

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
„ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”

Ненастіна Тетяна Олександрівна

УДК 621.35

УДОСКОНАЛЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ КАТАЛІТИЧНИХ
ПОКРИТТІВ ПАЛАДІЄМ ТА СПЛАВОМ ПАЛАДІЙ – НІКЕЛЬ

05.17.03 – технічна електрохімія

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2008

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі технічної електрохімії в Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник:

доктор технічних наук, професор
Сахненко Микола Дмитрович,
Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”,
професор кафедри технічної електрохімії

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук, професор
Калугін Володимир Дмитрович,
Університет цивільного захисту України, м.Харків,
професор кафедри процесів горіння

кандидат технічних наук, доцент
Мотронюк Тетяна Іванівна,
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут», м. Київ,
доцент кафедри технології електрохімічних виробництв

Захист відбудеться “26” _____ червня _____ 2008 р. о 12.00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 в Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”.

Автореферат розісланий “24” _____ травня _____ 2008 р.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради

Шабанова Г.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Значну негативну роль у забрудненні повітряного басейну відіграють газоподібні викиди, які становлять 60 – 65% сукупних викидів в атмосферу, тому зниження техногенного навантаження на довкілля є актуальною проблемою сьогодення у багатьох розвинутих країнах. Вирішення цієї проблеми вбачається в застосуванні каталітично активних матеріалів для очищення викидів, зокрема на основі паладію.

У той же час, з огляду на дефіцитність і високу вартість металів платинової групи, увагу приділяють зниженню вмісту благородних металів в каталітично-активних системах. Раціональний вибір складу каталізатора дозволяє забезпечити покриттю необхідну термостійкість, зменшити перехідний опір, підвищити корозійну стійкість, тобто потребує розв'язання завдання, що містить низку взаємовиключаючих вимог.

Останнім часом спостерігається тенденція до використання металевих носіїв для каталітичного шару нейтралізаторів, які відрізняються високою механічною міцністю, пластичністю, теплопровідністю, що забезпечує краще терморегулювання та запобігає, на відміну від керамічних носіїв, перегріву каталізатора. Однак головною вадою металевого носія каталізатора є його мала питома поверхня, що вимагає заходів зі збільшення його питомої площі.

Найчастіше каталітично - активний шар наносять методом просочення з наступним відновленням в струмені водню при високих температурах, але використання цього методу має багато недоліків: низка міцність зчеплення покриття, в результаті чого знижується ресурс роботи каталізатора, складність технології та тривале виготовлення каталізатора. Серед відомих способів нанесення каталітично активного шару виділяють електрохімічний метод, який дозволяє наносити покриття необхідного складу та товщини, з високою адгезією до підкладки, значно зменшити час приготування каталізатора, виключити стадію відновлення в струмі водню.

Питання удосконалення способів нанесення каталітично – активних паладійвмісних систем, зокрема на поруватих та розвинених підкладках, використання прогресивних режимів для анодного розвинення поверхні, нових електролітів та раціональний вибір складу сплаву є безумовно актуальними завданнями, вирішення яких надасть змогу оптимізувати процес нанесення каталітично-активних паладійвмісних покриттів, що складає напрямок дисертаційних досліджень.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась за планами науково-дослідних робіт кафедри технічної електрохімії Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», відповідно до завдань держбюджетних тем МОН України: «Дослідження закономірностей синтезу та

деградації електрохімічних систем природоохоронної та ресурсозаощаджувальної спрямованості» (ДР № 0104U003016) та «Дослідження закономірностей електрохімічного синтезу функціональних покриттів з прогнозованими властивостями» (ДР № 0107U000596), в яких здобувач була виконавцем окремих етапів.

Мета і задачі дослідження. Мета дослідження – удосконалення гальванічних способів отримання каталітично – активних систем, що містять паладій.

Для досягнення означеної мети необхідно вирішити наступні задачі:

✓ Запропонувати спосіб підготовки поверхні носія з жароміцної та жаростійкої сталей і встановити кінетичні закономірності електрохімічного формування матеріалів з розвиненою поверхнею;

✓ запропонувати та обґрунтувати склад електроліту для одержання покриттів паладієм, визначити механізм і кінетичні параметри його катодного відновлення;

✓ розробити полілігандний електроліт і спосіб осадження паладію з нікелем в сплав на носій з жаростійкої сталі, визначити кінетичні закономірності електроосадження сплаву паладій – нікель та корозійну стійкість отриманих матеріалів;

✓ провести кількісну оцінку каталітичної активності матеріалів на основі сплаву паладію в електрохімічних та газофазних реакціях;

✓ запропонувати принципову перспективну технологічну схему одержання каталітично-активних систем та відпрацювати режими електролізу.

Об'єкт дослідження – електрохімічні процеси створення каталітично – активних паладіймісних систем.

Предмет дослідження – електродні процеси при формуванні підкладки з високорозвиненою поверхнею та осадження паладіймісних покриттів з полілігандного електроліту.

Методи дослідження. Для вирішення поставлених задач використовували комплекс сучасних методів дослідження: лінійну та циклічну вольтамперометрію для визначення механізму і кінетичних закономірностей осадження паладіймісних покриттів, потенціометрію для встановлення складу та визначення констант нестійкості комплексів. Фотоколориметричний метод, рентгенофлуоресцентний аналіз, електронну сканівну мікроскопію використовували для визначення вмісту компонентів та структури сплаву паладій – нікель, імпедансу спектроскопію – для встановлення ступеня розвинення поверхні носія.

Наукова новизна одержаних результатів. На підставі експериментальних і теоретичних досліджень здобувачем:

1. Запропоновано електрохімічний спосіб підготовки поверхні носія з жаростійких сплавів та визначено кінетичні параметри процесу формування високорозвиненої питомої поверхні

шляхом її анодного травлення з активно – пасивного стану;

2. Визначено константи нестійкості пірофосфатних та пірофосфатно – аміакатних комплексів паладію, що дозволило запропонувати нову полілігандну систему для осадження паладію та його сплавів.

3. Встановлено механізм катодного відновлення паладію з комплексного електроліту і доведено, що лімітуючою є попередня хімічна стадія дисоціації комплексів. На підставі отриманих кінетичних параметрів обґрунтовано склад електролітів та оптимізовано умови проведення процесу формування покриттів, що містять паладій;

4. Для інтенсифікації процесу осадження паладійвмісних покриттів запропоновано застосування імпульсних режимів електролізу, що дозволило підвищити вміст неблагородного компонента в сплаві та вихід за струмом;

5. Результати тестування корозійної стійкості та каталітичної активності паладійвмісних покриттів в електрохімічних процесах та газофазових реакціях довели можливість використання в каталітичних системах сплаву паладій – нікель з вмістом нікелю $\leq 20\%$ без істотного зниження функціональних властивостей.

