

TERNARY Fe-Co-Mo ALLOYS AS CATALYTIC MATERIALS IN OXIDATIONS REACTIONS OF LOW MOLECULAR WEIGHT ALCOHOLS

Yu.I. Sachanova, N.D. Sakhnenko, M.V. Ved', I.Yu. Yermolenko, M.N. Volobuyev

National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute",

2 Kyrpychova St., 61002 Kharkiv, Ukraine

The electrocatalytic properties of ternary Fe–Co–Mo alloys synthesized from complex Fe(III) –citrate electrolytes are discussed. The relationship between the composition and surface morphology of electrolytic alloys is considered. It was found that the optimal content of molybdenum in the alloy ranges from 12 to 18 at.%. The increase in the content of this component is not possible, since it can lead to cracking and wear of the surface due to the occurrence of internal stresses. The formation of the globular structure of the alloy Fe-Co-Mo is due to the presence of a refractory metal. The resulting alloys exhibit electrocatalytic activity in the oxidation reactions of methanol and ethanol, as evidenced by the high values of currents in the anodic and cathodic regions of cyclic voltammetric dependencies with maximum values at 0.56 V and 0.6 V, respectively. The course of adsorption of methanol and ethanol on the surface of the alloy Fe-Co-Mo has been established.

Keywords: molybdenum, complex citrate electrolytes, galvanic alloys, electrooxidation, electrocatalyst, fuel cell.

ТЕРНАРНІ СПЛАВИ Fe-Co-Mo ЯК КАТАЛІТИЧНІ МАТЕРІАЛИ В РЕАКЦІЯХ ОКИСНЕННЯ НИЗЬКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПИРТІВ

Сачанова Ю.І., Сахненко М.Д., Ведь М.В., Єрмоленко І.Ю., Волобуєв М.Н.

Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут",

вул. Кирпичова, 2, м. Харків, 61002, Україна

Перспективним напрямком світової енергетики є розробка альтернативних джерел енергії, серед яких чільне місце посідають паливні елементи, а одним із пріоритетних завдань в цьому напрямку є синтез електродних матеріалів. До числа таких матеріалів відносять і електролітичні покриття сплавами на основі

металів групи феруму, що пов'язано як із простотою їх нанесення з водних розчинів, так і наявністю значної сировинної бази. Саме ці чинники зумовлюють значний інтерес світової спільноти до синтезу електролітичних покривів означеними сплавами з аморфною структурою через притаманну їм високу каталітичну активність, керувати якою можна варіюванням співвідношення між компонентами сплаву або додаванням компонентів-аморфізаторів. В ролі останніх найчастіше використовують тугоплавкі метали, які суттєво впливають на структуру, морфологію та функціональні властивості синтезованих матеріалів. Втім, розв'язання поставлених задач вимагає встановлення зв'язків між хімічним складом електролітичних покривів і їх експлуатаційними характеристиками та визначення кінетичних закономірностей перебігу електродних реакцій, що дозволить розширити сферу застосування таких сплавів, як каталітичних матеріалів паливних елементів, на галузь електрохімічної енергетики.

Найчастіше паливні елементи (ПЕ) розглядають як джерела електричної енергії для портативних пристроїв та живлення негабаритних пристроїв стаціонарного базування. Однією із головних задач при створенні ПЕ вважається розробка стабільних в роботі та ефективних каталітичних систем. До числа ПЕ, які набули широкого розповсюдження, відносять такі, що працюють на окисненні низькомолекулярних спиртів, головним чином – метанолу. Кращим каталізатором електроокиснення метанолу вважається платина, а головними недоліками її використання є отруєння поверхні продуктами реакцій та висока вартість самого каталітичного матеріалу. Таким чином, головна мета досліджень полягає в суттєвому зменшенні використання дефіцитних металів платинової групи та впровадженні в процес виготовлення стійких каталітичних матеріалів для ПЕ з більш дешевих металів, які б не поступались останнім за функціональними показниками.

