирования как количества и глубины зон травления, так и скорости процесса.

Другим фактором, влияющим на образование питтингов, является длительность импульса: при увеличении времени поляризации происходит формирование глубоких, даже сквозных питтингов, что снижает механическую прочность образцов, в то время как слишком короткая длительность импульса не позволяет достигать соответствующего уровня развития поверхности и эффективной обработки. В период паузы, происходит релаксация потенциала и создаются условия для репассивации питтинга, поэтому длительность паузы также существенно влияет на интенсивность процесса и конечный результат: короткая пауза является недостаточной для репассивации, а слишком длительная значительно снижает скорость и эффективность обработки электрода. Таким образом, происходит разрастание питтингов так, что вместо одного глубокого образуется много мелких на поверхности уже существующего.

При варьировании длительности импульса ($t_{и}$) и соотношения $t_{и}/t_{п}$ установлено, что уменьшение длительности импульса смещает потенциал электрода в паузе в положительную сторону, при этом наблюдается увеличение количества питтингов на поверхности и возрастание степени увеличения поверхности (k_n).

На основании проведенных исследований установлена зависимость степени увеличения поверхности от количества зон травления (рис. 2.5), свидетельствующая, что для 10-кратного развития поверхности образца необходимо образование ≈ 7000 зародышей питтингов на единице поверхности (см^2).

При постоянном соотношении компонентов электролита уменьшение $t_{и}$ способствует нуклеации питтинга и снижает вероятность развития неглубоких питтингов и перфорации образца.

Результатом этого будет создание не одного глубокого питтинга, а многих мелких на поверхности уже существующих, что, в конце концов, приводит в более равномерному растравливанию поверхности.

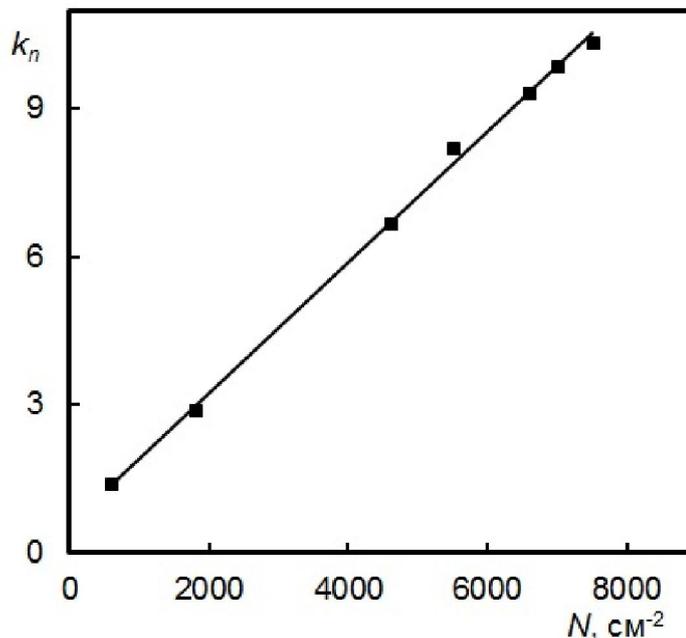


Рис. 2.5. Соотношение плотности зон травления и степени увеличения поверхности

Определено, что пауза длительностью 10 мс является достаточной для предотвращения растравливания поверхности, тогда как увеличение $t_{\text{п}}$ приводит к снижению количества питтингов, а уменьшение $t_{\text{п}}$ вызывает образования глубоких крупных питтингов.

С повышением амплитуды анодного тока в интервале 10-50 А/дм² при постоянной частоте импульсов наблюдается тенденция к увеличению количества зон травления (рис. 2.6 а), их глубины и радиусов.

Это можно объяснить тем, что с увеличением количества электричества расширяется спектральный состав пор – на

поверхности появляются поры с большими радиусами, происходит слияние микропор с образованием более крупных каналов.

В интервале $50-70 \text{ А/дм}^2$ процесс питтингообразования, а следовательно, и поверхностной обработки, стабилизируется по количеству и размерам зон травления, а при дальнейшем повышении тока происходит укрупнение питтингов и некоторое возрастание их количества.

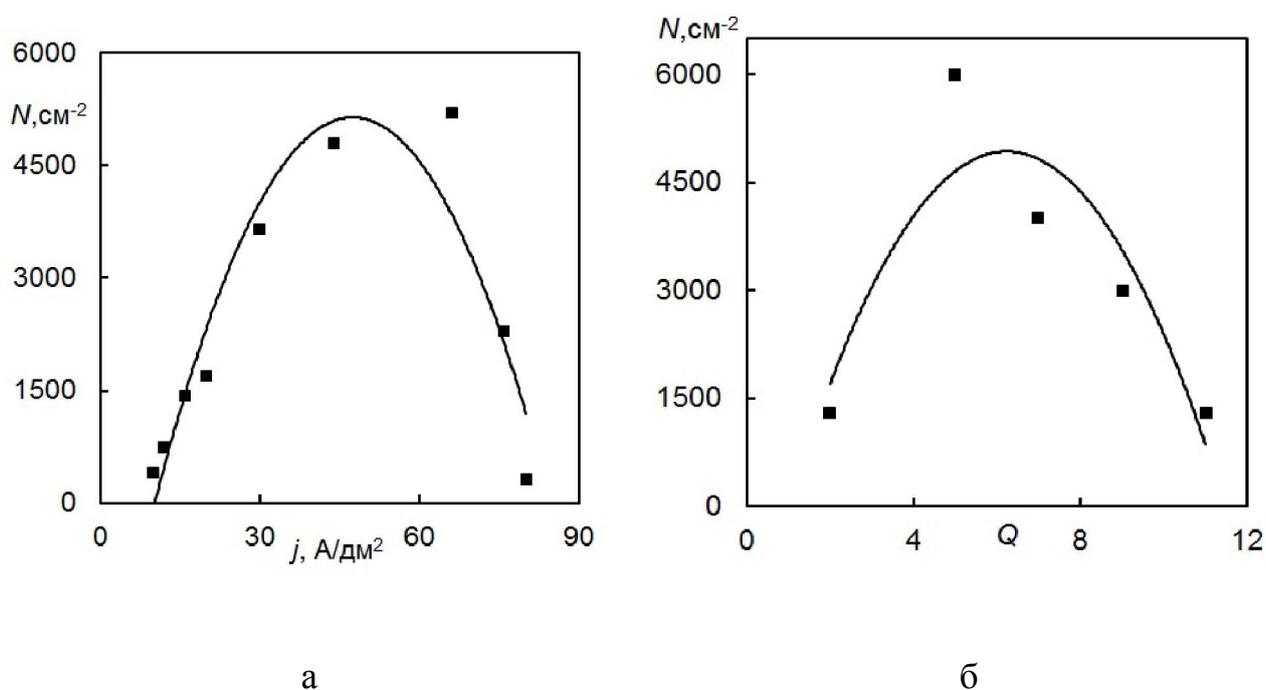


Рис. 2.6. Зависимость плотности зон травления стали 12Х18Н10Т от:

а – плотности анодного импульсного тока частотой 500 Гц;

б – скважности импульсов при анодной плотности тока 60 А/дм^2 после 10 минут травления, $c(\text{FeCl}_3) = 1,2 \text{ моль/дм}^3$

Из анализа зависимостей количества зон травления стали 12Х18Н10Т от скважности $N-Q$ при анодной плотности тока 60 А/дм^2 , для которой характерно экстремальное поведение (рис. 2.6 б), установлена оптимальная длительность импульса ($t_{\text{и}} = 2,5 \dots 5 \text{ мс}$) и соотношение длительности импульса к длительности паузы $t_{\text{и}}/t_{\text{п}} = 3 \dots 7$, которые отвечают максимальному

количеству питтингов, а соответственно и наибольшей степени развития поверхности при сохранении тенденции к созданию неглубоких питтингов сферической формы.

Из анализа динамики роста центров питтингообразования в зависимости от времени анодной обработки электрода импульсным электролизом (рис. 2.7 а) при частоте импульсов 500 Гц следует, что количество питтингов зависит от длительности и приобретает экстремальный характер.

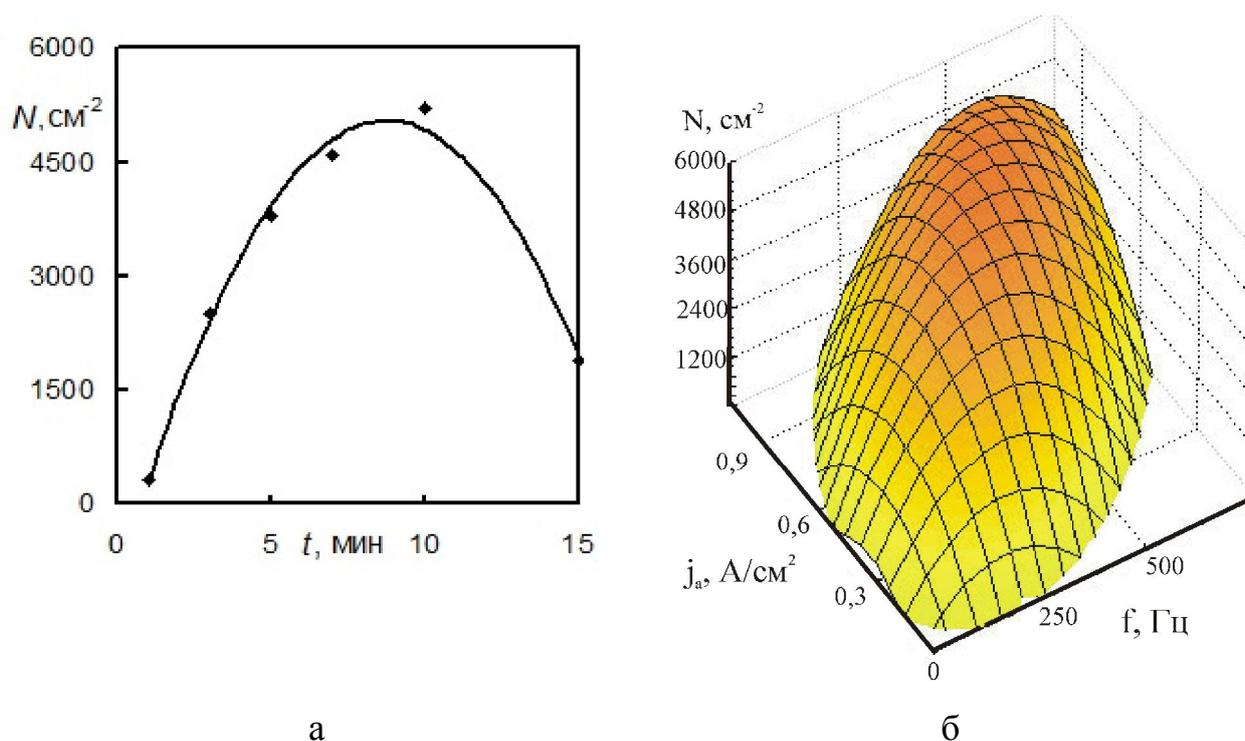


Рис. 2.7. Зависимость плотности зон травления на поверхности стали 12Х18Н10Т от: а – от времени обработки при частоте импульсов 500 Гц, б – от параметров электролиза

Конечно же, количество центров питтинообразования зависит от количества прошедшего электричества, однако достаточно 10 минут обработки для образования конечного числа центров питтинообразования.

Детальное изучение влияния частоты f импульсного электролиза на количество зон питтинообразования (рис. 2.7 б) приводит к выводу, что в области низких частот (до 100 Гц) влияние f на величину N незначительно, тогда как вклад амплитуды тока более ощутим. На высоких частотах ($f > 100$ Гц) количество питтингов пропорционально возрастает, в то время как амплитуда импульсного тока оказывает меньшее влияние.

Предложенный режим электролиза (табл. 2.3) отвечает максимальному количеству питтингов, а соответственно, и наибольшему развитию поверхности при сохранении тенденции к образованию неглубоких питтингов сферической формы.

Таблица 2.3

Параметры импульсного электролиза максимальной формообразующей обработки поверхности 12Х18Н10Т

Параметры электролиза	
Плотность тока, А/дм ²	50 – 80
Длительность импульса, с	$0,5 \cdot 10^{-3} - 2,0 \cdot 10^{-3}$
Длительность паузы, с	$0,5 \cdot 10^{-3} - 1,0 \cdot 10^{-2}$
Длительность электролиза, мин	5 – 15
Температура электролита, °С	20 – 25
Количество питтингов, 1/см ²	до 6000

Проведенные исследования влияния энергетических и временных параметров импульсной анодной поляризации на морфологию и степень развития поверхности исследованных материалов являются основанием для оптимизации режимов обработки хромоникелевых сталей и сплавов, и свидетельствуют,

что наибольшая степень увеличения поверхности при постоянном количестве электричества достигается за счет увеличения амплитуды тока поляризации при уменьшении времени электролиза.

Увеличение удельной площади поверхности при переходе от постоянного тока к импульсному можно объяснить увеличением доли мелких пор на поверхности коррозионно-стойкой стали [77].



РАЗДЕЛ 3

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ ИЗ ПОЛИЛИГАНДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

3.1 Закономерности образования полилигандных комплексов палладия (II)

Известно, что палладий существует в виде простых ионов только в растворах перхлоратов и разбавленных азотной и серной кислот, в других же растворах палладий образует комплексы. Кислотность раствора, в свою очередь, влияет на стабильность комплексных ионов. Так, комплексные ионы с лигандами: аммиаком, аминами и цианидами неустойчивы в кислых растворах.

Так, комплексные ионы с лигандами: аммиаком, аминами и цианидами неустойчивы в кислых растворах.

Также в последнее время проявляется широкий интерес к комплексным соединениям металлов платиновой группы с биологически-активными лигандами, который вызван необходимостью создания новых более эффективных и менее токсичных противоопухолевых препаратов [78].

Образование комплексов палладия (II) с пирофосфат-ионами можно представить реакцией:



где n – число координированных лигандов.

Следует отметить, что донорная способность использованного лиганда не полностью реализуется при координации его ионами Pd^{2+} , поэтому возможно образование комплексных соединений с различной степенью протонирования $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ -ионов, вероятность реализации которого снижается с ростом pH раствора. В то же время известно [79], что в области $\text{pH} > 7$ пирофосфатные комплексы металлов (M^{z+}) при избытке лиганда депротонированы и имеют состав $\text{M}^{z+}(\text{P}_2\text{O}_7)_n^{z-4n}$.

Константа нестойкости моноядерного пирофосфатного комплекса $[\text{Pd}(\text{P}_2\text{O}_7)_n]^{2-4n}$ для реакции (3.1) имеет вид:

$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{Pd}][\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]^n}{[\text{Pd}(\text{P}_2\text{O}_7)_n]^{2-4n}}, \quad (3.2)$$

где $[\text{Pd}^{2+}]$, $[\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]$, $[\text{Pd}(\text{P}_2\text{O}_7)_n]^{2-4n}$ – равновесные концентрации свободных ионов палладия (II), пирофосфат-ионов и

комплекса соответственно, моль/дм³, поэтому при избытке лиганда в растворе неизвестными величинами в уравнении для расчета K_H являются n и $[Pd^{2+}]$. Равновесную концентрацию свободных ионов палладия можно рассчитать по известному уравнению [80], исходя из значений равновесного потенциала палладия. Из зависимости равновесного потенциала палладия E от концентрации $P_2O_7^{4-}$ -ионов на фоне 1 моль/дм³ хлорида калия следует, что с увеличением $c(P_2O_7^{4-})$ равновесный потенциал палладия разблагораживается (табл.3.1).

Таблица 3.1

Экспериментальные данные для определения констант нестойкости комплексов в системе Pd(II) – $P_2O_7^{4-}$ при начальной концентрации ионов $c(Pd(II)) = 0,001$ моль/дм³

Начальная концентрация $K_4P_2O_7$, моль/дм ³	E , В	$[Pd^{2+}]$, моль/дм ³	pH
0,002	0,422	$1,47 \cdot 10^{-19}$	8,9
0,005	0,419	$1,17 \cdot 10^{-19}$	9,0
0,010	0,416	$9,26 \cdot 10^{-20}$	9,2
0,030	0,413	$7,36 \cdot 10^{-20}$	9,3
0,070	0,404	$3,69 \cdot 10^{-20}$	9,3
0,100	0,395	$1,86 \cdot 10^{-20}$	9,8
0,150	0,385	$7,5 \cdot 10^{-20}$	9,9
0,180	0,375	$3,98 \cdot 10^{-21}$	10,0
0,300	0,363	$2,73 \cdot 10^{-21}$	10,0
0,400	0,351	$8,50 \cdot 10^{-22}$	10,1

Соотношение угловых коэффициентов наклона линейных участков зависимости $E - \lg c(P_2O_7^{4-})$ (рис. 3.1) свидетельствует, что

ступенчатые константы нестойкости присутствующих в растворе комплексов отличаются не менее чем на три порядка, что делает возможным определение состава комплексов при различной концентрации лигандов.

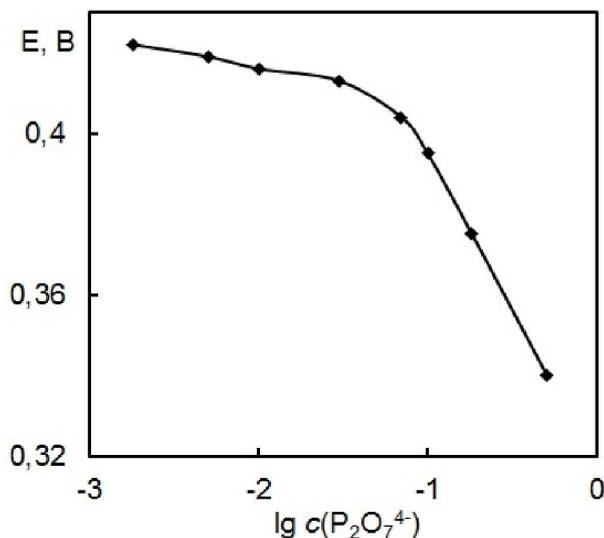


Рис. 3.1. Зависимость равновесного потенциала Pd от концентрации PO_7^{4-}

При этом на зависимости $E - \lg c(\text{P}_2\text{O}_7^{4-})$ наблюдается перегиб при соотношении концентраций $c(\text{P}_2\text{O}_7^{4-})/c(\text{Pd(II)}) \approx 50$.

Наличие линейных участков зависимости $\lg c(\text{Pd(II)})/[\text{Pd}^{2+}] - \lg c(\text{P}_2\text{O}_7^{4-})$ (рис. 3.2), где $c(\text{Pd(II)})$ – общая концентрация ионов палладия в растворе, свидетельствует, что в системе $\text{Pd(II)}-\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ образуются моноядерные комплексы.

Угловым коэффициентом линейного участка (см. рис. 3.2), характеризующий число координированных лигандов при соотношении $c(\text{P}_2\text{O}_7^{4-})/c(\text{Pd(II)}) \leq 30$, равен 1, и, следовательно, комплекс имеет состав $\text{PdP}_2\text{O}_7^{2-}$.

При увеличении концентрации лиганда n возрастает до 2 и, очевидно, в растворе преимущественно существуют комплексы

состава $\text{Pd}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$. Экстраполяция инейных участков зависимости (см. рис. 3.2) на ось ординат позволяет оценить значения констант нестойкости соответствующих комплексов: для $\text{PdP}_2\text{O}_7^{2-}$ константа нестойкости составляет $\sim 5,6 \cdot 10^{-17}$, а для $\text{Pd}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$ $\sim 4,5 \cdot 10^{-20}$.

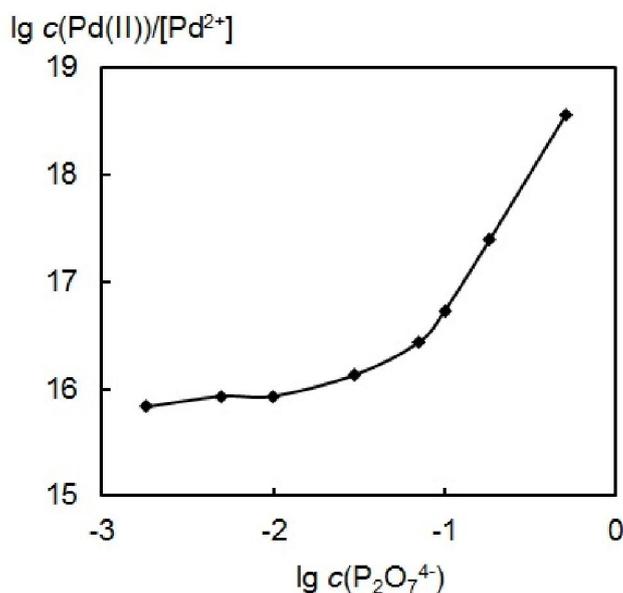


Рис. 3.2. Влияние концентрации лиганда $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ на отношение $\lg(c(\text{Pd(II)})/[\text{Pd}^{2+}])$

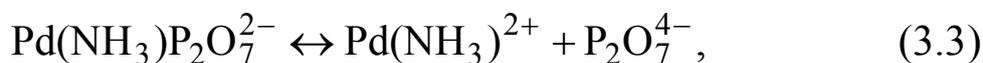
Уточненные значения ступенчатых констант нестойкости, рассчитанные по изменению потенциала палладиевого электрода при варьировании концентрации лиганда, составляют для комплексов $\text{PdP}_2\text{O}_7^{2-}$ и $\text{Pd}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$ соответственно $2,2 \cdot 10^{-18}$ и $2,6 \cdot 10^{-20}$. Близкие значения полученных величин свидетельствуют о корректности предложенных подходов.

Учитывая особенности получения солей палладия из вторичного сырья, в качестве второго лиганда целесообразно использовать аммиак. Комплексообразование в системе $\text{Pd(II)}-\text{P}_2\text{O}_7^{4-}-\text{NH}_3$ мы исследовали, изменяя концентрацию аммиака (NH_4OH) в пределах $0 \dots 0,16$ моль/дм³ при поддержании

концентраций $c(\text{P}_2\text{O}_7^{4-}) = 3 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³, $c(\text{Pd}(\text{II})) = 10^{-3}$ моль/дм³ и $\text{pH} = 11$.

Аммиак относится к лигандам слабого поля, обладающим значительно меньшим трансвлиянием. Присоединение NH_3 к центральному атому осуществляется за счет донорно-акцепторной связи, поэтому он может сравнительно легко замещать одну пиррофосфатную группу, тогда как вытеснения второй группы происходить не должно [81, 82].

Исходя из этих предпосылок вполне обоснованным представляется утверждение, что в исследуемой системе образуется билигандный комплекс состава $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$, ступенчатую диссоциацию которого можно представить уравнениями



Для расчета числа координированных молекул аммиака m использовали соотношение, которое в символах конечных разностей (ΔX_i) можно представить как

$$\frac{\Delta E}{\Delta \lg c_{\text{NH}_3}} = -m \left(\frac{RT}{zF} \right), \quad (3.5)$$

где ΔE – изменение потенциала рабочего электрода при варьировании концентрации аммиака, В;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура, К;

z – заряд ионов палладия;

F – постоянная Фарадея.

Полученное из уравнения (3.5) значение $m=1$ подтверждает включение одной молекулы аммиака в состав комплекса.

Вычисленная по изменению потенциала ΔE (рис. 3.3) константа равновесия реакции (3.4), характеризующая устойчивость билигандного комплекса, составляет $5 \cdot 10^{-29}$.

Эта величина меньше, чем константа нестойкости пиروفосфатного комплекса, поэтому в полилигандной системе $\text{Pd(II)}-\text{P}_2\text{O}_7^{4-}-\text{NH}_3$ происходит существенное разблагораживание равновесного потенциала палладия. Это создает предпосылки к разработке электролита для нанесения палладия на подложки из неблагородных металлов без промежуточного подслоя, а также для осаждения сплавов палладия с более активными металлами.

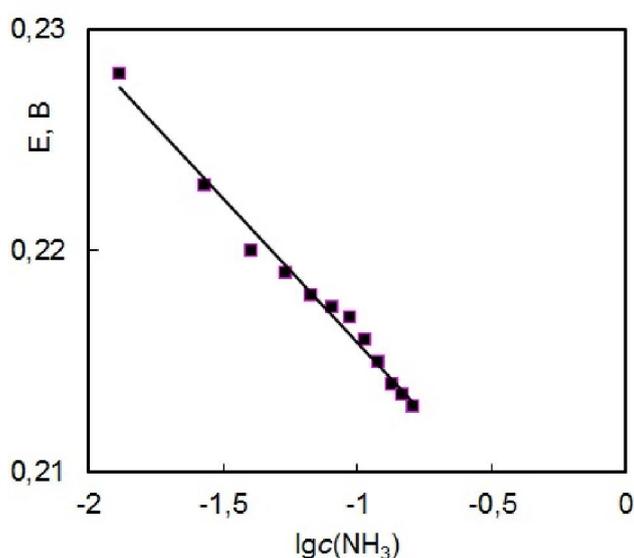


Рис. 3.3. Зависимость равновесного потенциала Pd электрода от концентрации аммиака. Состав раствора моль/дм³: $c(\text{P}_2\text{O}_7^{4-})=3 \cdot 10^{-2}$, $c(\text{Pd(II)})=10^{-3}$

Учитывая вероятность существования лигандов в различных ионных формах целесообразным представляется оценить влияние рН на процесс комплексообразования для обоснованного выбора

рабочего интервала, принимая во внимание как устойчивость интермедиатов в объеме электролита, так и участие последних в электродных реакциях.

Известно, что пирофосфат-ионы относятся к полидентатным лигандам кислотного типа и, в зависимости от величины рН, могут присутствовать в растворе в виде различных ионных форм. Как видно из рис 3.4, области существования и степень образования различных форм (α) пирофосфат-иона перекрываются и в диапазоне рН = 0,5-10,5 невозможно выделить широкий интервал, в котором существовал бы только один анион.

