

# Переработка сырья и ресурсосбережение

УДК 621.35:542.973:541.13

**Ведь М.В., Сахненко Н.Д., Глушкова М.А.,  
Майба М.В., Дементий А.В.**

*Национальный технический университет «ХПИ», Харьков*

## Каталитическая активность покрытий на основе переходных металлов

Исследовано влияние режимов электролиза и состава электролита на выход по току, состав и структуру электролитических покрытий сплавом серебро-кобальт и смешанными оксидами  $TiO_2-M_xO_y$  ( $M = Mn, Co, Ni$ ). Проведено тестирование электрохимически синтезированных покрытий в реакции окисления CO и показана их высокая каталитическая активность.

**Ключевые слова:** сплав серебро-кобальт, смешанные оксиды на основе переходных металлов, каталитическая активность, окисление CO.

Досліджено вплив режимів електролізу та складу електроліту на вихід за струмом, склад та структуру електролітичних покриттів сплавом срібло-кобальт та змішаними оксидами  $TiO_2-M_xO_y$  ( $M = Mn, Co, Ni$ ). Проведено тестування електрохімічно синтезованих покриттів у реакції окиснення CO та показано їх високу каталітичну активність.

**Ключові слова:** сплав срібло-кобальт, змішані оксиди на основі перехідних металів, каталітична активність, окиснення CO.

Неуклонный рост потребления топлива в энергетике, на транспорте и в других отраслях промышленности приводит к увеличению объема выброса в атмосферу токсичных эмитентов. Серьезной проблемой является возрастающее загрязнение атмосферы оксидом углерода, который содержится в технологических и отходящих газах предприятий черной и цветной металлургии, причем 54,3 % всех выбросов CO приходится на агломерационное производство, вторым по объему выбросов является доменное (26,9 %), третьим — конвертерное (6,05 %). Эмиссия CO на других технологических переделах менее существенна [1]. Необходимость удаления монооксида углерода из отходящих газов обусловлена прежде всего его токсичностью, однако для сопутствующих газов метал-

лургических технологий, содержащих повышенное количество CO, не менее важной задачей является рациональное использование энергетического и химического потенциала этого газа [2]. В настоящее время в Японии, Германии и США действуют промышленные установки по обезвреживанию дымовых газов [3], однако в Украине ни на одном из предприятий не предусмотрены глубокая очистка или рециклинг газовых выбросов.

Уровень загрязнения атмосферы городов превышает допустимые нормативы из-за токсичных веществ, поступающих в атмосферу с выхлопными газами транспортных средств. Для удаления небольших количеств CO, содержащихся в газах, применяют каталитические, абсорбционные и реже адсорбционные методы.

Наиболее эффективным и предпочтительным с экономической точки зрения является каталитический метод, позволяющий снижать содержание вредных веществ до уровня предельно допустимых концентраций. Каталитический процесс нейтрализации продуктов горения протекает, как правило, при температурах выше 300 °С и малой длительности контакта, что связано с большими скоростями потока промышленных выбросов и отработанных газов двигателей внутреннего сгорания и дизелей. В соответствии с этим к катализаторам очистки газов предъявляются жесткие требования: высокая активность и избирательность каталитического действия, термостабильность, устойчивость к действию ядов, высокая механическая прочность и теплопроводность. Катализаторы не должны быть потенциально опасными, а их производство не должно привносить дополнительные загрязнения в окружающую среду [4, 5]. Наибольшее распространение в последнее время получили насыпные (гранулированные) и монокристаллические многокомпонентные каталитические системы, содержащие благородные металлы (Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ir) либо композиции переходных металлов и их оксидов (Mn, Fe, Cr, V, Mo, Co, Ce, Ni, W, Cu, Sn) на различных носителях [6].

Покрyтия оксидами переходных металлов, в особенности кобальта, никеля и марганца [7], а также сплавами серебро-кобальт [8] представляют значительный интерес, в первую очередь благодаря перспективам их применения в качестве недорогих каталитически активных материалов для электрохимических и гетерофазных превращений. Большинство современных химических и механо-химических технологий каталитических систем на основе оксидов переходных металлов отличаются сложностью и многостадийностью, и не всегда обеспечивают равномерное распределение и высокую адгезию активного слоя к поверхности носителя. С этих позиций перспективным представляется метод микродугового оксидирования, который позволяет формировать матрицу оксида металла-носителя, например, алюминия или титана с одновременным включением компонентов электролита, обеспечивая высокие адгезионные свойства и равномерность покрытий. Кроме того, электрохимические методы синтеза покрытий на основе переходных металлов [9] обеспечивают гибкое управление составом, свойствами и морфологией поверхности, а следовательно, и каталитической активностью материала варьированием состава электролита и режимов электролиза.