Відомо [1-3], що високу активність в реакціях окиснення спиртів виявляють системи PtSn/C. Однак, використання таких каталізаторів обмежене як через

високу вартість основного компонента каталітичного матеріалу – платини, так і низьку корозійну тривкість вуглецевої основи, що призводить до руйнування підкладки та наступного відшарування металевої системи від носія і, як наслідок, руйнування каталізатора. Для окиснення спиртів у лужних середовищах розроблено каталітичні матеріали на основі паладію [3, 4], які проявляють навіть кращі властивості у порівнянні з платиновмісними, а електролітичні сплави паладію з нікелем і кобальтом [5, 6] за властивостями не поступають зазначеним. Відомі роботи з дослідження електрокаталітичних властивостей бінарних і тернарних сплавів на основі металів групи феруму [7, 8], які цілком можуть бути альтернативою платиновмісним каталізаторам. Підвищення каталітичного ефекту при окисненні метанолу спостерігається при введенні до складу активної маси оксидів перехідних металів. Результати численних досліджень свідчать [9–11], що як каталітичний матеріал найчастіше застосовують сплави аморфної структури, які відрізняються від матеріалів кристалічної структури підвищеною активністю та селективністю в електродних реакціях.

Як паливо для ПЕ широко застосовують водень, бензин та інші вуглеводневі сполуки. Значення енергетичної ємності для водню складає 32,95 кВт·год/кг, що значно вище ніж для вуглеводнів, однак труднощі, пов'язані із зберіганням водню у стисненому стані, завантаженням в ПЕ, небезпечність транспортування підвищують інтерес до пошуку інших видів рідкого палива. Такі органічні види палива, як метанол і етанол почали доволі часто використовувати в означених розробках, що безпосередньо пов'язано з їх фізико-хімічними характеристиками. Доволі висока енергетична ємність спиртів (метанол – 6,07 кВт·год/кг, етанол – 8,1 кВт·год/кг), порівняна з існуючими видами подібного палива (наприклад, бензин – 10,5 кВт·год/кг), дає підстави вважати ці спирти альтернативою вуглеводневому паливу. Ще однією перевагою використання саме етанолу слід вважати його екологічну та хімічну безпеку, меншу токсичність [1], а також можливість отримання з рослинних матеріалів.

В свою чергу, альтернативні безплатинові електродні матеріали, як електрокаталізатори окиснення цих речовин, можуть знайти застосування для аналізу повітря на наявність означених сполук, тобто в ролі сенсорних матеріалів.

Наведений аналіз науково-технічної інформації обумовив мету даної роботи – визначення каталітичної активності гальванічних покриттів Fe-Co-Mo в реакціях електроокиснення низькомолекулярних спиртів у лужному середовищі та встановлення механізму анодних реакції за участю метанолу і етанолу.

1. Методика експерименту

Покриття тернарним сплавом Fe-Co-Mo наносили на плоскі зразки з маловуглецевої сталі. Попередня обробка зразків включала шліфування, знежирення в розчині карбонату натрію при 50 °С, промивання, травлення в суміші хлоридної та сульфатної кислот при температурі 20 °С і ретельну промивку в проточній воді [12]. Покриття сплавом формували з комплексних цитратних електролітів [13, 14] при рН 4,2 – 4,5. Електроліти готували з аналітично чистих реагентів, які розчиняли в невеликій кількості дистильованої води, після чого розчини змішували в певній послідовності. Кислотність розчинів контролювали рН-метром рН-150М зі скляним електродом ESL-6307. Сплави наносили в гальваностатичному режимі при густині струму 3 А/дм² і температурі розчинів 28 – 30 °С. Як анод використовували пластину з нержавіючої сталі, відношення площі катода до анода становило 1 : 7 – 1 : 10.

Морфологію поверхні покриттів вивчали за допомогою сканівного електронного мікроскопа ZEISS EVO 40XVP (SEM) та атомно-силової мікроскопії (AFM) з використанням сканівного зондового мікроскопу NT-206. Хімічний склад покриттів встановлювали рентген-флуоресцентним аналізом з використанням портативного спектрометра «СПРУТ» [15]. Верифікацію результатів здійснювали за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDS) з використанням електронно-зондового мікроаналізатора Oxford INCA Energy 350, інтегрованому в систему SEM.

Електрокаталітичну активність багатокomпонентного сплаву в реакціях окиснення низькомолекулярних спиртів оцінювали при температурі 25 °С в модельних лужних розчинах складу 0,1М NaOH + 1М C₂H₅OH (1М CH₃OH) методом циклічної вольтамперометрії (ЦВА) при швидкостях розгортки потенціалу в діапазоні 0,002...0,050 В/с. Вимірювання проводили в стандартній трьохелектродній комірці ЯСЕ–2. Як електрод порівняння використовували хлоридсрібний, допоміжний – платинову спіраль.