Тем не менее известно [82], что пирофосфатные комплексы металлов в области рН ≥ 7 при избытке лиганда присутствуют в форме депротонированных частиц состава $\text{Me}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{z-8}$, причем протонированные группы не вовлекаются в реакцию комплексообразования даже в том случае, когда доминирующей формой лиганда является $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$.

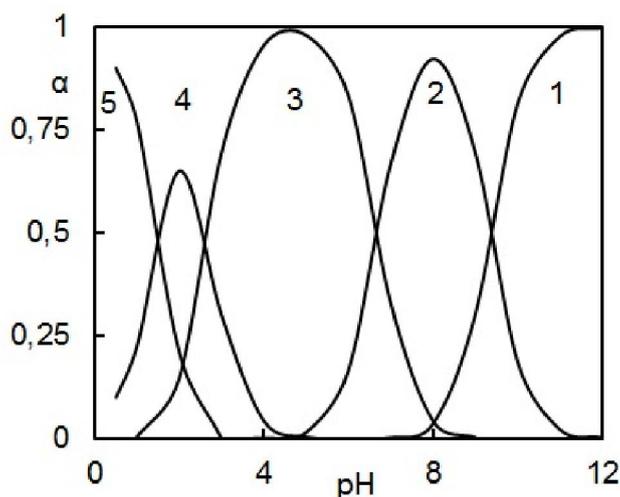


Рис. 3.4. Влияние рН раствора на распределение ионных форм пирофосфат-ионов $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ (1), $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ (2), $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ (3), $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^{1-}$ (4), $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (5), при $c(\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7) = 0,5 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-1}$ моль/дм³

Следует также учесть, что кислотность оказывает влияние не только на ионный состав, но и устойчивость системы, поскольку в водном растворе пиррофосфаты подвергаются гидролизу, конечной стадией которого является образование ортофосфата [83].

При повышении рН до 10,5-13 устойчивость пиррофосфата может также снижаться, что обусловлено протеканием необратимой реакции [84] образования ортофосфат-ионов. При снижении рН пиррофосфатно-аммиакатного электролита ниже значений $\leq 7,5$ в растворе образуется нерастворимый осадок вследствие образования протонированных комплексов палладия. Указанные факты приводят к выводу, что оптимальным рабочим интервалом рН следует считать область 8,5-10, в которой электролит находится в стабильном состоянии, а комплексы обладают максимальной прочностью.

3.2 Электродные процессы с участием пиррофосфатных комплексов

3.2.1 Пиррофосфатные комплексы палладия (II) при $c(\text{P}_2\text{O}_7^{4-})/c(\text{Pd(II)}) \leq 30$

Как было установлено нами ранее [85], при содержании пиррофосфат-иона в соотношении $1 \leq c(\text{P}_2\text{O}_7^{4-})/c(\text{Pd(II)}) \leq 30$, число координированных лигандов равно 1, а при увеличении концентрации лиганда n возрастает до 2. Поляризационные зависимости, регистрируемые на рабочем электроде в водных растворах пиррофосфата палладия при относительно невысоком избытке лиганда, имеют классический характер (рис. 3.5).

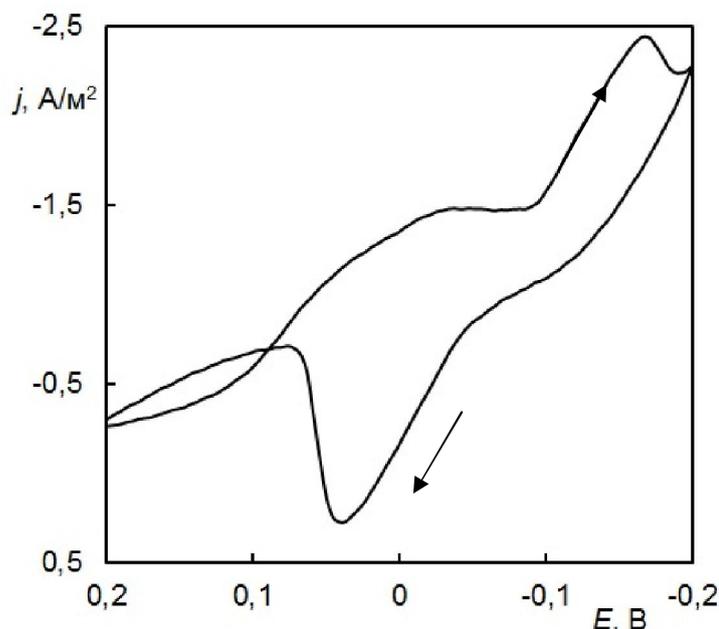


Рис. 3.5. Циклическая вольтамперограмма на Pt электроде, $s=0,005$ В/с.
 Состав раствора моль/дм³: $c(\text{Pd(II)}) - 1 \cdot 10^{-2}$, $c(\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7) - 1 \cdot 10^{-1}$

На циклической вольтамперограмме в катодной области наблюдается предволна и следующий за ней пик с полушириной 0,095...0,14 В, которому соответствует обратный пик полушириной 0,12...0,17 В. При увеличении скорости сканирования потенциала предволна вырождается. Значительная полуширина катодных пиков является характеристикой необратимости электродного процесса.

Потенциал катодного пика $E_{\text{пк}}$, как и потенциал предволны, с увеличением скорости развертки смещается в область более отрицательных значений, в то время как потенциал для обратного пика смещается в сторону более положительных значений (рис. 3.6 а).

Плотность тока катодного пика незначительно увеличивается при повышении скорости сканирования потенциала, тогда как плотность тока обратного пика возрастает с увеличением скорости развертки (рис. 3.6 б) более существенно.

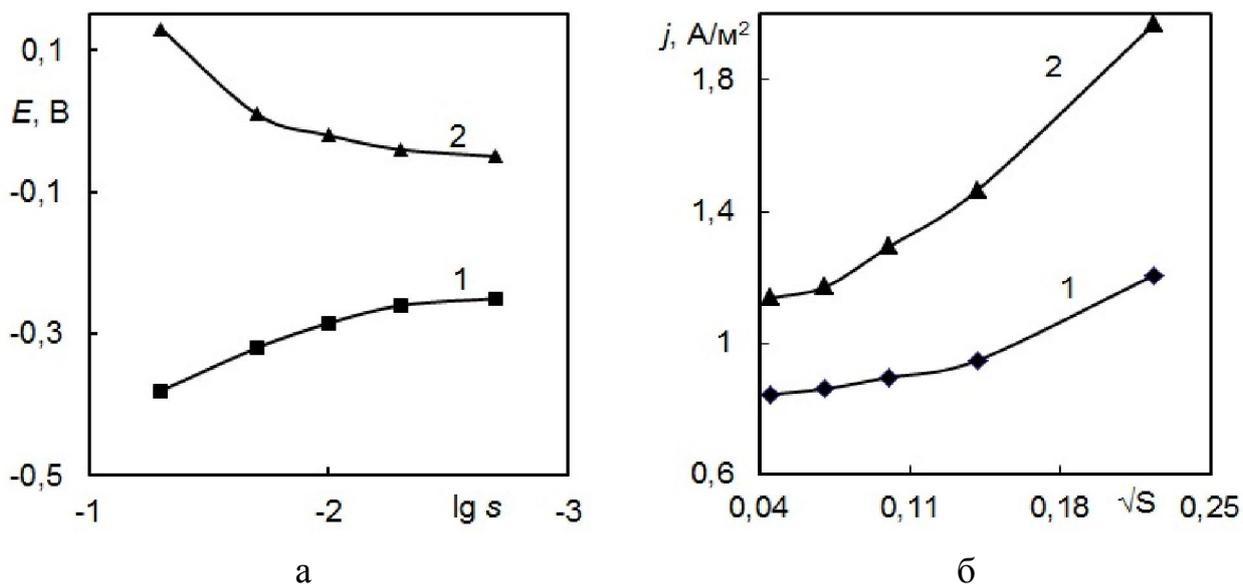


Рис. 3.6. Зависимость $E - \lg s$ (а), $j_p - s^{1/2}$ (б) для прямого катодного (1) и обратного (2) пиков на Pt электроде в растворе, моль/дм³: $c(\text{Pd(II)}) - 10^{-2}$, $c(\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7) - 10^{-1}$

Характер циклических вольтамперограмм при варьировании концентрации $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ -иона в пределах $1 \leq c(\text{P}_2\text{O}_7^{4-})/c(\text{Pd(II)}) \leq 30$ не зависит от концентрации пирофосфата, что свидетельствует о связывании пирофосфат-ионов в комплекс $[\text{PdP}_2\text{O}_7]^{2-}$. С увеличением в растворе концентрации лиганда потенциал прямого пика практически не изменяется, в то время как потенциал обратного пика смещается в сторону более отрицательных значений (табл. 3.2).

Зависимость предельного тока от концентрации лиганда имеет нелинейный характер. При этом отношение приращения логарифма тока пика к приращению логарифма скорости сканирования потенциала при постоянной концентрации для прямой катодной волны составляет $X_s = 0,23$, для обратной $X_s = 0,28$. Указанные значения характеристического критерия позволяют сделать вывод, что электродный процесс не осложнен адсорбцией.

**Кинетические характеристики электродных реакций с участием
пирофосфатного комплекса палладия на Pt электроде при $s = 0,05$ В/с и
 $c(\text{Pd(II)}) = 10^{-2}$ моль/дм³**

Концентрация $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, моль/дм ³	E_c , В	Катодная область			Анодная область		
		$E_{\text{пк}}$, В	$E_{\text{пк}/2}$, В	$j_{\text{пк}}$, А/м ²	$E_{\text{по}}$, В	$E_{\text{по}/2}$, В	$j_{\text{по}}$, А/м ²
$1 \cdot 10^{-2}$	0,58	-0,03	0,010	1,35	-0,02	-0,085	1,35
$5 \cdot 10^{-2}$	0,54	-0,03	0,005	1,10	-0,03	-0,080	1,22
$1 \cdot 10^{-1}$	0,50	-0,04	0,005	1,10	-0,04	-0,095	1,31

Для уточнения механизма процесса использовали анализ зависимости $j_{\text{п}} \cdot s^{-1/2}$ от скорости поляризации s . Оказалось, что характер этих зависимостей для обратного и прямого пиков идентичен – они убывают с ростом s , а при больших скоростях сканирования потенциала $j_{\text{п}} \cdot s^{-1/2}$ асимптотически стабилизируются и не зависят от скорости развертки (рис. 3.7 а).

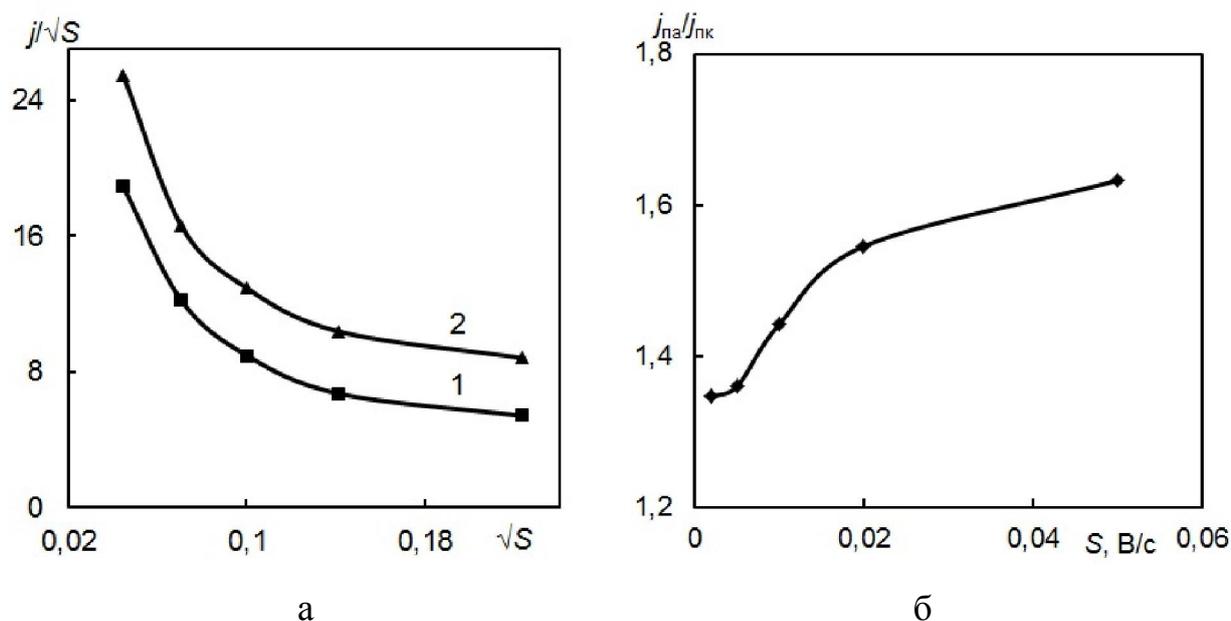


Рис. 3.7. Зависимость $j_{\text{п}} \cdot s^{-1/2} - s$ (а), $j_{\text{па}}/j_{\text{пк}} - s$ (б) для прямого (1) и обратного (2) пиков в растворе моль/дм³: $c(\text{Pd(II)}) = 10^{-2}$, $c(\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7) = 10^{-1}$

Этот факт свидетельствует об изменении механизма восстановления палладия в зависимости от скорости развертки потенциала. Установлено также, что отношение плотности тока обратного пика $j_{по}$ к плотности тока пика прямого $j_{пк}$ больше единицы и увеличивается с ростом скорости сканирования потенциала (рис. 3.7 б). Очевидно, это свидетельствует о затруднении предшествующей химической реакции.

Зависимость в координатах $\lg(j \cdot j_d / (j_d - j)) - \Delta E$ имеет линейный характер, что отражает протекание процесса в режиме смешанной кинетики и подтверждает предположение о затруднениях, связанных с химической стадией.

Для графического определения числа электронов, участвующих в электродной реакции, и анализа обратимости изучаемой системы был использован метод линеаризации поляризационных зависимостей. Анализ стационарной вольтамперной кривой в полулогарифмических координатах $\lg(j / (j_d - j)) - E$ свидетельствует о необратимом переносе двух электронов в катодной реакции. Порядок реакции по $P_2O_7^{4-}$ -иону, рассчитанный по зависимости $\lg j_{пк} - \lg [c_{P_2O_7^{4-}}]$, составляет 0,94.

По результатам анализа совокупности кинетических параметров и характеристических критериев электродной реакции можно утверждать, что восстановление пирофосфатного комплекса палладия затруднено протеканием предшествующей химической реакцией его диссоциации.

На основании полученных результатов с учетом представлений предшествующих исследователей [86] можно предположить, что в слабощелочной среде электродный процесс в системе $Pd(II) - K_4P_2O_7$ при относительно невысоком избытке

лиганда можно представить следующей последовательностью стадий:



3.2.2 Пирофосфатные комплексы палладия (II) при $c(\text{P}_2\text{O}_7^{4-})/c(\text{Pd(II)}) \geq 30$

В присутствии избытка $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ – иона катодное восстановление пирофосфатных комплексов палладия (II) протекает по иному механизму (рис. 3.8).

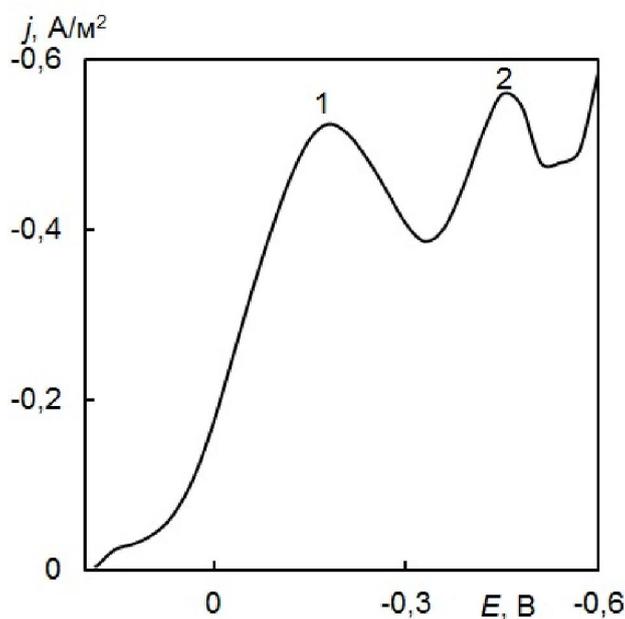


Рис. 3.8. Линейная вольтамперограмма на Pt на электроде, pH=10, $s = 0,05$ В/с. Состав раствора моль/дм³: $c(\text{Pd(II)}) = 1 \cdot 10^{-2}$, $c(\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7) = 5 \cdot 10^{-1}$

На вольтамперограмме в катодной области наблюдается две ярко выраженные необратимые волны.

Причем кинетические параметры обеих катодных волн (X_i^1 и X_i^2), приведенные в табл. 3.3 для процесса восстановления пирофосфатных комплексов палладия (II), существенно зависят от концентрации лиганда.

Таблица 3.3

Кинетические параметры электродных процессов комплексов $\text{Pd}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$ на платиновом электроде при скорости развертки потенциала 0,02 В/с, при $c(\text{Pd(II)}) = 10^{-3}$ моль/дм³

Концентрация $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, моль/дм ³	Кинетические параметры						
	E_c , В	$E_{\text{пк}}^1$, В	$E_{\text{пк}/2}^1$, В	$j_{\text{п}}^1$, А/м ²	$E_{\text{пк}}^2$, В	$E_{\text{пк}/2}^2$, В	$j_{\text{п}}^2$, А/м ²
$5,0 \cdot 10^{-2}$	0,40	0,04	0,19	0,52	-0,23	-0,15	0,24
$7,5 \cdot 10^{-2}$	0,43	0,09	0,21	0,73	-0,27	-0,17	0,18
$1,0 \cdot 10^{-1}$	0,47	0,12	0,23	0,87	-0,29	-0,18	0,16

Рассчитанный для различных концентраций лиганда критерий Семерано для первого катодного пика составляет $X_s = 0,48$, в то время как для второго пика $X_s = 0,86$, что свидетельствует о вкладе адсорбционных явлений в катодный процесс.

При увеличении концентрации лиганда в электролите потенциалы $E_{\text{пк}}^1$ и $E_{\text{пк}/2}^1$ смещаются в сторону более положительных значений, в то время как $E_{\text{пк}}^2$ и $E_{\text{пк}/2}^2$ – в сторону более отрицательных потенциалов.

Наблюдаемая тенденция к отдалению пиков свидетельствует о необратимости электродного процесса. При малых скоростях развертки ($s \leq 0,02$ В/с), потенциал катодного пика $E_{\text{пк}}^1$ не изменяется, но дальнейшее повышение скорости сканирования

приводит к резкому смещению $E_{\text{пк}}^1$ в отрицательную область, тогда как $E_{\text{пк}}^2$ монотонно уменьшается с увеличением скорости развертки потенциала (табл. 3.4).

Таблица 3.4

Кинетические характеристики электродных реакций с участием $\text{Pd}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$ комплексов в растворе (моль/дм³): $c(\text{Pd}(\text{II})) - 10^{-3}$, $c(\text{P}_2\text{O}_7^{4-}) - 5 \cdot 10^{-2}$, $c(\text{KCl}) - 1,0$

s , В/с	$E_{\text{пк}}^1$, В	$E_{\text{пк}/2}^1$, В	$E_{\text{пк}}^2$, В	$E_{\text{пк}/2}^2$, В
0,002	0,16	0,24	-0,18	-0,13
0,005	0,14	0,25	-0,20	-0,14
0,01	0,13	0,23	-0,21	-0,16
0,02	0,12	0,23	-0,27	-0,22
0,05	0,04	0,19	-0,30	-0,21
0,1	-0,01	0,12	-0,35	-0,30

Зависимость $j_{\text{п}}s^{-1/2} - s$ носит ниспадающий характер для первого катодного пика (рис. 3.9 а), в то время как для второго пика произведение $j_{\text{п}}s^{-1/2}$ возрастает с увеличением скорости сканирования потенциала. Такое поведение можно объяснить затруднением химической реакции для первого пика и адсорбции – для второго, однако при увеличении скорости сканирования потенциала их вклад нивелируется и лимитирующей становится стадия переноса заряда.

Зависимость $j_{\text{п}} - s^{1/2}$, обычно используемая для определения лимитирующей стадии процесса, имеет линейный характер и положительный угловой коэффициент и не проходит через начало координат, как для первого, так и второго катодных пиков (рис. 3.9 б).

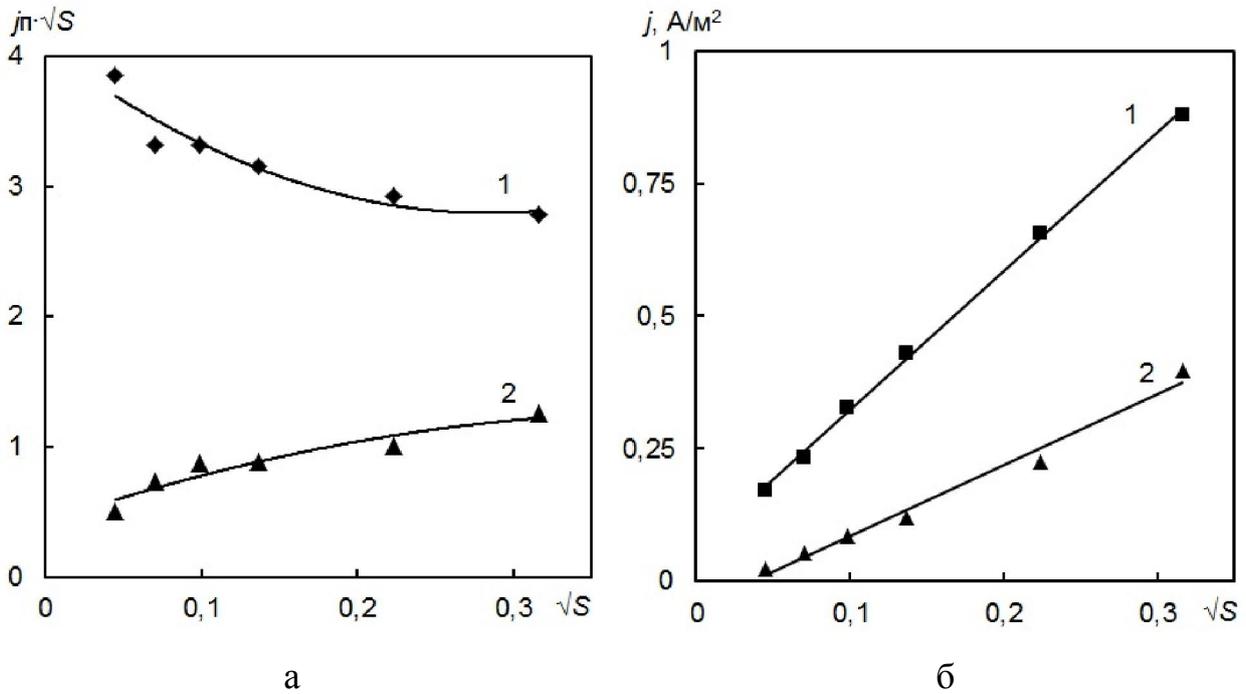


Рис. 3.9. Зависимость $j_p/s^{1/2} - s$ (а), $j_p - s^{1/2}$ (б) для первого (1) и второго (2) катодных пиков на платиновом электроде при pH = 10 в растворе, моль/дм³: $c(\text{Pd(II)}) - 1 \cdot 10^{-2}$, $c(\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7) - 5 \cdot 10^{-1}$

Линейность зависимости $\lg(j \cdot j_d / (j_d - j)) - \Delta E$ подтверждает вывод о смешанной кинетике и наличии лимитирующей химической стадии, следующей за стадией переноса заряда, для первого пика, в то время как второй пик обусловлен адсорбцией реагента.

Величины αz , рассчитанные из уравнения Деллахея (3.8) для необратимого электродного процесса по наклону линейной зависимости E_p от логарифма скорости сканирования потенциала, приведены в табл.3.5.

$$\alpha z = \frac{2,303RT}{kF} \quad (3.8)$$

Порядки реакции по палладию, рассчитанные из зависимости $\lg j_p - \lg c(\text{Pd(II)})$, составляют как для катодной, так и для анодной реакции 0,5, а по пирофосфат-иону $p = -1$. О составе

разряжающихся на электроде комплексов можно судить на основании анализа зависимости плотности тока обмена (или скорости электродного процесса) при постоянном потенциале от концентрации лиганда.

Таблица 3.5

**Кинетические параметры катодной реакции в системе Pd(II) – P₂O₇²⁻,
при c(Pd(II)) – 10⁻³**

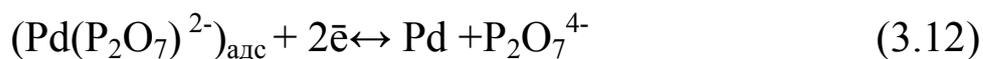
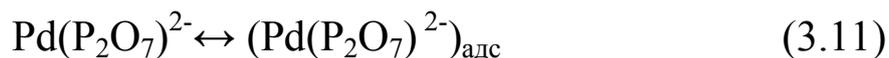
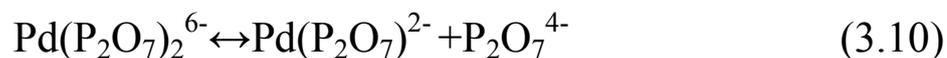
Концентрация K ₄ P ₂ O ₇ , моль/дм ³	Первый пик		Второй пик	
	<i>j</i> ₀ , А/м ²	<i>αz</i>	<i>j</i> ₀ , А/м ²	<i>αz</i>
5,0·10 ⁻²	5,9·10 ⁻⁵	0,42	5,0·10 ⁻⁵	0,87

Катодный ток при постоянном потенциале убывает с ростом концентрации лиганда, свидетельствуя о том, что непосредственно в электродном процессе участвуют не Pd(P₂O₇)₂⁶⁻ комплексы.