Практичне значення одержаних результатів. Результати дослідження є теоретичною підставою для вирішення завдань по створенню каталітично – активних матеріалів широкого призначення. Встановлені закономірності утворення полілігандних комплексів паладію на основі пірофосфат – іону використані при розробленні полілігандного електроліту для осадження паладійвмісних покриттів, що не тільки дозволяє одержувати покриття із заданими властивостями, але й забезпечує запобігання реакційного контактного обміну при нанесенні покриттів без підшару на підкладку з неблагородних металів. Запропоновані сплави паладію мають високу каталітичну активність і можуть бути використані як каталітичний матеріал у окисно-відновних реакціях. Розроблену технологічну інструкцію на процес одержання гальванічного сплаву паладій – нікель було застосовано при проведенні в дослідно – промислових умовах на ТОВ «Екотехніка» (м. Харків) та ТОВ ВО «Спецколер» (м. Харків) випробувань, які показали промислову доцільність даної технології. За результатами дисертаційної роботи отримано 3 деклараційних патенти України на винахід.

Особистий внесок здобувача. Всі наукові результати, що виносяться на захист, отримані здобувачем особисто, а саме: безпосередня участь у виконанні експериментів та обробці результатів, формулюванні висновків та рекомендацій. Встановлено особливості протікання процесів катодного відновлення паладію та сплаву паладій – нікель з комплексного електроліту із застосуванням лінійної та циклічної вольтамперометрії, розроблено математичну модель впливу параметрів нестационарного електролізу на формування сплаву. Склад сплавів паладій – нікель встановлено за допомогою фотокolorиметричного

аналізу, отримані результати підтверджено рентенофлуоресцентним аналізом.

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень були представлені на: III-ій Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Харків, 2005); IV-ому Українському з'їзді з електрохімії (Алушта, 2005); XIII-XV-ій міжнародних науково-практичних конференціях „Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, здоров'я” (Харків, 2005 - 2007); Міжнародній конференції-виставці „Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів” (Львів, 2006); I-й та II-й Всеукраїнських науково-практичних конференціях з хімії та хімічної технології студентів, аспірантів та молодих вчених (Київ, 2006, 2007); Міжнародній конференції «Modern physical chemistry for advanced materials» (MPC '07), (Харків, 2007); XX відкритій науково-технічній конференції молодих науковців і спеціалістів ФМІ ім. Г.В. Карпенка НАН України (Львів, 2007); Всеросійській конференції з міжнародною участю „Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта” (Санкт-Петербург, 2007).

Публікація. За темою дисертаційної роботи надруковано 18 робіт, в тому числі 9 статей у фахових виданнях ВАК України, 3 патенти України.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, 6 розділів, висновків, 3 додатків. Повний обсяг дисертації складає 175 сторінок; 15 ілюстрацій по тексту, 39 ілюстрацій на 20 сторінках; 30 таблиць по тексту, 1 таблиця на 1 сторінці; 3 додатка на 11 сторінках; 125 найменувань використаних літературних джерел на 14 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та задачі досліджень, визначено напрямки їх розв'язання, відображено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів.

У першому розділі проведено критичний аналіз літературних даних, які стосуються теми дисертації. Розглянуто традиційні способи отримання каталітично – активних систем. Показано перевагу використання металевих носіїв для каталізаторів в порівнянні з їх аналогами на кераміці. Висвітлено використання паладіймісних каталізаторів для багатьох реакцій органічної та неорганічної хімії.

Критичний аналіз літературних даних довів, що, не зважаючи на ряд існуючих електролітів, для електроосадження паладію та його сплавів використовують переважно амонійно - хлоридні та амонійно - сульфаматні електроліти. Розглянуто недоліки паладієвих покриттів, отриманих з таких електролітів на електронегативну підкладку, та переваги гальванічних покриттів перед компактним металевим паладієм. На підставі аналізу

наведених матеріалів сформульовано задачі досліджень та напрямки їх вирішення.

У другому розділі наведено методику досліджень, надано характеристики матеріалів для експериментальних досліджень, алгоритми обробки даних та використану апаратуру.

Матеріалом робочого електроду для потенціодинамічних вимірів служила платина. Сталь марки 12X18H10T площею 0,5 - 1,5 см² використовували як підкладку для осадження паладію та його сплавів. Приготування хлориду паладію здійснювали шляхом анодного розчинення металевого паладію у 20% хлоридній кислоті при анодній густині струму 5 – 10 А/дм². Для приготування електролітів використовували реактиви марки «хч» та «чда».

Склад та константи нестійкості комплексів визначали потенціометричним методом. Для встановлення механізму відновлення комплексів паладію та селективного розчинення корозійностійкої сталі використовували методи лінійної та циклічної вольтамперометрії. Полярizaційні дослідження проводили в трьохелектродній герметичній комірці за допомогою потенціостата ПИ-50-1.1, програматора ПР-8 та двохкоординатного реєстратора ПДА-1.

Каталітичну активність покриттів оцінювали за величиною струму обміну в модельній реакції відновлення водню в 0,01 моль/дм³ розчині сульфатної кислоти, а також на лабораторному стенді, що імітує роботу двигуна внутрішнього згоряння. Вплив синтезованих матеріалів на реакцію безполум'яного окиснення бензолу досліджено на проточному реакторі при атмосферному тиску та варіюванні швидкості потоку. Склад вихідних газів (CO, CO₂, NO_x, O₂) аналізували хроматографом ОКСИ 5М–5. Каталітичну активність і глибину окиснення бензолу характеризували ступенем перетворення оксиду вуглецю (II) в оксид вуглецю (IV). Корозійну стійкість зразків визначали методом поляризаційного опору (R_p) за результатами аналізу вольтамперограм.

Хімічний аналіз на вміст паладію та нікелю в сплаві проводили на портативному рентгенівському спектрометрі «Спрут», а також з аналізу характеристичного рентгенівського спектра, отриманого за допомогою енерго - дисперсійного спектрометра INCA Energy 350.

У третьому розділі наведено результати досліджень кінетики анодного розвинення поверхні корозійностійкої сталі, як матеріалу носія. У більшості випадків для схильних до пасивації металів анодне розчинення відбувається за пітинговим механізмом. Потенціали пітингоутворення $E_{пу}$ легованих сталей суттєво залежать від концентрації хлорид-іонів c_{Cl^-} , тоді як на стаціонарний потенціал E_c та потенціал репасивації пітингу $E_{рп}$ ця величина впливає значно менше. В той же час в розчинах ферум (III) хлориду E_c та $E_{пу}$ сталей значно зростають у порівнянні з розчинами натрію хлориду. Виходячи з аналізу поведінки легованих сталей у розчині FeCl₃ можна припустити, що Fe³⁺ - іони виконують роль інгібіторів пітингоутворення, незважаючи на суттєве зниження рН середовища внаслідок їх гідролізу. Лінійний характер залежностей $I_{gc}(Fe^{3+}) - I_{gc}(Cl^-)$, отриманих як за результатами розра-

хунків іонних рівноваг з урахуванням гідролізу, так і за даними вимірювання рН розчинів FeCl_3 різної концентрації, які описуються рівнянням $\lg a_{\text{Cl}^-} = 0,97 \lg a_{\text{Fe}^{3+}} + 0,5$, підтверджує висновки щодо інгібуючої дії Fe^{3+} – іонів. Означена дія іонів Fe^{3+} пояснюється їх участю у процесі окиснення сталі, внаслідок чого на її поверхні встановлюється позитивний окисно-відновний потенціал системи $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Отже, розчин FeCl_3 містить одночасно іони активаторів та інгібіторів пітингоутворення, має низьке значення рН, тому ступінь розтравлювання поверхні можна регулювати шляхом варіювання концентрації електроліту.