2. Результати та їх обговорення

Передумовою використання сплаву, як каталітичного матеріалу, є відповідна морфологія поверхні, а утворення аморфної структури є чинником його високої ефективності. В основі аморфізації сплаву головна умова – відмінність у розмірах атомів та вміст сплавотвірних компонентів у складі покривів. Атомний радіус молібдену (0,139 нм) більше, ніж у феруму (0,126 нм) та кобальту (0,125 нм), тому цей факт, як і різниця будови кристалічних ґраток, сприятимуть утворенню аморфної структури. Спираючись на позитивний досвід отримання сплавів, до складу яких входять тугоплавкі компоненти [12, 16–18], можна сподіватись, що збільшення вмісту такого тугоплавкого компоненту, як молібден, також буде сприяти утворенню не кристалічної, а аморфної структури.

Дослідження морфології покривів методом сканівної електронної мікроскопії свідчить (рис. 1), що гальванічні покриття сплавом Fe-Co-Mo мають рівномірно розвинену глобулярну поверхню. Наявність у складі покривів до 18 ат. % молібдену сприяє утворенню суцільних покривів та формуванню саме глобулярної поверхні. Подальше збільшення вмісту компонента-аморфізатора є недоцільним, тому що призводить до появи внутрішніх напружень [14, 19, 20] та, як наслідок, розтріскування покривів і погіршення стану поверхні.

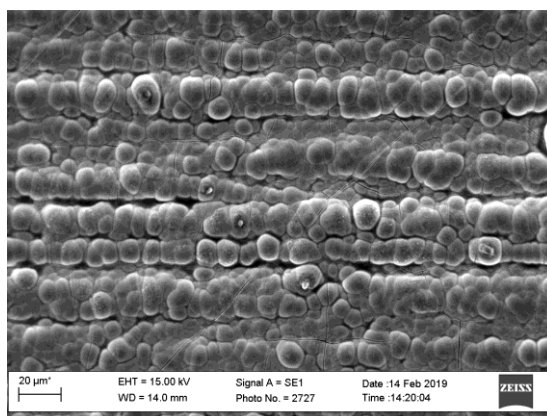
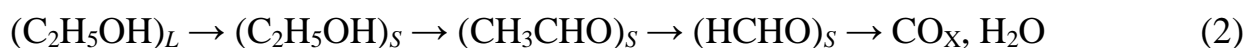
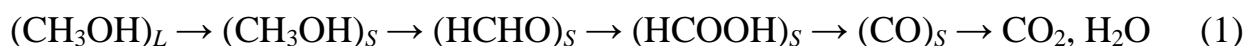


Рис. 1. Морфологія покриттів Fe-Co-Mo, осаджених в гальваностатичному режимі, $i_k = 3 \text{ A/дм}^2$

Морфологія та ступінь розвинення поверхні покриттів сплавом Fe-Co-Mo забезпечують високу питому площу поверхні та її глобулярний характер і, на нашу думку, можуть бути сприятливими чинниками високої активності сплаву, як електрокаталізатора. Іншим вектором визначення синтезованого сплаву, як електродного матеріалу в реакціях окиснення низькомолекулярних спиртів – метанолу і етанолу, є його прогнозована електрокаталітична активність.

Процес окиснення метанолу (1) та етанолу (2), як послідовність перетворень, можна надати наступними ланцюгами :



де $()_L$ – частинки у розчині, $()_S$ – адсорбовані проміжні продукти реакцій.

В брутто-формі окиснення низькомолекулярних спиртів є сукупністю спряжених парціальних реакцій [21], що перебігають на електродах (табл.). Цілковито істотно, наведені схеми не відбивають повною мірою механізм реакцій, на перебіг яких суттєво впливає матеріал електрода.

Визначення механізму окиснення цих речовин на Fe-Co-Mo електродах ґрунтується на результатах системного аналізу ЦВА та застосуванні кінетичних критеріїв реакцій [22]. Встановлено, що у діапазоні потенціалів електроокиснення низькомолекулярних спиртів спостерігається один пік

струму i_p (рис. 2) – максимуми зафіксовані за прямої (анодної) та зворотної поляризації при потенціалах 0,56 В та 0,6 В, відповідно.