С использованием хорошо известного уравнения (3.9) для определения координационного числа преимущественно участвующих в электродном процессе комплексов было установлено, что для разряжающихся пирофосфатных комплексов палладия оно составляет 1,01. Таким образом, на катоде восстанавливаются комплексы Pd(P₂O₇)²⁻.

$$\frac{\partial E_{n1/2}}{\partial \ln[\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]} = -(n - k) \frac{RT}{\alpha F} \quad (3.9)$$

Анализ полученных результатов, обобщение зависимостей и значения рассчитанных порядков реакций позволяют предложить механизм электрохимического восстановления Pd(II) в виде совокупности последовательных стадий:



3.3 Пирофосфатно-аммиачные комплексы палладия (II)

3.3.1 Основные закономерности катодных реакций

В [85] было показано, что при введении в раствор, содержащий ионы палладия и пирофосфат-ионы, аммиака в количестве, превышающем 0,5 моль/дм³, образуется комплекс состава $\text{Pd}(\text{NH}_3)\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$. Характер вольтамперограмм (рис. 3.10) в этих растворах изменяется в сравнении с зависимостями, полученными для монолигандных пирофосфатных комплексов [87].

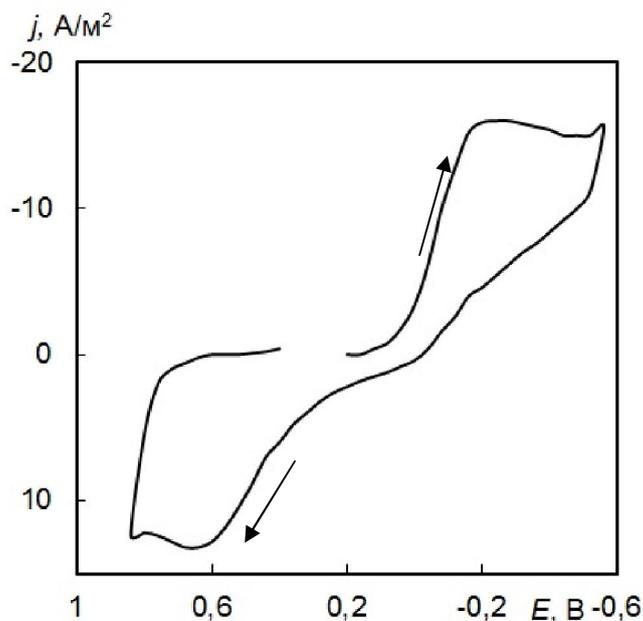


Рис. 3.10. Циклическая вольтамперограмма на Pt электроде, рН=10,
 $s=0,005\text{В/с}$

В частности, в катодной области появляется одна волна, ток которой незначительно меньше по сравнению с токами пиков разряда пирофосфатного комплекса.

Потенциал анодной волны практически не зависит от скорости развертки потенциала, в отличие от потенциалов анодного пика для пирофосфатного электролита (табл. 3.6).

Таблица 3.6

Кинетические параметры электродных реакций с участием $\text{Pd}(\text{NH}_3)\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ комплекса на платиновом электроде

Состав растворов, моль/дм ³	s, В/с	Катодная волна		Анодная волна	
		$E_{\text{пк}}$, В	$j_{\text{пк}}$, А/м ²	$E_{\text{па}}$, В	$j_{\text{па}}$, А/м ²
Pd(II) – $2 \cdot 10^{-3}$, K ₄ P ₂ O ₇ – 10^{-1} , NH ₄ OH – 0,5	0,002	0,04	0,38	0,81	0,31
	0,005	-0,01	0,56	0,83	0,68
	0,01	-0,04	0,75	0,69	0,88
	0,02	-0,10	1,13	0,78	1,75
	0,05	-0,11	1,94	0,90	3,25
Pd(II) – $1,5 \cdot 10^{-3}$, K ₄ P ₂ O ₇ – $5 \cdot 10^{-2}$, NH ₄ OH – 0,5	0,002	-0,02	0,50	0,90	0,25
	0,005	-0,02	0,62	0,87	0,56
	0,01	-0,03	1,05	0,88	0,63
	0,02	-0,08	1,38	0,88	0,94
	0,05	-0,13	2,32	0,95	1,88
Pd(II) – $7,5 \cdot 10^{-4}$, K ₄ P ₂ O ₇ – $5 \cdot 10^{-2}$, NH ₄ OH – 0,5	0,002	0,02	0,50	0,70	0,25
	0,005	-0,01	0,75	0,79	0,56
	0,01	-0,08	1,00	0,82	0,82
	0,02	-0,10	1,38	0,86	1,19
	0,05	-0,14	2,44	0,92	2,38

На циклической вольтамперограмме в пирофосфатно-аммиачном растворе (см. рис. 3.10) регистрируется одна ярко

выраженная катодная волна, полуширина которой для $\text{Pd}(\text{NH}_3)\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ комплекса составляет 0,15...0,25 В и соответствующая ей анодная волна полушириной 0,15...0,28 В, что на $\approx 0,1$ В превышает значения полуширин для пирофосфатного комплекса (см. рис. 3.8).

Потенциал катодной волны с увеличением скорости сканирования потенциала смещается в сторону более отрицательных значений (рис. 3.11 а), но не так значительно, как для пирофосфатных комплексов.

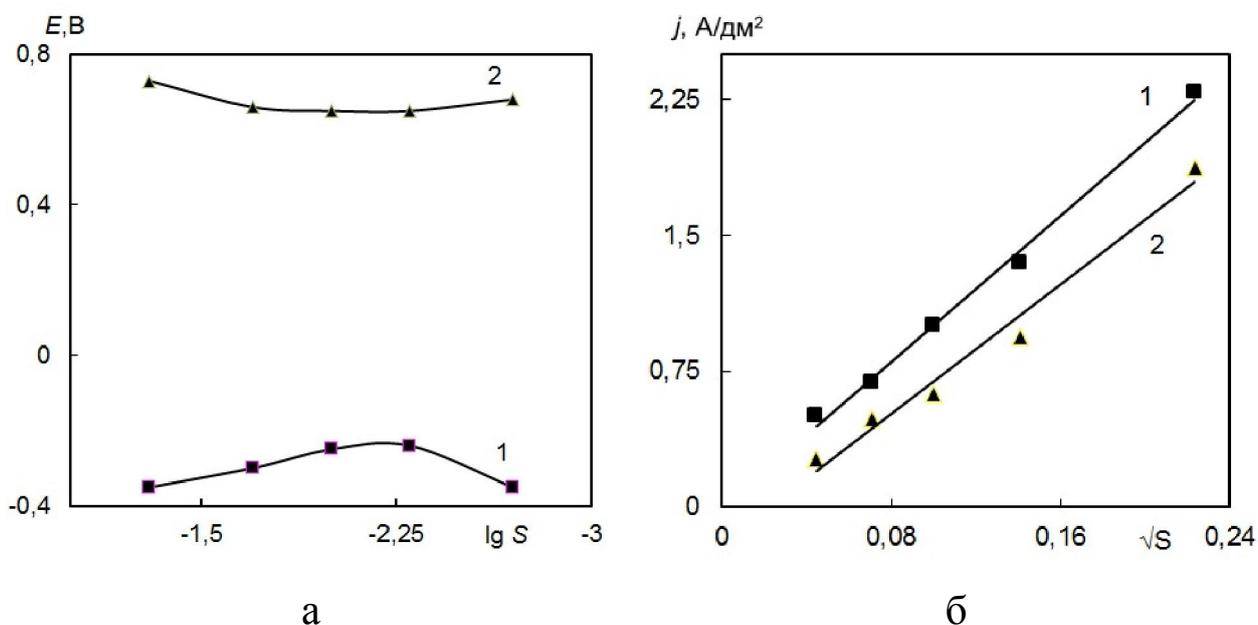


Рис. 3.11. Зависимость $E_p - \lg s$ (а), $j_p - s^{1/2}$ (б) для катодного (1) и анодного (2) пиков на платиновом электроде при $\text{pH} = 10$ в растворе моль/дм³:

$$c(\text{Pd}(\text{II})) - 1 \cdot 10^{-2}, c(\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7) - 5 \cdot 10^{-1}, c(\text{NH}_4\text{OH}) - 0,5$$

Вполне ожидаемо потенциал полуволны восстановления пирофосфатно-аммиакатного комплекса отрицательнее, чем потенциал восстановления гидратированного катиона, так как при восстановлении катион должен освободиться от лигандов, что связано с дополнительной затратой энергии.

С увеличением скорости сканирования потенциала плотности токов катодной и анодной волны растут (рис. 3.11 б). Для анодной волны зависимость $j_{\text{п}} - s^{1/2}$ имеет положительный угловой коэффициент и проходит через начало координат.

Характер зависимости $j_{\text{пк}}s^{-1/2} - s$ от скорости развертки потенциала (рис. 3.12) в пирофосфатно-аммиачном электролите указывает на смену механизма процесса восстановления при увеличении скорости сканирования потенциала.

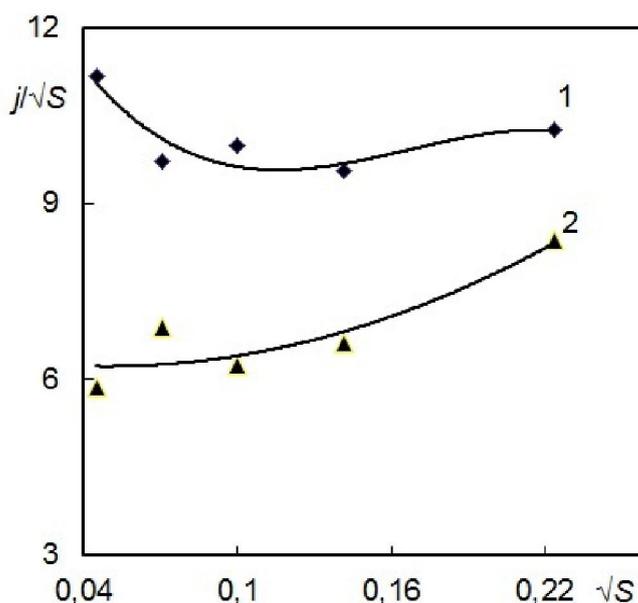


Рис. 3.12. Зависимость $j_{\text{п}} \cdot s^{-1/2} - s$ для катодного (1) и анодного (2) пиков на платиновом электроде при pH = 10 в растворе, моль/дм³: $c(\text{Pd(II)}) - 1 \cdot 10^{-2}$, $c(\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7) - 5 \cdot 10^{-1}$, $c(\text{NH}_4\text{OH}) - 0,5$

До $s = 0,01$ В/с процесс лимитируется химической стадией, а с ростом скорости сканирования потенциала ее вклад нивелируется и процесс осложняется стадией переноса заряда. Для анодного пика зависимость $j_{\text{пк}}s^{-1/2}$ линейно возрастает с повышением скорости поляризации, что свидетельствует о замедленной химической стадии.

Критерий Семерано для анодной волны составляет $X_s = 0,51$, а для прямой катодной $X_s = 0,70$. Последнее свидетельствует об осложнении процесса адсорбции. Еще один из характеристических критериев – концентрационный, определяемый в двойных логарифмических координатах как $X_c = (\Delta \lg j_{\text{п}} / \Delta \lg c)_s$, составляет для катодного пика $X_c = 0,29$, а для анодного – $0,23$.

Отношение пиков токов $j_{\text{па}}/j_{\text{пк}}$ больше 1 и растет с увеличением скорости поляризации, при этом варьирование концентрации комплексообразователя и лиганда не влияет на высоту пиков. Зависимость тока пика от концентрации $j_{\text{п}} - c$ для одинаковой скорости развертки в исследуемом диапазоне концентраций нелинейна.

Порядки реакции по палладию и пирофосфат-иону составляют $\approx 0,52$ и $\approx -0,96$ соответственно.

На основании полученных результатов наиболее вероятный маршрут реализации электродного процесса с участием пирофосфатно-аммиакатных комплексов палладия можно представить кинетической схемой, которая включает последовательное протекание химической и электрохимической стадий. При этом электрохимическая стадия (3.14) является необратимой и, в отличие от растворов монолигандных пирофосфатных комплексов, отсутствует торможение, связанное с адсорбцией реагентов:



3.3.2 Влияние материала подложки

Для адаптации процессов формирования покрытий к условиям электрохимического дизайна каталитически-активных материалов на металлических носителях необходимой представляется процедура сопоставительного анализа кинетических закономерностей и выявления особенностей реакции на электродных материалах различной природы.

Установлено, что электрохимические процессы с участием пирофосфатно-аммиакатных комплексов палладия на электроде из стали 12Х18Н10Т протекают по тому же механизму, что и на платиновом электроде.

На циклической вольтамперограмме регистрируется несимметричный катодный пик полушириной 0,16...0,19 В и необратимый пик в анодной области, при этом значение стационарного потенциала и потенциала катодного пика на 0,3 В смещены в сторону более отрицательных значений по сравнению с платиновым электродом. Полученные значения свидетельствуют о необратимости стадии переноса заряда.

С увеличением скорости развертки потенциалы пика и полупика незначительно смещаются в сторону более отрицательных значений (табл. 3.7).

Зависимость тока пика от скорости развертки потенциала имеет следующий вид: прямая в координатах $j_{\text{п}} - s^{1/2}$ имеет положительный угловой коэффициент и не проходит через начало координат, отношение $j_{\text{п}} \cdot s^{-1/2}$ незначительно уменьшается с ростом скорости поляризации, что свидетельствует об изменении механизма электродного процесса: наблюдается переход от замедленной химической стадии к стадии переноса заряда.

**Кинетические характеристики процесса восстановления палладия
($1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³) в присутствии $c(\text{P}_2\text{O}_7^{4-}) - 5 \cdot 10^{-1}$ моль/дм³,
 $c(\text{NH}_4\text{OH}) - 0,5$ моль/дм³ на электроде из 12Х18Н10Т**

$s, \text{В/с}$	$E_{\text{пк}}, \text{В}$	$j_{\text{пк}}, \text{А/м}^2$	$E_{\text{пк}/2}, \text{В}$	$E_{\text{па}}, \text{В}$	$j_{\text{па}}, \text{А}$	$E_{\text{па}/2}, \text{В}$
0,002	-0,32	1,15	-0,16	-0,05	1,00	0,09
0,005	-0,35	1,90	-0,17	-0,06	1,32	0,10
0,01	-0,36	2,98	-0,18	0,01	2,13	0,22
0,02	-0,38	4,75	-0,19	0,07	3,07	0,30
0,05	-0,40	5,25	-0,21	0,15	3,75	0,32

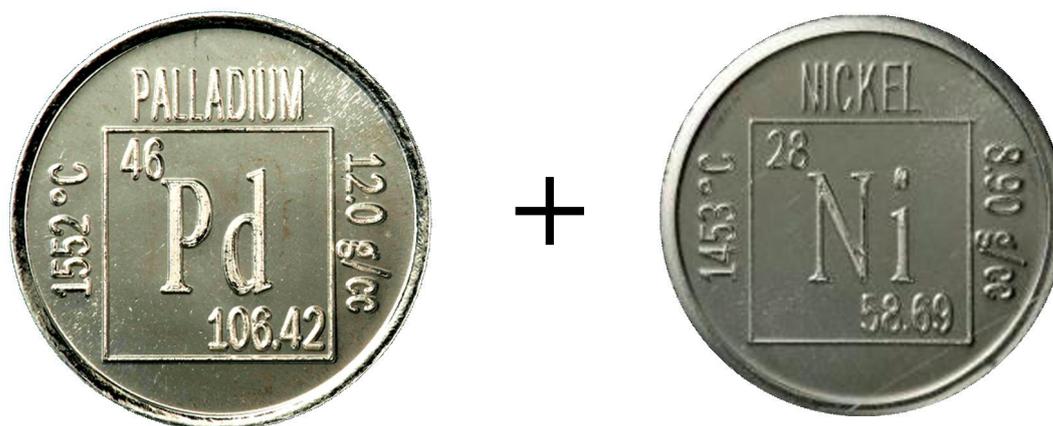
Подтверждением наличия замедленной химической стадии является линейность зависимости в координатах смешанной кинетики $\lg(j \cdot j_d / j_d - j) - \Delta E$.

Отношение пика обратной волны к прямой на электроде 12Х18Н10Т меньше единицы и незначительно падает с увеличением скорости развертки потенциала, в отличие от зависимостей, полученных в пирофосфатно-аммиачном электролите на платиновом электроде, что свидетельствует о наличии лимитирующей химической стадии электродного процесса.

Критерий Семерано, характеризующий диффузионный контроль, для катодной и анодной волны, составляет $X_s = 0,45$ и $X_s = 0,51$ соответственно. Уменьшение критерия Семерано для катодного пика, в отличие от результатов предшествующих исследований на платиновом электроде, свидетельствует о вариативности механизма электродного процесса, однако полученное значение также указывает на присутствие в электродном процессе замедленной химической стадии.

При восстановлении палладия на подложках из коррозионностойкой стали порядки реакций несколько отличаются от установленных для платинового электрода – по пирофосфат-иону он составляет $-1,4$, а по палладию $\approx 0,7$.

Таким образом, совокупность установленных диагностических критериев позволяет сделать вывод, что рассматриваемый электродный процесс на стали 12Х18Н10Т осложнен химической стадией диссоциации комплексов палладия, а электрохимическая стадия является необратимой, как и при восстановлении палладия из пирофосфатно-аммиачного электролита на платиновом электроде.



РАЗДЕЛ 4

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ ПАЛЛАДИЯ ИЗ ПОЛИЛИГАНДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Гальванические сплавы обладают рядом преимуществ, в сравнении, с покрытиями индивидуальными металлами, поскольку при обоснованной селекции сплавобразующих элементов могут обладать уникальными физико-механическими и физико-химическими свойствами. Кроме того, в процессе электролитического сплавообразования может быть достигнут эффект сверхаддитивного улучшения свойств исходных металлов [88], что, учитывая дефицит и высокую стоимость платиноидов, привлекает внимание как возможностью снижения содержания благородных металлов [89], так и может послужить альтернативой

для их полной замены сплавами. Рациональный выбор состава катализатора позволяет обеспечить покрытие необходимую термостойкость, уменьшить переходное сопротивление, повысить коррозионную стойкость, однако общей проблемой при замене благородных металлов является обеспечение и прогнозирование каталитической активности.

4.1 Кинетические закономерности электроосаждения сплава палладий-никель из полилигандного электролита

4.1.1 Механизм соосаждения палладия и никеля в сплав из пирофосфатно-аммиакатного электролита

Для получения сплавов могут быть использованы те же полилигандные системы, что и для выделения отдельных металлов. В работах [90-92] значительное внимание уделено кинетическим закономерностям электродных реакций и осаждению никеля и других металлов из полилигандных электролитов на основе пирофосфатных комплексов. Совместное осаждение палладия и никеля из водных электролитов осложнено наличием значительной разности электродных потенциалов, однако существенное различие констант нестойкости пирофосфатно-аммиакатных комплексов для палладия [82] ($K_n(\text{PdNH}_3\text{P}_2\text{O}_7^{2-}) = 5 \cdot 10^{-29}$) и никеля [92] ($K_n(\text{NiNH}_3\text{P}_2\text{O}_7^{2-}) = 5,6 \cdot 10^{-9}$) создает условия для сближения потенциалов и совместного их осаждения в сплав.

Потенциодинамические вольтамперограммы восстановления палладия (рис. 4.1, кривая 1) и никеля (рис. 4.1, кривая 3) из пирофосфатно-аммиакатного электролита свидетельствуют, что осаждение благородного металла происходит при потенциалах, более положительных, чем потенциал выделения никеля.

Однако в определенном интервале потенциалов становится возможным соосаждение указанных металлов в сплав (рис. 4.1, кривая 2), так как выделение палладия происходит со свехполяризацией, а никеля – с деполяризацией.

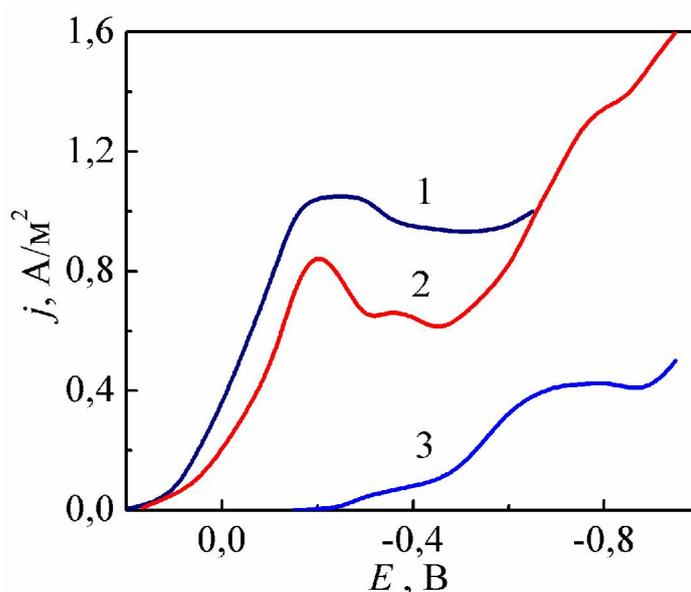


Рис. 4.1. Потенциодинамические вольтамперограммы восстановления палладия (1), сплава Pd-Ni (2), никеля (3) из пирофосфатно-аммиакатного электролита, при pH=9,5–10,5, $s=0,01$ В/с

На вольтамперограмме выделения сплава палладий-никель во всем интервале сканирования потенциалов фиксируется одна волна восстановления, которой отвечает одна обратная волна. При увеличении скорости развертки потенциала ($s \geq$ мВ/с) в катодной области регистрируется предволна при потенциалах более

электроположительных, чем вторая, а разность потенциалов предволны $E_{\text{пк}}^1$ и катодного пика $E_{\text{пк}}^2$ составляет около 0,6 В.

При повышении скорости развертки потенциала на вольтамперограммах визуализируется два катодных пика, потенциалы которых смещаются в более отрицательную сторону, а токи возрастают (табл. 4.1). Значение разности потенциалов пиков, а также полуширина пиков отражают необратимость процесса переноса заряда.

Таблица 4.1

Влияние скорости поляризации на кинетические параметры реакции электровосстановления сплава палладий-никель. Состав раствора, моль/дм³: 0,002 Pd²⁺, 0,04 Ni²⁺, 0,5 K₄P₂O₇, 0,5 NH₄OH

s , В/с	E_c , В	$E_{\text{п}}^1$, В	$E_{\text{п/2}}^1$, В	$j_{\text{п}}^1$, А/м ²	$E_{\text{п}}^2$, В	$E_{\text{п/2}}^2$, В	$j_{\text{п}}^2$, А/м ²
0,002	0,448	0,10	0,11	1,12	-0,42	-0,37	1,0
0,005	0,453	0,11	0,12	1,25	-0,43	-0,37	1,1
0,01	0,463	0,11	0,12	1,31	-0,43	-0,38	2,1
0,02	0,450	0,10	0,17	1,75	-0,45	-0,41	3,1
0,05	0,460	0,18	0,20	2,75	-0,54	-0,44	5,6

Из парциальных гальваностатических зависимостей (рис. 4.2) следует, что при низких плотностях тока и потенциалах до -0,8 В скорость восстановления палладия существенно превосходит скорость выделения никеля в сплав, поэтому последний «обогатывается» более положительным металлом. При повышении плотности тока поляризации, а, соответственно, и смещения потенциала в сторону отрицательных значений, восстановление никеля увеличивается (рис. 4.2, кривая 4), а палладия стабилизируется. Следовательно, в интервале потенциалов -0,85...-

1,0 сплав обогащается никелем, однако одновременно снижается выход по току, так как интенсифицируется также и реакция выделения водовода (рис. 4.2, кривая 2).

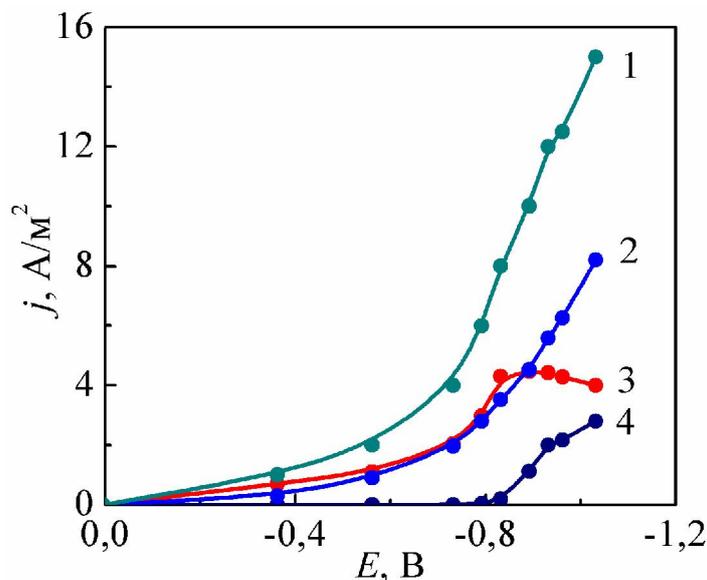


Рис. 4.2. Суммарная (1) и парциальные гальваностатические зависимости выделения водорода (2), палладия (3) и никеля (4). Состав раствора моль/дм³: Pd²⁺ – 0,002, Ni²⁺ – 0,04, K₄P₂O₇ – 0,5, NH₄OH – 0,5, при t=20 °С

Увеличение концентрации пирофосфат-ионов в электролите не сказывается на характере поляризационных зависимостей, что связано с присутствием в растворе электролита прочных комплексов: Pd(NH₃)P₂O₇²⁻ и Pd(P₂O₇)₂⁶⁻.