Оскільки E_c сталі 12X18H10T у концентрованих (3...5,6 моль/дм³) розчинах позитивніший за $E_{\text{рп}}$, то репасивації пітингів не відбувається, а процес травлення за пітинговим механізмом є самодовільним і перебігає без додаткового впливу. За таких умов розподіл зон травлення носить хаотичний характер та спостерігають локальний розвиток глибоких пітингів. При розведенні розчину закономірно зростають E_c , $E_{\text{пу}}$ та $E_{\text{рп}}$, причому E_c стає негативнішим за $E_{\text{рп}}$ і створюються умови для репасивації пітингу, тому для інтенсифікації травлення необхідно застосовувати зовнішню поляризацію.

Використання електроліту з концентрацією FeCl_3 менше 1,0 моль/дм³ не доцільно, тому що при цьому поверхня збільшується незначно, а при використанні концентрацій, вищих за 3,0 моль/дм³, на поверхні зразка спостерігається рівномірне травлення без утворення пітингів. Встановлено, що в гальваностатичному режимі обробка корозійностійкої сталі приводить до шестиразового збільшення поверхні та має екстремальний характер залежно від анодної густини струму та часу обробки.

При застосуванні імпульсного режиму поляризації реалізується наступна схема травлення поверхні: у період імпульсу анодного струму потенціал зсувається в область пітингоутворення та відбувається зародження і розвиток пітингу, а впродовж паузи відбувається релаксація потенціалу та створюються умови для репасивації пітингу. Залежність кількості пітингів від часу поляризації має екстремальний характер. При підвищенні амплітуди анодного струму з 0,25 до 0,7 А/см² при постійній частоті імпульсів спостерігається тенденція до зростання кількості зон травлення N , їхньої глибини та радіуса, при подальшому підвищенні густини струму відбувається укрупнення пітингів.

За результатами 3D – моделювання для оптимізації параметрів анодного розвинення поверхні було отримано залежності кількості зон травлення N від анодної густини струму j_a та частоти імпульсів f (рис.1). Запропоновано режим електролізу, що відповідає максимальній кількості пітингів, а відповідно і найбільшому розвиненню поверхні при збереженні тенденції щодо утворення неглибоких пітингів напівкульової форми (табл. 1).

Отримані результати (рис. 1) свідчать, що найбільший ступінь розвинення поверхні для сталої кількості електрики досягається за рахунок збільшення амплітуди струму

поляризації при скороченні часу електролізу.

Таблиця 1

Параметри імпульсного електролізу для розвинення поверхні 12X18H10T

Параметри електролізу	
Густина струму, А/дм ²	50-80
Тривалість імпульсу, мс	0,5- 2,0
Тривалість паузи, мс	0,5- 10
Тривалість електролізу, хв	5-15
Температура електроліту, °С	20-25
Кількість пітингів, 1/см ²	до 6000

У четвертому розділі досліджено комплексоутворення паладію (II) в пірофосфатних та пірофосфатно - амонійних електролітах і наведено результати досліджень кінетики відновлення паладію з означених розчинів.

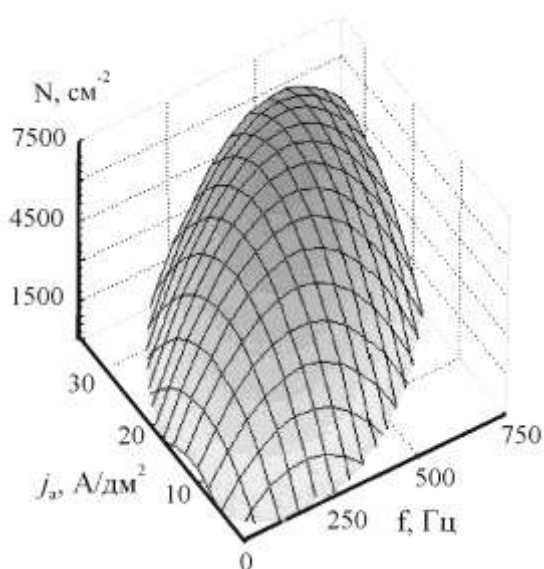


Рис. 1. Залежність щільності зон травлення поверхні сталі 12X18H10T від параметрів імпульсного електролізу

Донорна здатність пірофосфат – іону не повністю реалізується при координації його іонами паладію (II), тому можливо утворення комплексних сполук з різним ступенем протонування $P_2O_7^{4-}$ -іонів. Встановлено, що залежно від співвідношення концентрацій комплексоутворювача та ліганду при рН = 8 – 11 паладій утворює депротоновані моно- і дипірофосфатні комплекси. При концентрації $P_2O_7^{4-}$ -іонів, що значно перевищує концентрацію комплексоутворювача (≥ 50 разів), утворюється комплекс $Pd(P_2O_7)_2^{6-}$, константа нестійкості якого становить $2,6 \cdot 10^{-20}$, отже, міцність пірофосфатних комплексів паладію перевищує міцність відомих бромідних, нітратних та хлоридних комплексів. При незначному надлишку ліганду відбувається утворення менш стійкого монопірофосфатного комплексу $PdP_2O_7^{2-}$ з константою нестійкості $K_H=2,2 \cdot 10^{-18}$. В присутності амонію гідроксиду формується полілігандний комплекс паладію $Pd(NH_3)P_2O_7^{2-}$, константа нестійкості якого становить 10^{-29} . Внаслідок високої міцності полілігандного комплексу електродний потенціал паладію зсувається в область більш електронегативних значень, що створює передумови для розробки нового комплексного електроліту нанесення

покриття паладієм на підкладки з жаростійких сплавів без попередньо нанесеного підшару, або електроосадження сплавів паладію з металами сімейства феруму.

Поляризаційні залежності відновлення паладію з пірофосфатних електролітів мають дві хвилі в катодній області, з чітко вираженим граничним струмом. Варіювання концентрації пірофосфат-іонів при сталій концентрації паладію характер залежностей не змінює. При підвищенні швидкості розгортки потенціалу ($\geq 0,02$ В/с) друга хвиля вироджується, що свідчить про зміну механізму електродного процесу. Аналіз характеристичних критеріїв відновлення паладію з пірофосфатного електроліту свідчить, що процес ускладнений хімічною реакцією, що передуює стадії переносу заряду. Лінійність залежності $\lg(j:j_d / j_d-j) - \Delta E$, де j_d – гранична густина струму, j – густина струму; ΔE – зміна потенціалу; підтверджує висновок про змішану кінетику. Координаційне число комплексів, які переважно беруть участь в електродному процесі, становить $n = 1,11$, що свідчить про відновлення на катоді комплексів виду $\text{Pd}(\text{P}_2\text{O}_7)^{2-}$. В той же час передпик на поляризаційній залежності імовірно обумовлений адсорбцією продукту реакції (табл. 2).