Цель настоящей работы — исследование влияния параметров электролиза на состав и морфологию поверхности покрытий сплавом серебро-кобальт и смешанными оксидами на основе переходных металлов, а также изучение каталитической активности синтезированных систем в реакции окисления СО.

Покрyтия сплавом серебро-кобальт осаждали на металлические носители (медную фольгу и сплав H80X20) в нестационарном режиме с использованием потенциостата ПИ-50-1,1 и программатора ПР-8, варьируя скважность импульсов в диапазоне 2–11 и частоту импульсов 18–68 Гц. Обработка носителя включала стандартную процедуру электрохимического обезжиривания, промывку и последующее травление в смеси азотной и серной кислот (для меди) либо насыщенном растворе хлорида железа (III) при 60 °С (для нихрома) [10]. Электроосаждение проводили при комнатной температуре без перемешивания электролита с использованием инертных платиновых анодов. Электролиты готовили на дистиллированной воде из  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  и  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{P}_5\text{O}_7$ , pH раствора поддерживали на уровне 9–10. Для предотвращения контактного осаждения серебра катод загружали под током.

Покрyтия смешанными оксидами формировали на сплавах титана BT1-0 и OT4-1 методом микродугового оксидирования в гальваностатическом режиме из водных электролитов на основе полифосфатов и цитратов натрия с добавлением солей марганца (II), кобальта (II) и никеля (II) при постоянном перемешивании и охлаждении раствора. Поляризацию осуществляли от источника постоянного тока Б5-50, значения тока и напряжения контролировали амперметром M104 и вольтметром M1107. В качестве катода использовали нержавеющую сталь.

Изучение элементного состава и морфологии поверхности покрытий сплавами и смешанными оксидами проводили с помощью электронного микроскопа (СЕМ) ZEISS EVO 40XVP.

Каталитическую активность синтезированных покрытий тестировали в реакции окисления монооксида углерода в трубчатом реакторе проточного типа. Исходную смесь СО с воздухом подавали на вход реактора со скоростью 0,025 л/мин при концентрации 1 % (об.). Каталитический реактор представлял собой трубку из кварцевого стекла с коаксиально намотанной греющей спиралью. Температуру реактора увеличивали от 20 до 420 °С со скоростью 1 °С/с. Содержание СО в конечной смеси после прохождения ее через реактор анализировали при помощи сигнализатора-анализатора «Дозор».

Равномерные оксидные покрытия толщиной до 300 мкм с низкой пористостью и высокой адгезией получены на сплавах титана при плотностях тока 0,5–4,0 А/дм<sup>2</sup> и напряжениях формовки 100–150 В. Степень развития поверхности и размер глобул, являющихся характерным элементом морфологии смешанных оксидных систем, зависят от природы допанта (рис.1, а-в). В ряду исследованных металлов Mn → Co → Ni происходит укрупнение структурных элементов и уменьшение истинной поверхности. С этих позиций наиболее перспективной для катализа представляется система Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>·TiO<sub>2</sub>.

Анализ элементного состава оксидных систем (см. рис.1) свидетельствует о равномерном распределении Mn, Co, Ni в матрице TiO<sub>2</sub>. Зависимость содержания допанта в смешанных оксидах от соотношения концентраций анионов полифосфат : цитрат в электролите и плотности тока формовки создает предпосылки для управления составом синтезируемых материалов варьированием указанных параметров.

