

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ ХИМИИ ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ЧЕРНЫХ ИРИНА ВАЛЕРЬЕВНА

Анодные покрытия с переходными и
благородными металлами на титане и алюминии:
формирование, состав, строение, каталитическая
активность

Специальность 02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук В.С. Руднев

Владивосток – 2014

Содержание

Введение	4
1. Глава 1. Литературный обзор	11
1.1. Применение оксидных покрытий, содержащих переходные и благородные металлы	11
1.2. Катализаторы в гетерогенном катализе	14
1.3. Плазменно-электролитическое оксидирование	19
1.4. Применение плазменно-электролитического оксидирования для формирования катализаторов на металлических основах	23
1.5. Постановка задач исследования	40
2. Глава 2. Материалы и методы	43
2.1. Характеристика материалов. Подготовка образцов	43
2.2. Формирование плазменно-электролитических слоев	44
2.3. Модифицирование оксидами переходных металлов	46
2.4. Формирование Pd-содержащих композиций	46
2.5. Характеристики покрытий	47
2.5.1. Определение толщины покрытий	47
2.5.2. Измерение шероховатости поверхности	48
2.5.3. Измерение влагопоглощения	49
2.5.4. Определение удельной поверхности	50
2.6. Методы исследования состава и морфологии поверхностных слоев	50
2.6.1. Рентгенофазовый анализ	50
2.6.2. Рентгеноспектральный микрозондовый анализ	50
2.6.3. Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионный анализ	51
2.6.4. Рентгеноэлектронная спектроскопия	51
2.7. Каталитические испытания	52
2.8. Определение ошибок измерения	55
3. Глава 3. Закономерности формирования, состав, морфология	

поверхности и каталитическая активность в окислении СО покрытий с бинарными оксидами $\text{CuO}+\text{M}_x\text{O}_y$, где $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$	56
3.1. Формирование и исследование бинарных оксидных композиций $\text{CuO}+\text{M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$, где $\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$	56
3.2. Влияние природы оксидного подслоя на состав, морфологию и каталитическую активность кобальтмедных оксидных систем	66
3.3. Сравнительный анализ состава, строения и каталитической активности композиций $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$, $\text{CuO}/\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$, $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{CuO}/\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$	80
3.4. Композиты $\text{PdO}_x/\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$	96
3.5. Сравнение покрытий, полученных одностадийным методом ПЭО и его сочетанием с методом пропитки с последующим отжигом	109
3.5.1. $\text{M}+\text{Cu}$ -содержащие покрытия	114
3.5.2. Pt -содержащие покрытия	120
3.5.3. Оценка скорости и энергии активации реакции окисления СО	124
4. Выводы	127
5. Список литературы	129
Список сокращений и обозначений	153
Лист благодарностей	154

Введение

Оксиды переходных металлов, а также благородные металлы, в том числе нанесенные на керамические монолиты и металлические подложки, применяют в качестве катализаторов окисления-восстановления [1-4]. Катализаторы на металлических носителях отличаются высокой электро- и теплопроводностью, механической прочностью, им легко придавать различную форму [5]. Для нанесения каталитически активной массы на металлический носитель во многих случаях необходимо использовать “подслой”, или вторичный носитель, который улучшает сцепление с подложкой и придает катализатору более высокую по сравнению с металлом удельную поверхность. Такой оксидный подслой может быть сформирован методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО), суть которого заключается в анодировании вентильных металлов в электролитах в условиях действия электрических искровых и микродуговых разрядов. Этот метод, носящий и другие названия (анодно-искровое осаждение, микродуговое оксидирование, анодирование при высоких анодных потенциалах, анодно-искровой электролиз [6, 7]), перспективен как альтернативный способ приготовления как вторичных носителей [8, 9], так и каталитических оксидных слоев [10-12] на металлических подложках. В зависимости от условий проведения процесса, в числе которых электрические и временные параметры формирования, температура и состав электролита, можно получать покрытия, различающиеся по составу, толщине, пористости и другим физико-химическим свойствам [13].

К настоящему времени методом ПЭО, в том числе в сочетании с методами пропитки, экстракционно-пиролитическим, получены композиции, содержащие преимущественно один из оксидов переходных металлов ряда: MnO_x , CoO_x , NiO , CuO_x [14-16]. Сформированы композиции с платиной, серебром, рутением [17-19]. Изучены их состав, строение, получены данные по каталитической активности некоторых систем в реакциях окисления CO

[14-17], дожига сажи [20], окислительного дегидрирования циклогексана [10], конверсии нафталина [21].

Известно, что бинарные и многокомпонентные системы оксидов переходных металлов зачастую более активны в катализе окислительно-восстановительных реакций, чем однокомпонентные [1, 3]. Из анализа литературы следует, что на оксидные ПЭО-слои каталитически активная масса может быть нанесена различными физико-химическими методами. Однако эти вопросы для оксидных ПЭО-покрытий остаются малоизученными.

В работах [14, 22] одностадийным методом ПЭО на титане и алюминии сформированы Ni-, Cu-содержащие композиты. Такие композиты активны в реакции окисления CO при температурах выше 300°C. Показано, что активность данных композитов заметно возрастает после их дополнительного модифицирования оксидами CuO и NiO в результате пропитки с последующим отжигом [23]. Но до настоящего времени не выяснены закономерности формирования, состав, строение и каталитические свойства других бинарных оксидных систем.

Цель работы – исследование закономерностей формирования на титане и алюминии сочетанием методов плазменно-электролитического оксидирования, пропитки, темплатного золь-гель синтеза оксидных покрытий с бинарными оксидами $\text{CuO} + \text{M}_x\text{O}_y$, где $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$, с палладием, изучение их состава, морфологии поверхности, каталитической активности в окислении CO.

Исходя из литературных данных, наработок, имеющихся в Институте химии ДВО РАН по данному вопросу, в рамках поставленной цели необходимо было решить следующие научные задачи:

- сочетанием методов ПЭО и пропитки с последующим отжигом сформировать на титане покрытия с бинарными оксидами $\text{CuO} + \text{M}_x\text{O}_y$, где $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$, изучить состав, морфологию поверхности и

каталитическую активности в окислении CO в CO₂, выявить наиболее перспективные;

- для наиболее перспективной системы установить влияние состава, строения и активности ПЭО-покрытия и природы металла основы на каталитическую активность системы в окислении CO в CO₂;

- для наиболее активной системы бинарных оксидов изучить влияние каждого из оксидных компонентов на каталитическую активность в окислении CO в CO₂;

- установить закономерности формирования, состава, строения и каталитической активности Pd-содержащих катализаторов, сформированных сочетанием методов ПЭО и темплатного золь-гель синтеза;

- выполнить сравнение состава, строения поверхности и каталитической активности для композитов, сформированных одностадийным методом ПЭО и полученных в результате комбинирования методов ПЭО и пропитки с последующим отжигом.

Научная новизна

Впервые сочетанием методов плазменно-электролитического оксидирования и пропитки с последующим отжигом получены композиты CuO+M_xO_y/SiO₂+TiO₂/Ti, где M=Mn, Fe, Co, Ni, изучены их состав и строение. Показано, что они катализируют реакцию окисления CO при температурах выше 150°C. Установлен ряд активности: CuO+CoO_x > CuO+MnO_x > CuO+NiO > CuO+FeO_x. Выявлено, что из изученных наиболее активны композиции CuO+CoO_x/SiO₂+TiO₂/Ti.

Установлено, что согласно влиянию на каталитическую активность композиций CuO+CoO_x/ПЭО-слой/Ti(Al), ПЭО-слои (вторичные носители) располагаются в ряд SiO₂+TiO₂ > SiO₂+Al₂O₃ > Ce₂O₃+ZrO₂+TiO₂ > ZrO₂+TiO₂.

Впервые установлены закономерности формирования сочетанием методов плазменно-электролитического оксидирования и темплатного золь-гель синтеза оксидных слоев с наночастицами палладия на титановой основе. Установлено, что палладий закреплен и распределен по поверхности в

составе наночастиц размерами до 50 нм. Полученные композиты активны в реакции окисления CO при температурах выше 170°C.

Практическая значимость работы

Показана перспективность для дальнейших исследований и испытаний в катализе окислительно-восстановительных реакций композитов $\text{CuO}+\text{CoO}_x/\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$, $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, $\text{Pt}/\text{NiO}+\text{CuO}+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, сформированных сочетанием методов плазменно-электролитического окисления и пропитки с последующим отжигом, $\text{Pd}/\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$, полученных комбинированием ПЭО с темплатным золь-гель синтезом, и $\text{Pt}/\text{Ce}_x\text{O}_y+\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$, полученных одностадийным методом ПЭО с использованием биполярной анодно-катодной поляризации.

Установленные в работе закономерности могут стать основой для разработки подходов и способов получения многокомпонентных катализаторов на металлических основах, катализаторов с наноразмерными активными компонентами.

Результаты работы могут быть использованы в научно-исследовательских организациях, проводящих работы в области гетерогенного катализа и природоохранных технологий, а также в компаниях-разработчиках каталитических нейтрализаторов и активных электродов.

Соответствие паспорту научной специальности

Диссертация соответствует паспорту научной специальности 02.00.04 - физическая химия в пунктах:

3. «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирование активных центров на таких поверхностях»;

10. «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции»;

Достоверность полученных результатов обеспечена проведением комплексных исследований покрытий взаимодополняющими физико-

химическими методами: рентгеноспектрального анализа, рентгеноэлектронной спектроскопии, фазового рентгенодифракционного анализа, электронной сканирующей микроскопии, каталитическими измерениями на проточной и проточно-циркуляционной каталитических установках, а также воспроизводимостью результатов, применением статистических методов оценки погрешностей экспериментальных данных.

На защиту выносятся:

- результаты исследований элементного, фазового состава и морфологии поверхности покрытий на титане, модифицированных оксидами $\text{CuO} + \text{M}_x\text{O}_y$, где $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$, их активности в окислении CO ;

- результаты исследований влияния состава ПЭО-слоя и металла основы на состав, строение и каталитическую активность в окислении CO композитов $\text{CuO} + \text{CoO}_x / \text{ПЭО-слой} / \text{M}$;

- установленные закономерности влияния каждого из оксидов переходных металлов в композициях $\text{CuO} + \text{Co}_3\text{O}_4 / \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 / \text{Ti}$ на состав, морфологию поверхности и каталитическую активность в окислении CO ;

- установленные закономерности формирования, состава, строения Pd-содержащих катализаторов на титановых носителях, полученных сочетанием методов плазменно-электролитического оксидирования и темплатного золь-гель синтеза, и оценка их активности в окислении CO .