При изменении соотношения концентраций компонентов c(Ni(II))/c(Pd(II)) (рис. 4.3) от 20:1 до 5:1, предволна становится более ярко выраженной, потенциал волны E_{пк}¹ смещается в сторону отрицательных значений более чем на 0,25 В, из чего можно заключить, что первый пик характеризует восстановление палладия в сплав.

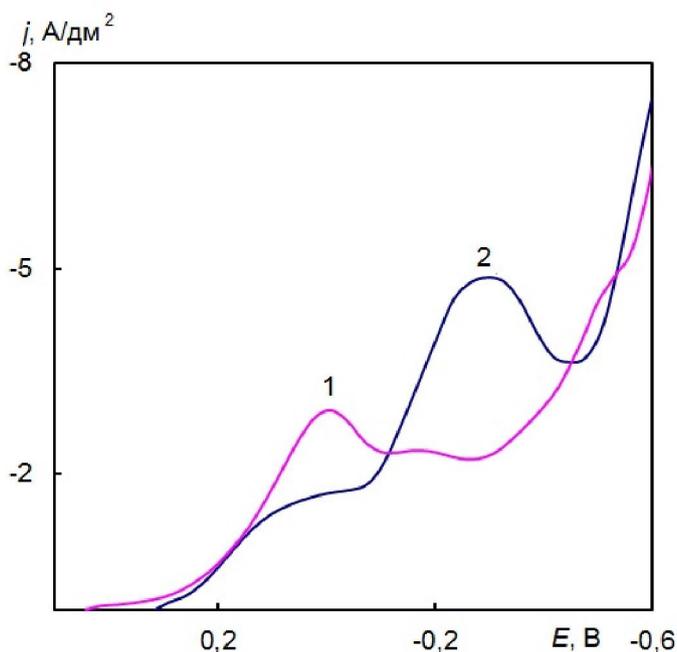


Рис. 4.3. Поляризационные зависимости выделения сплава палладий-никель из раствора, моль/дм³: $c(\text{Pd(II)}) - 2 \cdot 10^{-3}$, $c(\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7) - 5 \cdot 10^{-1}$, $c(\text{NH}_4\text{OH}) - 0,5$, $c(\text{KCl}) - 1,0$ при $c(\text{Ni(II)}) - 4 \cdot 10^{-2}$ (1) моль/дм³, $c(\text{Ni(II)}) - 1 \cdot 10^{-2}$ (2) моль/дм³, $s = 0,05$ В/с

Повышение температуры электролита приводит к вырождению первого пика в катодной области уже при 40 °С, что свидетельствует об уменьшении затруднений при выделении палладия в сплав. В тоже время высота второго пика возрастает, а потенциал пика практически не зависит от температуры.

Для установления закономерностей протекания отдельных стадий электровосстановления сплава палладий-никель были использованы зависимости тока пиков ($j_{\text{п}}^1$ и $j_{\text{п}}^2$) и потенциалов пиков $E_{\text{пк}}^1$ и $E_{\text{пк}}^2$ от скорости сканирования потенциала s . Результаты измерения показали, что потенциалы пиков $E_{\text{пк}}^1$ и $E_{\text{пк}}^2$ с увеличением скорости сканирования смещаются в область более отрицательных значений (рис. 4.4 а), однако при малых скоростях развертки потенциал $E_{\text{пк}}^2$ от скорости практически не зависит и график $E - \lg s$ выходит на асимптоту.

Зависимость тока пиков от скорости сканирования потенциалов линейна с положительным угловым коэффициентом при увеличении скорости развертки (рис. 4.4 б), однако не проходит

через начало координат для обоих пиков, что свидетельствует о необратимости электрохимической реакции.

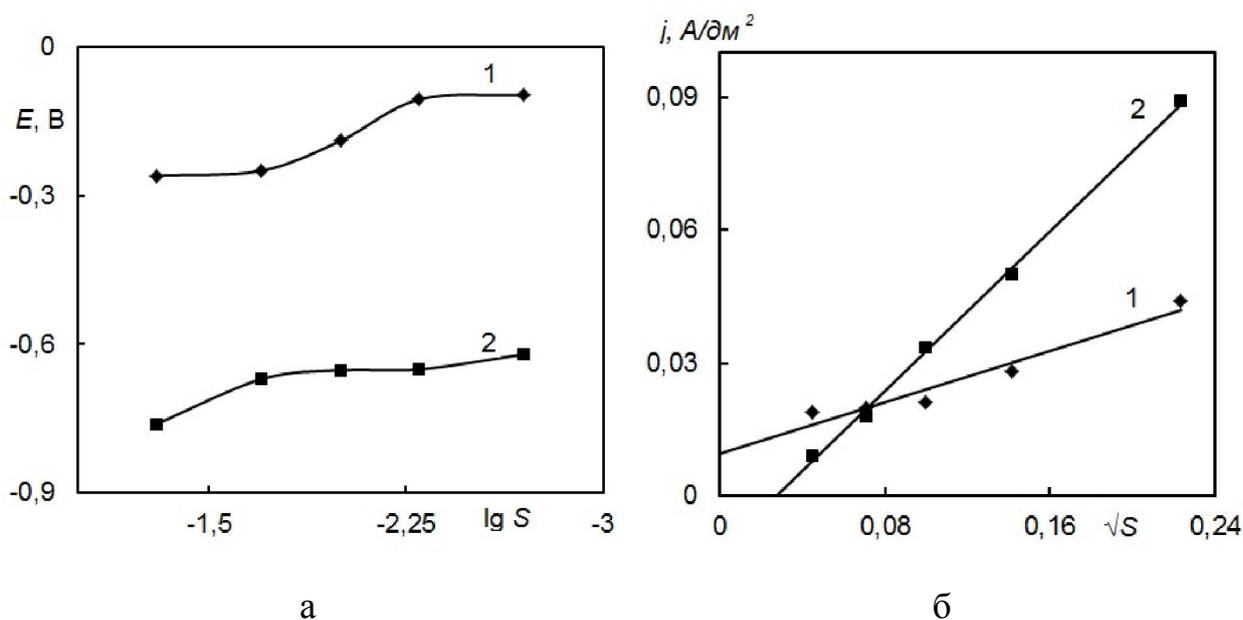


Рис. 4.4. Зависимость а – потенциалов пиков от $\lg s$; б – тока пика от скорости сканирования потенциала для сплава палладий-никель. Состав раствора, моль/дм³: $c(\text{Pd(II)}) - 2 \cdot 10^{-3}$, $c(\text{Ni(II)}) - 4 \cdot 10^{-2}$, $c(\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7) - 5 \cdot 10^{-1}$, $c(\text{NH}_4\text{OH}) - 0,5$

Критерий Семерано для первой катодной волны составляет $X_s = 0,27$, а для второй практически вдвое больше $0,5$ ($X_s = 0,72$), что свидетельствует об адсорбции реагента.

Кроме того, в полилигандном электролите при осаждении сплава Pd-Ni была отмечена интересная особенность, состоящая в том, что для первой волны характерна ниспадающая зависимость $j_{\text{п}}^{1/s^{1/2}}$ с ростом скорости развертки потенциала (рис. 4.5), причем с увеличением $s \geq 0,01$ В/с ее вклад нивелируется, тогда как для второй волны значение $j_{\text{п}}^{1/s^{1/2}}$ с ростом скорости сканирования потенциала изменяется симбатно (см. рис. 4.5).

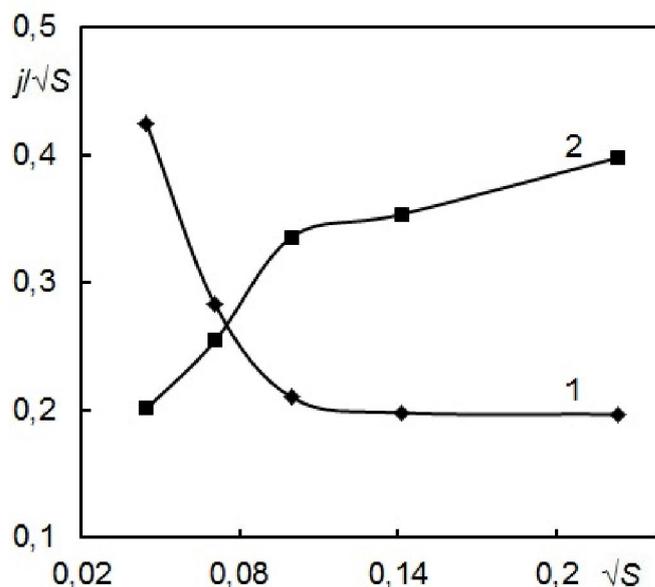


Рис. 4.5. Зависимость $j_p \cdot s^{-1/2}$ - s первого пика (1) и второго (2) пика для сплава палладий-никель. Состав раствора, моль/дм³: $c(\text{Pd(II)}) - 2 \cdot 10^{-3}$, $c(\text{Ni(II)}) - 4 \cdot 10^{-2}$, $c(\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7) - 5 \cdot 10^{-1}$, $c(\text{NH}_4\text{OH}) - 0,5$, $c(\text{KCl}) - 1,0$

Поляризационные зависимости обеих волн в координатах смешанной кинетики $E - \lg[j \cdot j_p / j_d - j]$ линейны с угловым коэффициентом более 59 мВ, что также указывает на необратимость рассматриваемого процесса [86].

Весьма эффективным способом установления природы торможения отдельных стадий является температурно-кинетический метод, позволяющий по изменению и абсолютному значению эффективной энергии активации определить природу лимитирующей стадии.

Как известно, С.В. Горбачевым в ряде работ, выполненных в 40-50-х годах [93], было показано, что перенося закономерности кинетики химических реакций на реакции электрохимические, можно установить природу электродной поляризации путем анализа

зависимости силы тока от температуры при различных значениях поляризации.

Эффективную энергию активации $A_{эф}$ обычно вычисляют при постоянном потенциале или перенапряжении по наклону линейных зависимостей в Аррениусовых координатах [94], $\lg j - \frac{1}{T}$, где T – температура, с последующим определением искомого значения как:

$$A_{эф} = -2,3R \operatorname{tg} \alpha \quad (4.1)$$

где α – угол наклона.

Для случая диффузионных ограничений электродных процессов экспериментально установленное значение энергии активации не превышает 21 кДж·моль⁻¹. Для лимитирующей стадии переноса заряда экспериментально найденные значения энергии активации превышают 42 кДж·моль⁻¹, при этом эффективная энергия активации плавно снижается с ростом поляризации электрода, тогда как для замедленной диффузии не зависит от изменения поляризации. Для химической реакции значения энергии активации составляет 20-50 кДж·моль⁻¹.

Значение эффективной энергии активации, рассчитанное с использованием температурно-кинетического метода [95] для второй волны составляет 30 кДж/моль, что свидетельствует о наличии лимитирующей химической реакции в процессе осаждения сплава.

Отношение токов прямого и обратного пиков составляет $j_{па}/j_{пк} > 1$ и меняется антибатно скорости развертки потенциала. Кроме того первак катодная волна вольтамперограмм характеризуется антибатной зависимостью $j_{п}/s^{1/2}$ от s , причем с

повышением скорости развертки потенциала $s \geq 0,01$ В/с первая волна выражается. Для второй катодной волны $j_{\text{п}}/s^{1/2}$ растет симбатно s .

Анализ характеристических кинетических критериев и зависимостей токов пиков от концентрации пирофосфат-ионов [85, 86, 87], как и значения порядков реакции по $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ -ионам $p = -1$, свидетельствуют, что стадия разряда предшествует химической реакции диссоциации полилигандных комплексов сплавообразующих металлов



где $\text{M}=\text{Pd}, \text{Ni}$.

4.1.2 Общая схема осаждения сплава палладий-никель

За счет изменения соотношения концентрация солей сплавообразующихся компонентов или использования соответствующих лигандов, можно сблизить потенциалы восстановления металлов разной природы. Однако, следует обратить внимание на тот факт, что механизм восстановления этих металлов в большинстве случаев является подобным: предшествующая разряду химическая реакция диссоциации комплексов (частности пирофосфорных) [81], или непосредственно катодное восстановление положительно заряженных комплексов (в частности, аммиакатных) [96]. Таким образом, наблюдается совместное осаждение никеля с палладием, поскольку они образуют с одинаковыми лигандами комплексы, константы нестойкости которых отличаются на несколько порядков (см. рис.1.6).

Идентичность природы отдельных стадий, как и закономерностей их протекания [97], позволяет представить механизм сплавообразования обобщенной схемой (рис. 4.6), которая учитывает скорость объемной v_d и поверхностной v_{ds} диффузии компонентов из объема раствора ($x=\infty$) до поверхности электрода ($x=0$) или реакционного слоя ($x=\delta_p$); электрохимически k_{si} , прямые k_{fi} и обратные k_{bi} химические реакции, ионные равновесия в электролите с участием лигандов (L) и ионное произведение воды K_w ; совместную реакцию катодного выделения водовода; образование ад-атомов $(O)_{ад}$ или атомов кристаллической решетки $(O)_{кг}$.

Кроме того, процессы восстановления никеля и палладия, на наш взгляд, происходят параллельно и не является взаимнообусловленным, поскольку металлы способны образовывать катодные осадки отдельно (рис.4.6, направление *a* или *b*).

Среди известных двойных и тройных сплавов значительное место занимают такие которые образуются за счет восстановления электродноактивных частиц различной природы [97], или такие, отдельные составляющие которых индивидуально из водных растворов не восстанавливаются [98, 99]. При таких обстоятельствах для управления процессом сплавообразования не достаточно варьировать только составом электролита, но и необходимо теоретическое обоснование режимов электросинтеза на основании представлений о механизме и кинетики процессу в целом.

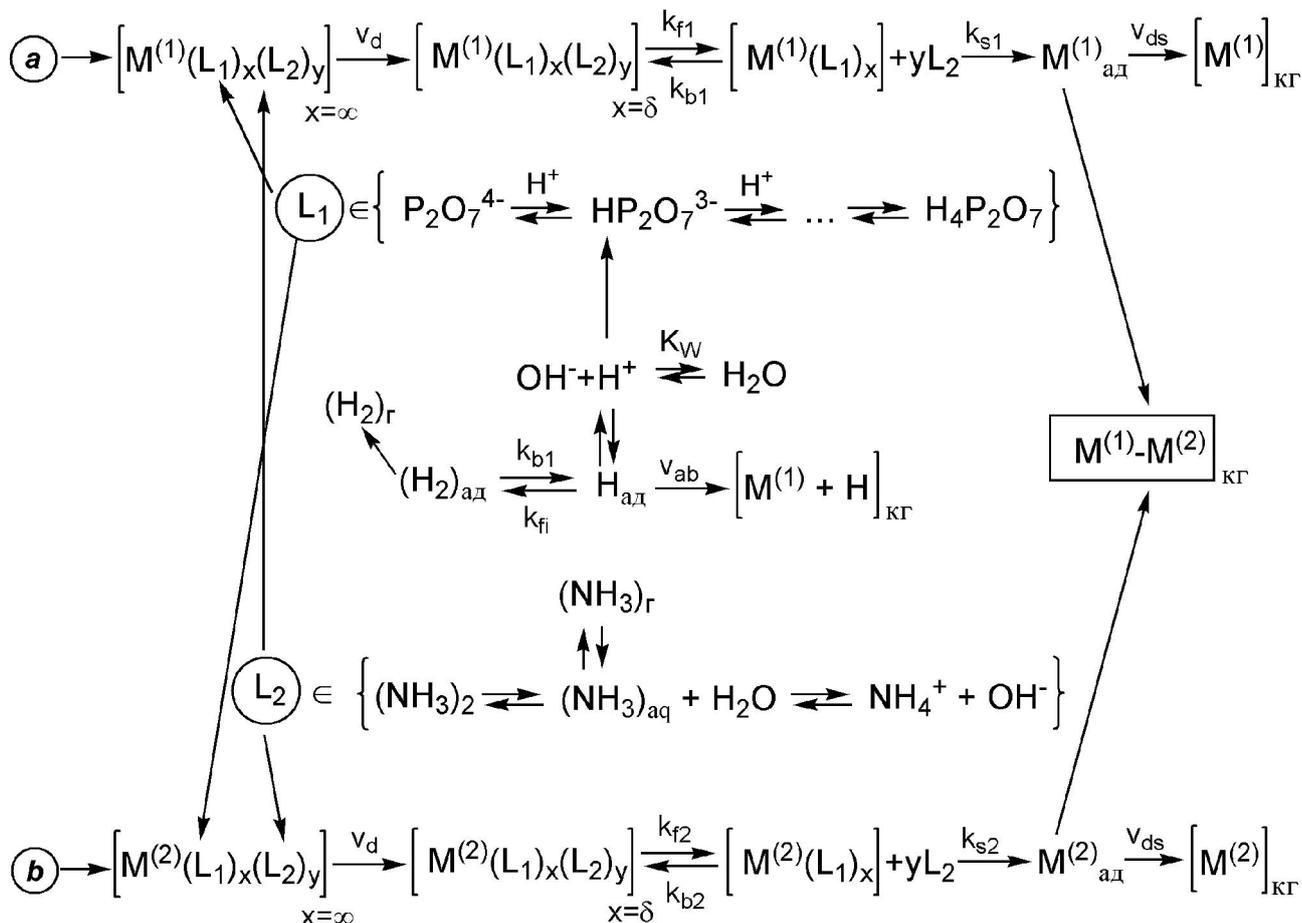


Рис. 4.6. Схема осаждения сплава палладий-никель из пиррофосфатно-аммиакатного электролита

4.2 Влияние режимов электролиза

4.2.1 Гальваностатический режим

Результаты исследования кинетики и механизма выделения сплава палладий-никель из полилигандного пиррофосфатно-аммиакатного электролита стали основой для разработки режимов формирования качественных покрытий, хорошо сцепленных с поверхностью. Исследовали влияние катодной плотности тока в гальваностатическом режиме на содержание никеля в сплаве

(рис. 4.7). Изменение соотношения концентраций основных компонентов в электролите $c(\text{Ni}^{2+}):c(\text{Pd}^{2+})$ от 20:1 до 5:1 приводит к снижению содержания никеля (рис. 4.7 а) в сплаве на 15...30 % в интервале плотностей тока 0,1...0,15 $\text{A}/\text{дм}^2$ [100], а максимальное содержание никеля (42 %) достигается при его двадцатикратном избытке в растворе по отношению к палладию и катодной плотности тока 0,125 $\text{A}/\text{дм}^2$.

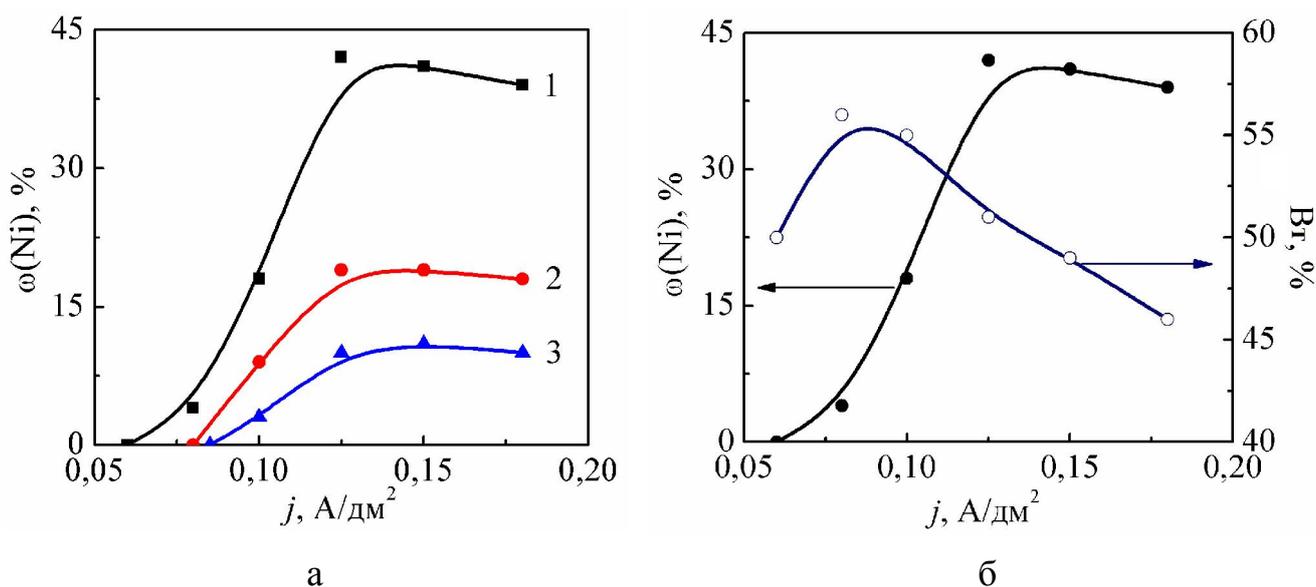


Рис.4.7. Влияние плотности тока на состав (а) и выход току (б) сплава Pd-Ni при соотношении концентраций $c(\text{Ni}^{2+}):c(\text{Pd}^{2+})$: 1 – 20:1; 2 – 10:1; 3 – 5:1

При малых плотностях тока никель в сплав практически не восстанавливается, как это следует и из характера поляризационных зависимостей. Рост катодной плотности тока приводит к резкому увеличению содержания никеля в сплаве, которое достигает максимума 42% при $j_{\text{к}}=0,125 \text{ A}/\text{дм}^2$, а дальнейшее повышение плотности тока лишь стабилизирует содержание Ni. При плотностях тока, превышающих 0,2 $\text{A}/\text{дм}^2$, на катоде осаждаются матовые, шероховатые, «подгоревшие» покрытия, плохо сцепленные с поверхностью подложки.

Зависимость выхода по току сплава от перечисленных параметров имеет аналогичный характер – достигает максимального значения $W_t = 50 \dots 55 \%$ при $j = 0,08 \dots 0,1 \text{ А/дм}^2$, и снижается почти на 10% при $j = 0,18 \dots 0,2 \text{ А/дм}^2$ (рис.4.7 б) вследствие интенсификации совмещенной реакции выделения водовода.

Повышение температуры до $50 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 4.8) приводит к антибатному изменению зміни $\omega(\text{Ni})$ в сплаве, и обусловлено теми же причинами – ускорения предварительной химической реакции диссоциации полилигандных комплексов палладия, особенно чувствительных при высоких $(\text{Ni}^{2+}):c(\text{Pd}^{2+})$.

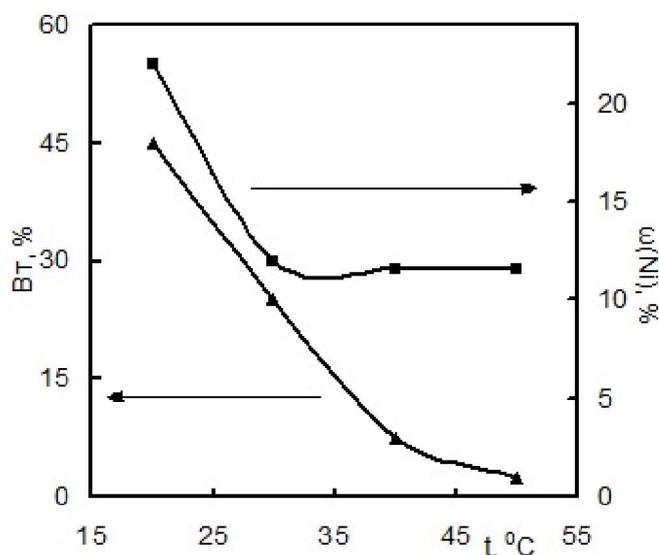


Рис. 4.8. Влияние температуры электролита на содержание никеля в сплаве и выход по току при $j_k = 0,1 \text{ А/дм}^2$. Состав раствора, моль/дм³:
 $c(\text{Pd(II)}) - 2 \cdot 10^{-3}$,
 $c(\text{Ni(II)}) - 4 \cdot 10^{-2}$,
 $c(\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7) - 5 \cdot 10^{-1}$,
 $c(\text{NH}_4\text{OH}) - 0,5$

Исходя из таких температурных зависимостей электролиз целесообразно проводить без подогрева при $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$. Именно соотношение концентраций главных сплавообразующих элементов в электролите имеет важнейшее значение для управления составом сплава и выходом по току.

Действительно, при повышении соотношения концентраций от $c(\text{Ni}^{2+}):c(\text{Pd}^{2+})=5:1$ до $c(\text{Ni}^{2+}):c(\text{Pd}^{2+})=20:1$ содержание никеля в сплаве возрастает на 15...30 % мас. (рис.4.9 а) при рабочих плотностях тока (0,1...0,15 А/дм²), а выход по току – снижается (рис.4.9 б).