Таблиця. Електродні реакції в процесі електроокиснення етанолу та метанолу

Електродні реакції	Метанол	Етанол
анод	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \rightarrow \text{CO}_2 + 6e + 6\text{H}^+$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \rightarrow 2\text{CO}_2 + 12e + 12\text{H}^+$
катод	$3/2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6e \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$	$3\text{O}_2 + 12\text{H}^+ + 12e \rightarrow 6\text{H}_2\text{O}$

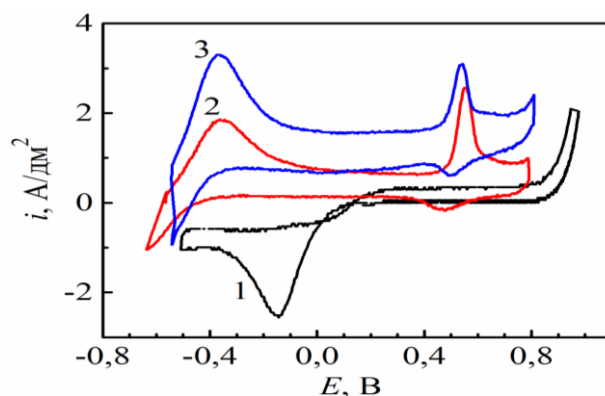


Рис. 2. Циклічні вольтамперограми Fe-Co-Mo електродів у розчинах: 1 – 0,1 М NaOH; 2 – 0,1 М NaOH, 1М C₂H₅OH; 3 – 0,1 М NaOH, 1М CH₃OH

Співставлення циклічних вольтамперограм для сплаву Fe-Co-Mo у фоновому розчині (0,1 NaOH) та лужному розчині метанолу (етанолу) свідчить про активне окиснення цих речовин, тобто відбиває ефективність синтезованих покриттів в електрокаталітичних реакціях за участю низькомолекулярних спиртів.

Для визначення механізму сповільненої стадії проаналізовано залежності характеристичних критеріїв, за результатами яких встановлено лінійний характер залежності $\sqrt{i_p} - f(s)$ та її зростання з підвищенням швидкості розгортки потенціалу s , що є свідченням адсорбції реактанта, як і закономірне зростання піків струму прямої та зворотної поляризації зі збільшенням s .

Залежність значень піків струму i_p від s має лінійний характер та виходить з початку координат (рис. 3), що відбиває оборотність процесу з гальмуванням адсорбційної стадії.

Значення критерію Семерано X_s , який відбиває оборотність електрохімічних перетворень, для процесів окиснення метанолу і етанолу на досліджуваному сплаві становлять 0,78 і 0,77, відповідно, що є свідченням адсорбції реактанта на поверхні електроду.

Потенціали піків E_p прямої поляризації для сплаву Fe-Co-Mo мають більш позитивні значення, ніж на платиновому електроді, а графічна залежність $E_p - \lg s$ є лінійною, що також підтверджує роль адсорбційних явищ на поверхні тернарного сплаву. За кутовим коефіцієнтом k в координатах $E_p - \lg s$ було визначено добутки коефіцієнта переносу на число електронів (αz), які становлять 0,2 для метанолу та 0,5 для етанолу. Аналіз залежності відношення піків струму за прямої та зворотної поляризації від параметру s , зростання піка струму прямої поляризації у порівнянні зі зворотним і те, що відношення $i_{p(a)}/i_{p(k)} < 1$, свідчать про адсорбцію низькомолекулярного спирту на поверхні сплаву Fe-Co-Mo.

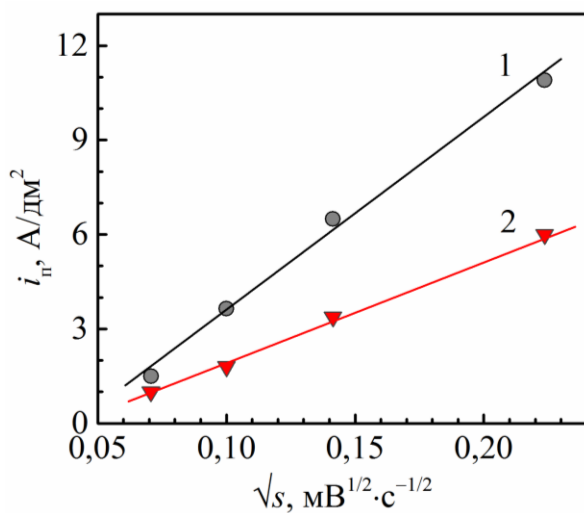


Рис. 3. Лінійаризація залежностей в координатах $i_p - \sqrt{s}$ для сплавів Fe-Co-Mo в розчинах: 1 – метанолу; 2 – етанолу

Помітний зсув потенціалів у бік більш позитивних значень, що спостерігається на електродах з тернарним сплавом (2) (рис. 4), та динамічне зростання густини струму анодного і катодного піків також свідчать про оборотність процесу окиснення спиртів.