- данные сравнительного анализа состава, распределения активных элементов и каталитической активности в окислении CO для композитов, сформированных на титане и алюминии одностадийным методом ПЭО и полученных в результате модификации ПЭО-покрытий путем пропитки и отжига.

Апробация работы

Основные результаты работы доложены или представлены на российских, международных конференциях, симпозиумах и школах, в том числе: III Международном симпозиуме по сорбции и экстракции (Владивосток, 2010); 5 и 6 -м Международном симпозиуме «Химия и

химическое образование» (Владивосток, 2011, 2014); Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Москва, 2011, Самара 2014); XIV Международной научно-технической конференции «Наукоемкие технологии-2012» (Тула, 2012); VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев 2012» (Санкт-Петербург, 2012); IX International Conference Mechanisms of catalytic reactions. (St. Peterburg, 2012); 2-ой Российской конференции с международным участием «Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции». (Санкт-Петербург, 2013); XXXI Всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Москва, 2013); 19th International Vacuum Congress (IVC-19) (Paris, 2013); 3-м международном научном школе-семинаре «Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия» (Петрозаводск, 2014).

Публикации

Основное содержание диссертационной работы изложено в 19 публикациях, в том числе в 6 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, и 13 материалах конференций.

Личный вклад автора заключается в получении основной части экспериментальных данных, их обработке и обсуждении, анализе литературных данных, участии в подготовке публикаций.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 154 страницах машинописного текста, содержит 47 рисунков, 21 таблиц и список литературы из 198 наименований.

Работа выполнена в лаборатории плазменно-электролитических процессов Института химии ДВО РАН в соответствии с планами научно-исследовательских работ по теме «Направленный синтез и исследование строения и свойств новых веществ и материалов, в том числе наноразмерных, с уникальными свойствами, перспективных для морских технологий и

техники (№ государственной регистрации 01.2009.64163). Работа выполнялась в рамках грантов РФФИ № 09-03-98511-р_восток_a «Многокомпонентные оксидные слои на металлах», и программ фундаментальных исследований Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создания новых материалов» и Отделения химии и наук о материалах Президиума РАН «Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов».

Глава 1 Литературный обзор

1.1 Применение оксидных покрытий, содержащих переходные и благородные металлы

Переходные элементы, расположенные в побочных подгруппах больших периодов периодической системы, являются d- и f-элементами. Кислородные соединения переходных металлов представляют собой один из наиболее интересных классов веществ с разнообразными и перспективными для практического применения свойствами. Благодаря наличию незаполненных электронных d-оболочек, в соединениях с кислородом элементы переходных групп образуют сложные системы фаз с переменной валентностью, обладающие широким спектром различных физико-химических свойств [24].

Покрытия и тонкие пленки, содержащие благородные металлы и оксиды переходных металлов, нанесенные на поверхность керамики или металла, находят применение в качестве электромагнитных экранов [25, 26], катодных материалов в химических источниках тока [27], в оптических устройствах [28], газовых сенсорах [29], в конструкциях катализаторов для очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания [30-34], в реакциях окисления-восстановления [35-37], в индикаторных электродах [38, 39], малоизнашиваемых анодах [19, 40] и во многих других областях практики.

Примеры оксидов переходных металлов и их электрические свойства представлены в таблице 1.1 [41]. Большинство оксидов переходных металлов стехиометрического состава в высших степенях окисления являются диэлектриками. Однако при нарушении стехиометрии (наличие кислородных вакансий), а также при введении некоторых примесей проводимость оксидов резко повышается. Такие проводящие оксиды потенциально могут быть использованы в качестве резистивного слоя в резисторах поверхностного типа [42].

Таблица 1.1 [41]

Примеры и электрические свойства различных типов
оксидов переходных металлов

Оксиды d^0 - металлов: Sc_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , CrO_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , MoO_3 , HfO_2 , Ta_2O_5 , WO_3	Без примесей - диамагнитные полупроводники или диэлектрики; при допировании или слабом восстановлении проявляют примесную проводимость n – типа
Оксиды d^n - металлов: SrTiO_x , NbO , CrO_2 , MoO_3 , WO_2 , IrO_2 , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , Ti_4O_7 , Ti_5O_9 , V_2O_3 , V_3O_5 , V_4O_7 , VO_2 , NbO_2	Металлическая проводимость, парамагнетики Паули. Проявляют температурно-индуцированный переход неметалл-металл
MnO , FeO , CaO , NiO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3	Моттовские диэлектрики

В качестве элементов электрических и магнитных цепей, запоминающих устройств применяют ферриты различных составов и строения со структурами шпинели [43, 44]. Широко применяются оксиды ванадия (VO_x) и титана (TiO_x) благодаря присущим им уникальным фазовым переходам металл-полупроводник [41]. Так, материалы с переходом металл-изолятор (VO_2 , V_2O_3 и др.) находят применение в электронной технике в качестве терморезисторов в системах тепловой защиты, стабилизации температуры, термических реле, ограничителей тока. Тонкие пленки VO_2 , нанесенные на различные подложки, применяются при разработке реверсивных оптических сред для записи, хранения и отображения оптической информации, оптических элементов для лазерной техники (управляемые зеркала, оптические модуляторы). Эти приложения основаны на резком и обратимом изменении оптических свойств материала.

Практически все кислородные соединения переходных металлов окрашены [45]. Это делает их перспективными материалами для

производства пигментов. Так, оксиды титана и цинка применяют в производстве белил. В качестве окрашивающих оксидов, вступающих в соединение с основой (силикатом, оксидом и т.д.), применяют в основном соединения переходных металлов - железа, никеля, хрома, кобальта и др.

Пленкам оксидов переходных металлов WO_3 , MoO_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , TiO_2 , и оксидным смесям, таким как Cu_2MoO_4 , $FeCr_2O_5$, присуще явление электрохромизма – обратимого изменения оптических и электрических свойств при электрополевым воздействии и в присутствии водородсодержащей среды [46-48]. Такое явление делает возможным применение тонких пленок этих оксидов в качестве модулятора света (например, применяются при изготовлении дисплеев).

Нанесенные на металлические подложки пленки и покрытия кислородных соединений переходных металлов находят применение для защиты металлов от коррозии [49], в качестве декоративных и износостойких покрытий, в качестве материалов, обладающих каталитическими свойствами [50].

Тонкопленочные материалы на основе ZrO_2-GeO_2 могут быть использованы в качестве светоперераспределяющих покрытий, имеющих высокую термическую и химическую стойкость [51].

Особенно широкое применение благородные металлы и оксиды переходных металлов находят в катализе в качестве активных элементов катализаторов процессов окисления-восстановления [29-37, 52, 53]. В этом случае используется способность благородных металлов и оксидов переходных металлов, вследствие специфического положения достраивающихся электронных уровней, довольно легко принимать или отдавать электроны, образовывать соединения переменного состава.

Благородные металлы и оксиды переходных металлов, например, платина, палладий, рутений, золото, серебро, оксиды марганца, железа, кобальта, никеля, меди, широко применяют в составе катализаторов

гетерогенных процессов, то есть для реакций окисления-восстановления, протекающих на границе раздела фаз [54-56].

1.2 Катализаторы в гетерогенном катализе

Гетерогенный катализ – изменение скорости реакции под воздействием катализатора, образующего самостоятельную фазу (отделенную от реагирующей системы границей раздела). Наиболее распространены случаи ускорения твердыми катализаторами реакций в газовой или жидкой фазах [57, 58].

Гетерогенные катализаторы редко применяются в виде индивидуальных веществ и, как правило, конструктивно состоят из носителя, на который нанесена каталитически активная масса. Гетерогенные катализаторы должны удовлетворять определенным требованиям технологии каталитических процессов, основные из которых следующие [52]:

- 1) высокая каталитическая активность;
- 2) достаточно большая селективность (избирательность) в отношении целевой реакции;
- 3) высокая механическая прочность к сжатию, удару и истиранию;
- 4) достаточная стабильность всех свойств катализатора на протяжении его службы и способность к их восстановлению при том или ином методе регенерации;
- 5) простота получения, обеспечивающая воспроизводимость всех свойств катализатора;
- 6) оптимальные форма и геометрические размеры, обуславливающие гидродинамические характеристики реактора;
- 7) небольшие экономические затраты на производство катализатора;
- 8) катализатор не должен терять активность, селективность или механическую прочность под влиянием процессов, протекающих на его поверхности;
- 9) продолжительность работы катализатора не должна быть слишком малой;

10) стоимость катализатора должна составлять несколько процентов от стоимости продукта.

Обеспечение этих требований достигается главным образом при разработке состава и способа получения катализатора.

Одной из важных характеристик гетерогенных катализаторов является удельная поверхность [52, 55, 56]. Чем более развита поверхность, тем выше каталитическая активность такого катализатора. Суммарная площадь гетерогенного катализатора может достигать 500 м^2 на 1 г веса. Во многих случаях оксиды с большой площадью поверхности служат подложкой, на которой в виде небольших кластеров осаждаются частички металлического катализатора. Это обеспечивает эффективное взаимодействие реагентов в газовой или жидкой фазе с каталитически активным металлом.

Хотя многие гетерогенные катализаторы обладают большой площадью поверхности, обычно они имеют лишь небольшое число активных центров, на долю которых приходится малая часть суммарной поверхности [55, 56]. Катализаторы могут утрачивать свою активность в присутствии небольших количеств химических соединений, называемых каталитическими ядами. Эти вещества связываются с активными центрами, блокируя их. Определение структуры активных центров является предметом интенсивных исследований.