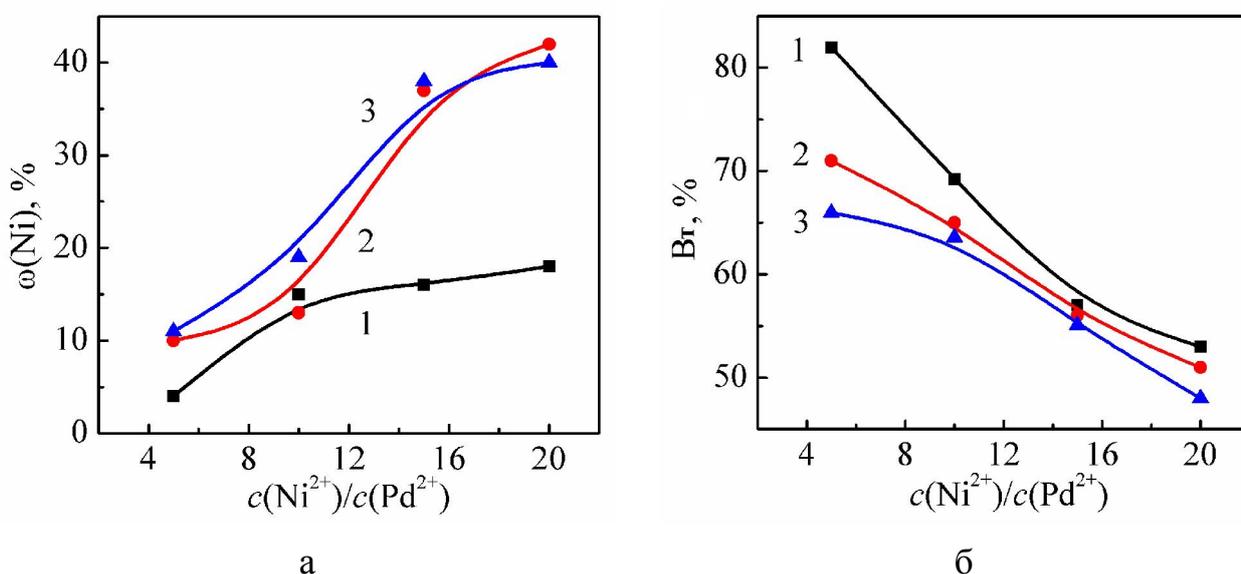


Рис.4.9. Влияние соотношения концентраций сплавообразующих компонентов в электролите на состав (а) и выход по току (б) сплава Pd-Ni, осажденного в гальваностатическом режиме при j_k , А/дм²: 1 – 0,10; 2 – 0,125; 3 – 0,15

4.2.2 Импульсный режим

Ограничения гальваностатического режима находятся в площади «плотность тока – содержание никеля в сплаве (граничная 45%) – качество покрытий», тогда как импульсный электролиз позволяет повысить рабочую плотность тока, а, следовательно $\omega(\text{Ni})$, без потери качества [101].

Как было показано в работах Кублановского и Костина [36], при соосаждении палладия и никеля в сплав в импульсном режиме увеличивается скорость разряда ионов никеля, как более активного

компонента сплава, улучшается качество покрытий, возрастает допустимая рабочая плотность тока. Кроме того, известно, что импульсный электролиз может применяться как способ подавления контактного обмена при нанесении катодных металлических покрытий на более активные подложки [102]. Поэтому установление закономерностей формирования покрытий сплавом палладий-никель с прогнозируемо высокой коррозионной стойкостью и каталитической активностью из полилигандного электролита в импульсном режиме, а также обоснование возможности и путей повышения выхода по току, как и оптимизация условий осаждения, представляют несомненный интерес.

Содержание никеля в сплаве возрастает при антибатном изменении выхода по току при повышении амплитуды импульсного тока $j_{и}$, и при достижении $j_{и} = 12,5...15$ А/дм² оба показателя стабилизируются на уровне $\omega(\text{Ni}) = 65...70$ % мас., $\text{Вт} = 57...60$ % (рис.4.10 а), что превышает показатели гальваностатического электролиза.

Необходимо отметить, что минимум ВТ сплава и максимум $\omega(\text{Ni})$ наблюдаются при одних и тех же значениях $j_{к}$. На наш взгляд, содержание никеля в сплаве растет вследствие снижения скорости совмещенной реакции выделения водорода.

Часовые параметры электролиза – длительность импульса $t_{и}$ и паузы $t_{п}$ ограничиваются рядом условий: минимальная граница $t_{и}$ должна быть достаточной для достижения потенциала соосаждения металлов в сплав, а максимальная – обеспечивать качество покрытий и эффективность электролиза; $t_{п}$ положительно влияет на протекание предварительной химической реакции, но слишком

длительная пауза существенно снижает V_t сплава, а время электролиза при других равных условиях возрастает. Исследования показали, что $\omega(\text{Ni})$ возрастает при $2 < t_{\text{и}} < 5$ мс и снижении длительности паузы в интервале $20 < t_{\text{п}} < 50$ мс.

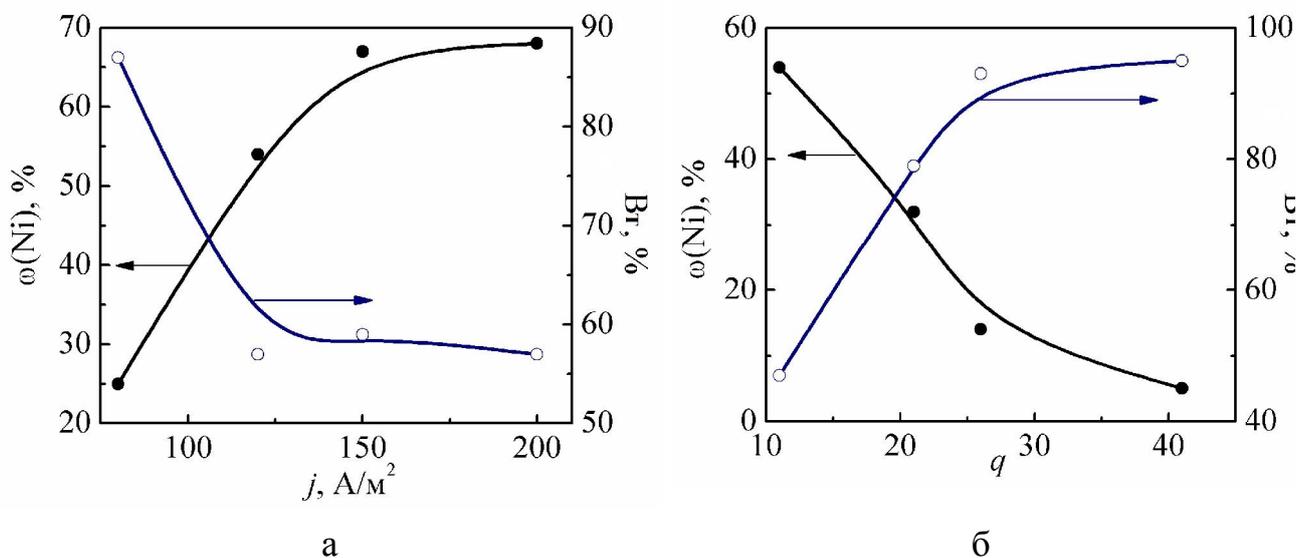


Рис.4.10. Влияние амплитуды плотности импульсного тока ($q = 11, f = 9,1$ Гц) (а) и скважности импульсов (при $j_{\text{и}} = 120 \text{ A/m}^2$) (б) на состав и выход току сплава Pd- Ni

Результаты электролиза – выход по току и $\omega(\text{Ni})$ – антибатно зависит от скважности импульсов q (рис. 4.10 б), а при неизменной q и $j_{\text{и}} = \text{const}$ снижение частоты импульсов f приводит к повышению $\omega(\text{Ni})$ [103]. Таким образом, максимальное содержание никеля в сплаве достигается при соотношении $t_{\text{и}}:t_{\text{п}} = 1:10 \dots 1:20$.

В этих условиях зависимость содержания никеля в сплаве от частоты импульсов приобретает экстремальный характер (рис. 4.11). Очевидно, что максимум на зависимости связан с затруднениями выделения водорода на компонентах сплава [62], причем максимальное значение $\omega(\text{Ni})$ практически не зависит от амплитуды импульсного тока.

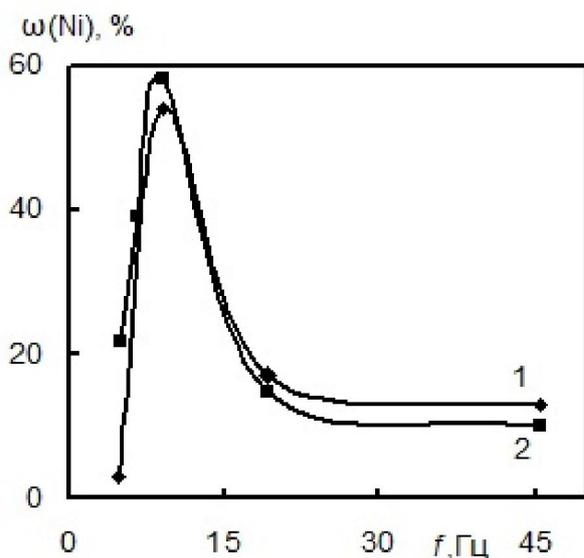


Рис. 4.11. Влияние частоты импульса на содержание никеля в сплаве палладий-никель при $j_k = 0,8 \text{ А/дм}^2$ (1), $j_k = 1,2 \text{ А/дм}^2$ (2). Состав раствора, моль/дм³: Pd(II) – $2 \cdot 10^{-3}$, Ni(II) – $4 \cdot 10^{-2}$, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – $5 \cdot 10^{-1}$, NH_4OH – 0,5

Нелинейный характер зависимостей функций отклика от параметров импульсного электролиза обусловил необходимость использования 3D графики (рис.4.12) для визуализации результатов электролиза и последующей оптимизации его режимов.

Визуализация полученных зависимостей в 3-мерном пространстве позволяет обосновано выбирать режимы импульсного электролиза для осаждения покрытий сплавом палладий-никель заданного состава.

Из рис. 4.12 следует, что максимальное содержание никеля в сплаве достигается при поляризации импульсным током с амплитудой плотностью 1,1...1,4 А/дм² и частотой 10...15 Гц. Повышение частоты при $j_i = \text{const}$ или выход за обозначенные границы j_i ($f = \text{const}$) приводит к резкому снижению $\omega(\text{Ni})$.

Содержание никеля в сплаве при малых плотностях тока в широком интервале частот близко к нулю, а повышение амплитуды тока частотой 10 Гц обуславливает осаждение сплава с экстремумом $\omega(\text{Ni})$ на уровне 80 % при $j_k = 1,0 \dots 1,5 \text{ А/дм}^2$. Интервал амплитуд j_k ограничен значением $j_k = 2,2 \text{ А/дм}^2$, выше

которого во всем диапазоне частот образуются темные шероховатые покрытия, плохо сцепленные с поверхностью [104].

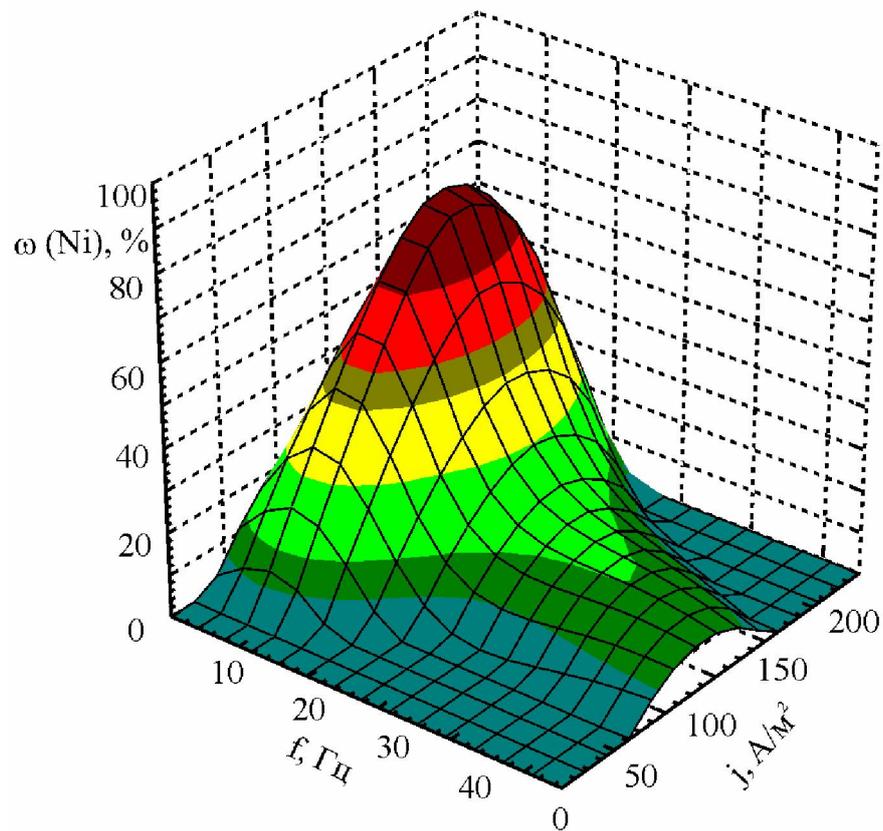
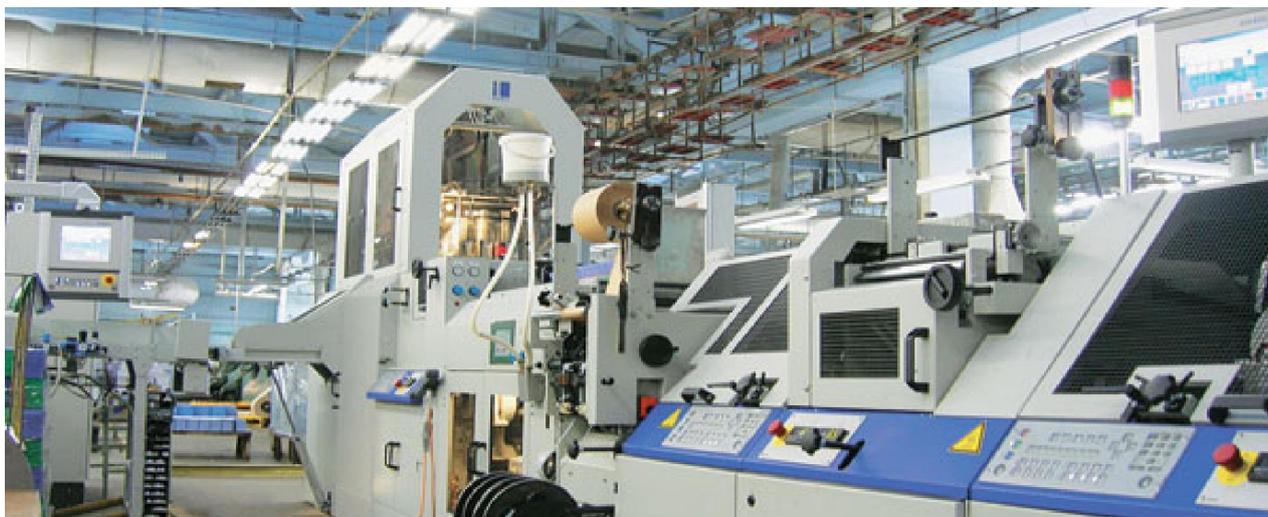


Рис. 4.12. Влияние амплитуды плотности тока и частоты импульсов на состав сплава Ni-Pd



РАЗДЕЛ 5

ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО НАНЕСЕНИЯ СПЛАВОВ ПАЛЛАДИЯ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ

5.1 Технологический режим электроосаждения покрытия палладием

Благодаря высокой прочности полилигандного комплекса палладия потенциал выделения Pd(II) из пирофосфатно-аммиачного электролита смещается в область более отрицательных значений в сравнении с потенциалами выделения палладия из аммиачно-хлоридного [44] и других, часто используемых на практике электролитов [105], что обеспечивает

осаждение равномерных покрытий палладием на подложки из наиболее перспективных материалов носителей – нержавеющей стали и сплавов никеля. Благодаря возможности управления кинетическими параметрами процесса осаждения создаются условия для повышения адгезии покрытия палладием к носителям из неблагородных металлов. По результатам кинетических исследований [87, 88] для электроосаждения палладия предложен электролит [106], состав которого приведен в табл.5.1.

Таблица 5.1

Состав пирофосфатно-аммиачного электролита палладирования

Состав электролита	Концентрация компонентов, г/дм ³
Хлорид палладия (в пересчете на металл)	2-35
Пирофосфат калия	100-350
Хлорид аммония	1,5-10
Гидроксид аммония	до pH 9,5-10,5

Зависимость выхода по току сплава (ВТ) от катодной плотности тока (рис. 5.1) в гальваностатическом режиме имеет ниспадающий характер, причем с увеличением плотности тока возрастает влияние температуры. При $j_k=5-10 \text{ А/м}^2$ и комнатной температуре на зависимости наблюдается плато, а при малых плотностях тока выход по току приближается к 100%. Незначительное повышение температуры приводит к уменьшению выхода по току металла вследствие более значимого ускорения реакции выделения водорода.

Осаждение палладия при плотностях тока, превышающих 20 A/m^2 , приводит к получению матовых, шероховатых, плохо сцепленных с поверхностью подложки палладиевых покрытий.

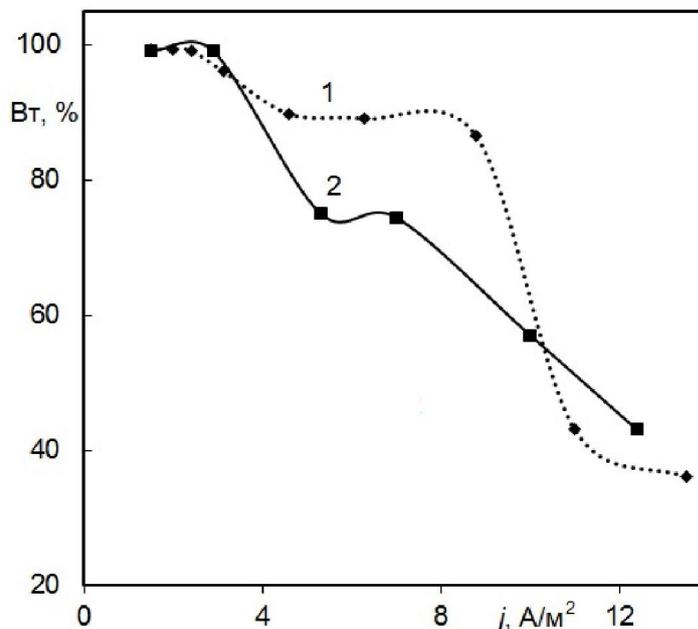


Рис. 5.1. Зависимость выхода по току палладия от плотности тока при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (1) и $45 \text{ }^\circ\text{C}$ (2). Состав электролита, г/дм^3 : PdCl_2 -1,0, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -35,0, NH_4OH -0,5, $\text{pH}=10$

Необходимо учесть, что при длительном использовании пирофосфатно-аммиакатного электролита палладирования без корректирования значение pH снижается и асимптотически стремится к $\text{pH} \sim 7$, что ведет к образованию протонированных пирофосфатных комплексов палладия, и, в свою очередь, контактному обмену, отрицательно влияя на адгезию и декоративные свойства покрытия. Корректировку пирофосфатно-аммиакатного электролита проводим раствором аммиака или гидроксида аммония.

Из пирофосфатно-аммиакатного электролита (табл. 5.2) на подложку из коррозионностойкой стали можно осаждать покрытия

палладием толщиной до 20 мкм при сохранении адгезии и целостности покрытия, однако для целей катализа вполне достаточным представляется нанесение покрытий толщиной 1-2 мкм.

Таблица 5.2

Параметры процесса электроосаждения палладиевого покрытия

Катодная плотность тока, А/дм ²	0,1-0,8
Выход по току, %	87-98
Скорость осаждения, мкм/мин	0,03-0,4
Внешний вид покрытий, нанесенных на сталь	Матовые покрытия серого цвета, с хорошей адгезией
Наличие трещин и микротрещин	Отсутствуют

Таким образом, положительные результаты апробации свидетельствуют о целесообразности применения пирофосфатно-аммиакатного электролита палладирования приведенного состава, технологические параметры реализации которого позволяют наносить качественные покрытия.

5.2 Технологические режимы нанесения покрытий сплавом палладий-никель

5.2.1 Гальваностатический режим

На основании результатов ранее установления кинетических закономерностей и механизма электрокристаллизации предложен полилигандный электролит для нанесения покрытий сплавом палладий-никель. В гальваностатическом режиме электролиза

пирофосфатно-аммиакатного электролита происходит осаждение сплава палладий-никель в форме светло-серого осадка. Выход по току сплава практически не зависит от катодной плотности тока (см. рис. 4.9) и находится в пределах 50...55%. Однако, при $j_k \geq 0,2 \text{ A/дм}^2$ выход по току сплава резко падает вследствие интенсикации парциальной реакции выделения водорода.

Изменение концентрации сплавообразующих компонентов и пирофосфат-ионов в электролите влияет на содержание компонентов (рис. 5.2) в составе сплава [102].

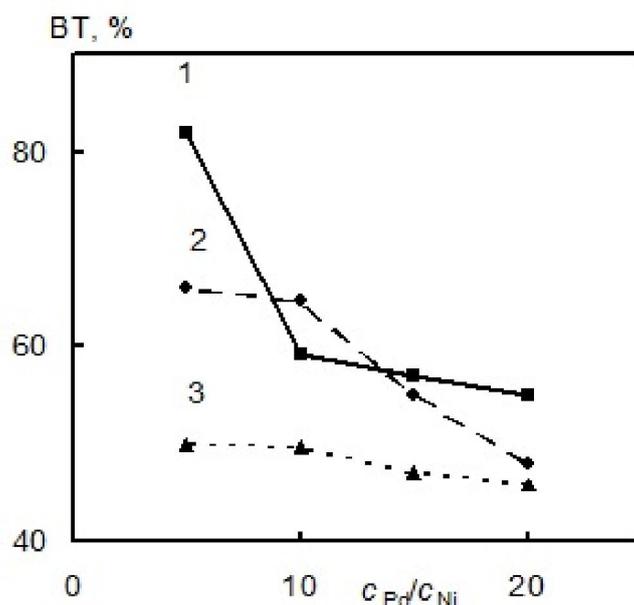


Рис. 5.2. Влияние соотношения концентрации компонентов в электролите на выход по току сплава в зависимости от катодной плотности тока, A/дм^2 :

$j_k = 0,100$ (1), $j_k = 0,150$ (2), $j_k = 0,125$ (3). Состав раствора, моль/ дм^3 :
 $\text{Pd(II)} - 2 \cdot 10^{-3}$, $\text{Ni(II)} - 4 \cdot 10^{-2}$, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - 5 \cdot 10^{-1}$, $\text{NH}_4\text{OH} - 0,5$, $\text{KCl} - 1,0$

Так, изменение соотношения концентраций электроактивных компонентов в электролите Ni(II):Pd(II) от 20:1 до 5:1, приводит к увеличению выхода по току сплава, который достигает максимального значения 82% при $j_k = 0,100 \text{ A/дм}^2$ и соотношении сплавообразующих компонентов Ni(II):Pd(II) на уровне 1:5, однако

вполне прогнозируемо из электролита данного состава осаждаются покрытия с низким содержанием никеля [107].

Температурно-кинетические исследования (см. рис. 4.8) показали, что незначительное повышение температуры электролита до 30 °С приводит к снижению выхода по току до 30%, а дальнейший рост температуры практически не влияет на ВТ сплава. Этот факт ограничивает температурный режим электролиза.

На основании результатов кинетических исследований обоснован состав и значения технологических параметров осаждения сплава Pd-Ni (табл. 5.3) из пирофосфатно-аммиакатного электролита в гальваностатическом режиме.

Таблица 5.3

Состав электролита и параметры электролиза для осаждения сплава палладий-никель

Состав электролита (г/дм ³) и значения параметров	
Палладий (II) хлорид (в пер. на металл)	2-20
Никель (II) хлорид (в пер. на металл)	15-60
Калий пирофосфат	250-450
Аммоний хлорид	10-30
Аммоний гидроксид	до рН 10-11
Температура, °С	18-25
Плотность тока, А/дм ²	0,2-1,2
Содержание никеля в сплаве, %	1-50
Скорость осаждения, мкм/мин	0,05-0,35
Выход по току, %	до 55

Однако отметим, что в этих условиях выход по току сплава не превышает 55%, поэтому интерес представляло использование нестационарных режимов для повышения эффективности процесса.

5.2.2 Импульсный режим

Как было показано ранее (см. раздел 3), в гальваностатическом режиме не удастся получить качественные покрытия с содержанием никеля более 45 %, и, кроме того, низкий выход по току ($\approx 50\%$) ограничивает использование гальваностатического режима для осаждения сплава палладий-никель.

Зависимости выхода по току сплава (см. рис. 4.10) от амплитуды импульса при постоянной частоте ($f = 9,1$ Гц) и скважности ($Q = 11$) носят экстремальный характер, причем минимум ВТ сплава и максимум $\omega(\text{Ni})$ наблюдается при одних и тех же значениях j_k . На наш взгляд, выход по току сплава снижается вследствие интенсификации совмещенной реакции выделения водорода. Как указывалось, в условиях электролиза с низкой длительностью импульса ($t_{\text{и}} \leq 0,005$ с) выход по току значительно снижается и составляет не более 40%, поскольку аппаратно не достигается запрограммированное значение потенциала электрокристаллизации сплава. Повышение скважности импульсов приводит к снижению выхода по току сплава при малых плотностях тока j_k (рис. 5.3).

При увеличении амплитуды импульсного тока зависимость ВТ – Q приобретает экстремальный характер с общей тенденцией к росту значений ВТ. Очевидно, повышение ВТ при увеличении j_k можно объяснить достижением потенциала осаждения сплава, а последующее снижение ВТ связано с ростом длительности паузы.

Следовательно, оптимальной скважностью импульсов для осаждения сплава палладий-никель с высоким выходом по току ($ВТ \approx 90,0\%$) следует считать интервал $Q=20-30$.