Співставлення циклічних вольтамперограм окиснення досліджуваних спиртів (рис. 4) на платиновому електроді (1) та тернарному сплаві (2) відбиває ефективність електродів із активним шаром Fe-Co-Mo, оскільки значення струму окиснення на сплаві навіть вищі, ніж при використанні платинового електроду. Наявність таких максимумів на залежності (2) та їх відсутність на залежності (1) дозволяє дійти висновку щодо безпосередньої участі сплаву Fe-Co-Mo в реакціях електроокиснення метанолу та етанолу. Зазначимо, що струми окиснення метанолу на сплаві Fe-Co-Mo ($2,3 - 2,8 \text{ A/дм}^2$) нижчі, ніж етанолу ($4,5 - 5,5 \text{ A/дм}^2$), в той же час за майже однакових потенціалів початку окиснення спиртів, потенціали піків окиснення етанолу є негативнішими.

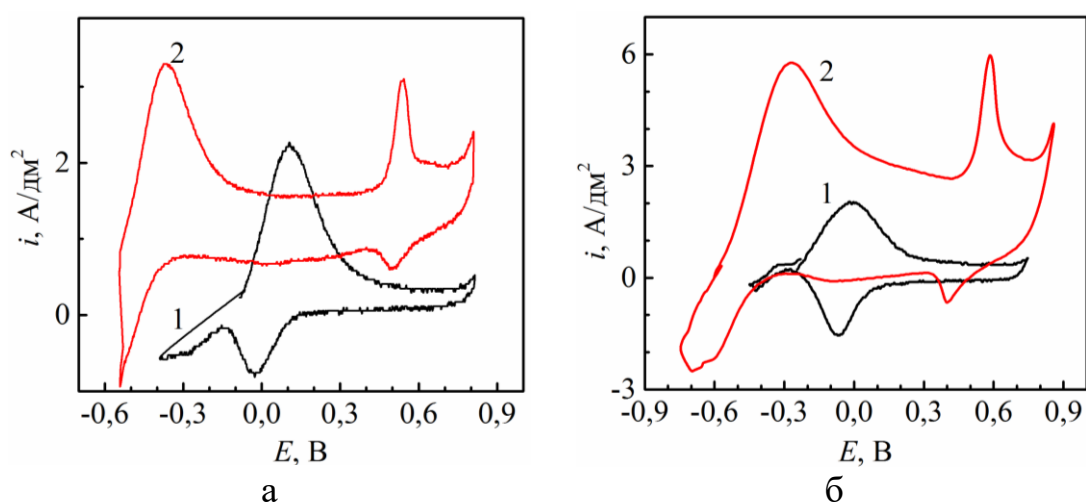


Рис. 4. Циклічні вольтамперограми електроокиснення метанолу (а) і етанолу (б) на: 1 – Pt; 2 – Fe-Co-Mo; $s = 5 \text{ мВ/с}$

Із збільшенням числа циклів поляризації зростають піки струму при прямій поляризації, а потенціали, за яких фіксовані піки струму, зсуваються у бік більш позитивних значень (рис. 5).