В гетерогенном катализе обычно применяют катализаторы на носителях [52, 55, 56]. Носители – это материалы, сами по себе неактивные или малоактивные. Роль носителя заключается в закреплении на поверхности каталитически активной массы, предотвращении спекания или изменения размеров частиц активного компонента, увеличении контактной площади поверхности. Подбором носителя достигаются требуемые пористая структура, удельная поверхность, механическая прочность и термостойкость. Кроме того, достигается определенная степень дисперсии активного компонента на поверхности носителя, что значительно удешевляет катализаторы на основе благородных металлов. В качестве носителей обычно

используют оксиды алюминия, алюмосиликаты, оксиды хрома или кремния, активированный уголь, пемзу, кизельгур, металлы и сплавы, и другие природные, синтетические материалы [52].

Приготовление систем катализатор/носитель является, в большинстве случаев, многостадийным и трудоемким процессом. Совершенствование существующих и поиск новых методов и способов приготовления как носителей, так и каталитически активных материалов является актуальной проблемой.

Наиболее широко используются сотовые катализаторы на керамическом носителе (рисунок 1.1). Они обеспечивают заметные преимущества по сравнению с гранулированными катализаторами, наиболее важное из которых – низкий перепад давления. Требование обеспечения низкого перепада давления на входе и выходе катализатора связано с высокими скоростями потока газов или жидкостей, проходящих через катализатор.



Рисунок 1.1 - Конструкции сотовых керамических катализаторов [5].

В последние годы заметное внимание уделяют исследованию и разработке гетерогенных катализаторов на металлических носителях [5, 8, 31-34, 59-64].

Достоинства катализаторов на металлических основах – повышенная механическая прочность и высокая тепло- и электропроводность. В качестве основы широко используют сплавы алюминия.

Наиболее часто конструкция металлических носителей основана на сворачивании в рулон (рисунок 1.2) или в штабелировании поочередно гофрированных и плоских лент. Многочисленные параллельные каналы образуются в интервалах гофрированной ленты. Сгибание металлической фольги на паре валиков, имеющих синусоидальные или треугольные зубцы, приводит к гофрированию. Изменение в числе ячеек на единицу площади достигается варьированием высоты (шага, наклона) и ширины профиля на изгибающих валах [5,62]. Дизайн металлических носителей также представлен на рисунках 1.3 и 1.4 [8, 63].

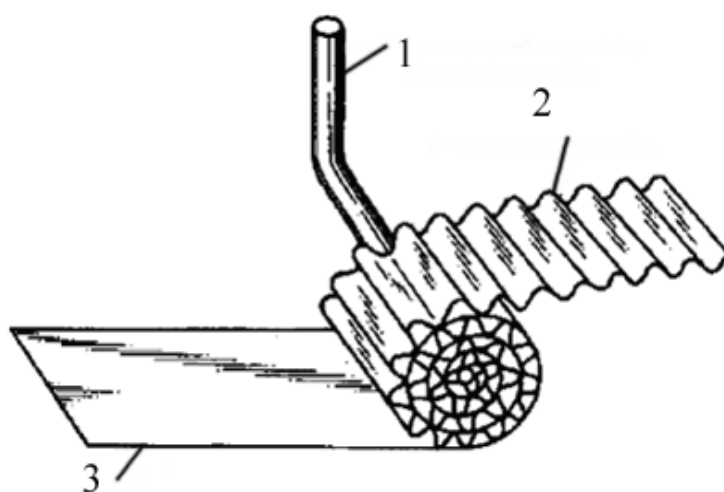
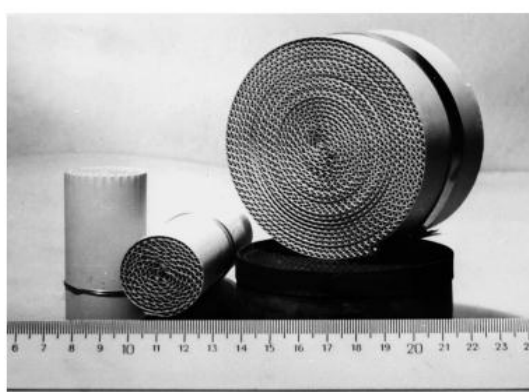


Рисунок 1.2 - Конструирование монолита вращением вокруг вала (1) чередующихся гофрированной (2) и плоской (3) фольги [5].



а)



б)

Рисунок 1.3 - Дизайн промышленных металлических катализаторов [8].

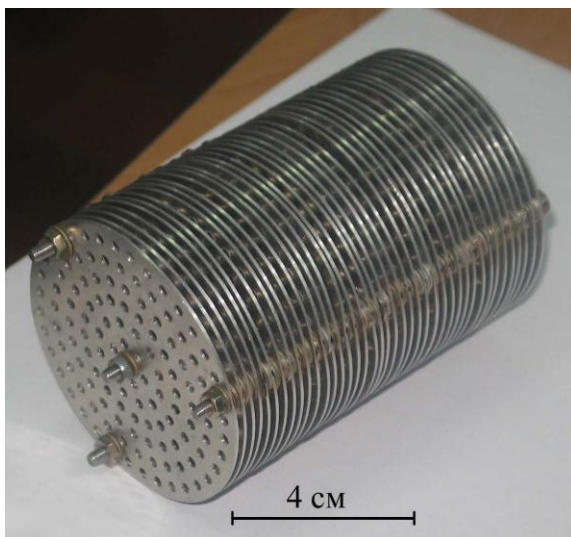


Рисунок 1.4 - Вариант конструкции металлического носителя [63].

Для получения на поверхности сплавов алюминия (или других металлов) керамического слоя (вторичного носителя), применяют различные технологии: традиционное анодирование в растворах кислот, анодирование в условиях действия искровых и дуговых электрических разрядов (плазменно-электролитическое оксидирование, ПЭО), взрывные технологии, газотермическое напыление, метод ионной имплантации, методы спрей-пиролиза (рисунок 1.5), электрофоретического осаждения, золь-гель синтеза, экстракционно-пиролитический, темплатного синтеза, самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и др. [8, 32, 59, 60, 64-71].

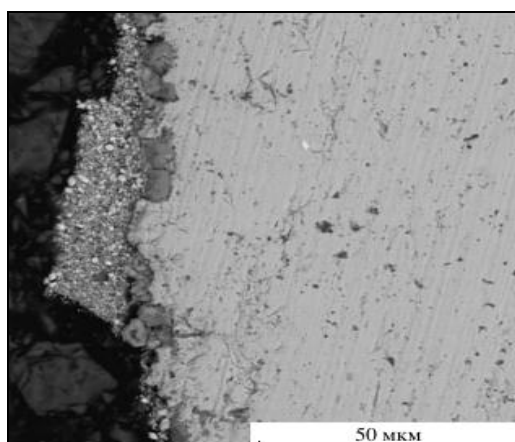


Рисунок 1.5 - Электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения покрытия из Mn-Co-шпинели, полученной на нержавеющей стали методом спрей-пиролиза [66].

На полученные керамометаллы (металл + оксидный слой) наносят каталитически активные соединения или благородные металлы обычно методом пропитки и отжига, а также применяя вышеперечисленные технологии.

С точки зрения получения систем металл/керамический слой, представляет интерес метод ПЭО (или иначе анодно-искровой электролиз, микродуговое или микроплазменное оксидирование) [6-8, 10, 72-81]. В отличие от традиционного анодирования, метод ПЭО позволяет формировать как на алюминии, так и на вентильных металлах, более стойких к действию высоких температур, например, титане, цирконии, как слои, состоящие из оксидов обрабатываемого металла, так и многокомпонентные оксидные композиции [75-78]. Например, композиции, одновременно содержащие оксиды обрабатываемого металла и оксиды кремния, или циркония, или церия и других металлов и неметаллов, введенных в водный электролит в виде солей, комплексных соединений или в составе твердых частиц [10, 77, 78]. Для приготовления катализаторов также важно, что метод технологичен, одностадиен, экологически приемлем, позволяет обрабатывать изделия сложных геометрических форм.

1.3 Плазменно-электролитическое оксидирование

Метод плазменно-электролитического оксидирования – электрохимическое формирование на вентильных металлах и сплавах (алюминий, титан, цирконий, ниобий, магний, тантал, вольфрам и др.) оксидных слоев при потенциалах искрения и пробоя, т.е. в условиях действия на границе раздела растущая оксидная пленка/электролит искровых и дуговых электрических разрядов (рисунок 1.6) [6,7,13,72-82]. Процесс проводят либо при анодной, либо биполярной анодно-катодной, либо катодной поляризации.

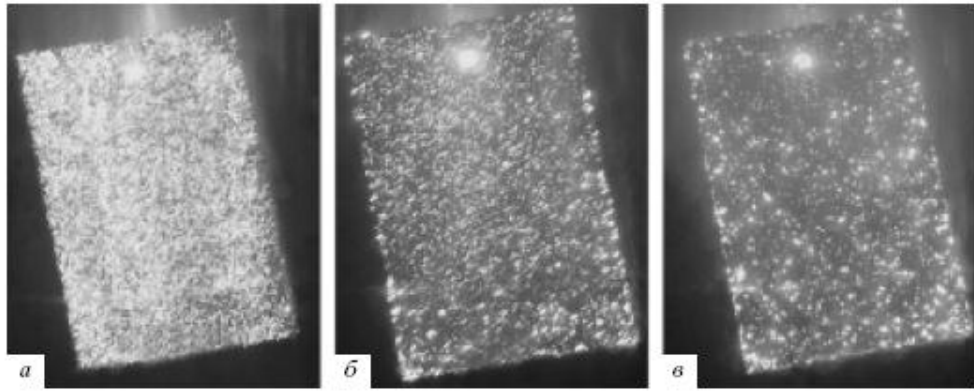


Рисунок 1.6 - Искровые и дуговые электрические разряды на поверхности анода при ПЭО. (а, б, в) – эволюция разрядов [82].

Отличие от традиционного анодирования – образование под действием электрических разрядов высокотемпературных фаз оксидов обрабатываемых металлов, а также встраивание и термические превращения компонентов электролита. В таких условиях могут быть получены структуры трех типов. Это, во-первых, покрытия, построенные преимущественно из оксида обрабатываемого металла (рисунок 1.7 а).