При додаванні аміаку та наступному утворенню пірофосфатно – амонійних комплексів паладію геометрія вольтамперної залежності змінюється порівняно з поведінкою паладію в пірофосфатних електролітах: в катодній області реєструється одна хвиля, струм якої значно менше, в порівнянні з пірофосфатним електролітом, що також свідчить про утворення більш міцного комплексу.

Дослідження діагностичних критеріїв кінетики відновлення паладію з пірофосфатно – амонійного електроліту залежно від швидкості розгортання потенціалу свідчать, що процес ускладнений хімічною реакцією дисоціації комплексів паладію.

Порядки реакції за паладій– та пірофосфат – іоном, визначені з концентраційних залежностей $\lg j_p - \lg c$, становлять 0,52 та -0,96 відповідно. Сукупність наведених результатів дала підстави запропонувати механізми електрохімічного відновлення паладію (II) з пірофосфатного та пірофосфатно-амонійного електролітів (табл. 2).

Таблиця 2

Схема механізму електрохімічного відновлення Pd(II) з комплексних електролітів

Пірофосфатний електроліт	Пірофосфатно - амонійний електроліт
$\text{Pd}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-} \rightarrow \text{PdP}_2\text{O}_7^{2-} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{PdP}_2\text{O}_7^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{Pd}_{\text{адс}} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	$\text{Pd}(\text{NH}_3)\text{P}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Pd}(\text{NH}_3)^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pd} + \text{NH}_3$

У п'ятому розділі досліджено кінетичні закономірності електроосадження сплаву паладій – нікель з пірофосфатно – аміачного електроліту в розведених розчинах. На вольтамперограмі сплаву паладій – нікель при низьких швидкостях сканування потенціалу ($s \leq 0,005$ В/с) фіксується один пік відновлення, якому відповідає зворотний в анодній

області. При збільшенні швидкості розгортання потенціалу в катодній області реєструється другий пік при потенціалах, електропозитивних за перший, різниця потенціалів першого $E_{\text{пк}}^1$ та другого $E_{\text{пк}}^2$ піків становить близько 0,2 В.

Аналіз отриманих вольтамерограм свідчить, що при малих густинах струму швидкість виділення паладію в сплав значно перевищує швидкість відновлення нікелю. Такий висновок повністю підтверджується характером парціальних залежностей. При зміні співвідношення концентрацій сплавоутворюючих компонентів $c_{\text{Ni}}:c_{\text{Pd}}$ від 20:1 до 5:1 перший пік стає більш явним, а потенціал піка $E_{\text{пк}}^1$ зсувається в бік електронегативних значень більш ніж на 0,25 В.

Підвищення температури електроліту приводить до виродження першого піка в катодній області вже при 40 °С, що свідчить про зменшення ускладнень при виділенні паладію в сплав, таке припущення підтверджується отриманими результатами. В той же час висота другого піку зростає.

Аналіз характеристикних критеріїв відновлення паладію та нікелю в сплав з полілігандного електроліту свідчить, що електрохімічна реакція необоротна та ускладнена хімічною стадією. Значення ефективної енергії активації, розраховане з використанням

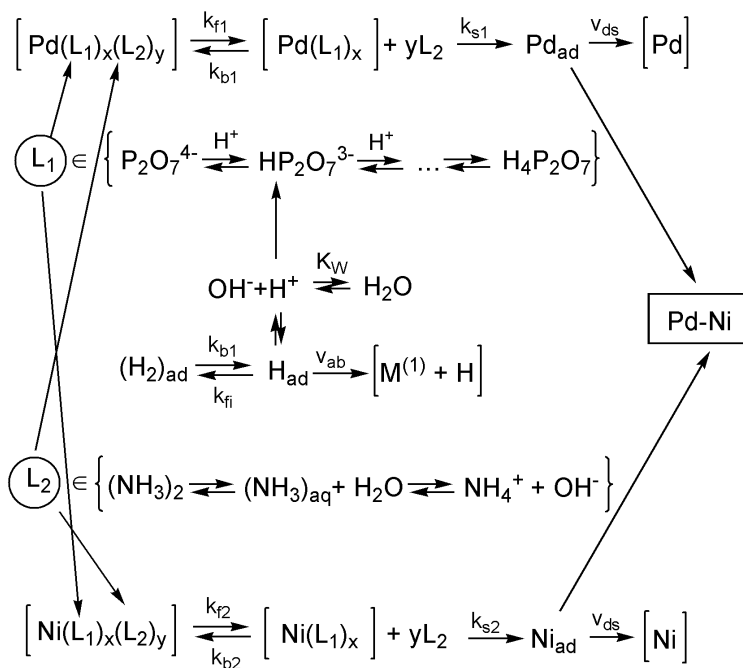


Рис. 2. Схема електрохімічного осадження сплаву паладій – нікель з пірофосфатно - амонійного електроліту

режимі при малих густинах струму нікель в сплав не відновлюється, але зі збільшенням катодної густини струму спостерігається виділення нікелю в сплав, з максимумом вмісту (42%) при $j_k = 0,125 \text{ А/дм}^2$, подальше підвищення густини струму вміст Ni в сплаві зменшує.

Температурні дослідження вказують, що підвищення температури до 50 °С знижує вміст нікелю в сплав на 16 % при $j_k = 0,06 \text{ А/дм}^2$. Крім того, незначне підвищення темпера-

турно – кінетичного методу, становить близько 30 кДж/моль, що підтверджує наявність хімічної реакції в процесі осадження сплаву. На підставі отриманих даних можна припустити наступну схему електрохімічного відновлення сплаву паладій – нікель (рис. 2), в якій k_{si} , k_{fi} , k_{bi} – константи швидкості електрохімічних, а також хімічних реакцій прямих та зворотних, v_{ds} – швидкість поверхневої дифузії.

В гальваностатичному

тури електролізу ($t = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$) приводить і к зниженню виходу за струмом (BC) до 30 %, а подальший ріст температури практично не впливає на вихід за струмом сплаву. Аналіз результатів досліджень осадження сплаву паладій – нікель свідчить, що максимальних вміст нікелю в сплаві при використанні гальваностатичного режиму становить 42% при катодній густини струму $0,125\text{ А/дм}^2$ та співвідношенні концентрації сплавоутворюючих компонентів в електроліті $c_{\text{Ni}}:c_{\text{Pd}} = 20:1$, при цьому вихід за струмом сплаву не перевищує 55 %.

Застосування імпульсного струму дозволяє збільшити вміст нікелю в сплаві із зменшенням тривалості імпульсів ($t_{\text{имп}}$), але в умовах електролізу, коли $t_{\text{имп}} \leq 0,005\text{ с}$, були отримані покриття з декількома відсотками нікелю в сплаві. Вплив шпаруватості імпульсів на вміст нікелю в сплаві зменшується тим значніше, чим вище амплітуда імпульсного струму. Залежність вмісту нікелю та вихід за струмом сплаву від амплітуди імпульсу при постійній частоті ($f = 9,1\text{ Гц}$) і шпаруватості ($Q = 11$) також носять екстремальний характер, причому мінімум BC сплаву й максимум $\omega(\text{Ni})$ спостерігається при тих самих значеннях $j_{\text{к}}$.