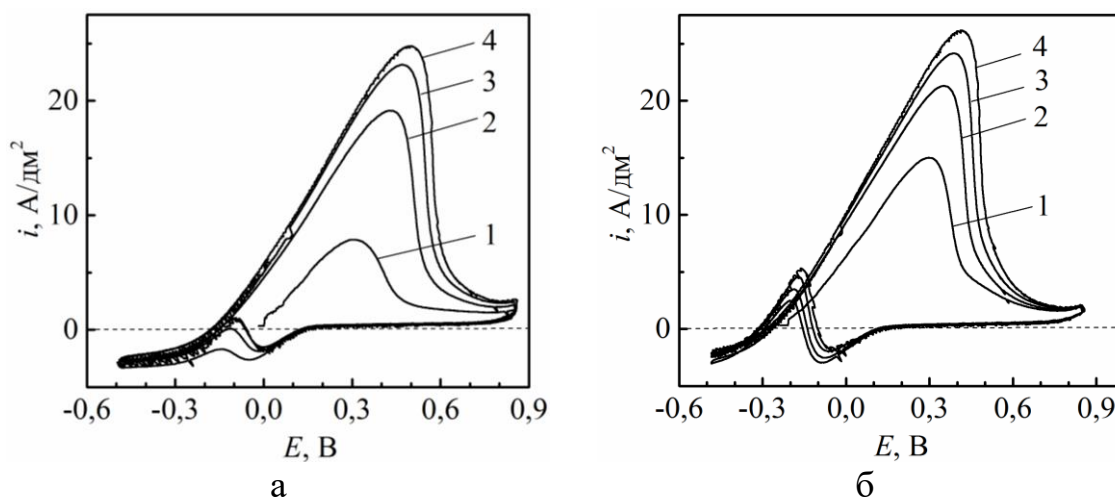


Рис. 5. Поліциклічні вольтамперограми електроокиснення метанолу (а) і етанолу (б) на сплавах Fe-Co-Mo, $s = 5$ мВ/с

Такий характер залежностей та зростання піків струму у кожному наступному циклі безпосередньо залежить від геометричного фактору – у процесі електроокиснення метанолу та етанолу відбувається розвинення поверхні електродного матеріалу (рис. 6), що можна вважати свідченням активної участі в процесах електроокиснення спиртів. Іншим чинником, крім розвинення поверхні, який зумовлює такий характер динаміки ЦВА, є збагачення поверхні електроду каталітично-активними центрами. В той же час фактична стабілізація густини струму піку після 5 – 6 циклів поляризації свідчить про завершення трансформації поверхні.

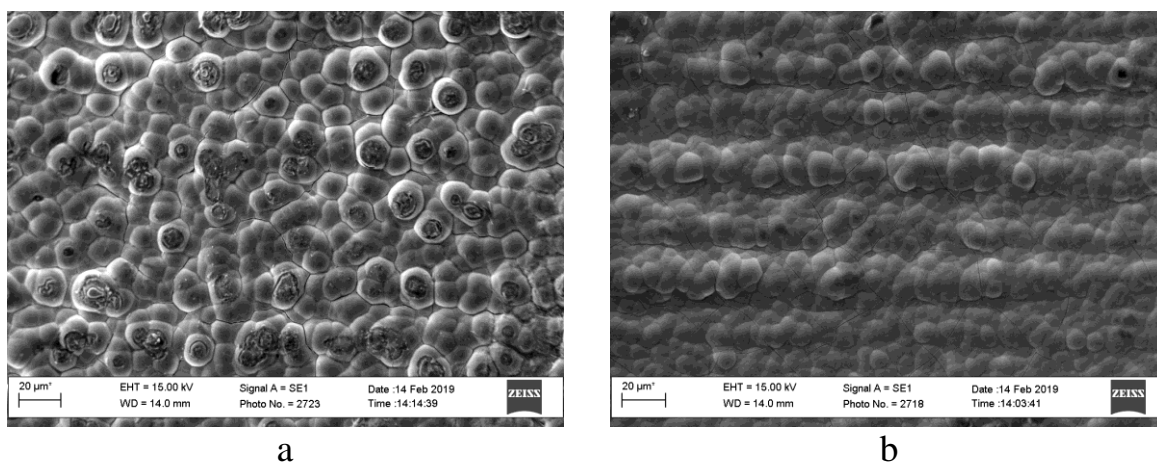


Рис. 6. Морфологія покриттів Fe-Co-Mo після поліциклічного електроокиснення етанолу (а) і метанолу (б)

Слід зауважити, що покрити тернарними сплавами Fe-Co-Mo виявилися більш стійкими анодними матеріалами при окисненні метанолу, ніж етанолу, відбитком чого є змінення характеру і морфології поверхні (рис. 6). Однак, зважаючи на стабільність електрохімічної поведінки і морфології поверхні електродів ПЕ в умовах тривалої роботи в агресивних розчинах низькомолекулярних спиртів, покрити тернарними сплавами Fe-Co-Mo можна вважати стійкими при роботі з означеним паливом.