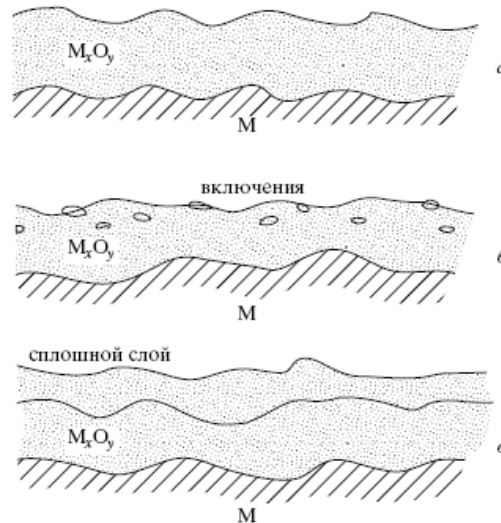


Рисунок 1.7 - Схемы строения формируемых методом ПЭО оксидных слоев [82].

Во многих случаях в аморфный оксид вкраплены кристаллические образования, например γ -, α - Al_2O_3 для слоев на алюминии [83, 84]. Наряду с оксидами подложки в составе покрытий, в общем случае, могут присутствовать соединения на основе компонентов электролита (рисунок

1.7б). Кроме того, при определенных условиях, например, при формировании в электролитах с полифосфатными комплексами металлов [85], могут быть получены покрытия, внешняя часть которых состоит преимущественно из соединений на основе компонентов раствора (рисунок 1.7 в). В общем случае состав покрытий определяется составом и состоянием электролита, природой электрода, электрическими параметрами и длительностью обработки. От этих условий зависит, что попадет в реакционную (припробойную) зону, какие реакции будут инициированы, и как долго они будут протекать. Пример организации поверхности покрытия, сформированного в условиях действия искровых и дуговых разрядов, показан на рисунке 1.8 [82].

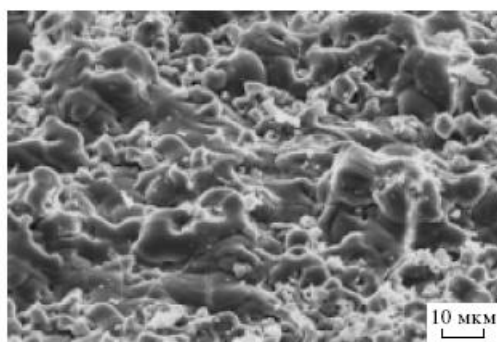


Рисунок 1.8 - Характерный вид поверхности покрытия, сформированного в условиях действия искровых и дуговых разрядов [82].

Результатом применений данного метода является формирование на вентильных металлах, таких как титан, алюминий и магний керамикоподобных покрытий с практически значимыми характеристиками и широким спектром применения. ПЭО позволяет получать покрытия, обладающие целым рядом значимых качеств, такими как коррозионная стойкость, износостойкость, термостойкость, низкая диэлектрическая проницаемость, со светоотражающими и светопоглощающими свойствами, использовать их в медицине, катализе, для защиты металлов от биообрастания и в других областях практики.

С технологической точки зрения основными достоинствами данного метода являются [86]:

- функциональные свойства получаемых покрытий (высокая защита от

коррозии, твердость, износостойкость, адгезия к металлической основе и т.п.);

- возможность обработки деталей со сложной геометрической формой;
- простота в технологичном исполнении;
- не требуется тщательная подготовка поверхности деталей и конструкций;
- экологическая приемлемость процесса;
- возможность восстановления покрытий путем повторной обработки изделий.

Метод ПЭО представляет интерес как для одностадийного формирования катализаторов, так и для получения оксидных носителей для последующего нанесения каталитически активной массы [8,10,22,73,74]. Например, методом ПЭО на алюминии и титане могут быть получены такие оксидные носители как γ - Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 и др. [22,73,87] (рисунок 1.9).

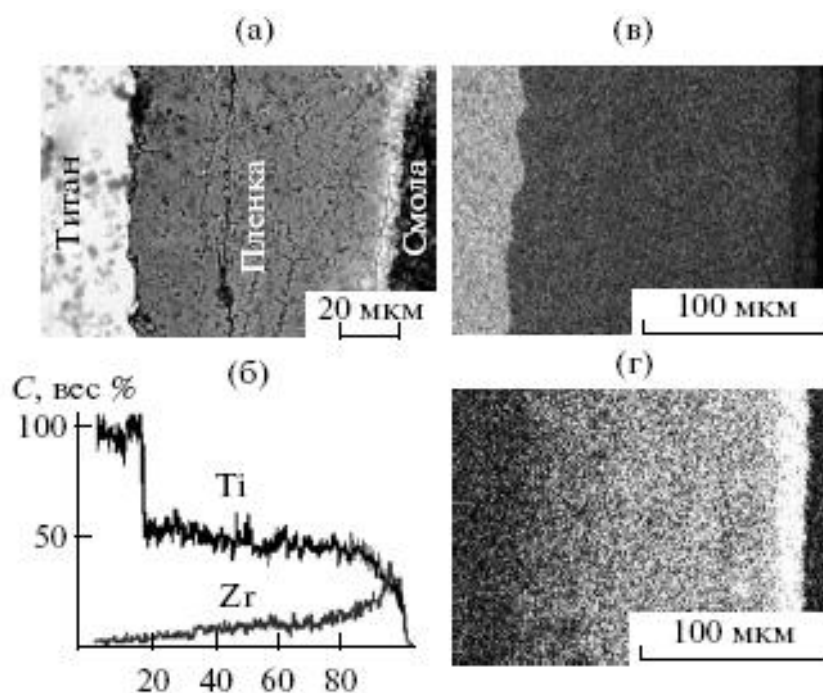


Рисунок 1.9 - Поперечный срез Zr-содержащего покрытия толщиной ~60 мкм на титане (а), распределение титана и циркония по толщине (б) и карты распределения титана (в) и циркония (г) в покрытиях толщиной ~150 мкм.

Содержание элемента характеризуют светлые точки [87].

1.4. Применение плазменно-электролитического оксидирования для формирования катализаторов на металлических основах

По мере развития теории и практики метода плазменно-электролитического оксидирования стало ясно, что одно из важных его достоинств – возможность направлено формировать оксидные слои определенного химического состава [75-77,88]. Это перспективно и для формирования покрытий, состав, строение и морфология поверхности которых позволяют применять их в катализе [73, 89-91].

В работе [73] высказано предположение, что полученные методом ПЭО-покрытия, содержащие оксиды титана, алюминия, циркония, фосфаты металлов, могут быть применены как в качестве носителей катализаторов, так и в качестве каталитически активных структур (таблица 1.2). Авторами [73] на основе литературного обзора и собственных данных показано, что ПЭО вентильных металлов и сплавов позволяет получать на поверхности слои, содержащие все основные оксиды, применяемые в качестве носителей катализаторов (TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3).

Одностадийным методом ПЭО на алюминии, титане и магнии получены Cr-, Ni-, Mo-содержащие катализаторы с пористой оксидной структурой и исследованы их каталитические свойства в окислительном дегидрировании циклогексана [10, 97]. Покрытия формировали в многокомпонентном водном растворе, содержащем 32 г/л KH_2PO_4 , 20 г/л $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$, 18 г/л Na_2CO_3 , 40 г/л NH_4OH (26 вес. %) и 10 г/л лимонной кислоты, к которому добавляли $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ или $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ или $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$. Процесс ПЭО вели используя источник постоянного тока при монополярном импульсном напряжении 140 В и при частоте следования импульсов 100 Гц. Время оксидирования для алюминия составляло 1-3 мин, для титана и магния 4 мин. Морфология поверхности ряда полученных покрытий, содержащих переходные металлы, приведена на рисунке 1.10.

Покрытия имеют развитую шероховатую поверхность, пронизанную многочисленными порами.

Таблица 1.2 [73]

Фазовый (ФС) и элементный (ЭС) состав покрытий, перспективных в качестве оксидных носителей или для проверки каталитической активности

Металл	Состав электролита	Состав пленок		Лит. ист.
		ФС	ЭС, мас%	
Сплав Al	Na ₂ WO ₄	> 90% WO ₃	-	[92]
»»»	NaF, NaH ₂ PO ₄ , Na ₂ B ₄ O ₇ , NH ₄ F, [Co(NH ₃) ₆] ²⁺	CoAl ₂ O ₄	2.0 Co	[93]
»»»	NaF, NaH ₂ PO ₄ , Na ₂ B ₄ O ₇ , NH ₄ F, KMnO ₄	Замещение в решетке Al ₂ O ₃ Al(III) на Mn(III)	10.0 Mn	[93]
»»»	Na ₆ P ₆ O ₁₈ , Co ₃ (PO ₄) ₂ , Na ₂ WO ₄	CoAl ₂ O ₄ , Co ₂ O ₃ , AlPO ₄	26.9 Co, 4.2 W, 7.5 Al, 17.3 P	[94]
»»»	Na ₆ P ₆ O ₁₈ , KMnO ₄	-	13.5 Mn, 9.5 P, 18.8 Al	[95]
Сплав Ti	Na ₆ P ₆ O ₁₈ , Co ₃ (PO ₄) ₂ , Na ₂ WO ₄	Co(II)Co(III)Ti(PO ₄) ₃ , TiO ₂ , Co ₂ O ₃	18.2 Co, 18.0 P, 4.2 W, 19.8 Ti	[94]
»»»	Na ₆ P ₆ O ₁₈ , NaVO ₃	аморфная фаза	7.3 Ti, 15.4 V, 15.9 P	[96]

Диаметр пор составляет 0.2-0.8 мкм, по данным [10, 97] их длина соответствует примерно толщине оксидной пленки, а плотность – около (1-3)·10⁵ пор/см². По сравнению с удельной поверхностью оксидноникелевого

катализатора, полученного традиционной пропиткой оксида алюминия ($91 \text{ м}^2/\text{г}$), удельные поверхности катализаторов, сформированных методом ПЭО, достаточно низкие - от $0.2 \text{ м}^2/\text{г}$ для $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ (h слоя=5 мкм) до $0.7 \text{ м}^2/\text{г}$ для $(\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ (h слоя=26 мкм).