Нелінійний характер залежностей вихідних функцій від параметрів імпульсного

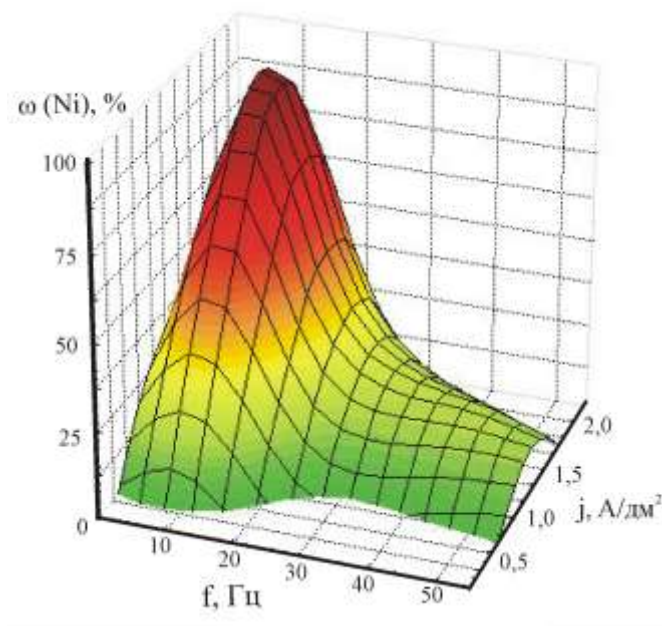


Рис. 3 Вплив параметрів електролізу на вміст нікелю в сплаві паладій – нікель

електролізу обумовив необхідність використання 3D графіки (рис. 3) для візуалізації результатів електролізу з наступною оптимізацією його режимів. Вихідні параметри моделі: j – амплітуда імпульсу, А/дм^2 ; f – частота імпульсу, Гц ; функція відгуку $\omega(\text{Ni})$ – вміст нікелю в сплаві, %. На підставі досліджень було удосконалено режим імпульсного електролізу осадження сплаву паладій – нікель з комплексного пірофосфатно-амонійного електроліту на підкладку з корозійностійкої сталі з варьованим вмістом нікелю в сплаві.

Шостий розділ присвячено дослідженню корозійної стійкості, каталітичної активності отриманих покриттів та розробці технологічного процесу електрохімічного нанесення каталітичних покриттів. Зі збільшенням вмісту нікелю в сплаві значення потенціалу корозії $E_{\text{кор}}$ міняється незначно, у той час як величина глибинного показника швидкості корозії k_{h} лінійно зростає з збільшенням неблагородного компонента в сплаві (табл. 3). Цей факт можна пояснити особливостями корозійного процесу, оскільки навіть у

кислому середовищі паладій кородує тільки з кисневою деполяризацією, а покриття сплавом Pd – Ni зі змішаною воднево-кисневою.

Таблиця 3

Корозійні характеристики сплаву паладій – нікель

Параметри	Вміст нікелю в сплаві, %				
	0	5	18	41	100
$E_{кор}, В$	0,458	0,335	0,325	0,350	-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
$j_{кор}, мА/м^2$	1,3	7,0	9,2	13,0	25,6
$k_n, мм/рік$	0,002	0,008	0,010	0,017	0,028

Крім того, швидкість корозії зростає внаслідок перерозподілу зон локалізації анодних та катодних реакцій на поверхні сплаву в порівнянні з чистим паладієм.

Однією з найважливіших електрохімічних характеристик покриттів сплавами вважають їх каталітичну активність у реакції виділення водню, яка останнім часом набула надзвичайного значення, як і проблема водневої енергетики взагалі.

Сплав паладій - нікель є твердим розчином нескінченної розчинності, а його характеристики лінійно змінюються від більш каталітично активного компонента (Pd) до менш активного (Ni), тобто проявляється адитивність властивостей (табл.4). В інтервалі вмісту нікелю до 20% каталітична активність залишається досить високою та близька до каталітичної активності паладію.

Таблиця 4

Кінетичні характеристики реакції катодного виділення водню на сплавах паладій – нікель

Вміст нікелю в сплаві, %	Тафелівські константи		Коефіцієнт переходу, α	Густина струму обміну, $-lgj_0, А/см^2$
	b	-a		
0	0,16	0,35	0,37	3,30
4	0,16	0,35	0,35	3,60
18	0,19	0,38	0,35	3,80
39	0,24	0,27	0,26	4,10
43	0,23	0,30	0,26	4,31

Тестування каталітичних властивостей покриттів сплавами паладій - нікель проведено за знешкодженням газових викидів на стенді, що імітує роботу двигуна внутрішнього згорання.

Температурні залежності концентрації ди- і монооксиду карбону у вихідних газах свідчать, що температура «запалювання», яка відповідає досягненню об'ємної частки оксиду карбону (IV) $\varphi(\text{CO}_2) = 1\%$, знижується на електролітичних сплавах Pd – Ni на 130 °С (рис. 4)

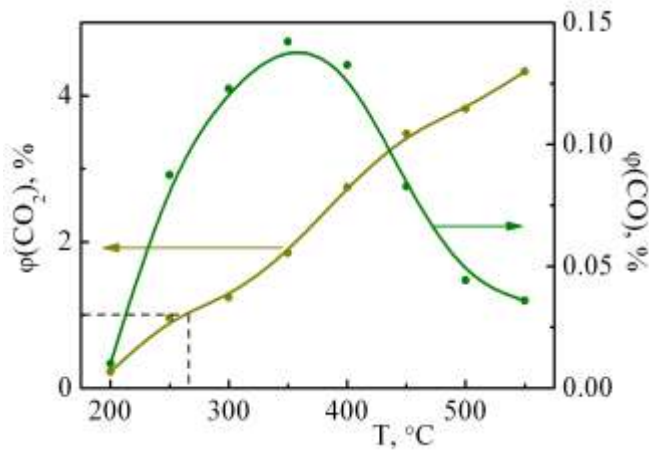


Рис. 4. Залежність об'ємної концентрації CO₂ і CO від температури для сплаву Pd – Ni ($\omega(\text{Ni})=20\%$) на 12X18H10T

у порівнянні з паладійвмісним каталізатором на керамічному носії. Глибина окиснення бензолу на електролітичних сплавах, характеристикою якої служить $\varphi(\text{CO}_2)$, зростає практично вдвічі. При цьому у вихідних газах відсутні оксиди нітрогену. Подальші випробування каталітичних властивостей покриттів було проведено в процесі конверсії головних шкідливих компонентів вихідних газів двигунів внутрішнього згоряння в процесі неселективного

очищення їх викидів від оксиду карбону(II) та оксидів нітрогену (табл. 5).

Таблиця 5

Випробування каталітичної активності паладійвмісного покриття

Склад покриття, ($\omega(\text{Ni})$ в сплаві, %)	Товщина, мкм	Ступінь знешкодження, %	
		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

Як свідчать результати тестування, високу ефективність виявили покриття Pd - Ni з вмістом нікелю 20 %, каталітична активність яких близька до властивостей коштовного металу, при цьому з підвищенням товщини покриття термін працездатності зростає.