3. Висновки

З комплексних цитратних електролітів одержано гальванічні покрити сплавом Fe-Co-Mo з вмістом молібдену до 18 ат. %, які утворюють рівномірно розвинену глобулярну поверхню. Дослідженням каталітичних властивостей тернарного сплаву в анодних реакціях окиснення низькомолекулярних спиртів встановлено його високу електрокаталітичну активність, про що свідчать вищі, навіть у порівнянні із платиновим електродом, значення анодних і катодних піків струму на циклічних вольтамперограмах. На підставі аналізу кінетичних критеріїв встановлено, що електродний процес перебігає оборотно і контролюється стадією адсорбції спиртів. Досліджувані сплави виявилися більш стійкими анодними матеріалами в реакціях окиснення метанолу, ніж етанолу, за присутності якого відбувається незначне розвинення поверхні зі збагаченням поверхні електрода каталітично-активними центрами. Одержані результати свідчать, що гальванічні покрити сплавом Fe-Co-Mo можна розглядати як перспективні каталітичні матеріали для паливних елементів.

Література

- [1] I. Jiang, R. Chen, *Int. Journal of Hydrogen Energy*, **35** (1) (2010) 365–372.
- [2] S. Song, W. Zhou, Z. Liang, R. Cai, G. Sun, Q. Xin, V. Stergiopoulos, P. Tsiakaras, *Applied Catalysis B: Environmental* **55** (2005) 65–72.
- [3] Y. Wang, S. Zou, W-B Cai, *Catalysts*, **5**(3) (2015) 1507–1534.
- [4] E. Antolini, E.R. Gonzalez, *Journal of Power Sources*, **195** (2010) 3431–3450.
- [5] M.S. Ahmed, S. Jeon, *ACS Catalysis*, **4**(6) (2014)1830–1837.

- [6] K. Persson, A. Ersson, K. Jansson, N. Iverlund, S. Järås, *Journal of Catalysis* 231 (2005) 139–150.
- [7] H.V. Karakurkchi, M.V. Ved', I.Yu. Yermolenko, M.D. Sakhnenko, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry* 52(1) (2016) 43–49.
- [8] G. Yar-Mukhamedova, M. Ved', N. Sakhnenko, T. Nenastina, *Applied Surface Science*, 445 (2018) 298–307.
- [9] Chao Xu, Jian-ming Li, *Int. Journal of Hydrogen Energy*, **41**(31) (2016) 13341–13349.
- [10] T. Ioroi, T. Akita, S. Yamazaki, Z. Siroma, N. Fujiwara, and K. Yasuda, *Electrochim Acta*, **52**(2) (2006) 491–498.
- [11] B. Rajesh, R. Thampi, J.-M. Bonard, *J. Power Sources*, **141**(1) (2005) 35–38.
- [12] M. Ved', M. Glushkova, N. Sakhnenko, *Functional Materials*, 20(1) (2013) 87–91.
- [13] M.V. Ved', I.Yu. Ermolenko, N.D. Sakhnenko, S.I. Zyubanova, Yu.I. Sachanova, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, **53**(6) (2017) 525–532.
- [14] I.Yu. Yermolenko, M.V. Ved, N.D. Sakhnenko, Y.I. Sachanova, *Nanoscale Research Letters*, 12 (2017) 352.
- [15] A.V. Karakurkchi, M.V. Ved', N.D. Sakhnenko, I.Yu. Yermolenko, S.I. Zyubanova, Z.I. Kolupayeva, *Functional Materials*, 22(2) (2015) 181–187.
- [16] T.Y. Morante-Catacora, Y. Ishikawa, C.R. Cabrera, *J. Electroanal. Chem.*, 621 (2008) 103–112.
- [17] I.F. Mikhailov, A.A. Baturin, A.I. Mikhailov, E.A. Bugaev, *Instruments and Experimental Techniques*, **56**(1) (2013) 84–86.
- [18] L. Silveira Parreira, J.C. Martins da Silva, M. D’Villa-Silva, F. Carmona Simoes et. al., *Electrochim. Acta*, 96 (2013) 243–252.
- [19] M.V. Ved', N.D. Sakhnenko, I.Yu. Yermolenko, T.A. Nenastina, Springer International Publishing AG, part of Springer Nature (Chapter 1), (2018) 3–34.
- [20] I.Yu. Yermolenko, M.V. Ved', N.D. Sakhnenko, L.P. Fomina, I.G. Shipkova, *Functional materials*, 25(2) (2018) 274–281.
- [21] M.R. Tarasevich, A.V. Kuzov, *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology*, 7 (87) (2010) 86
- [22] J. Allen Bard, R. Larry Faulkner. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd ed., 2001, John Wiley & Sons, 850 p.