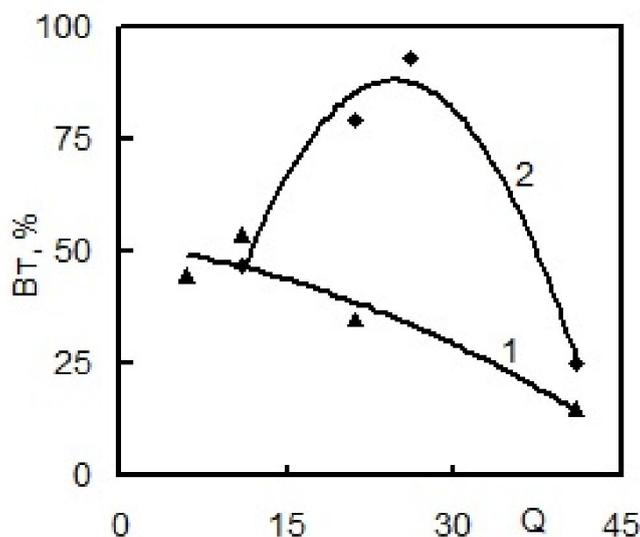


Рис. 5.3. Зависимость выхода по току сплава от скважности импульсов при $j_k = 0,8 \text{ А/дм}^2$ (1), $j_k = 1,2 \text{ А/дм}^2$ (2). Состав раствора, моль/дм³: Pd(II) – $2 \cdot 10^{-3}$, Ni(II) – $4 \cdot 10^{-2}$, $K_4P_2O_7$ – $5 \cdot 10^{-1}$, NH_4OH – 0,5

В таблице 5.4 приведены примеры режимов электроосаждения сплава палладий-никель при постоянном времени электролиза.

Сравнительный анализ показывает, что эффективными следует считать режимы 2, 3, 5, 8 и 11, которые позволяют получить сплав с высоким выходом по току.

Использование нестационарного режима с соотношением длительности импульс/пауза ($2 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1} \text{ с}$)/($1 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-1} \text{ с}$) и плотности тока $8-20 \text{ А/дм}^2$ дает возможность наносить сплав с высоким содержанием никеля и достаточно высоким (до 93%) выходом по току. Нижний предел интервала длительности импульсов обусловлен снижением выхода по току сплава.

Таблица 5.4

Влияние параметров импульсного электролиза на содержание никеля в сплаве и выход по току. Состав электролита, г/дм³: Pd(II) – 2, Ni(II) – 40, K₄P₂O₇ – 300, NH₄OH до pH=10

№	Режим электролиза			ВТ, %	ω никеля в сплаве, %
	j , А/дм ²	t импульса, с	t паузы, с		
1	4	$5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$	53	11
2	8	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-1}$	65	42
3		$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	87	25
4		$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	86	39
5	12	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	47	54
6		$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	93	15
7		$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-2}$	64	12
8	15	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	39	67
9	20	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	61	60

Увеличение длительности импульсов приводит к увеличению средней амплитуды импульсов выше предельной диффузионной и ухудшает качество покрытий, а паузы – к снижению эффективности осаждения. Предложенный интервал амплитуд импульсов плотности тока обусловлен тем, что при плотностях тока, больших 20 А/дм², существенно ухудшается качество покрытия, а при плотности тока, меньшей 8 А/дм², значительно снижается скорость осаждения покрытия. Варьирование амплитуды, длительности импульса и паузы позволяет управлять структурой и составом сплава.

Полученные результаты послужили основой для оптимизации режимов осаждения сплава палладий-никель в импульсном режиме (табл. 5.5).

**Параметры процесса электроосаждения покрытий сплавом
палладий-никель**

Характеристика способа и режим электролиза	
Амплитуда импульса, А/дм ²	8 - 20
Длительность импульса, с	$2 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-1}$
Длительность паузы, с	$1 \cdot 10^{-2}$ - $2 \cdot 10^{-1}$

5.2.3 Влияние режимов электролиза на структуру и морфологию покрытий

Разработанные составы растворов электролитов для осаждения палладийсодержащих покрытий обладают высокой рассеивающей способностью (рис.5.4), поскольку на развитой поверхности подложки даже в углублении осаждается покрытие.

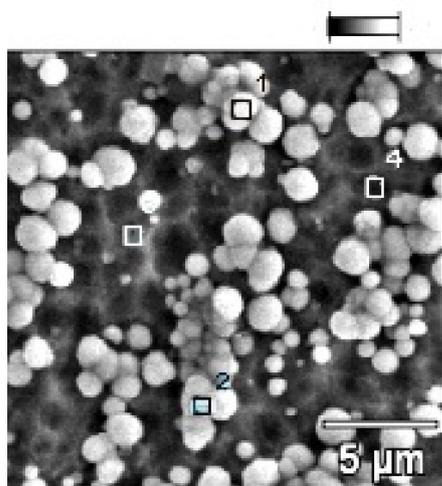
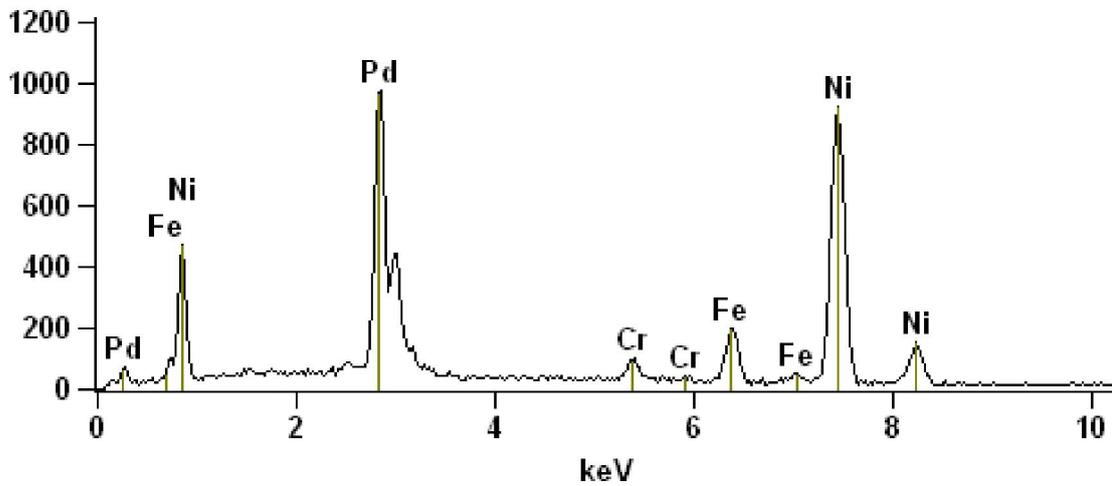


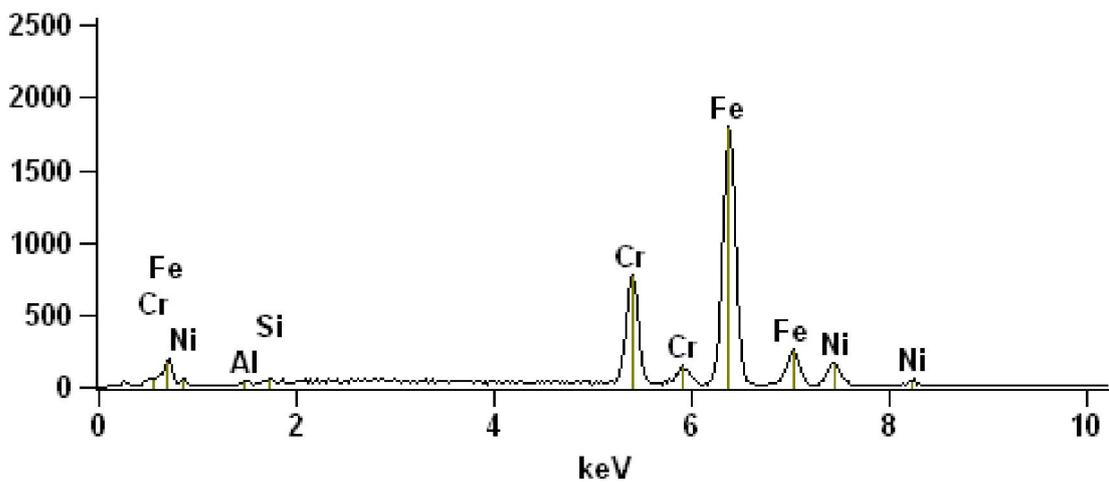
Рис. 5.4. Микрофотография (x2000) поверхности сплава палладий-никель с $\omega(\text{Ni})$ 20 % масс. после 30 с электролиза.

Химический состав сплава определяли из анализа характеристического рентгеновского спектра (рис. 5.5), полученного с помощью энерго-дисперсионного спектрометра INCA Energy 350. Возбуждение рентгеновского излучения

осуществляли обработкой образцов пучком электронов с энергией 15 кэВ.



а



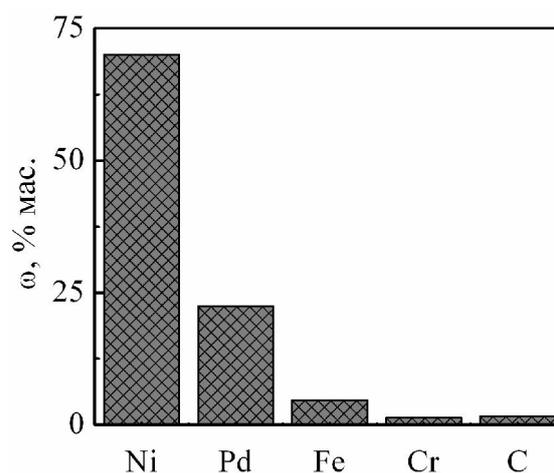
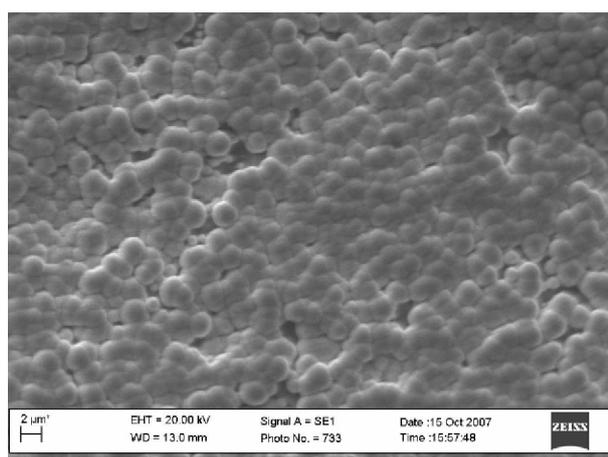
б

Рис. 5.5. Анализ распределения энергии рентгеновского излучения поверхности образца в точках 1, 2, (а) 3, 4 (б) (рис. 5.4) после 30 с осаждения сплава палладий-никель

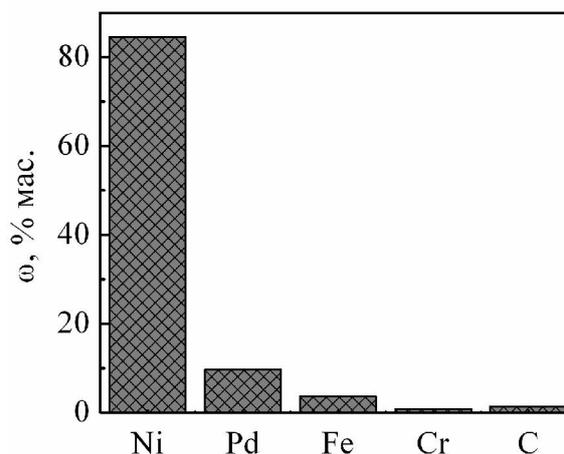
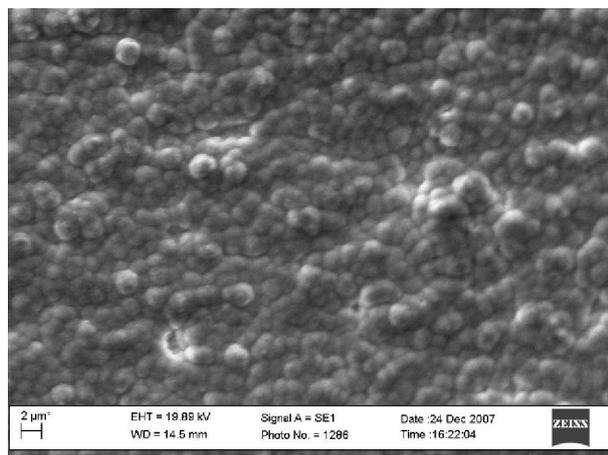
Подтверждением наличия покрытия сплавом палладий-никель на поверхности подложки служит наличие соответствующих пиков на рентгенограммах. На рентгеновских спектрах (рис. 5.5 а), регистрируемых в точках 1 и 2 (см. рис.5.4), появляются

соответствующие пики для покрытия сплавом палладий-никель, в то время как на рентгенограмме (рис. 5.5 б), сканируемой в точках 3 и 4, т.е. на поверхности подложки (рис. 5.4), отклики по палладию и никелю отсутствуют.

Содержание никеля в покрытие сплавом, осажденном в импульсном режиме, возрастает в сравнении с гальваностатическим на 10...12 %, как и степень перекрывания поверхности и равномерности осадка (рис.5.6).



а



б

Рис.5.6. Микрофотографии поверхности (x2000) и состав покрытий сплавом Pd-Ni, осажденных в гальваностатическом $j=0,11 \text{ A/дм}^2$ (а) и импульсном $j_{и}=1,2 \text{ A/дм}^2$ (б) режимах из полилигандных электролитов, толщина 3 мкм

Результаты сканирующей электронной микроскопии свидетельствуют об отсутствии включений фосфора и кислорода в покрытие, что подтверждает предположение об участии в стадии разряда частицы $\text{Pd}(\text{NH}_3)^{2+}$ как при нанесении палладия, так и сплава палладий-никель.

5.3 Электрохимический контроль состава и коррозионная стойкость покрытий сплавом Pd-Ni

5.3.1 Определение состава покрытий

Точное определение химического состава сырья, промежуточных и целевых продуктов производственного цикла необходимо при реализации технологических процессов в различных отраслях промышленного производства. С появлением новых современных технологий актуальность приобрели вопросы повышения чувствительности аналитических методов контроля и скорости диагностирования. В этом отношении большинство химических методов весьма продолжительны, предполагают использование достаточно чистых реактивов, далеко не всегда экологически безвредных, и часто не соответствуют требованиям современной науки и техники. Потому все чаще в практику внедряются физические, физико-химические, в том числе электрохимические методы определения химического состава, которые по техническим показателям превосходят классические методы аналитической химии, такие как гравиметрический и титриметрический анализ. В области малых концентраций классические методы вообще не используют, поэтому анализ может

быть выполнен с использованием только физических либо физико-химических и электрохимических методов.

Так, для определения палладия (II) широко используют фотометрический метод, базирующийся на определении оптической плотности раствора окрашенного комплексного соединения палладия (II) с нитрозо-R-солью в присутствии нитрата натрия при pH 4-6. Однако метод используют только для определения концентрации ионов палладия, например, непосредственно в технологических нитратных растворах аффинажного производства, поэтому его реализация требует предварительного растворения покрытий. Такой же метод используют и для определения второго компонента сплава – никеля, например, в составе легированных сталей [108, 109].

В то же время известно [110], что палладий способен поглощать огромное количество водорода (до 900 объемов на 1 объем металла), которое сорбируется и в растворах электролитов, тогда как другие металлы имеют на два порядка меньшую абсорбционную способность в отношении поглощения водорода. Например, сведения о способности к поглощению водорода никелем практически отсутствуют, а известные литературные данные свидетельствуют об очень слабой сорбционной способности. Именно эти фундаментальные свойства металлов использованы нами для определения состава сплава палладий-никель в варианте инверсионной вольтамперометрии [111].

Реализация подхода заключалась в регистрации катодной поляризационной зависимости в ячейке, заполненной раствором гидроксида калия, с использованием в качестве материала рабочего электрода палладия, никеля и сплавов палладий-никель для определения потенциала выделения водорода и последующего потенциостатического электролиза при потенциале выделения

водорода в течение 60 мин. По окончании электролиза регистрировали анодную вольтамперную зависимость.

Количество поглощенного атомарного водорода, поглощенного при катодной поляризации и окисленного в анодной реакции, определяется по площади под анодной поляризационной кривой (рис.5.7).

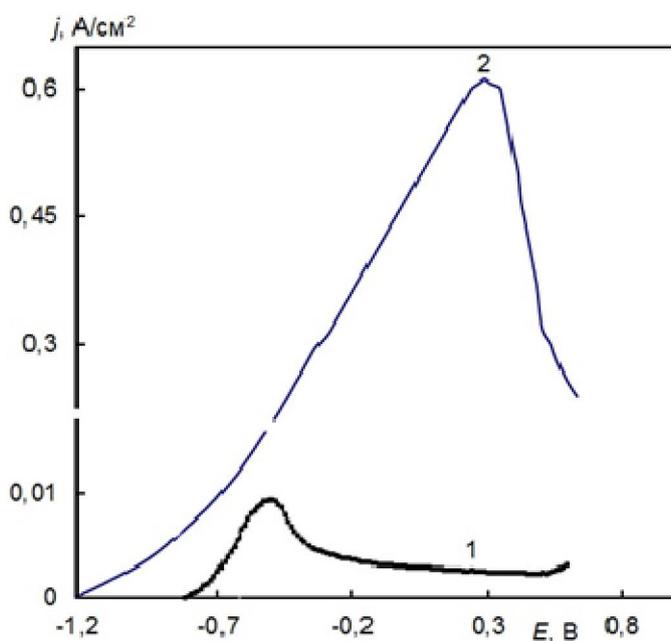


Рис. 5.7. Вольтамперная зависимость на палладиевом электроде до (1) и после (2) электролиза при потенциале выделения водорода.

Зарегистрировав вольтамперные зависимости и определив площадь для чистого палладия, никеля и сплавов Pd-Ni известного состава строили калибровочный график. Линейный характер зависимости соблюдался во всем диапазоне содержания палладия в сплаве (рис. 5.8.).

Для определения состава сплава рассчитывали площадь под вольтамперной зависимостью до и после проведения электролиза при потенциалах выделения водорода, а разность этих площадей соответствует искомому содержанию палладия в сплаве палладий-никель, которое определяли по калибровочной зависимости.

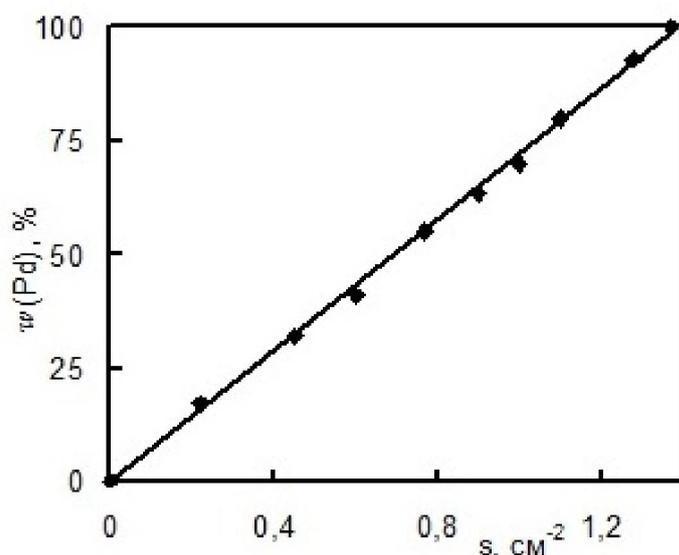


Рис. 5.8. Калибровочная зависимость для определения массовой доли палладия в сплаве палладий-никель. S – площадь под зависимостью ток-потенциал.

Приведенные примеры (табл. 5.6) иллюстрируют достаточно высокую сходимость результатов определения состава сплавов в системе Pd-Ni между методами инверсионной вольтамперометрии и традиционной фотоколориметрии.

Таблица 5.6

Параметры процесса электроосаждения покрытий сплавом палладий-никель

№	Состав сплава $\omega(\text{Pd})$, % фотоколориметрия	Разность площадей под зависимостью $I-E$ при выделения водорода, см ²	Состав сплава $\omega(\text{Pd})$, % инверсионная вольтамперометрия
1	0	0,01	0
2	5	0,08	4,5
3	20	0,26	19
4	43	0,58	44,8
5	67	0,96	66
6	99,8	1,33	100

К достоинствам метода стоит отнести не только его высокую точность и сокращение времени анализа, но и тот факт, что он является неразрушающим и может быть адаптирован к мониторингу состава не только сплавов палладий-никель, но и других сплавов палладия.

5.3.2 Коррозионная стойкость покрытий

Измерение коррозионной стойкости образцов проводили с использованием метода поляризационного сопротивления (R_p), регистрируя катодную и анодную вольтамперограммы вблизи потенциала коррозии [112, 113].

Ценность метода поляризационного сопротивления состоит в том, в отличие от других методов [114], он обеспечивает проведение большого числа измерений за короткий промежуток времени в условиях небольших скоростей коррозии.

Определяя поляризационное сопротивление как

$$R_p = \left(\frac{\partial E}{\partial I} \right)_{E_{\text{кор}}}, \quad (5.1)$$

и комбинируя константы в выражении

$$B = \frac{b_a b_c}{2,303(b_a + b_c)}, \quad (5.2)$$

где b_a , b_c – постоянные Тафеля для анодной и катодной реакции, рассчитывали силу тока коррозии по уравнению Штерна-Гири:

$$I_{\text{кор}} = \frac{b_a b_c}{2,303(b_a + b_c)} \left(\frac{\partial I}{\partial E} \right)_{\text{кор}}, \quad (5.3)$$

или $I_{кор} = V/R_p$.

Для определения поляризационного сопротивления анализировали линейные участки катодных и анодных поляризационных зависимостей вблизи потенциала коррозии (до 50 мВ). Для получения значения поляризационного сопротивления, которое бы не зависило от площади поверхности электрода, использовали плотность тока коррозии для расчета которой применяли величину удельного поляризационного сопротивления, размерность которого Ом·см².

$$j_{кор} = \frac{I_{кор}}{S}, \quad (5.4)$$

Величины b_a , b_c определяли по линейным участкам поляризационных зависимостей в тафелевских координатах, полученных по данным параллельных измерений для одного и того же материала в идентичных условиях при смещении от потенциала коррозии $\Delta E > 60$ мВ.

С использованием плотности тока коррозии рассчитывали глубинный показатель скорости коррозии k_h , по уравнению

$$k_h = \frac{8,76 \cdot k_e \cdot j_{кор}}{\rho} \quad (5.5)$$

где k_e – электрохимический эквивалент металла или сплава, кг/Кл;

$j_{кор}$ – плотность тока коррозии, А/м²;

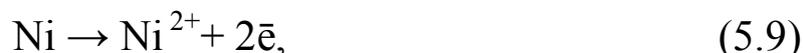
ρ – плотность металла, кг/м³.

Коррозионная стойкость покрытий сплавами Pd-Ni, определенная методом поляризационного сопротивления [115, 116] в кислой среде pH=3, изменяется антибатно содержанию никеля.

Это объясняется отличием как термодинамических характеристик сплаво-образующих металлов, так и механизмом катодной реакции кор-розионного процессу. Известно, что палладий корродирует в кислой среде только с кислородной поляризацией по реакциям 5.6 и 5.7:



а никель – со смешанной (5.6, 5.8, 5.9).



При этом скорость реакции восстановления водовода существенно превышает благодаря как высшей концентрации деполяризатора, так и отсутствия диффузионных ограничений и большей растворимости образованных продуктов. При этих условия увеличение массовой доли никеля в сплаве $\omega(\text{Ni})$ вызывает смещение потенциала коррозии $E_{\text{кор}}$ в отрицательную сторону, обуславливает снижение поляризационного сопротивления $R_{\text{п}}$ анодной реакции в значительно большей степени в сравнении с показателем катодной, поэтому глотность тока коррозии $j_{\text{кор}}$ возрастает (табл.5.7).

Поляризационное сопротивление R_p катодной и анодной реакций для покрытия палладием составляет 129 кОм и 104 кОм, соответственно. При осаждении сплава даже с незначительным содержанием никеля ($\omega(\text{Ni}) \leq 5\%$) наблюдается снижение сопротивления катодной реакции R_p в 4 раза, а анодной реакции – практически пятикратное (до 20 кОм). Такое поведение сплава

является отражением перераспределения анодных и катодных участков на поверхности сплава, что и приводит к снижению коррозионной стойкости сплава в сравнении с покрытием чистым палладием.

Таблица 5.7

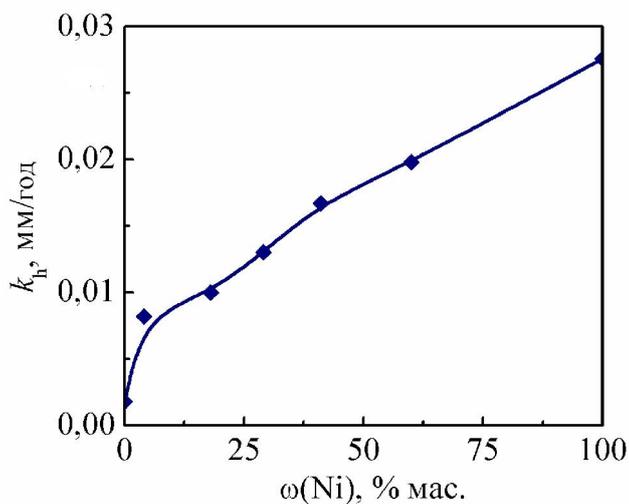
Коррозионные характеристики сплава палладий-никель

Параметры	Содержание никеля в сплаве, %				
	0	5	20	40	100
$E_{кор}, В$	0,458	0,335	0,315	0,300	-0,102
$B, В$	0,015	0,017	0,019	0,020	0,019
$R_p, кОм$	117,0	23,0	21,4	15,1	7,5
$j_{кор}, А/м^2$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$9,2 \cdot 10^{-3}$	$13,0 \cdot 10^{-3}$	$25,6 \cdot 10^{-3}$

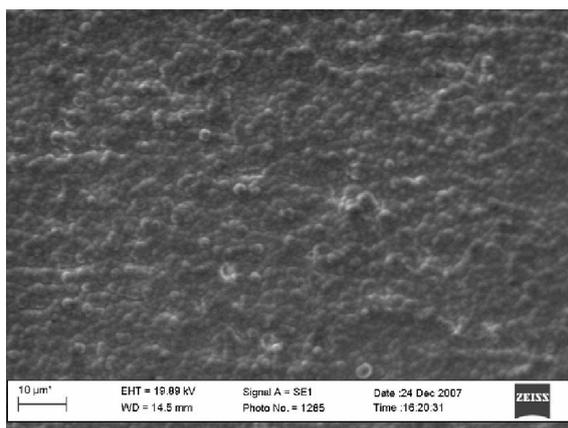
Высокие значения анодной постоянной Тафеля, полученные для покрытий как палладием, так и сплавом, свидетельствует [117] о пассивном состоянии металла. При возрастании массовой доли никеля в сплаве более $\omega(Ni) > 5 \%$ анодная постоянная Тафеля уже практически не зависит от содержания никеля.