Устранение проблем, обычно возникающих при сосаждении в сплав элементов различной активности ( $E^{\circ}_{Ag^{+}/Ag} = +0,8$  В;  $E^{\circ}_{Co^{2+}/Co} = -0,28$  В), достигается за счет использования полилигандных систем с дифференцированным средством комплексообразователей к лигандам. Изучение

механизма электрокристаллизации сплава серебро-кобальт из цитратно-пирофосфатного электролита [11] показало, что лимитирующей стадией процесса является разряд, осложненный адсорбцией реагентов и диссоциацией комплексов. Эти предпосылки стали основой для вывода о целесообразности применения импульсного режима электросинтеза для управления составом и морфологией поверхности сплава серебро-кобальт. При этом одним из основных инструментов, обеспечивающих перераспределение энергетических потоков между электрохимическими, химическими, адсорбционными и диффузионными стадиями процесса, является не столько плотность поляризующего тока, которая играет существенную роль в достижении потенциала восстановления более активного компонента сплава, сколько временные параметры униполярных импульсов: длительность импульса и паузы, их соотношение, частота (f) и скважность (q).

Установлено, что содержание серебра в сплаве Ag-Co закономерно и в полном соответствии с предложенным механизмом снижается по мере роста скважности импульсов (рис.2, а). Действительно, предшествующая химическая реакция диссоциации комплексов кобальта  $[CoP_2O_7]^{2-}$  и  $[CoCit]^{-}$ , более устойчивых в сравнении с комплексами серебра, реализуется в паузе, вследствие чего в приэлектродном слое

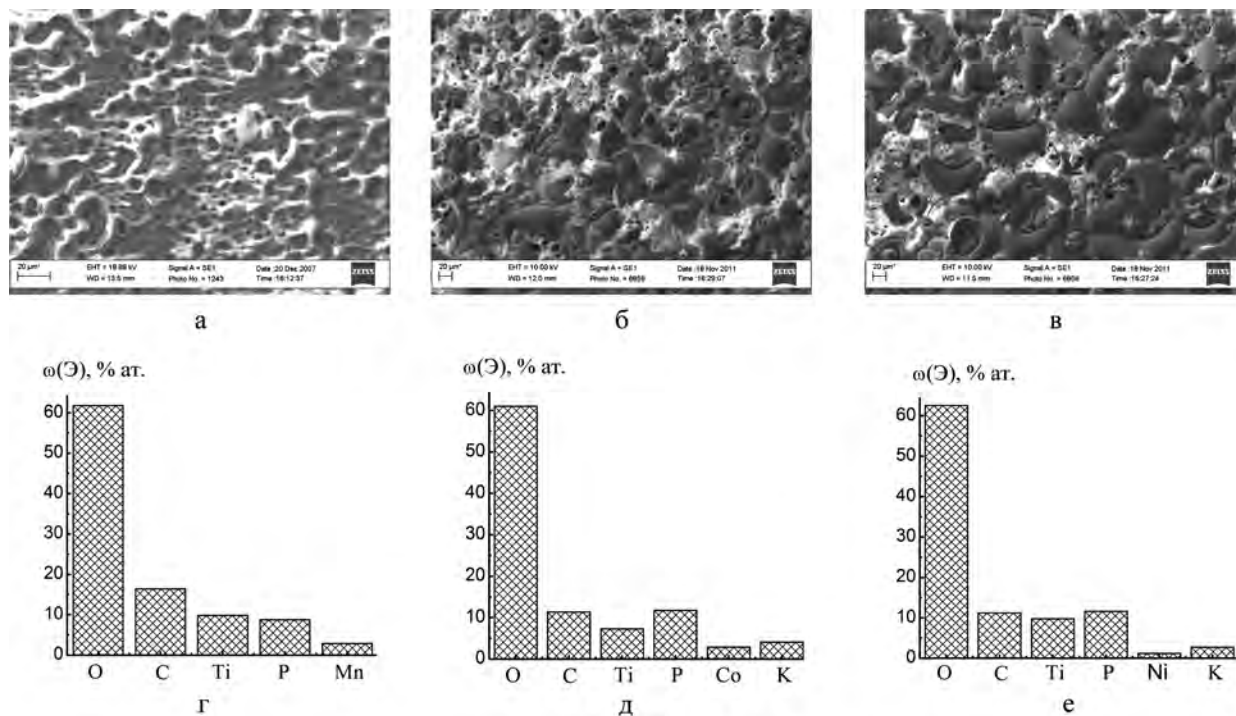


Рис.1. Микрофотографии поверхности ( $\times 200$ ) и состав оксидных покрытий: а, г – Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>·TiO<sub>2</sub>; б, д – Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>·TiO<sub>2</sub>; в, е – Ni<sub>x</sub>O<sub>y</sub>·TiO<sub>2</sub>.