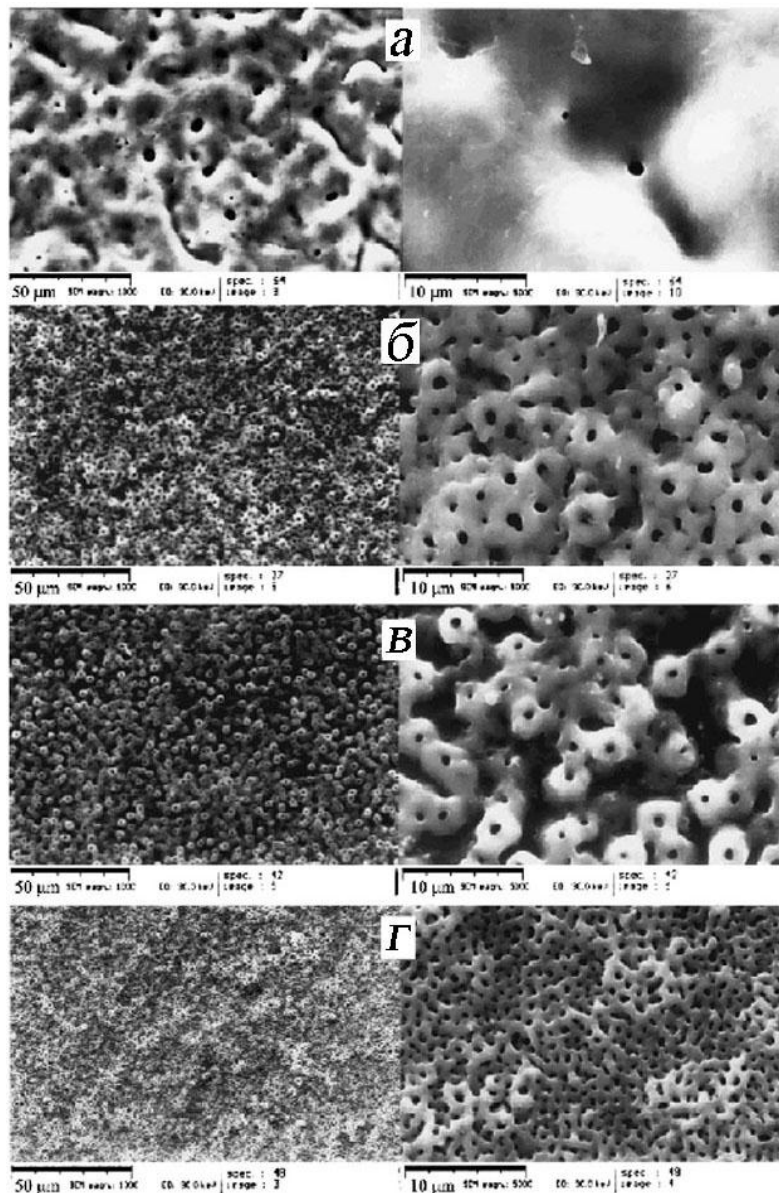


Рисунок 1.10 - СЭМ-изображения поверхности покрытий на алюминии, сформированных в электролитах: (а) базовый электролит KH_2PO_4 , $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и Na_2CO_3 ; (б) базовый + $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; (в) базовый + $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$; (г) базовый + $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ [10].

Тем не менее, несмотря на невысокую удельную поверхность, полученные молибден-, хром- и никельсодержащие катализаторы показывают достаточно высокую активность и селективность в оксидегидрировании циклогексана до циклогексена, сравнимую с

традиционным оксидоникелевым катализатором, нанесенным на оксид алюминия (рисунок 1.11).

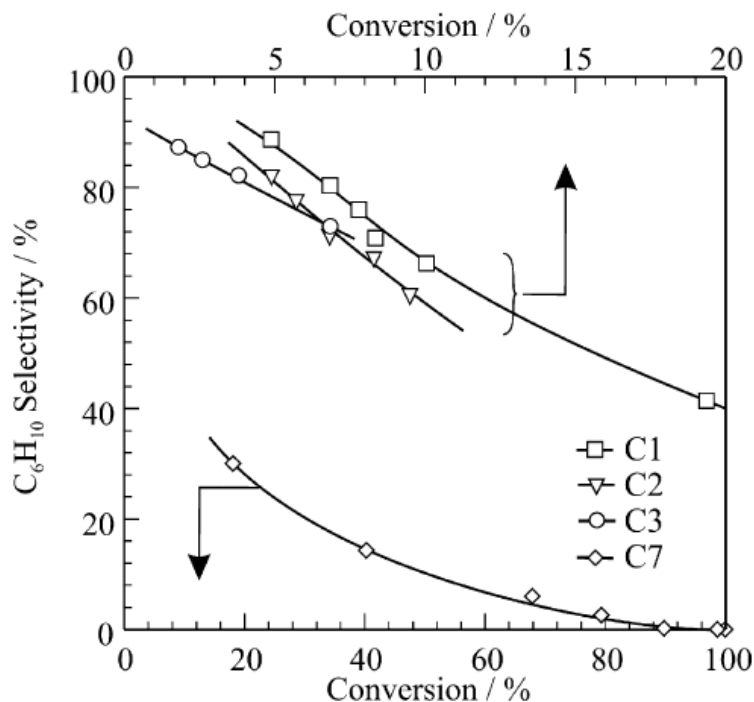


Рисунок 1.11 - Селективность по циклогексену как функция конверсии в оксидегидрировании циклогексана при 450 °С для полученных методом ПЭО Ni-содержащих катализаторов на Al (C1), Ti (C2) и Mg (C3). Селективность катализатора NiO/Al₂O₃ (C7), полученного по традиционной технологии [10].

По мнению авторов [10,97] ПЭО – многообещающий нетрадиционный метод для получения активных и селективных катализаторов с хорошей механической и химической стойкостью. При этом в одну стадию за короткое время в электролите практически комнатной температуры получают слоистый катализатор, состоящий из металла основы, слоя оксида вентильного металла, на котором в виде «корки» сформирован активный слой, содержащий оксиды молибдена, хрома или никеля.

В работе [98] в 0.05 М электролите K₂TiO(C₂O₄)₂ с добавлением сульфата, ацетата, карбоната марганца, а также дисперсий оксидов марганца (II) и (IV) на алюминии получены ПЭО покрытия, включающие в свой состав оксиды титана и марганца. Показано, что такие структуры катализируют реакции окисления углеводородов (пропан-бутановой смеси). Степень превращения углеводородов на полученных катализаторах достигала 80 %.

По данным [99] Cu-содержащие оксидные слои на алюминии, полученные методом ПЭО в щелочном электролите (Na_2SiO_3 , $\text{Cu}(\text{Ac})_2$, Na_2WO_4 , Na_3PO_4 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) проявляют определенную каталитическую активность в окислении фенола.

В патенте [90] на подложках из вентильных металлов или сплавов предложено формировать одностадийным методом ПЭО каталитически активные слои, включающие 3-25% кислородсодержащих соединений переходных металлов, при проведении процесса в щелочном электролите с добавлением ультрадисперсных порошков оксидов металлов (Al, Zr) и солей переходных металлов, выбранных из группы Mn, Cr, Cu, Co, Fe, или их смеси. Процесс ПЭО предложено проводить в течение 1200-2400 с в анодном режиме импульсным током, частота импульсов 50 Гц, длительность импульсов 50-300 мкс, плотность тока 10-120 А/дм², напряжение 200-520 В.

Значительный объем исследований по формированию одностадийным методом ПЭО покрытий с оксидами переходных металлов и благородными металлами выполнен в лаборатории плазменно-электролитического оксидирования Института химии ДВО РАН, в том числе в кооперации с научными группами из других учреждений [12,14-17,20-23,38,74,100-122]. В этих исследованиях в различных электролитах одностадийным методом ПЭО разработаны подходы формирования на алюминии и титане покрытий, содержащих оксиды марганца, или оксиды кобальта, или оксиды, никеля, или оксиды меди, или одновременно оксиды никеля и меди. Рассмотрены закономерности введения при ПЭО в такие покрытия благородных металлов (Pt, Ag и Ru). Изучены состав, строение покрытий и связь этих характеристик с каталитической активностью полученных композиций в окислении CO в CO₂. Предложен способ формирования на вентильных металлах покрытий с разнообразными переходными металлами из электролитов, самопроизвольно выделяющих коллоидные частицы гидрооксидов нужных металлов. Проведены испытания полученных на сплаве алюминия Ni- и Cu-содержащих покрытий в конверсии отработанных газов двигателя

внутреннего сгорания (ДВС) на двигателе-стенде (на базе оборудования ВГУЭС, г. Владивосток). Показано, что дополнительное модифицирование полученных композиций оксидами переходных металлов методом пропитки с последующим отжигом приводит к увеличению содержания на поверхности покрытий оксидов переходных металлов и заметному росту активности формируемых катализаторов в окислении СО.

Так, в работе [23] выполнено сравнение состава, строения и каталитической активности в окислении СО никель- и медьсодержащих композиций, полученных одностадийным методом ПЭО на алюминиевой и титановой основах, до и после модифицирования путем дополнительной пропитки с последующим отжигом. ПЭО-слои с соединениями никеля и меди формировали на плоских образцах и проволоке из сплавов алюминия АМг5 и титана ВТ1-0 в водном электролите, содержащем 0.066 М Na_3PO_4 + 0.034 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 0.006 М Na_2WO_4 + 0.08 М $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ + 0.025 М $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. В случае титана концентрация $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ была 0.1 М. Дополнительное модифицирование покрытий соединениями никеля и меди выполняли путем погружения образцов в водный раствор, содержащий 1 моль/л $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и 1 моль/л $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, выдержкой в этом растворе для композиций на основе алюминия в течение 3 мин, на основе титана - 1 часа, подсушиванием над электроплитой на воздухе и отжигом в печи при 500 °С в течение 2-4 часов. Каталитические испытания проводили на универсальной установке проточного типа *BI-CATflow4.2(A)* (ИК СО РАН). В активную зону трубчатого кварцевого реактора (диаметром 0.9 см и высотой 3 см) помещали мелко нарезанные образцы из проволоки сплава алюминия или титана с ПЭО-покрытием (геометрическая площадь поверхности покрытия на алюминии - 20 см², на титане - 14 см²). Исходная реакционная смесь содержала 5% СО и воздух. Скорость потока газа - 50 мл/мин. Концентрацию СО и СО₂ на выходе определяли при помощи ИК-газоанализатора "ПЭМ - 2".