Результати досліджень дозволили запропонувати наступну технологічну схему комплексного нанесення каталітично активних покриттів (рис. 5).

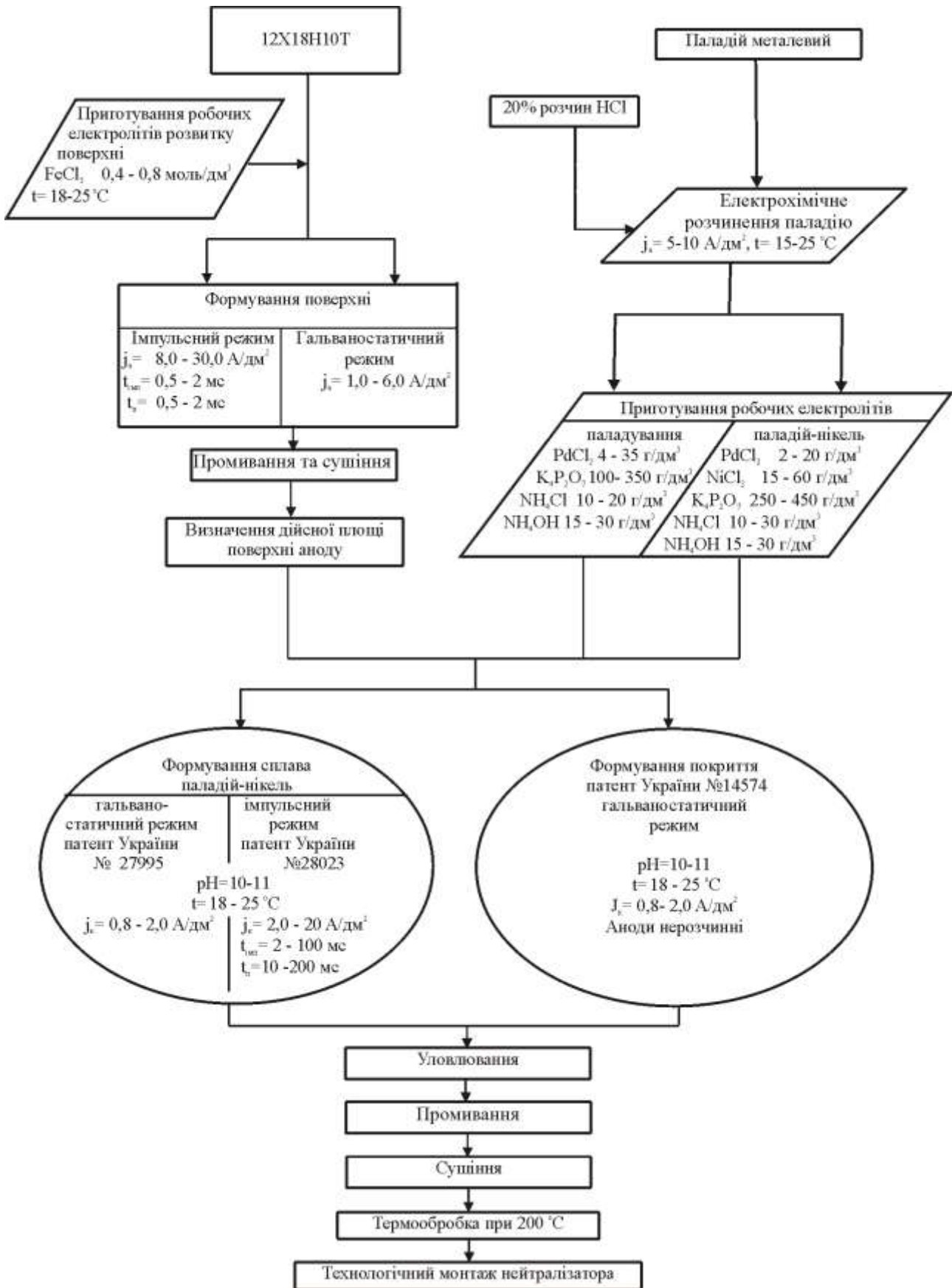


Рис. 5. Принципова технологічна схема одержання каталітично-активних палладійвмісних систем.

У додатках наведено акти використання результатів дисертаційної роботи в

ТОВ «Екотехніка», ТОВ ВО «Спецкологор», технологічна інструкція на процес одержання гальванічного сплаву паладій – нікель.

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі на підставі виконаних досліджень вирішено науково – практичну задачу удосконалення електрохімічної технології каталітичних покриттів паладієм та сплавом паладій – нікель.

1. На підставі вивчення закономірностей комплексоутворення в системі паладій(II) - пірофосфат-іон – аміак встановлено, що залежно від співвідношення основних компонентів утворюються моно– і білігандні комплекси. Визначено константи нестійкості $\text{PdP}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Pd}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$ і $\text{Pd}(\text{NH}_3)\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ комплексів, встановлено області їх існування та доведено перспективи використання такої системи при створенні електролітів для нанесення покриттів паладієм і його сплавами на підкладку з некоштовних металів.

2. Встановлено кінетичні закономірності та механізм відновлення паладію, а також сплаву паладій – нікель з комплексних електролітів, і показано, що швидкість процесу лімітується попередньою хімічною стадією дисоціації комплексів. Запропоновано та обґрунтовано склад пірофосфатно - амонійного електроліту та режими електролізу для осадження якісних паладійвмісних покриттів.

3. Запропоновано використання нестационарних імпульсних режимів електролізу для керування процесом підвищення питомої поверхні носія з жароміцної сталі, вмістом компонентів у сплаві паладій - нікель, що дозволило значно збільшити швидкість процесу та вихід за струмом сплаву.

4. Результати вивчення корозійної стійкості та каталітичної активності сплаву в реакції відновлення водню свідчать про адитивність властивостей у системі паладій - нікель. Встановлено, що близьку до властивостей паладію корозійну стійкість і каталітичну активність в електрохімічних та газофазних реакціях матеріалів проявляють сплави зі вмістом нікелю до 20%, які за рахунок істотно нижчої собівартості мають перед чистим паладієм значну перевагу.

5. Запропоновано принципову перспективну технологічну схему одержання каталітично-активних систем на основі паладію та опрацьовано режими електролізу, які дозволяють скоротити термін отримання каталізаторів.

6. Позитивний досвід випуску дослідних партій каталітичних матеріалів на ТОВ «Екотехніка» (м. Харків) і ТОВ ВО «Спецкологор» (м. Харків) та їх дослідно-промислові випробування довели доцільність і ефективність технології, а передбачений економічний ефект становить 160 грн/м² покриття.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Сахненко Н.Д. Электрохимический синтез полифункциональных модифицированных электродов/ Сахненко Н.Д., Ведь М.В., Ладыгин О.С., Шепеленко А.С., Кравченко (Ненастина) Т.А. // Вісник НТУ «ХПІ».- Харків: НТУ «ХПІ».- 2005. -№15. -С. 139 - 142.

Здобувачем встановлено умови електрохімічного осадження паладію з пірофосфатних електролітів, склад та режими якого оптимізовано.