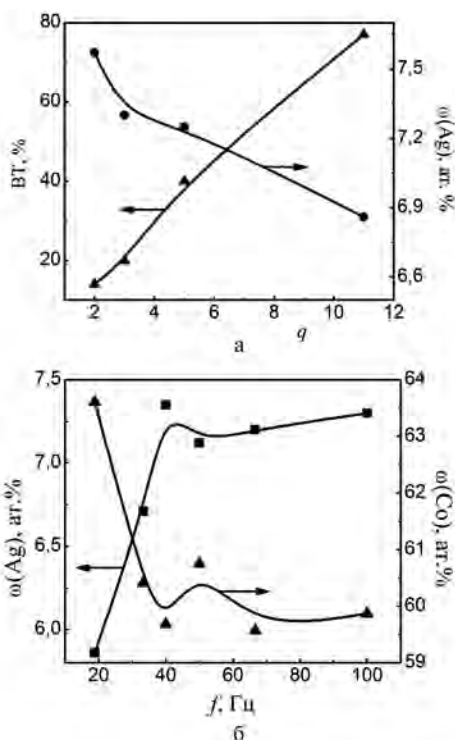


Рис.2. Влияние скважности (а) и частоты импульсов (б) на выход по току и содержание серебра и кобальта в сплаве серебро-кобальт при плотности тока 5 А/дм<sup>2</sup>.

увеличивается концентрация  $\text{Co}^{2+}$ , и скорость парциальной реакции его восстановления в сплав растет. При увеличении длительности паузы ( $t_{\text{п}}$ ) по отношению к импульсу ( $t_{\text{и}}$ ) возрастает вероятность контактного выделения серебра, которая не столь велика, поскольку при высокой плотности тока импульса (5 А/дм<sup>2</sup>) потенциал в паузе не выходит из интервала осаждения сплава.

С ростом частоты импульсов тока до 40 Гц наблюдаются увеличение содержания благородного компонента в сплаве и дальнейшая стабилизация на уровне 7,3 % (ат.) (рис.2, б), а содержание кобальта и выход по току сплава снижаются. Такая тенденция является следствием перераспределения скоростей электрохимических, химических и адсорбционных стадий электродного процесса при изменении соотношения  $t_{\text{и}}/t_{\text{п}}$ , а также интенсификации реакции выделения водорода. Последняя обусловлена снижением водородного перенапряжения на поверхности сплава, обогащенного кобальтом, что является неоспоримым доказательством высокой каталитической активности сплава серебро-кобальт в электрохимических реакциях.

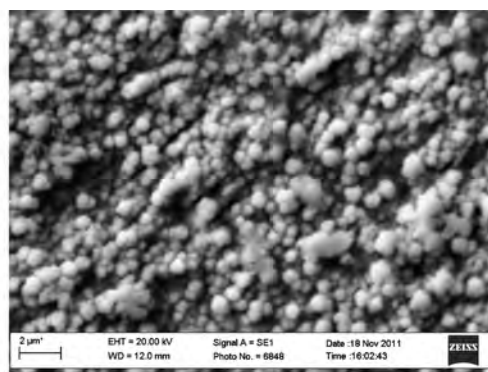
Таким образом, изменение состава электролитического сплава можно обеспечить варьированием только временных параметров электролиза

при постоянной плотности тока поляризующих импульсов и неизменном составе электролита.

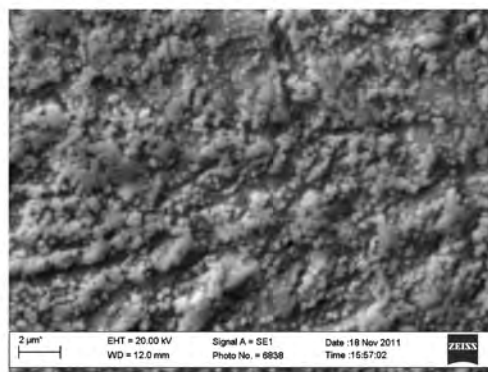
Морфология поверхности сплавов, которая наряду с количественным составом существенно влияет на каталитические свойства, трансформируется с изменением состава. Размеры кристаллитов в покрытиях уменьшаются, а удельная поверхность увеличивается с ростом содержания кобальта в сплаве до 64 % (ат.) и уменьшением атомной доли примесей углерода и кислорода (рис.3, а).