СЭМ снимки поверхности покрытий, сформированных на алюминии и

титане, представлены на рисунке 1.12 (а, в). Покрытия отличаются морфологией поверхности, имеют сложное строение на микро- и наноуровне.

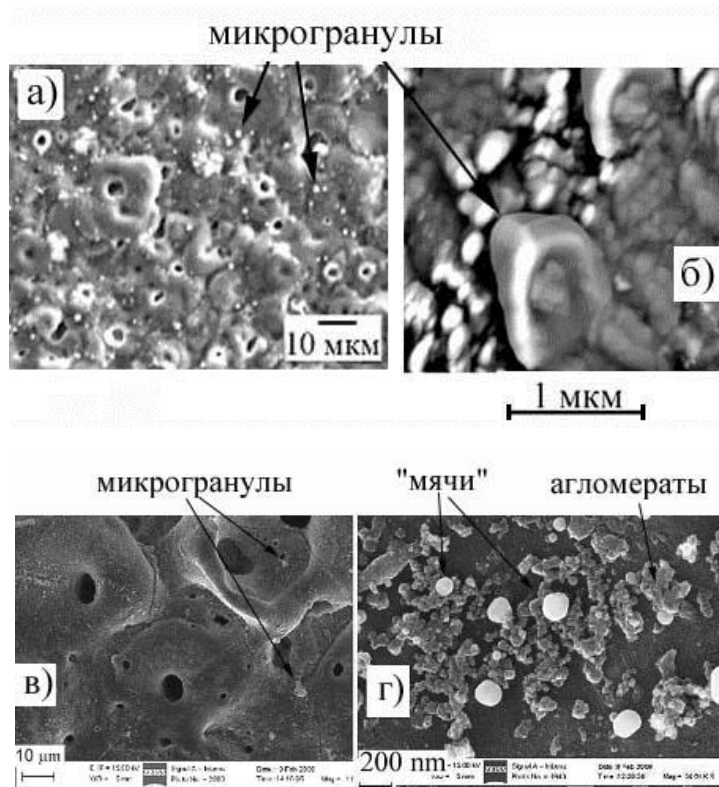


Рисунок 1.12 - Поверхность ПЭО-пленок на алюминии (а, б) и титане (в, г) [23].

Толщина, элементный и фазовый составы покрытий, сформированных на титане и алюминии, а также состав поверхности до и после модифицирования приведены в таблицах 1.3 и 1.4. Из анализа данных видно, что все сформированные покрытия содержат никель и медь. Однако дополнительное модифицирование путем пропитки и отжига приводит к увеличению их содержания в покрытиях. При этом в составе покрытий регистрируются кристаллические оксиды NiO и CuO. Как следует из сравнения данных рентгеноспектрального анализа (таблица 1.3) и рентгеноэлектронной спектроскопии (таблица 1.4), никель и медь концентрируются преимущественно на поверхности покрытий в составе образовавшейся в результате модифицирования «корки» (рисунок 1.13).

Таблица 1.3 [23]

Толщина, элементный и фазовый составы покрытий, сформированных на титане и алюминии (данные рентгеноспектрального анализа)

Композиция	h, мкм	Фазовый состав	Элементный состав, ат. %							
			Ni	Cu	P	Ti/Al	O	W	Mg	Na
ПЭО/Ti	40±2	TiO ₂ (p), TiO ₂ (a)	11.9	3.2	8.3	9.5	63.4	1.0	-	3.7
ПЭО/Ti*	40±2	TiO ₂ (p), TiO ₂ (a), NiO, CuO	20.8	12.3	4.5	6.2	55.6	0.5	-	-
ПЭО/Al	18±1	γ-Al ₂ O ₃	5.9	0.8	1.3	34.9	55.3	0.3	1.4	-
ПЭО/Al*	15±1	γ-Al ₂ O ₃ , NiO, CuO	10.0	5.5	0.8	30.9	51.3	0.3	1.2	-

Примечание: *– дополнительно пропитанные и отожженные покрытия.

Таблица 1.4 [23]

Элементный состав поверхности композиций (данные рентгеноэлектронной спектроскопии)

Элемент	Элементный состав композиций, ат. %			
	ПЭО/Al	ПЭО/Ti	ПЭО/Al*	ПЭО/Ti*
Cu	1.1(2.3)	5.9(9.8)	17.0(22.0)	16.7(18.6)
Ni	1.5(2.8)	5.5(8.8)	19.4(33.2)	21.0(32.9)
O	30.1(53.1)	42.9(47.1)	43.2(37.1)	42.8(35.9)
C	62.4(24.2)	36.3(17.0)	19.5(6.4)	18.0(11.8)
Na	1.6(3.2)	1.5(7.8)	-	-
P	3.2(7.4)	7.5(9.6)	0.9(1.3)	1.5(0.8)

Примечание: в скобках указан состав поверхности покрытий после травления; *– дополнительно пропитанные и отожженные покрытия.

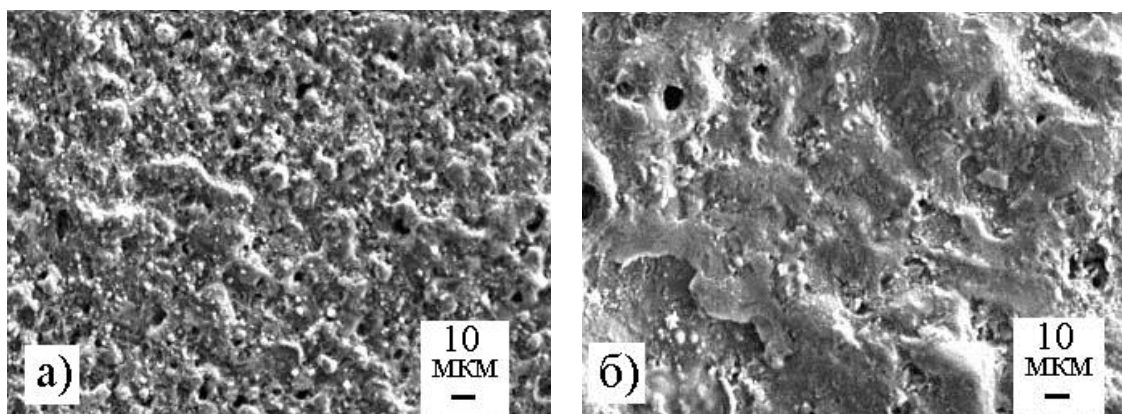


Рисунок 1.13 - Морфология поверхности ПЭО покрытий, дополнительно пропитанных и отожженных на алюминии (а) и титане (б) [23].

Несмотря на образование «корки», толщина композиций практически не меняется (таблица 1.3), то есть при образовании «корки» заполняются поры и более низкие участки поверхности ПЭО-покрытий.

Из данных по каталитической активности полученных композиций (рисунок 1.14) следует, что все сформированные покрытия активны в окислении CO в CO_2 . Дополнительное модифицирование снижает температуру начала реакции.

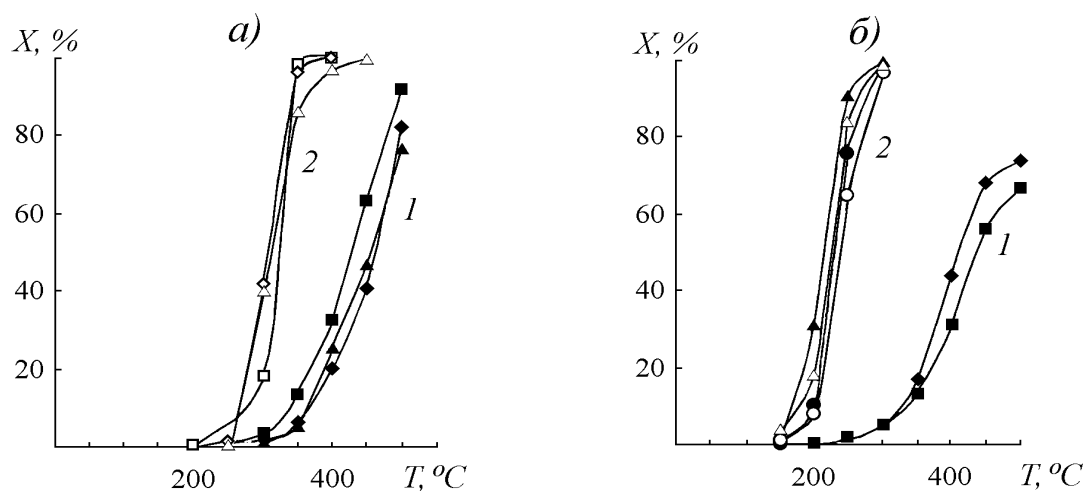


Рисунок 1.14 - Температурные зависимости конверсии CO в CO_2 (X , %) для композиций на алюминии (а) и титане (б). Кривые (1) - исходные ПЭО-покрытия, кривые (2) - модифицированные. Разброс кривых связан с различными режимами формирования ПЭО-покрытий (а, кривые 1), либо с различными циклами каталитических испытаний (в остальных случаях) [23].

При отжиге на воздухе вышеупомянутых модифицированных Ni-, Cu-содержащих композиций на титане при температурах выше 750°C на их поверхности образуются нановискеры [21], существенно увеличивая площадь поверхности (рисунок 1.15). Химический состав нановискеров – это Ni_5TiO_7 .

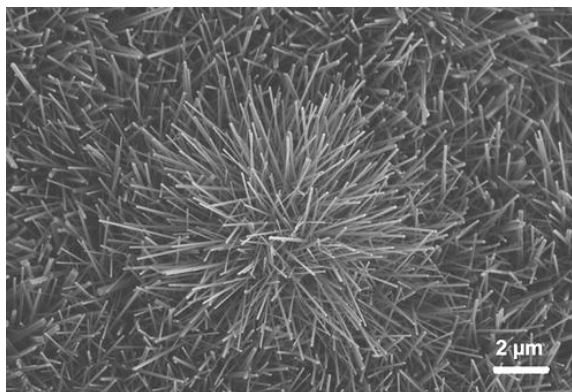


Рисунок 1.15 - Образование нановискеров на поверхности покрытий [21].