2. Ненастина Т.А. Электродные процессы с участием пирофосфатных комплексов / Ненастина Т.А., Ведь М.В., Сахненко Н.Д. // Вісник НТУ «ХПІ».-Харків: НТУ «ХПІ».- 2006. -№11. -С.137 - 144.

Здобувачем досліджено електрохімічну поведінку пірофосфатних комплексів паладію на платиновому електроді методом лінійної вольтамперометрії. Показано, що стадії розряду передують хімічна реакція дисоціації комплексів.

3. Ведь М.В. Электрохимическая формообразующая обработка поверхности коррозионностойких сплавов / Ведь М.В., Сахненко М.Д., Богоявленська О.В., Ненастина Т.О. // Вопросы химии и химической технологии. - Днепропетровск: УДХТУ.- 2006.-№3. -С.123 – 127

Здобувачем досліджено процеси анодного розчинення легованих сталей і встановлено залежність питомої густини пігментів від кількості електрики та шпаруватості імпульсів.

4. Ведь М. Вплив поверхневої обробки на функціональні властивості покривів/ Ведь М., Сахненко М., Штефан В., Ненастина Т., Желавський С. // Фізико-хімічна механіка матеріалів.-Львів.- 2006.- №5. - Т.2.- С.722-727.

Здобувачем досліджено процес поверхневої формоутворюючої обробки легованих сталей, запропоновано склади електролітів та режими поляризації для максимального розвитку поверхні.

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

Здобувачем визначено закономірності осадження паладію та нікелю у сплав з пірофосфатно – амонійного електроліту в гальваностатичному режимі.

6. Ненастина Т.А. Закономерности образования полилигандных комплексов палладия (II)/ Ненастина Т.А., Ведь М.В., Сахненко Н.Д. // Вестник науки и техники.-Харьков: ООО «ХДНТ».- 2006. -вып.№ 1-2. –С.59-66.

Здобувачем визначені константи нестійкості полілігандних комплексів паладію (II), показано перспективність їхнього використання при розробці електролітів для нанесення покриттів паладієм і його сплавами на підкладку з неблагородних металів.

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

Здобувачем встановлено закономірності осадження паладію та нікелю у сплав з пірофосфатно – амонійного електроліту в імпульсному режимі.

8. Nenastina T. Electrochemical synthesis of catalytic active alloys/ T. Nenastina, T. Bairachnaya, M. Ved, N. Sakhnenko // Functional Materials. –Kharkiv.-14.-№3.- 2007.-С.395–400.

Здобувачем оптимізовані режими синтезу сплаву паладій-нікель, склад якого відповідає максимальній каталітичній активності при очищенні техногенних газових викидів.

9. Сахненко М.Д. Електрохімічний мікрогенератор амоніаку/ Сахненко М.Д., Ненастина Т.О., Камарчук Г.В. // Вісник НТУ «ХПІ».-Харків: НТУ «ХПІ».- 2007.- №31- С.159 -165.

Здобувачем встановлено ефект прискорення електрохімічного синтезу аміаку при використанні як електродного матеріалу сплаву паладій – нікель.

10. Деклараційний патент на корисну модель № 14574 Україна, МПК⁷ C25D3/02. Електроліт для нанесення покриття на жаростійкі сплави/ Ненастина Т.О., Ведь М.В., Сахненко М.Д.; заявник та патентоволодарь Національний технічний університет “ХПІ”. -№ U2005 11573; заявл.05.12.2005; опубл. 15.05.2006, Бюл. № 5.

Здобувачем запропоновано використовувати комплексний електроліт для осадження на носій з жаростійкої сталі покриття паладієм, що мають високу адгезію.

11. Деклараційний патент на корисну модель № 27995 Україна, МПК⁷ C25D3/56. Електроліт для 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 06576; заявл.12.06.2007; опубл.26.11.2007, Бюл. №19.

Здобувачем запропоновано використовувати електроліт для осадження покриття сплавів паладій-нікель на некоштовні метали та сплави.

12. Деклараційний патент на корисну модель № 28023 Україна, МПК⁷ C25D3/56. 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, Бюл. № 19.

Здобувачем запропоновано спосіб отримання покриття сплавами паладій-нікель на неблагородних металах і сплавах, який дозволяє поширити діапазон вмісту нікелю в сплаві та підвищити вихід за струмом.

13. Кравченко Т.А., Ведь М.В. Усовершенствование способов нанесения каталитически – активных покрытий: збірка доповідей III Всеукраїнської конференції молодих вчених з актуальних питань хімії, 17-20 травня 2005р.- Харків: НТК ”ІМК”, 2005. –155с.

Здобувачем розглянуто електрохімічні способи та проблеми нанесення каталітично - активних покриттів на основі паладію на металеву підкладку.

14. Ненастина Т.А., Ведь М.В., Сахненко Н.Д. Особенности катодного выделения палладия (II) из пирофосфатного и пирофосфатно-аммиачного электролита: збірка тез доповідей I Всеукраїнської науково - практичної конференції з хімії та хімічної технології студентів, аспірантів та молодих вчених, 27-29 квітня 2006р./ Національний технічний університет України «КПІ». - Київ: НТУУ "КПІ", 2006.- 203с.

Здобувачем визначено кінетику відновлення паладію (II) з пірофосфатного та пірофосфатно - амонійного електrolітів, встановлено роль попередньої хімічної реакції.

15. Ненастина Т.А., Байрачная Т.Н., Сахненко Н.Д. Кинетические закономерности осаждения сплавов палладий - никель, никель - вольфрам, кобальт – вольфрам: збірка тез доповідей II Всеукраїнської науково - практичної конференції з хімії та хімічної технології студентів, аспірантів та молодих вчених, 26-28 квітня 2007р./ Національний технічний університет України «КПІ». -Київ: НТУУ "КПІ", 2007.- 247с.

Здобувачем розглянуто кінетичні закономірності осадження сплаву паладій-нікель і показана доцільність використання імпульсних режимів електролізу для його осадження.

16. T. Nenastina, T. Bairachnaya, M. Ved, N. Saknenko. Electrochemical synthesis of catalytic active alloys: modern chemistry for advanced materials (MPC `07): book of abstracts, 26-30 june 2007 / V. Karazin Kharkiv National University. -Kharkiv: V.Karazin Kharkiv National University, 2007.- 399p.

Здобувачем проаналізовано особливості очищення техногенних газових викидів з використанням каталітичних нейтралізаторів на основі сплаву нікель - паладій.

17. Ненастина Т.А., Ведь М.В., Сахненко Н.Д. Функціональні властивості сплавів паладію, осаджених імпульсним електролізом: проблеми корозійно-механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи: матеріали XX відкритої науково-технічної конференції молодих науковців і спеціалістів, 3-4 жовтня 2007р./ФМІ ім. Г.В. Карпенка НАН України. –Львів: ФМІ, 2007. –324 с.

Здобувачем визначено швидкість корозії сплавів паладій – нікель, встановлено склад сплавів з максимальною каталітичною активністю в модельній реакції виділення водню.