Коэффициент B , связывающий величину поляризационного сопротивления с силой тока коррозии, практически не зависит от содержания никеля в сплаве, однако суммарное значение поляризационного сопротивления R_p уменьшается с ростом массовой доли никеля в сплаве, вследствие чего скорость коррозии возрастает. Коэффициент переноса катодной реакции α для сплава при $\omega(Ni) \in \{0...30 \%\}$ практически не изменяется, но снижается при дальнейшем повышении содержания никеля в интервале $\omega(Ni)=30 - 42\%$.

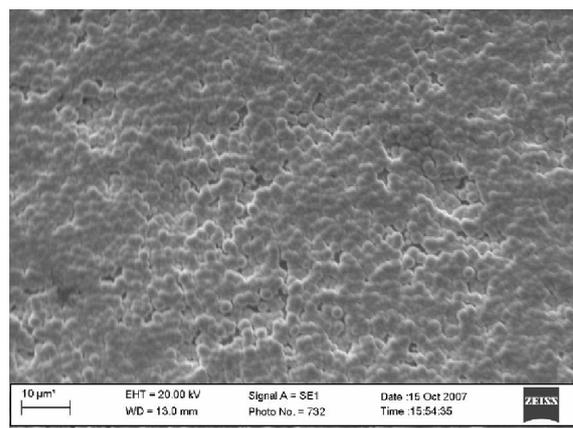
Рассчитанные по соотношению значений глубинного показателя скорости коррозии сплавов k_h (рис. 5.9 а) практически линейно зависят от массовой доли никеля в сплаве палладий-никель при $\omega(\text{Ni}) \geq 15\%$ мас., что отражает аддитивность свойств электроосажденного покрытия.



а



б



в

Рис.5.9. Зависимость скорости коррозии покрытия Pd-Ni от состава (а) и микрофотографии поверхности сплава (x1000) с $\omega(\text{Ni}) = 80\%$ мас., $\delta = 3 \text{ мкм}$, осажденного в импульсном $j_i = 1,2 \text{ А/дм}^2$ (б) и гальваностатическом $j = 0,11 \text{ А/дм}^2$ (в) режимах из полилигандного электролита на 12X18Н10Т

Коррозионная стойкость возрастает с повышением толщины покрытия, вероятно за счет снижения пористости, но несущественно зависит от режима его осаждения. Скорость коррозии покрытий сплавами с одинаковым содержанием компонентов и толщиной, осажденных в импульсном режиме, на 5...10 % ниже скорости разрушения покрытий, полученных на постоянном токе, благодаря более равномерному распределению по поверхности и меньшей пористости (рис.5.9 б, в).

Впрочем, в пределах содержания никеля 5...20 % мас. сплавы характеризуются незначительной скоростью коррозии на уровне $k_h \leq 0,01$ мм/год, а во всем исследуемом концентрационном интервале их можно отнести к весьма стойким материалам, которые предназначены для использования в довольно агрессивных средах.

5.4 Каталитическая активность сплавов палладия

5.4.1 Модельная реакция выделения водорода

Каталитическая активность металлов и сплавов в гетерогенных окислительно-восстановительных реакциях существенно зависит от целого ряда факторов, в том числе их адсорбционной способности по отношению к реагентам и интермедиатам с последующим перераспределением электронной плотности и разрушением межатомных связей в молекулах. Количественной характеристикой такой способности можно считать величину энергии связи «металл-активный центр реагента», которую сравнивают с энергией межатомных связей в молекулах. С этой точки зрения для оценки каталитической активности синтезируемых материалов можно

использовать модельную реакцию выделения водорода, поскольку из стадий такого электрохимического процесса является адсорбция, а скорость его зависит от природы электрода и энергии связи «металл-водород» (E_{M-H}) [25]. Универсальной кинетической характеристикой такого процесса часто считают плотность тока обмена водорода j_H^0 , поскольку эта величина не зависит от потенциала электрода.

Наблюдаемое соответствие рассчитанных по результатам эксперимента и известных из литературных источников [118] кинетических параметров реакции выделения водорода убеждает в целесообразности применения указанного подхода к установлению оптимального, с точки зрения каталитических свойств, состава электролитических сплавов.

В рамках такой парадигмы каталитическую активность покрытий палладием и сплавом палладий-никель с содержанием $\omega(\text{Ni})$ до 42%, оценивали по величине тока обмена в модельной реакции восстановления водорода в растворе 0,01 моль/дм³ сульфатной кислоты. Удаление кислорода из растворов (деаэрацию) проводили, продувая аргон высокой чистоты (ТУ 6-21-12-79) одновременно с предварительной катодной проработкой раствора в течение 30 минут. Потенциалы измеряли относительно насыщенного ртутно-сульфатного электрода сравнения, с последующим пересчетом на водородную шкалу.

Анализ электрохимических параметров реакции выделения водорода (тафелевских постоянных b и a , коэффициента переноса α) на покрытиях палладий-никель с варьируемым в пределах 4-35% содержанием никеля в сплаве (табл. 5.8), осажденных как в

импульсном, так и гальваностатическом режимах, позволяет утверждать, что реакция протекает с достаточно высокой скоростью, сопоставимой со скоростью реакции выделения водорода на чистом палладии.

Таблица 5.8

Кинетические характеристики реакции катодного выделения водорода на сплавах палладий-никель

Содержание никеля в сплаве, %	Характеристика сплава		
	-b	-a	α
0	0,16	0,35	0,37
4	0,16	0,35	0,35
18	0,19	0,38	0,35
39	0,24	0,27	0,26
41	0,23	0,30	0,25
42	0,23	0,30	0,26
подложка	0,25	0,71	0,24

Каталитическая активность сплава Pd-Ni в полной мере соответствует представлениям Н.В.Коровина [25] и аддитивно изменяется от свойств одного металла к другому без какого-либо синергетического эффекта (рис. 5.10), поскольку Pd и Ni расположены по одной восходящей ветви вулканообразной зависимости (см. рис.1.3).

Причина такого поведения заключается в том, что сплав палладий-никель является твердым раствором с бесконечной взаимной растворимостью компонентов, вследствие чего характеристики сплава монотонно изменяются от уровня более

каталитически активного компонента (Pd) к менее активному (Ni), что и отражает аддитивность свойств.

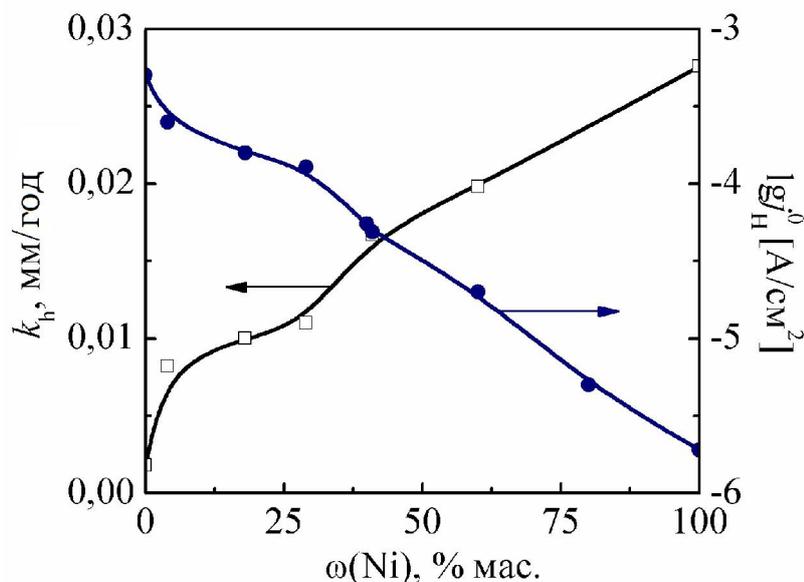


Рис. 5.10 Влияние состава покрытий сплавами Pd-Ni на коррозионную стойкость и плотность тока обмена j_H^0 реакции электролитического выделения водорода в кислых средах

5.4.2 Окисление углеводородов

Одной из наиболее востребованных областей применения палладийсодержащих каталитических материалов является очистка отходящих газов ДВС от углеводородов (доокисление, дожигание и т.п.), что и обусловило целесообразность тестирования синтезированных сплавов Pd-Ni в реакции беспламенного окисления бензола



Исследования проводили на специализированном стенде в проточном реакторе [2] при атмосферном давлении и дискретных значениях скорости потока: 20 000 и 40 000 ч⁻¹. Реакция проводилась при недостатке кислорода, для чего на вход реактора подавали смесь воздуха и бензола в соотношении 1:6 и 1:12. Состав

отходящих газов (CO , CO_2 , NO_x , O_2) анализировали хроматографом ОКСИ 5М-5, относительная ошибка определения объемной доли CO и CO_2 составляла 2,1 %, NO_x – 1,5 %. Перед тестированием каталитической активности полученные на ленточном носителе покрытия сплавом Pd-Ni измельчали на полоски размером 10×5 мм и помещали в проточный реактор. Поверхность катализатора составляла $1 \cdot 10^{-2} \dots 2 \cdot 10^{-2}$ дм^2 . До начала испытаний покрытия не подвергали дополнительной обработке. Температуру в реакторе изменяли в пределах от 20 °С до 650 °С. Каталитическую активность и глубину окисления бензола характеризовали степенью превращения оксида углерода (II) в оксид углерода (IV).

Температурные зависимости концентрации ди- и монооксида углерода в отходящих газах (рис. 5.11), свидетельствуют, что так называемая температура «зажигания» T_3 , соответствующая достижению объемной доли углерода (IV) оксида $\varphi(\text{CO}_2)=1\%$ [2], снижается на электролитических сплавах Pd-Ni на 130 °С, в сравнении с палладиевым катализатором на керамическом носителе [119, 120].

Глубина окисления бензола на электролитических сплавах, характеристикой которой служит $\varphi(\text{CO}_2)$, возрастает практически вдвое. При этом в выходящих газах отсутствуют оксиды азота, тогда как на традиционном каталитическом материале их концентрация составляет 2...2,5 мг/м^3 . Этот достаточно важный показатель каталитического процесса на сплавах Pd-Ni обусловлен снижением температуры реакции, вследствие чего входящий в состав воздуха азот в реакцию не вовлекается.

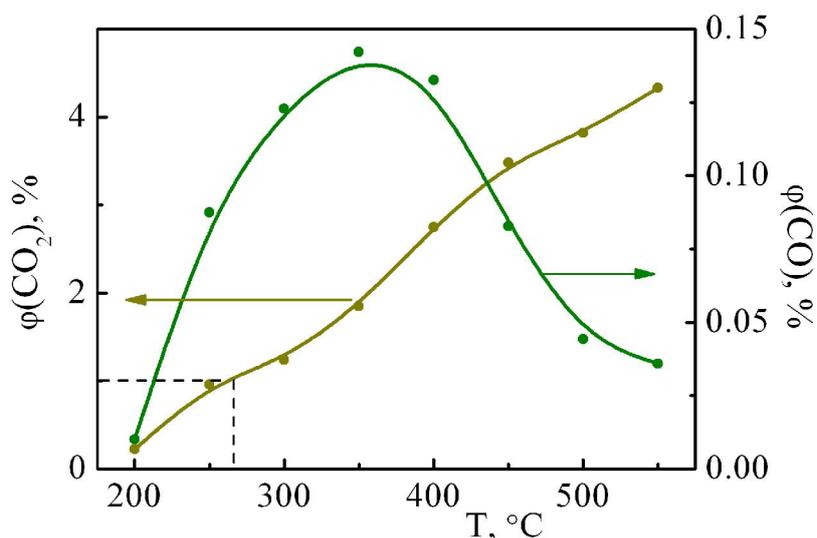


Рис. 5.11. Зависимость объемной концентрации CO₂ и CO от температуры реакции беспламенного окисления бензола на сплаве Pd-Ni (ω(Ni)=20%)

Эффективность каталитических материалов на основе сплава палладий-никель проявляется и в понижении температуры, с которой начинается снижение концентрации оксида углерода (II), которое можно рассматривать как его конверсию. Количественной характеристикой активности материалов в рассмотренном процессе можно считать степень превращения CO в CO₂, определяемую соотношением [120]:

$$X(CO) = \frac{\varphi(CO_2) - \varphi(CO)}{\varphi(CO_2)}, \quad (5.11)$$

где φ(CO₂) и φ(CO) – объемные доли соответствующих оксидов в выходящих газах.

Степень превращения X(CO) достигает 98...99% на электролитических сплавах при объемной скорости потока 20000 ч⁻¹, но снижается до 88...96% при ее увеличении до 40 000 ч⁻¹ (табл. 5.9), однако остается достаточно высокой.

Таблица 5.9

Степень превращения монооксида в диоксид углерода X(CO), % в зависимости от объемной скорости потока

Скорость потока, ч ⁻¹	Т, °С							
	200	250	300	350	400	450	500	550
20 000	94,0	92,0	92,0	92,0	95,0	98,0	98,0	92,0
40 000	95,0	95,0	91,0	0,92	90,0	88,0	90,0	96,0

Следует отметить корреляцию между каталитической активностью электролитических сплавов в реакции выделения водорода и их способностью понижать T_3 реакции окисления бензола. Можно предположить, что синтезированные нами материалы способствуют разрыву связи «водород-углерод» по аналогии с воздействием на связь «водород-кислород» при электрохимическом восстановлении водорода.

5.4.3 Нейтрализация отходящих газов ДВС

Каталитическую активность покрытий в процессе конверсии токсичных компонентов выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания – оксидов азота и углеводородов – тестировали на специализированном стенде, имитирующем работу двигателя внутреннего сгорания. Результаты свидетельствуют (табл. 5.10), что высокой эффективностью обладают покрытия палладием и сплавом палладий-никель с содержанием никеля до 20%.

С повышением толщины покрытия время работы покрытий, отождествляемое с их ресурсом, возрастает. При повторных и

циклических испытаниях покрытия сохраняют свои каталитические свойства на 98...99 %.

Таблица 5.10

Результаты испытаний каталитической активности покрытий палладием и сплавом палладий-никель в процессе очистки газовых выбросов ДВС

Состав покрытия ($\omega(\text{Ni})$ в сплаве, %)	Толщина покрытия, мкм	Степень очистки, %	
		CO	NO _x
Pd	1	95-97	52-57
Pd	2	95-97	52-57
Pd - Ni(10)	1	95-96	51-55
Pd - Ni(10)	2	95-96	51-55
Pd - Ni(20)	1	95-96	50-54
Pd - Ni(20)	2	95-96	50-54
Pd - Ni(30)	1	92-93	45-50
Pd - Ni(30)	2	92-93	45-50

Снижение содержания благородных металлов в разработанных каталитических материалах, как это следует из позитивных результатов испытаний, позволили существенно снизить затраты на материалы при производстве нейтрализаторов газовых выбросов.

Тестирование каталитической активности предложенных сплавов в реакциях иной природы показало [121], что указанный материал может быть успешно использован и в реакциях электрокаталитического синтеза аммиака из водных растворов. Это позволяет рекомендовать разработанный электролит и для осаждения покрытия сплавом Pd-Ni иного функционального назначения [122].

5.5 Технологическая схема процесса электрохимического синтеза палладийсодержащих покрытий

Проведенные исследования послужили основой для построения технологической схемы изготовления каталитического материала (рис. 5.12), включающей в себя несколько последовательных этапов.

Первый – приготовление электролитов для развития поверхности и осаждения палладийсодержащих покрытий. Следующим этапом является обработка поверхности носителя: формирование высокоразвитой поверхности электрода в хлоридсодержащих растворах в импульсном или гальваностатическом режимах; тщательная промывка деталей.

Контроль степени развития поверхности проводится путем измерения емкости образцов на частоте 1 либо 10 кГц в водном 1 моль/дм³ растворе сульфатной кислоты.

Осаждение палладийсодержащего покрытия проводится из разработанного пирофосфатно-аммиачного электролита как в гальваностатическом, так и в импульсном режимах, на предварительно развитую поверхность электрода.

Следующим технологическим этапом является промывка и с последующей сушкой нанесенного покрытия, а также термообработка при температуре 200 °С, необходимая для активации поверхности катализатора. Далее осуществляют монтаж носителей со слоем каталитического материала в зависимости от требований технологического регламента.

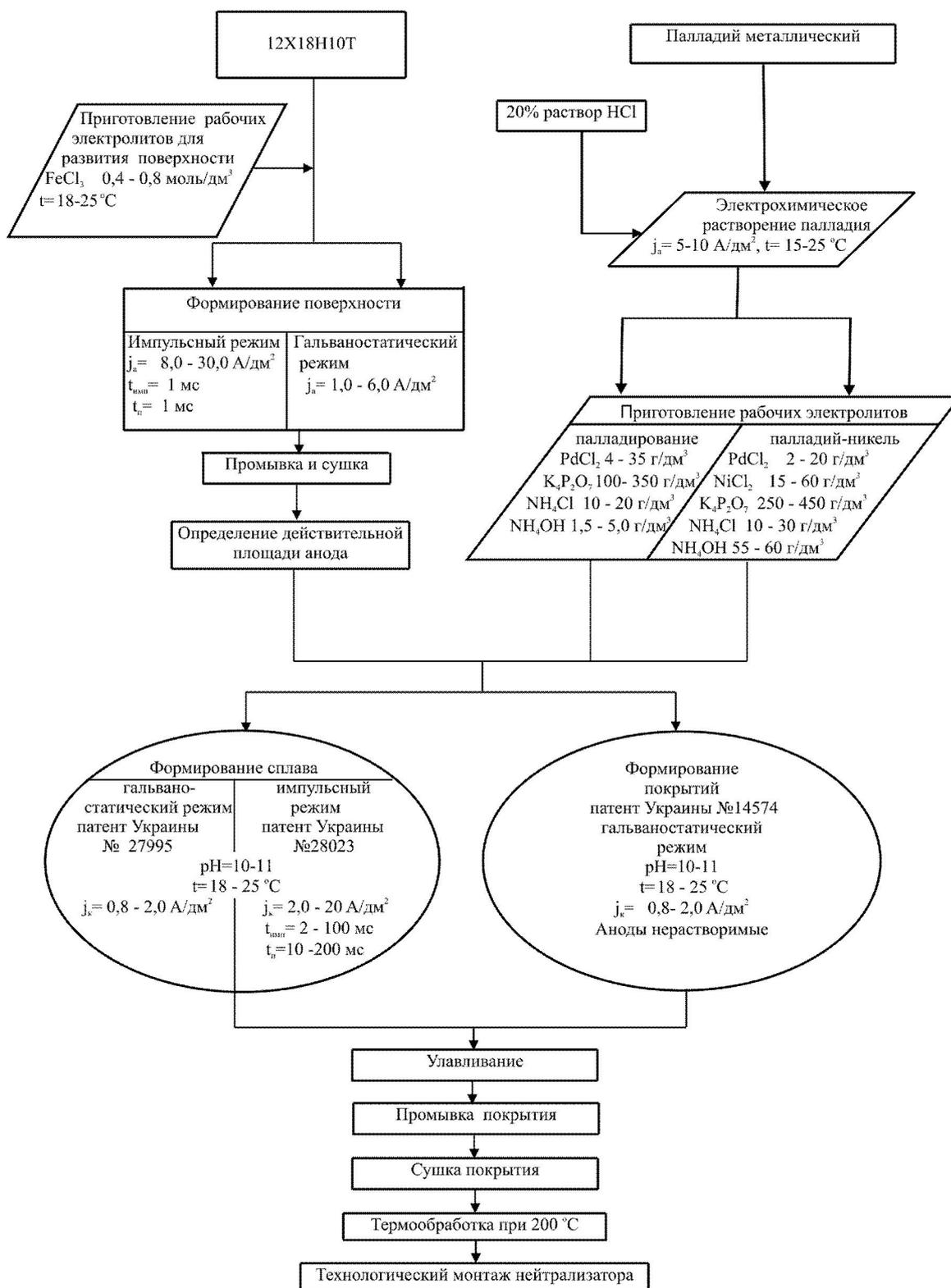


Рис. 5.12. Технологическая схема электрохимического синтеза палладийсодержащих покрытий

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Носков А. С. Технологические методы защиты атмосферы от вредных выбросов на предприятиях энергетики / А. С. Носков, З. П. Пай. – Новосибирск : СО РАН, ГПНТБ, 1996. – 156 с.

2. Зубков Л. Ф. Стенд для изучения аэродинамических и кинетических процессов конверсии вредных примесей в выпускных газах / Л. Ф. Зубков, В. Е. Ведь, А. И. Ровенский, С. Ю. Соловей // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2003. – № 2. – С. 122–126.

3. Двигуни внутрішнього сгорання: Серія підручників у 6 томах. Т. 5. Екологізація ДВЗ / За ред. проф. А. П. Марченко та проф. А. Ф. Шеховцова. – Харків : Прарор, 2004. – 360 с.

4. Купечек М. А. Евро 6 / М. А. Купечек // Автотрак. – №3. – 2011. – С. 38–42.

5. Хмыров В. И. Термическая и каталитическая очистка газовых выбросов в атмосферу / В. И. Хмыров, Н. И. Рощупкин. – Київ : Наукова думка, 1984. – 25с.

6. Попова Н. М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств / Н. М. Попова. – Алма-Ата : Наука, 1991. – 176 с.

7. Ведь М. В. Электроосаждение каталитически активных покрытий сплавами никеля / М. В. Ведь // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2006. – №4. – С. 60–65.

8. Коровин Н. В. Коррозионные и электрохимические свойства палладия / Н. В. Коровин. – Москва : Металлургия, 1976. – 240с.

9. Розенберг Ж. И. Перспективы рынка палладия / Ж. И. Розенберг, А. В. Берлин // Российский химический журнал. – 2006. – Т.1. – № 4. – С. 4–6.

10. Цирлина Г. А. Сравнительное изучение сорбции дейтерия и протия палладием из кислых растворов / Г. А. Цирлина, М. Ю. Русанова, О. А. Петрий // Электрохимия. – 1993. – т. 29. – №4. – С.469–471.

11. Лисицын А. С. Современные проблемы и перспективы развития исследований в области нанесенных палладиевых катализаторов / А. С. Лисицын, В. Н. Пармон, В. К. Дуплякин, В. А. Лихолобов // Российский химический журнал. – 2006. – т. 1. – №4. – С. 140–153.

12. Шибан Л. Получение и свойства осадков палладия на угольной ткани / Лу Шибан, Е. А. Колядко, Б. И. Подловченко // Электрохимия. – 1993. – т. 29. – № 4. – С.465–468.

13. Ногербеков Б. Ю. Восстановление нитрогруппы на палладийсодержащих мембранных катализаторах в щелочном растворе/ Б. Ю. Ногербеков, Н. Н. Гуделева // Журнал физической химии. – 1996. – т. 70. – № 3. – С. 496–499.

14. Тарасевич М. Р. Электрокаталитические свойства бинарных систем на основе платины и палладия в реакции окисления водорода с примесями СО / М. Р. Тарасевич, В. А. Богдановская, Б. М. Графов [и др.] // Электрохимия. – 2005. – т. 41. – №7. – С.840–851.

15. Копылова Н. С. Электрокаталитическая активность палладия и его сплавов с цирконием, кремнием и медью в реакциях окисления метанола, муравьиной кислоты и формальдегида / Н. С. Копылова, О. А. Петрик, Ю. В. Ефимов, и др.] // Электрохимия. – 1989. – т.25. – №3. – С.369–375.

16. Вершинина М. А. Особенности роста наночастиц палладия в порах мезоструктурированного силиката МСМ-41 / М. А. Вершинина, О. В. Белоусов, Н. В. Чесноков, С. Д. Кирик //

Вестник Красноярского государственного университета. – 2004. – № 2. – С. 9–14.

17. Сокольский Д. В. Изучение адсорбции водорода на палладиевых мембранах / Д. В. Сокольский, Б. Ю. Ногербеков, Н. Н. Гуделева, Н. В. Кобец // Электрохимия. – 1988. – т. 24. – № 7. – С.992–995.

18. Чесноков Н. В. Синтез и изучение свойств палладиевых катализаторов на углеродных подложках из терморасширенного природного графита / Н. В. Чесноков, Б. Н. Кузнецов, Н. М. Микова, В. А. Финкельштейн // Вестник Красноярского государственного университета. – 2004. – № 2. – С. 74–79.

19. Альтшулер Г. Н. Синтез ультрадисперсных переходных металлов в иммобилизованных микрореакторах / Г. Н. Альтшулер, Л. А. Сапожникова // Журнал структурной химии. – 2004. – т. 45. – С. 178–180.

20. Кочубей Д. И. Структура активного центра в нанесенных палладиевых катализаторах глубокого окисления по данным EXAFS / Д. И. Кочубей, Т. Г. Старостина, П. Г. Цырульников, К. И. Замараев // Кинетика и катализ. – 1993. – Т. 34. – № 4. – С.716–720.

21. Яцимирский В. К. Титан и его соединения как носители палладиевых катализаторов в реакции окисления монооксида углерода / В. К. Яцимирский, Н. А. Болдырева, Т. С. Зубкова, Г. Г. Цапюк, Н. Я. Нецименко // Украинский химический журнал. – 1996. – Т.62. – №7. – С. 27–30.