Такие композиции катализируют реакцию разложения нафталина как модели смол, образующихся при газификации биомассы (рисунок 1.16).

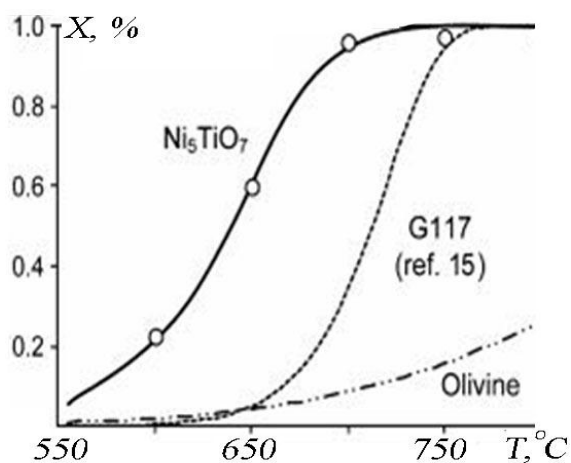


Рисунок 1.16 - Конверсия C_{10}H_8 на коммерческом Ni-содержащем катализаторе G117 (Германия), и на $\text{Ni}_5\text{TiO}_7/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ композиции с вискерами [21].

Рассматриваемые Ni-, Cu-содержащие катализаторы на титане были испытаны на стенде [113], состоящем из бензинового одноцилиндрового двигателя воздушного охлаждения, мощностью – 4.8 кВт (6.5 л.с.) при 3600 об/мин, и рабочем объеме - 196 см³. Образцы, представляющие собой титановую проволоку с нанесенным покрытием (рисунок 1.17) помещали в

специальный металлический контейнер, выполненный в виде цилиндра и размещенный на выходе двигателя. Геометрическая площадь поверхности образцов, подвергнутых испытаниям, составляла 140 см^2 и 700 см^2 , соответственно. Изменение концентрации CO , CO_2 , O_2 фиксировали на двух газоанализаторах «АВГ-4».

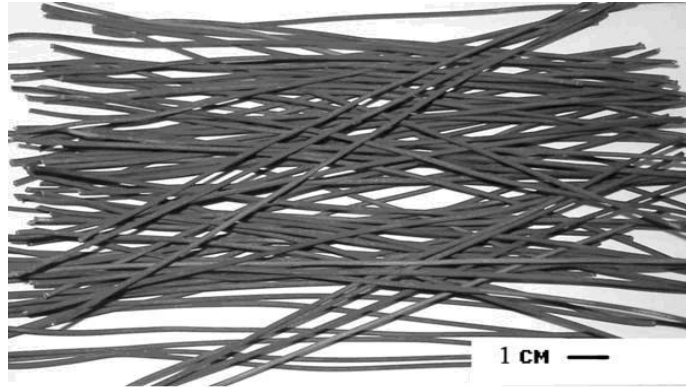


Рисунок 1.17 - Общий вид образцов из титановой проволоки с нанесенным покрытием [113].

Испытания показали, что и в условиях реального двигателя (совместно с CO в отработанных газах содержатся CO_2 , NO_x , CH_x , сажа и другие компоненты, заметно более высокая, по отношению к лабораторным условиям, скорость движения газов), исследуемые катализаторы проявляют определенную активность в окислении CO в CO_2 (таблица 1.5). Относительно низкие показатели активности (7 - 11%) по отношению CO , связаны с незначительной площадью испытываемых катализаторов и их простым оксидным составом. Применяемые для этих целей катализаторы обычно имеют на порядки более значительные размеры активной поверхности, содержат кроме оксидов Al_2O_3 и TiO_2 в определенных полиморфных модификациях оксиды циркония, церия, редкоземельных элементов, благородные металлы и другие соединения. Тем не менее, полученные первые данные подтверждают правомерность данного подхода, как основы для разработки каталитических систем для применения в транспортных системах, используя метод плазменно-электролитического оксидирования.

Таблица 1.5 [113]

Измерения конверсии CO в CO₂ на двигателе-стенде

Электролит	λ	Нагрузка, Вт	Обороты, об/мин	T, °C	O ₂ , %	CO, %	Конверсия CO в CO ₂ , %
А	<u>1.02</u>	<u>705</u>	<u>2250</u>	<u>381</u>	<u>1.03</u>	<u>0.91</u>	7.8
	1.02	705	2250	382	1.01	0.82	
В	<u>0.99</u>	<u>720</u>	<u>2350</u>	<u>457</u>	<u>0.85</u>	<u>1.96</u>	11.7
	0.99	720	2350	457	0.82	1.73	

Примечание: в числителе измеряемые величины до насадки с катализатором, в знаменателе - после. Базовый электролит формирования ПЭО-покрытий: А – Na₃PO₄ + Na₂B₄O₇ + Na₂WO₄ + Ni(CH₃COO)₂ + Cu(CH₃COO)₂; В – Na₂SiO₃+NaOH.

Таблица 1.6 [100]

Фазовый (ФС) и элементный (ЭС) составы покрытий, сформированных в электролитах-суспензиях, содержащих ацетаты металлов

№	Состав электролита	pH	Me	ФС	ЭС, мас%
1	0.1 M Na ₂ B ₄ O ₇ 2.20·10 ⁻² M Zn(CH ₃ COO) ₂	9	Ti	TiO ₂ (p)	Zn 11.1; Ti 48.6
2	0.1 M Na ₂ B ₄ O ₇ 1.68·10 ⁻² M Ni(CH ₃ COO) ₂	9	Ti	TiO ₂ (p) NiO, Ni	Ni 44.0; Ti 10.0
3	0.1 M Na ₂ B ₄ O ₇ 2.96·10 ⁻² M Y(CH ₃ COO) ₃	8	Ti	TiO ₂ (p) TiO ₂ (a)	Y 6.8; Ti 46.1
4	2.00·10 ⁻² M NaOH 9.05·10 ⁻² M Mn(CH ₃ COO) ₂	11	Ti	p/a	Mn 56.4; Ti 5.8
5	4.00·10 ⁻² M Na ₂ SiO ₃ 1.05·10 ⁻² M Ni(CH ₃ COO) ₂	9	Al	p/a	Ni 12.0; Si 5.0; Al 33.0
6	0.1 M Na ₂ B ₄ O ₇ 2.01·10 ⁻² M Ni(CH ₃ COO) ₂ 3.56·10 ⁻² M Cu(CH ₃ COO) ₂	10	Ti	NiO CuO	Ni 19.6; Cu 13.1; Ti 36.7
7	0.1 M Na ₂ B ₄ O ₇ 2.84·10 ⁻² M Ba(CH ₃ COO) ₂	10	Al	p/a	Ba 2.6; Al 51.8
8			Ti	TiO ₂ (p) TiO ₂ (a)	Ba 6.9; Ti 54.1
9	0.1 M Na ₂ B ₄ O ₇ 3.56·10 ⁻² M Cu(CH ₃ COO) ₂ 4.50·10 ⁻² M Mn(CH ₃ COO) ₂	9.5	Ti	p/a	Mn 22.3; Cu 24.8; Ti 8.0

Одни из самых активных катализаторов окисления CO, сформированных как одностадийным методом ПЭО, так и в сочетании с пропиткой и отжигом, являются Mn-содержащие катализаторы на титане [12, 121]. В частности, системы $MnO_x/SiO_2/TiO_2/Ti$, сформированные комбинацией методов, катализируют реакцию окисления CO в CO_2 при температурах выше $100^\circ C$.

В патенте [100] обоснованы общие подходы к формированию каталитических покрытий с использованием метода ПЭО. Показано, что применение щелочных электролитов-суспензий, содержащих ацетаты металлов, позволяет получать ПЭО-слои, содержащие соединения соответствующих металлов (таблица 1.6).

В работе [112] изучено влияние состава, морфологии и других характеристик оксидного покрытия, сформированного методом ПЭО в различных электролитах ($Na_3PO_4+Na_2B_4O_7+Na_2WO_4$ (PBW), Na_3PO_4 , K_2SO_4 , Na_2SiO_3), на состав и каталитическую активность модифицированных оксидами никеля и меди композиций.

Установлена корреляция между влагопоглощением (B , %) ПЭО-покрытий, суммарным содержанием активных компонентов в поверхностном слое ($C_\Sigma(Ni, Cu)$ ат.%), и каталитической активностью композиций в окислении CO (рисунок 1.18).

Наибольшая каталитическая активность наблюдается для модифицированных ПЭО-слоев, полученных в силикатном электролите, которые содержат в составе поверхностных слоев наибольшее количество никеля и меди. Таким образом, в качестве носителя каталитически активной массы перспективны ПЭО-покрытия, сформированные в силикатных электролитах.

Для формирования каталитически активных композиций на основе ПЭО-покрытий, кроме метода пропитки и отжига, изучено применение экстакионно-пиролитического метода [20,108,114,116,119,120,122].

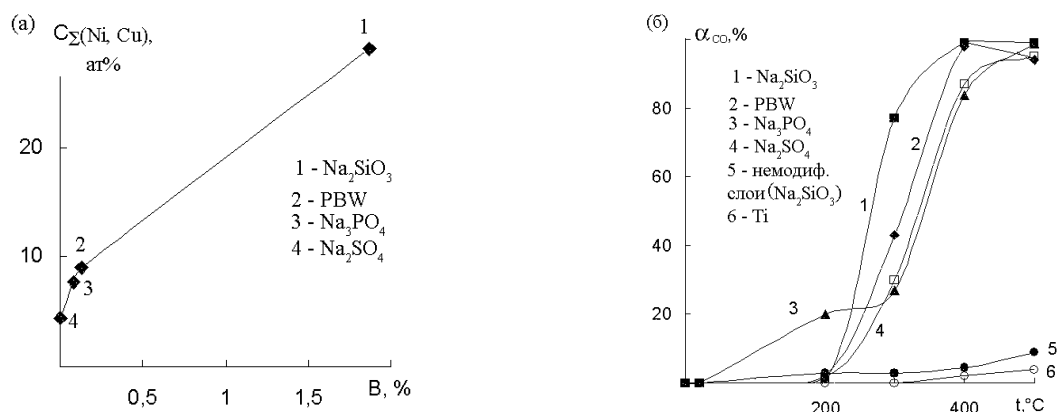


Рисунок 1.18 - Зависимость суммарного содержания никеля и меди в поверхностном слое модифицированных образцов от величины влагопоглощения исходных ПЭО-покрытий (а), конверсии СО от температуры (б) [112].