Степень равномерности и цвет электролитических сплавов определяются концентрацией серебра. Более равномерные по толщине и светлые покрытия содержат 7,3 % (ат.) более благородного компонента, а с ростом относительной доли углерода и кислорода, как и со снижением  $\omega(\text{Ag})$  до 5,8 % (ат.), поверхность становится серой и матовой (рис.3, б).

Каталитическая активность электролитических покрытий сплавом серебро-кобальт с различным содержанием серебра и оксидных систем на основе марганца, никеля и кобальта в



а



б

Рис.3. Микрофотографии поверхности покрытия ( $\times 5000$ ), осажденного в импульсном режиме при частоте импульсов, Гц: а – 40; б – 18,8.

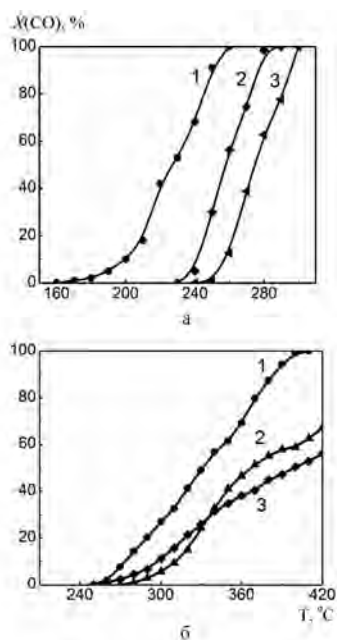


Рис.4. Температурные зависимости степени превращения СО для систем: а – платина ( $\omega(\text{Pt}) = 100$ ) (1) и электролитические покрытия сплавом серебро-кобальт с содержанием серебра, % (ат.): 7,3 (2), 5,8 (3); б –  $\text{TiO}_2\text{-Mn}_x\text{O}_y$  (1);  $\text{TiO}_2\text{-Co}_x\text{O}_y$  (2);  $\text{TiO}_2\text{-Ni}_x\text{O}_y$  (3).

реакции окисления монооксида углерода может быть охарактеризована двумя показателями: температурой зажигания  $T_3$ , отвечающей началу работы катализатора, и степенью превращения  $X(\text{CO})$  монооксида углерода в диоксид [12]:

$$X = \left\{ \frac{C(\text{CO})_n - C(\text{CO})_k}{C(\text{CO})_n} \right\} \cdot 100 \%,$$

где  $C(\text{CO})_n$ ,  $C(\text{CO})_k$  – начальная и конечная концентрации СО на выходе из реактора, %.

Как видно из температурных зависимостей (рис.4), реакция окисления СО на платиновом катализаторе ( $\omega(\text{Pt}) = 100$  % (ат.)) начинается при 200 °С, на сплавах серебро-кобальт – при 240–250 °С, на оксидных системах – при 250–270 °С, что является подтверждением каталитической активности синтезированных систем. Степень превращения СО в исследуемом температурном интервале для покрытий сплавом серебро-кобальт и оксидной системы  $\text{TiO}_2\text{-Mn}_x\text{O}_y$  достигает 100 %, что находится в полном соответствии с высказанными ранее предположениями и подтверждает перспективность использования материалов в качестве катализаторов безвреживания монооксида углерода. Степень конверсии СО для оксидных систем  $\text{TiO}_2\text{-Co}_x\text{O}_y$  и  $\text{TiO}_2\text{-Ni}_x\text{O}_y$  при 420 °С составляет 65 и 56 % соответственно, а полная конверсия монооксида

углерода на этих материалах может быть достигнута при еще более высоких температурах.

Таким образом, синтезированные электролитические покрытия сплавом серебро-кобальт и оксидная система  $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$  обладают каталитической активностью в реакции окисления монооксида углерода, близкой к платине.

## Выводы

Электрохимические методы обеспечивают формирование каталитически активных материалов на основе переходных металлов в одну стадию и значительно упрощают технологию и регенерацию устройств очистки газовых выбросов.