22. Цирлина Г. А. Электролитические осадки палладия: зависимость адсорбционных свойств и текстуры от потенциала осаждения / Г. А. Цирлина, С. Б. Баронов, Ф. М. Спиридонов, М. Ю. Русанова, Т. Я. Сафонова [и др.] // Электрохимия. – 2000. – т. 36. – № 11. – С.1383–1338.

23. Подловченко Б. И. Электрохимическое восстановление диоксида углерода на электролитических осадках палладия / Б. И. Подловченко, Е. А. Колядко, Лу Шибан // Электрохимия. – 1994. – т. 30. – №5. – С.670–675.

24. Шибан Л. Исследование сорбции водорода Pd-чернью с использованием адатомов меди / Лу Шибан, Е. А. Колядко, Б. И. Подловченко // Электрохимия. – 1993. – т. 29. – №4. – С.461–464.

25. Коровин Н. В. О связи электрокаталитической активности металлов в реакции выделения водорода с их свойствами. / Н. В. Коровин // Электрохимия. – 1991. – Т. 27. – № 7 – С. 1629–1634.

26. Каталитические свойства веществ. Справочник / Под ред. В. А. Ройтера. – Киев : Наукова думка, 1968. – 1464 с.

27. Козин Л. Ф. Водородная энергетика и экология / Л. Ф. Козин, С. В. Волков. – К. : Наукова думка, 2002. – 164 с.

28. Ведь М. В. Hydrogen economy and hydrogen treatment of materials” / М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко //– Proc. Of the V-th Int.Conf. – 2007.– V.1– P.413 – 417.

29. Ведь М. В. Особливості електрохімічного синтезу каталітичних сплавів вольфраму з металами родини феруму / М. В. Ведь, М. Д. Сахненко, Б. І. Байрачний // Украинский химический журнал. – 2008. –Т.74.– № 8.– С. 98–103.

30. Коровин Н. В. Электрокатализаторы электрохимических устройств / Н. В. Коровин, Э. В. Касаткин // Электрохимия. – 1993. – Т. 29.–№ 4.– С. 448–460.

31. Navarro-Flores E. Characterization of Ni, NiMo, NiW and NiFe electroactive coatings as electrocatalysts for hydrogen evolution in an

acidic medium / E. Navarro-Flores, Z. Chong, S. Omanovic // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2005. – V.226. – № 2. – P. 179-197.

32. Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей: Монографія / М. В. Ведь, М. Д. Сахненко. – Харків : НТУ «ХП», 2010. – 272 с.

33. Електрохімічний рециклінг псевдосплавів вольфраму : Монографія / І. Ю. Єрмоленко, М. В. Ведь, М. Д. Сахненко. – Харків : НТУ «ХП», 2014. – 187 с.

34. Marlot A. Pulse plating of Ni–Mo alloys from Ni-rich electrolytes / A. Marlot, P. Kern, D. Landolt // *Electrochimica Acta*. – 2002. – V.48. – № 1 – P.29–36.

35. Wikiel K. Voltammetric Study of Plating Baths for Electrodeposition of Co-W Amorphous Alloys / K. Wikiel, J. Osteryoung // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 1992. – V.22. – № 6. – P. 506-511.

36. Костин Н. А. Импульсный электролиз сплавов / Н. А. Костин, В. С. Кублановский – К. : Наукова думка, 1996. – 206 с.

37. Каданер Л.И. Справочник по гальваностегии / Л. И. Каданер. – Киев : Техніка, 1976. – 253с.

38. Справочник химика : в 3 томах / [общ ред. Б. П. Никольского [и др.]. – Т. III. – М. – Л. : Химия, 1964. – 1005 с.

39. Некрасов Б. В. Основы общей химии / Б. В. Некрасов. – М. : Химия, 1973. – 688 с.

40. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений / А. А. Гринберг. – Л. : Химия, 1971. – 631с.

41. Вячеславов П. М. Гальванотехника благородных и редких металлов / [П. М. Вячеславов, С. Я. Грихилес, Г. К. Буркат, Е. Г. Круглова] – Л. : Машиностроение, 1970. – 248 с.

42. Якименко Г. Я. Технічна електрохімія. Частина 3. Гальванічні виробництва / Г. Я. Якименко, В. М. Артеменко – Харків : НТУ «ХП», 2006. – 272с.

43. Грихилес С. Я. Электролитические и химические покрытия. Теория и практика / С. Я. Грихилес, К. И. Тихонов. – Л. : Химия, 1990. – 288с.

44. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник в 2-х томах / под. ред. М.А. Шлугера. – М.-Л. : Машиностроение, 1985 – Т.1. – 240 с.

45. А. с. 1724740 СССР, МПК C25 D3/50. Электролит палладирования / Н. М. Синицын, Т. М. Буслаева, В. И. Ефанов, Н. Н. Лялина, А. А. Делекторский (СССР). – № 4775659/02 ; заявл. 10.11.89 ; опубл. 07.04.92, Бюл. 13. – 2с.

46. А. с. 819228 СССР, МПК³ C25 D3/52. Электролит палладирования / Д. С. Исаков, Т. А. Евсеева, А. Ф. Прокофьева (СССР). – № 2660602/22-02 ; заявл. 04.09.78 ; опубл. 07.04.81, Бюл.13. – 2с.

47. Коса А. Электрохимические характеристики фталоцианинов Со(II) и Pd(II) с диэтоксималонильными и карбоксиметильными заместителями / А. Коса, Х. Диншер, М. Кошак, А. Гюль // Электрохимия. – 2006. – Т. 42. – № 1. – С.36–43.

48. Спиридонов В.Н. Кинетика восстановления комплексов палладия с этиламинном на ртутном капающем электроде / В. Н. Спиридонов, Р. К. Астахова, С. Р. Бабушкина, В. И. Кравцов // Электрохимия. – 2006. – т. 42. – №6. – С. 705–711.

49. Винниченко И. Г. Хелатообразование в системе калий тетрахлоропалладат-цистин / И. Г. Винниченко, Г. Д. Зегжда, А. В. Бондаренко, В. Ф. Варгалюк // Украинский химический журнал. – 2004. – Т.70. – №4. – С.90–93.

50. Кублановский В. С. Электроосаждение палладиевых покрытий из глицинатного электролита / В. С. Кублановский, В. Н. Никитенко, Н. В. Черненькая // Физико-химическая механика материалов. – Львов. – 2002. – №3. – С.497–502.

51. Переверзева Е. Б. Исследование кинетических закономерностей разряда ионов олова на ниобии с различным содержанием оксидов / Е. Б. Переверзева, В. Д. Калугин, Л. Ю. Воронко // Вісник Харківського національного університету. – 2005. – № 648. – Вип. 12 (35). – С.190–192.

52. Калугин В. Д. Особенности кинетики химического восстановления металлов из растворов на диэлектриках в условиях критического гидродинамического режима / В. Д. Калугин, О. А. Бешенцева, Н. Е. Опалева // Вісник Харківського національного університету. – 2005. – № 648. – Вип. 12 (35). – С.127–300.

53. Юзикис П. Электроосаждение магнитного сплава палладий-кобальт из этилендиаминового электролита / П. Юзикис, С. Диджюлис, Р. Гонтаж // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1993. – т. 2. – № 4. – С.41–45.

54. Сахненко Н. Д. Гальванические сплавы: философия синергизма / Н. Д. Сахненко, М. В. Ведь // Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво : зб. наук. пр. – Харків : НТУ "ХП", 2015. – С. 17-20.

55. Бурханов Г. С. Сплавы палладия для водородной энергетики / Г. С. Бурханов, Н. Б. Горина, Н. Б. Кольчугина,

Н. Р. Рошан // Российский химический журнал. – 2006. – т. 1. – №4. – С.36–40.

56. Виноградов С. Н. Механизм электроосаждения сплава палладий-никель. Теория и практика электроосаждения металлов и сплавов. / С. Н. Виноградов, В. С. Янин. – Пензенское отделение : Приволжское, 1976. – 111 с.

57. Мельник П. С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении / П. С. Мельник. – М. : Машиностроение, 1979. – 296с.

58. Попова Н. М. Катализаторы очистки выхлопных газов автотранспорта / Н. М. Попова. – Алма-Ата : Наука, 1987. – 224 с.

59. Smagilov Z. R. Deep desulphurization of Diesel Fuels on Bifunctional Monolithic Nanostructured Pt zeolite Catalysts. / Smagilov Z.R., Yashnik S.A., Startsev A.N., Boronin A.I. // Catalysis Today. – 2009. – V. 144. – P. 235–250

60. Ефремов В. Н. О разрушении катализатора метанирования под воздействием водного раствора поташ / В. Н. Ефремов, А. В. Калининская, Б. И. Поливань, Е. З. Голосман, А. П. Полушин // Нефтегазохимия. – 2016. – №1. – С. 40–44.

61. Андронов Е. А. Влияние способа нанесения Pd на избирательность катализаторов в реакциях окисления / Е. А. Андронов, Л. А. Померанцева, З. А. Хроменкова, И. Б. Морозова // Журнал прикладной химии. – 1993. – Т. 66. – Вып. 2. – С.267–270.

62. Коровин Н. В. Влияние анодной обработки на электрокаталитическую активность никелевого поверхностного катализатора в реакции катодного выделения водорода / Н. В. Коровин, Н. И. Козлова, М. В. Куменко // Электрохимия. – 1985. – т. 21. – №3. – С.383–387.

63. Гервасьева И. В. Образование кубической структуры в сплавах никеля с палладием для эпитаксиальных подложек ленточных высокотемпературных сверхпроводников / И. В. Гервасьева, Д. П. Родионов, Ю. В. Хлебникова, Н. Ф. Вильданова, А. С. Штырлов [и др.] // Физика металлов и металловедение. – 2007. – Т. 103. – №6. – С.633–641.

64. Патент №7144 України, МПК⁷ C25F5/00. Спосіб обробки поверхні хромонікелевих сплавів / М. В. Ведь, М. Д. Сахненко, О. В. Богоявленська; заявитель и патентообладатель Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут». – Заявл. 14.09.2004; опубл. 15.06.2005, Бюл. №6.

65. Попов Ю. А. К теории развития питтингов / Ю. А. Попов, Ю. В. Алексеев, Я. М. Колотыркин // Электрохимия. – 1978. – Т.14. – №9. – С.1447-1450.

66. Давыдов А. Д. Анодное поведение сплавов системы никель-хром в растворах хлорида натрия: питтингообразование и транспассивность / А. Д. Давыдов, В. С. Шалдаев, А. Н. Малофеева, Л. В. Каспарова // Электрохимия. – 2005. – Т.41. – №10. – С.1163-1169.

67. Давыдов А. Д. Закономерности процесса питтингообразования на стали 20Х13 в хлоридных растворах / А. Д. Давыдов, В. С. Шалдаев, Г. Р. Энгельгардт // Электрохимия. – 2006. – Т.42. – №2. – С.142-150.

68. Сахненко М. Д. Основи теорії корозії та захисту металів: Навчальний посібник / М. Д. Сахненко, М. В. Ведь, Т. П. Ярошок. – Харків: НТУ «ХПІ», 2005. – 240 с.

69. Ведь М. В. Стратегия электрохимического синтеза органических проводников / М. В. Ведь, В. В. Штефан,

Н. Д. Сахненко, А. Г. Грижмало // Вестник НТУ «ХПИ». – Харьков : НТУ ХПИ. – 2005. – №27. – С.167-170.

70. Атанасянц А. Г. Проблемы электрохимической обработки металлов в нетрадиционных электролитах / А. Г. Атанасянц, Б. П. Саушкин, А. В. Маслов // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1992. – Т.1. – № 3-4. – С.67-73.

71. Богоявленська О. В. Властивості анодних покриттів на алюмінії та його сплавах / О. В. Богоявленська, М. Д. Сахненко, М. В. Ведь, Т. П. Ярошок // Вестник НТУ «ХПИ». – Харьков: НТУ ХПИ. – 2005. – №25. – С.51-54.

72. Кеше Г. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы. / Г. Кеше. – М. : Metallurgia, 1984. – 400с.

73. Ведь М. В. Електрохімічна формоутворююча обробка поверхні корозійностійких сплавів / М. В. Ведь, М. Д. Сахненко, О. В. Богоявленська, Т. О. Ненастіна // Вопросы химии и химической технологии. – 2006. – №3. – С.123 – 127.

74. Ведь М. В. Вплив поверхневої обробки на функціональні властивості покриттів / М. В. Ведь, М. Д. Сахненко, В. В. Штефан, Т. О. Ненастіна, С. Г. Желавський // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2006. – №5. – Т.2. – С.722-727.

75. Феттер К. Электрохимическая кинетика / Феттер К. – М. : Химия, 1967. – 856 с.

76. Сахненко Н. Д. Электрохимический синтез полифункциональных модифицированных электродов / Н. Д. Сахненко, М. В. Ведь, О. С. Ладыгин, А. С. Шепеленко, Т. А. Кравченко // Вестник НТУ «ХПИ». – 2005. – №15. – С.139-142.

77. Виноградов Е. И. Применение метода эталонной порометрии при исследовании морфологии питтингов на алюминии / Е. И. Виноградов, Е. М. Румянцев, Ю. А. Белов, Н. И. Трифонова //

Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 1986. – Т.29 (12). – С.84-88

78. Козачкова А. Н. Взаимодействие ионов палладия (II) с аспаргином в водных растворах / А. Н. Козачкова, И. П. Куценко, Н. В. Царик, В. И. Пехньо // Журнал органічної та фармацевтичної хімії. – 2015. – т.13. – Вып. 3. – С. 63-69.

79. Орехова В. В. Полилигандные электролиты в гальваностегии / В. В. Орехова, Ф.К. Андрющенко. –Х. : Вища школа, 1979. – 140 с.

80. Кравцов В. И. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов / В. И. Кравцов. – Л. : Химия, 1985. – 208 с.

81. Скопенко В. В. Координаційна хімія / В. В. Скопенко, Л. І. Савранський. – Київ : Либідь, 1997. – 336 с.

82. Орехова В. В. Исследование кинетических закономерностей электродных реакций в полилигандных электролитах. 4. Система медь-пирофосфат-сульфосалицилат / В. В. Орехова, Ф. К. Андрющенко // Электрохимия. – 1975. – т.11. – Вып. 6. – С. 882-889.

83. Жданов Ю. Ф. Химия и технология полифосфатов / Ю. Ф. Жданов. – М. : Химия, 1979. – 204с.

84. Орехова В. В. Исследование кинетических закономерностей электродных реакций в полилигандных электролитах. 2. Разделение общего перенапряжения катодных реакций в системе $\text{Me-P}_2\text{O}_7^{4-}\text{-NH}_3$ / В. В. Орехова, Ф. К. Андрющенко // Электрохимия. – 1974. – Т.10. – вып.11. – С.1776-1779.

85. Ненастина Т. А. Закономерности образования полилигандных комплексов палладия (II)/ Т. А. Ненастина,

М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко // Вестник науки и техники. – 2006. – Вып. № 1-2. – С.59-66.

86. Гейровский Я. Основы полярной географии: пер. с чеш. / Я. Гейровский, Я. Кута. – М. : Мир, 1965. – 559с.

87. Ненастина Т. А. Электродные процессы с участием пирофосфатных комплексов / Т. А. Ненастина, М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко // Вісник НТУ «ХП». – 2006. – № 1. – С.137-144.

88. Ненастина Т.А. Электроосаждение палладия из полилигандного электролита / Т. А. Ненастина, Н. Д. Сахненко, М. В. Ведь // Міжнародна науково-практична інтернет конференція «Хімія, екологія та освіта»: збірник матеріалів. Полтава, 25-26 березня 2013 р. – Полтава: РВВ ПДАА, 2013. – С. 42-45

89. Бурханов Г. С. Сплавы палладия для водородной энергетики / Г. С. Бурханов, Н. Б. Горина, Н. Б. Кольчугина, Н. Р. Рошан. // Российский химический журнал. – 2006. – Т. 1. – № 4. – С.36-40.

90. Михайлова А. А. Окисление СО на платино-молибденовых электродах / А. А. Михайлова, А. А. Пасынский, Ж. В. Доброхотов, В. А. Гринберг, О. А. Хазова // Электрохимия. – 2008. – т. 44. – №3. – С. 326-335.

91. Орехова В. В. Исследование кинетических закономерностей электродных реакций в полилигандных электролитах. Ионные равновесия и порядки электрохимических реакций / В. В. Орехова, Ф. К. Андрющенко // Электрохимия. –1974. – т. 10. – Вып. 3.– С. 363-369.

92. Горбунова К. М. К вопросу о механизме реакции восстановления фосфора при образовании никельфосфорных покрытий / К. М. Горбунова // Защита металлов. – 1965. – Т.5.– №2. – С. 195-200.

93. Изгарышев Н. А. Курс теоретической электрохимии / Н. А. Изгарышев, С. В. Горбачев. – М.-Л. : Госхимиздат, 1951. –504 с.

94. Эмануэль Н. М. Курс химической кинетики: учебник / Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. – М. : Высш. школа, 1984.– 463 с.

95. Кукоз Ф. И. Сборник задач по теоретической электрохимии : Учебное пособие для вузов / Ф. И. Кукоз, И. Д. Кудрявцева, В. И. Гончаров, К. А. Рыбьянец. – М. : Высшая школа, 1982. –160с.

96. Орехова В. В. Теоретические основы гальваностегических покрытий / В. В. Орехова, Б. И. Байрачный. – Киев : Вища школа, 1988. – 208 с.

97. Шапник М. С. Гальванические покрытия сплавами / М. С. Шапник // Соросовский образовательный журнал. –2001. – т. 7. – №. 36.– С. 42-47.

98. Гамбург Ю. Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов / Ю. Д. Гамбург. – М. : Янус-К, 1997. – 384 с.

99. Анисимов М. П. Нуклеация: теория и эксперимент / М. П. Анисимов // Успехи науки. – 2003. – т. 72. – №. 7.– С. 664-705.

100. Ахумов Е. И. О соотношении между составами раствора и осадка при электроосаждении двух компонентов / Е. И. Ахумов, Б. Я. Розен // Доклады Академии наук СССР. –1956. – т. 109. – №6. – С.1149-1151.

101. Ненастина Т. А. Закономерности электроосаждения сплава палладий-никель из полилигандного электролита / Т. А. Ненастина, М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко // Вісник НТУ «ХП». – 2006. – № 43. – С.97-101.

102. Донченко М. И. Импульсный электролиз как способ подавления контактного обмена при нанесении катодных металлических покрытий / М. И. Донченко, Т. И. Мотронюк,

О. Г. Срибная, И. Ф. Хирх-Ялан // Вопросы химии и химической технологии. – 1999. – №1. – С.110-112.

103. Ненастина Т. А. Особенности осаждения сплава палладий-никель в импульсном режиме / Т. А. Ненастина, М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко // Вісник НТУ «ХП». – Харків : НТУ «ХП», 2007. – №9. – С.95-99.

104. Ненастина Т.О. Особенности кинетики сплавообразования металлов подгруппы железа / Т. О. Ненастина, В. О. Савченко, Ведь М.В., Сахненко М.Д., Школьников Т.В., Ілляшенко Т.О. // Вісник НТУ "ХП".–Харків: НТУ "ХП", 2008.– №32. С.143–147.

105. А.с. 1765263 А1 СССР, МКИ С25 D 3/52. Электролит для осаждения палладиевых покрытий и способ его корректирования / М. М. Земянкевич, Б. Э. Либерти, М. Ф. Щенков, А. П. Барвикс, Л. А. Баранова, С. А. Тетеровская (СССР). – № 4665760/26 ; заявлено 12.01.89; опубл. 30.09.92, Бюл. №36. – 4с.

106. Деклараційний патент на корисну модель № 14574 Україна, МПК⁷ С25D3/02 Електроліт для нанесення покриття на жаростійкі сплави / Ненастина Т. О., Ведь М. В., Сахненко М. Д.; заявник та патентоволодарь Національний технічний університет «ХП». – № U200511573; заявл.05.12.2005; Опубл. 15.05.2006.

107. Nenastina T. Electrochemical synthesis of catalytic active alloys / T. Nenastina, T. Bairachnaya, M. Ved, N. Saknenko // International conference Modern physical chemistry for advanced materials (MPC '07), devoted to the 100th anniversary of the birth of Professor Nikolai Izmalov. Book of abstracts. Kharkiv, 26-30 June, 2007. P. 285-287.

108. Деклараційний патент на корисну модель № 28023 Україна, МПК⁷ С25D3/56. Спосіб нанесення покриття сплавом паладій-нікель на неблагородні метали та їх сплави / Ненастина Т.

О., Ведь М. В., Сахненко М. Д.; заявник та патентоволодарь Національний технічний університет “ХПІ”. – №U2007 07103; заявл.25.06.2007; опубл. 26.11.2007.

109. Патент на корисну модель № 51155 Україна. МПК G 01 27/28 Спосіб визначення паладію в сплавах / Ненастіна Т. О., Сахненко М. Д., Ведь М. В.; заявник та власник патенту НТУ “ХПІ”. -u2009 11905, заявл.20.11.2009; Опубл. 12.07.2010.

110. Булатов М. И. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа / М. И. Булатов, И. П. Калинин. – Л. : Химия, 1972. – 408 с.

111. Вике Э. Водород в палладии и сплавах палладия : в 2 т. / [Э. Вике, Х. Бродовский, под. ред. Г. Алефельда и И. Фелькля]. – М. : Мир, 1981. – Т.2. : Водород в металлах : Прикладные аспекты. – С 91-189.

112. Glushkova M.O. Corrosion Properties of Cobalt–Silver Alloy Electroplates / M. O. Glushkova, M. V. Ved’, M. D. Sakhnenko // Materials Science. – 2013. – Vol. 49. – № 3. – P. 292-297.

113. Мансфельд Ф. Определение тока коррозии методом поляризационного сопротивления / Ф. Мансфельд // Достижения науки о коррозии и технологии защиты от нее. – М. : Metallurgia, 1980. – С. 173-269.

114. Сахненко М. Д. Оцінка імовірності деградації матеріалів під впливом фарадеевських реакцій / М. Д. Сахненко, М. В. Ведь, С. Г. Желавський, та ін. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – Львів : ФМІ НАН України – 2000. – № 1. –Т.2. – С. 617-622.

115. Ведь М. В. Електрохімічний моніторинг захисних покриттів / М. В. Ведь, М. Д. Сахненко, В. В. Штефан // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – Львів : ФМІ НАН України – 2002. – № 3. –Т.1. – С. 364-368.

116. Донченко М. І. Оцінка захисних властивостей пасивних плівок з використанням боратного буфера як контрольного середовища / М. І. Донченко, С. В. Фроленкова, Т. І. Мотронюк, Ю. С. Герасименко // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – Львів. – 2006. – № 5. – С. 400-404.

117. Сухотин А. М. Справочник по электрохимии / А. М. Сухотин. – Л. : Химия, 1981. – 488с.

118. Антропов Л. І. Теоретична електрохімія: підручник / Л. І. Антропов – К. : Либідь, 1993. – 544 с.

119. Nenastina T. Electrochemical synthesis of catalytic active alloys/ T. Nenastina, T. Bairachnaya, M. Ved, V.Shtefan, N. Sakhnenko. // Functional Materials. – 2007. – V.14. – №. 3.– P. 395- 400.

120. Ведь М. В. Корозійні та каталітичні властивості гальванічних бінарних сплавів d^{6-8} металів / М В. Ведь, М. Д. Сахненко, Т. О. Ненастіна, Т. М. Байрачна, С. О. Корній // Фізико-хім. механіка матеріалів. Спецвипуск № 7. – Львів. – 2008. – Т.1. – С.346 – 350.

121. Сахненко М. Д. Електрохімічний мікрогенератор амоніаку / М. Д. Сахненко, Г. В. Крамарчук, Т. А. Ненастіна // Вісник НТУ «ХПІ». – 2007. – №31. – С.159 – 165.

122. Деклараційний патент на корисну модель № 27995 Україна, МПК⁷ С 25 D 3/56. Електроліт для нанесення покриття сплавом паладій-нікель на неблагородні метали та їх сплави / Ненастіна Т. О., Ведь М. В., Сахненко М. Д.; заявник та патентоволодарь Національний технічний університет “ХПІ”. -№ U200706576; заявл.12.06.2007; опубл.26.11.2007.



НЕНАСТИНА Татьяна Александровна

– кандидат технических наук, доцент кафедры технологии дорожно-строительных материалов и химии Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. Автор более 70 научных трудов и 6 патентов Украины. Соавтор учебного пособия «Основы химии».



САХНЕНКО Николай Дмитриевич –

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии Национального технического университета «Харьковский политехнический институт». Академик АН Высшей школы Украины. Автор более 700 научных трудов, в частности 90 патентов на изобретения и 8 монографий.



ВЕДЬ Марина Витальевна – доктор

технических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии Национального технического университета «Харьковский политехнический институт». Автор более 650 научных трудов, в том числе 10 учебников и учебных пособий, 8 монографий, 80 патентов и авторских свидетельств на изобретения.

Научное издание

НЕНАСТИНА Татьяна Александровна
САХНЕНКО Николай Дмитриевич
ВЕДЬ Марина Витальевна

**ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ СПЛАВЫ ПАЛЛАДИЯ В
ЭКОТЕХНОЛОГИЯХ**

Монография

Работу к печати рекомендовал Я. Н. Питак
В авторской редакции

Подписано в печать _____
Печать цифровая. Бумага офсетная.
Гарнитура Times New Roman 80x84, 1/16
Усл-печ. листов __ Уч-изд листов ____
Тираж 300 экз. Первый завод 40 экз.

Издатель: ФОП Панов А. Н.
Свидетельство серии ДК №4847 от 06.02.2015 г.
Отпечатано в полиграфцентре «Влавке»
г. Харьков, ул. Совнаркомовская, 10 оф. 6
тел. +38 (057)714-06-74, +38 (057)976-32-87
copy@vlavke.com.ua, <http://vlavke.com.ua>