18. Байрачная Т.Н., Ненастина Т.А., Сахненко Н.Д., Ведь М.В., Штефан В.В., Богоявленская Е.В. Электрохимический синтез каталитически активных систем: каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта: тезисы докладов Всероссийской конференции с международным участием, 11 – 14 декабря 2007 г., Санкт-Петербург: Новосибирск, 2007. -384 с.

Здобувачем на підставі випробувань покриттів Pd – Ni доведена можливість зниження

вмісту благородних матеріалів в каталітичних нейтралізаторах без зменшення ефективності.

АНОТАЦІЇ

Ненастіна Т.О. Удосконалення електрохімічної технології каталітичних покриттів паладієм та сплавом паладій-нікель. Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2008 р.

Дисертацію присвячено удосконаленню електрохімічного нанесення каталітично – активних покриттів на основі паладію та сплаву паладій – нікель. Розроблено електрохімічний спосіб підготовки поверхні носія та визначено кінетичні параметри процесу електрохімічного формування електродних матеріалів з корозійностійкої сталі з високорозвиненою питомою поверхнею, запропоновано електроліт та режим електролізу. Визначено стійкість пірофосфатних та пірофосфатно – амонійних комплексів паладію та запропоновано полілігандну систему для осадження паладію та його сплавів. Встановлено механізм катодного відновлення паладію з комплексних електролітів та визначено природу лімітвної стадії, якою є попередня хімічна стадія дисоціації комплексів. На підставі отриманих кінетичних параметрів обґрунтовано склад електролітів та оптимізовано процес формування паладіймісних покриттів. Запропоновано застосування імпульсних режимів електролізу для осадження паладійвмісних сплавів, які забезпечують підвищення продуктивності процесу, вмісту неблагородного компоненту. На підставі вивчення корозійної стійкості та каталітичної активності паладійвмісних покриттів в електрохімічних процесах та газофазних реакціях запропоновано використовувати в каталітичних системах сплав з вмістом нікелю до 20%.

Ключові слова: електрохімічний синтез, формуюча обробка, полілігандні комплекси, механізм катодних реакцій, імпульсний електроліз, каталітична активність, метали платинової групи.

Ненастина Т.А. Совершенствование электрохимической технологии каталитических покрытий палладием и сплавом палладий – никель. Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 – техническая электрохимия, Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, Харьков, 2008 г.

Диссертация посвящена разработке научных подходов к совершенствованию электрохимической технологии каталитических покрытий на основе палладия и сплава палладий – никель. Литературный обзор, посвященный современным химическим и электрохимическим

способам получения каталитически активных материалов, показал перспективность использования каталитических систем на металлических носителях. Определены сложности и недостатки современных технологий катализаторов.

В диссертационной работе исследованы процессы анодного растворения коррозионно-стойких сталей, направленные на повышение их удельной поверхности с сохранением механической прочности материалов. Определено влияние состава электролитов и режимов нестационарного электролиза на морфологию поверхности и степень ее развития, обоснованы принципы управления поверхностной обработкой склонных к пассивации металлов. Потенциометрическим методом изучено комплексообразование в системах Pd(II) – $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ и Pd(II) – $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ – NH_3 , установлен состав и область существования моно- и полилигандных комплексов палладия (II), рассчитаны значения их констант нестойкости.

Методом линейной и циклической вольтамперометрии исследовано электрохимическое поведение пиррофосфатных и пиррофосфатно - аммиакатных комплексов палладия на платиновом электроде. Определено влияние концентрации лигандов и комплексообразователя на кинетические параметры окислительно – восстановительных реакций с участием пиррофосфатных комплексов, установлено торможение предшествующей химической реакции, и показано, что механизм реакции включает стадию диссоциации комплексов. На основании полученных результатов обоснован состав пиррофосфатно – аммиакатного электролита и режим электролиза для осаждения равномерных, мелко кристаллических палладийсодержащих покрытий на подложку из коррозионно-стойкой стали.

Определены закономерности осаждения палладия и никеля в сплав из пиррофосфатно-аммиакатного электролита в гальваностатическом и импульсном режиме. Показано, что содержание никеля в сплаве возрастает при повышении катодной плотности тока, а выход по току практически не изменяется. Повышение температуры электролиза снижает содержание никеля и выход по току сплава Pd – Ni. Показано, что повышения частоты при неизменной скважности импульса и амплитуды импульсного тока приводит к уменьшению содержания никеля в сплаве. Обосновано использование нестационарных режимов электролиза, позволяющих управлять процессом формирования поверхности подложки, содержанием компонентов в сплаве палладий – никель, значительно увеличить скорость процесса и выход по току сплава. Предложены состав электролита и режим нестационарного электролиза осаждения палладийсодержащего покрытия варьированного состава.

Установлено, что коррозионная стойкость сплава палладий – никель линейно снижается с увеличением неблагородного компонента в сплаве и высокой коррозионной стойкостью обладают сплавы Pd – Ni с содержанием никеля до 20%. Исследования каталитической активности сплавов в электрохимических процессах и газофазных окислительно –

восстановительных реакциях подтвердили их способность обезвреживать вредные примеси и позволяют рекомендовать их, как катализатор для многих реакций, в том числе для конвертеров токсичных газовых эмиссий. На основании полученных результатов предложена схема получения каталитически – активных материалов на основе палладия и его сплавов.

Ключевые слова: электрохимический синтез, формообразующая обработка, полилигандные комплексы, механизм катодных реакций, импульсный электролиз, каталитическая активность, металлы платиновой группы.

Nenastina T.A. Improvement of the electrochemical technique for palladium and palladium-nickel alloy catalytic coating. Manuscript.

Thesis for granting the Degree of the Candidate of Technical Sciences according to the specialist 05.17.03 – Technical Electrochemistry, National Technical University “Kharkiv Polytechnical Institute”, Kharkiv, 2008.

The thesis deals with scientific foundations of improving the process of electroplating the catalytically active coatings based on palladium and its alloy Pd-Ni. The author developed the electrochemical method of carrier surface preparation, determined the kinetic parameters of electrochemical process for electrode materials formation from corrosion-resistant steel with a highly-developed surface and proposed the electrolyte and the electrolysis mode for highly-resistant surface formation. The stability of pyrophosphate and pyrophosphate-ammonia complexes of palladium was determined, and the polyligand system for palladium and its alloys deposition was proposed. The author also established the palladium ions reduction mechanism and determined the nature of limiting stage in complex electrolytes, proved the existence of prior chemical stage – complexes dissociation, – optimized conditions for palladium-containing coatings formation process execution on the basis of obtained chemical parameters and validated the electrolyte composition. The author proposed to use pulse modes for deposition of palladium-containing alloys making possible to increase the content of a non-precious component in the alloy and current output as well as to intensify coating deposition process. On the evidence of the study of corrosion resistance and palladium-containing coatings' catalytic activity in electrochemical processes and gaseous-phase reactions the author proposed to use in catalytic systems palladium-nickel alloy with nickel content 20%.

Keywords: electrochemical synthesis, formforming treatment, polyligand electrolyte, cathode reactions mechanism, pulse electrolysis, catalytic activity, platinum group metals, technological process.

Відповідальний за випуск к.т.н., доц. Артеменко В.М.