Установлено, что синтезированные покрытия смешанными оксидами  $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$ ,  $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$ ,  $\text{Ni}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$  с содержанием марганца 3,0, кобальта 3,0 и никеля 1,2 % (ат.) обладают равномерной структурой, низкой пористостью и развитой поверхностью.

Показано, что временные параметры импульсного электролиза (скважность и частота импульсов) существенно влияют на выход по току и состав сплава серебро-кобальт, причем сплав с высоким выходом по току (50–80 %) осаждается при скважности импульсов 2–5 и частоте 18–40 Гц. При варьировании этих параметров получены однородные мелкокристаллические покрытия с содержанием серебра в диапазоне 5,8–7,3 % (ат.).

Тестирование электролитических сплавов серебро-кобальт в реакции окисления монооксида углерода показало, что температура зажигания ( $T_3$ ) на покрытии с содержанием серебра 7,3 % (ат.) близка к  $T_3$  платины, а степень конверсии СО достигает 100 % при 270 °С. Степень конверсии СО на оксидной системе  $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$  достигает 100 % при 400 °С.

Покрытия сплавом серебро-кобальт и смешанными оксидами  $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$  могут стать альтернативой каталитических нейтрализаторов, содержащих металлы платиновой группы.

## Список литературы

1. Носков А.С., Пай З.П. Технологические методы защиты атмосферы от вредных выбросов на предприятиях энергетики. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 1996. – 156 с.
2. Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Березина Л.А., Любушкин Р.А. Каталитические системы для очистки водорода от СО для топливных элементов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – № 13. – С. 823–829.
3. Трусова Е.А., Цодиков М.В., Сливинский Е.В., Марин В.П. Состояние и перспективы каталити-

- ческой очистки газовых выбросов // Нефтехимия. — 1995. — Т. 35, № 1. — С. 3–24.
4. Стайлз Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы : Теория и практика. — М. : Химия, 1991. — 240 с.
  5. Попова Н.М. Катализаторы очистки выхлопных газов автотранспорта. — Алма-Ата : Наука КазССР, 1987. — 224 с.
  6. Попова Н.М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. — М. : Химия, 1991. — 176 с.
  7. Руднев В.С., Кондриков Н.Б., Тырина Л.М. и др. Каталитически активные структуры на металлах // Критические технологии. Мембраны. — 2005. — № 4. — С. 63–67.
  8. Nineva S., Dobrovolska Ts., Krastev I. Properties of electrodeposited silver-cobalt coatings // J. Appl. Electrochem. — 2011. — Vol. 41. — P. 1397–1406.
  9. Вєдь М.В., Сахненко М.Д. Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами : Електрохімічний синтез, прогнозування властивостей. — Харків : НТУ «ХПІ», 2010. — 272 с.
  10. Пат. 7144 Укр., МПК<sup>7</sup> С 25 А 5/00. Спосіб обробки поверхні хромонікелевих сплавів / М.В. Вєдь, М.Д. Сахненко, О.В. Богоявленська. — Опубл. 15.06.05, Бюл. № 6.
  11. Глушкова М.А., Савченко В.О., Степанова И.И. и др. Кинетические закономерности осаждения сплавов кобальта из комплексных электролитов // Вопр. химии и хим. технологии. — 2011. — Т. 1, № 4. — С. 132–134.
  12. Снытников П. В., Бєляєв В.Д., Собянин В.А. Кинетическая модель и механизм селективного окисления СО в присутствии водорода на платиновых катализаторах // Кинетика и катализ. — 2007. — Т. 48, № 1. — С. 100–109.
- Поступила в редакцию 14.05.12

***Ved M.V., Sakhnenko N.D., Glushkova M.A.,  
Mayba M.V., Dementiy A.V.***

*National Technical University «KhPI», Kharkov*

## The Catalytic Activity of Coatings Based on Transition Metals

The influence of electrolysis mode and electrolyte composition on the current efficiency, composition and structure of silver-cobalt alloy electrolytic coatings and mixed oxides  $TiO_2 \cdot M_xO_y$  ( $M = Mn, Co, Ni$ ) are investigated. The testing of electrochemically synthesized coatings in CO oxidation reaction is conducted and their high catalytic activity is displayed.

**Key words:** silver-cobalt alloy, mixed oxides based on transition metals, catalytic activity, CO oxidation.

Received May 14, 2012