По-видимому, для нанесения активного компонента на ПЭО покрытия могут быть использованы и другие методы модификации поверхности, такие как электрофоретический, золь-гель метод, метод спрей-пиролиза, осаждение из паровой фазы, газотермического напыления. Особый интерес представляет применение для модификации ПЭО-покрытий подходов, разработанных в темплатном золь-гель синтезе для нанесения определенных соединений и частиц на различные поверхности. Например, метод темплатного золь-гель синтеза позволяет наносить и закреплять на поверхности наноразмерные частицы благородных металлов. К катализаторам с наноразмерными частицами проявляют значительный интерес в виду их высокой активности при низком содержании активного компонента [123]. Однако сочетание данных методов нанесения активных компонентов с плазменно-электролитическим оксидированием до последнего времени не исследовали.

Некоторые примеры применения плазменно-электролитического оксидирования для формирования каталитически активных композиций суммированы в таблице 1.7.

Таблица 1.7

Примеры применения ПЭО для формирования носителей и катализаторов

№	Композиция	Способ формирования каталитически активного слоя	Характеристики композиции	Протестирован в реакции	Каталитические свойства	Ссылка
1	NiO/Al ₂ O ₃ /Al	ПЭО в базовом электролите (KH ₂ PO ₄ + NH ₄ (H ₂ PO ₄)+ Na ₂ CO ₃ + NH ₄ OH), содержащем Ni(CH ₃ COO) ₂	$S_{уд}=0.4 \text{ м}^2/\Gamma$ $h=15 \text{ мкм}$	$C_6H_{12} \xrightarrow{-H_2} C_6H_{10}$	$X_{390^\circ C}=3.24\%$ $S_{390^\circ C}=68.9\%$	[10]
2	NiO/TiO ₂ /Ti	-«-	$S_{уд}=0.5 \text{ м}^2/\Gamma$ $h=26 \text{ мкм}$	$C_6H_{12} \xrightarrow{-H_2} C_6H_{10}$	$X_{390^\circ C} \sim 1\%$ $S_{390^\circ C}=76.8\%$	[10]
3	NiO/MgO/Mg	-«-	$S_{уд}=0.3 \text{ м}^2/\Gamma$, $h=20 \text{ мкм}$	$C_6H_{12} \xrightarrow{-H_2} C_6H_{10}$	$X_{390^\circ C} \sim 1\%$ $S_{390^\circ C}=91.6\%$	[10]
4	CrO _x /Al ₂ O ₃ /Al	ПЭО в электролите, содержащем (NH ₄) ₂ CrO ₄	$S_{уд}=0.6 \text{ м}^2/\Gamma$ $h=15 \text{ мкм}$	$C_6H_{12} \xrightarrow{-H_2} C_6H_{10}$	$X_{390^\circ C}=4.46\%$ $S_{390^\circ C}=5.1\%$	[10]
5	MoO _x /Al ₂ O ₃ /Al	ПЭО в электролите, содержащем (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	$S_{уд}=0.7 \text{ м}^2/\Gamma$ $h=17 \text{ мкм}$	$C_6H_{12} \xrightarrow{-H_2} C_6H_{10}$	$X_{390^\circ C}=2.71\%$ $S_{390^\circ C}=95.7\%$	[10]
6	Mn _x O _y /Al ₂ O ₃ /Al	ПЭО в электролите, содержащем KOH+K ₄ P ₂ O ₇ +KMnO ₄ (0.01–0.5 моль/л)	$h=100-200 \text{ мкм}$	$2H_2O-4e \rightarrow O_2+4H^+$	$i_0=5.47 \text{ (pH=1.1)}$ $i_0=1.10 \text{ (pH=7)}$	[11]
7	Co _x O _y /Al ₂ O ₃ /Al	ПЭО в электролите, содержащем KOH+K ₄ P ₂ O ₇ +CoSO ₄	$h=150 \text{ мкм}$	-	-	[11]
8	Mn _x O _y /TiO ₂ /Ti	ПЭО в электролите, содержащем Na ₂ B ₄ O ₇ + Mn(CH ₃ COO) ₂	$h=2-60 \text{ мкм}$, Mn ₂ O ₃ +Mn ₃ O ₄ , $C_{Mn} \leq 40 \text{ ат \%}$	$2CO + O_2 \rightarrow CO_2$	$X_{350-400^\circ C}=80\%$	[12]

№	Композиция	Способ формирования каталитически активного слоя	Характеристики композиции	Протестирован в реакции	Каталитические свойства	Ссылка
9	Ag/Mn _x O _y /TiO ₂ /Ti	ПЭО в электролите, содержащем Na ₂ B ₄ O ₇ + Mn(CH ₃ COO) ₂ , пропитка в растворе AgNO ₃ , окислительный отжиг	C _{Mn} ≤ 40 ат % C _{Ag} = 4-7 ат %	2CO + O ₂ → CO ₂	T ₁₀₀ > 200°C	[74, 102]
10	Ni-, Cu-содержащий оксидный слой /γ-Al ₂ O ₃ /Al	ПЭО в электролите, содержащем Na ₃ PO ₄ + Na ₂ B ₄ O ₇ + Na ₂ WO ₄ + Ni(CH ₃ COO) ₂ + Cu(CH ₃ COO) ₂	C _{Ni} = 2-4 ат % C _{Cu} = 0.2-1 ат % h = 14 мкм	2CO + O ₂ → CO ₂	T ₁₀₀ = 450-500°C	[14]
11	Ni-, Cu содержащий оксидный слой /TiO ₂ (p)/Al	ПЭО в электролите, содержащем Na ₃ PO ₄ + Na ₂ B ₄ O ₇ + Na ₂ WO ₄ + Ni(CH ₃ COO) ₂ + Cu(CH ₃ COO) ₂	C _{Ni} = 16 ат % C _{Cu} = 2 ат % h = 20-30 мкм	2CO + O ₂ → CO ₂	X _{T=400-500°C} = 10-20%	[107]
12	NiO+CuO/Al ₂ O ₃ /Al	ПЭО в электролите, содержащем Na ₃ PO ₄ + Na ₂ B ₄ O ₇ + Na ₂ WO ₄ + Ni(CH ₃ COO) ₂ + Cu(CH ₃ COO) ₂ , пропитка в эквимольном растворе Ni(NO ₃) ₂ +Cu(NO ₃) ₂ , окислительный отжиг при 500°C	h = 15 мкм Фазовый состав: γ-Al ₂ O ₃ , NiO, CuO C _{Ni} = 10 ат % C _{Cu} = 5.5 ат %	2CO + O ₂ → CO ₂	T ₁₀₀ = 350-400°C	[23]

№	Композиция	Способ формирования каталитически активного слоя	Характеристики композиции	Протестирован в реакции	Каталитические свойства	Ссылка
13	NiO+CuO/TiO ₂ /Ti, Ni ₅ TiO ₇ /TiO ₂ /Ti	ПЭО в электролите, содержащем Na ₃ PO ₄ + Na ₂ B ₄ O ₇ + Na ₂ WO ₄ + Ni(CH ₃ COO) ₂ + Cu(CH ₃ COO) ₂ , пропитка в эквимольном растворе Ni(NO ₃) ₂ +Cu(NO ₃) ₂ , окислительный отжиг при 500°C	h=40 мкм Фазовый состав: TiO ₂ (p), TiO ₂ (a), NiO, CuO C _{Ni} =21 ат % C _{Cu} = 12 ат %	2CO + O ₂ → CO ₂	T ₁₀₀ =250°C	[23]
				Газификация биомассы, конверсия нафталина (C ₁₀ H ₈)	T ₁₀₀ =720°C	[21]
14	Pt/TiO ₂ /Ti	ПЭО в электролите, содержащем Na ₂ SO ₄ , модифицирование платиной – экстракционно-пиролитическим методом с погружением в органический экстракт платины с последующей сушкой и отжигом при 700°C.	C _{Pt} ≤0.5 ат %	2CO + O ₂ → CO ₂	T ₁₀₀ =250-300°C	[108]
15	Pt/TiO ₂ (a)/Ti	ПЭО в электролите, содержащем Na ₆ P ₆ O ₁₈ + H ₂ PtCl ₆	C _{Pt} =0.2-0.95 ат %	2CO + O ₂ → CO ₂	T ₁₀₀ =300°C	[111, 124]
16	Pt/γ-Al ₂ O ₃ /Al	ПЭО в электролите, содержащем Na ₆ P ₆ O ₁₈ + H ₂ PtCl ₆	C _{Pt} =0.04-0.08 ат %	2CO + O ₂ → CO ₂	T ₁₀₀ =350°C	[111, 124]
17	Pt/TiO ₂ (a)/Ti	ПЭО в электролите, содержащем Zr(SO ₄) ₂ + Ce ₂ (SO ₄) ₃ + H ₂ PtCl ₆	C _{Pt} =0.85 ат %	2CO + O ₂ → CO ₂	T ₁₀₀ =300°C	[111]

№	Композиция	Способ формирования каталитически активного слоя	Характеристики композиции	Протестирован в реакции	Каталитические свойства	Ссылка
18	$\text{CoO}_x + \text{SiO}_2 / \text{TiO}_2 / \text{Ti}$	ПЭО в электролите, содержащем $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	Возможный состав поверхностных структур: $\text{Co}(\text{OH})_2$, Co_3O_4	$2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	$T_{50} = 330^\circ\text{C}$	[16]
19	$\text{CoO}_x + \text{SiO}_2 / \text{TiO}_2 / \text{Ti}$	ПЭО в электролите, содержащем Na_2SiO_3 , пропитка в растворе $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ или $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, отжиг при 500°C в течение 4 ч.	Возможный состав поверхностных структур: CoO или Co_2O_3 или CoOOH	$2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	$T_{50} = 250^\circ\text{C}$	[16]
20	$\text{CuMoO}_4 / \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 / \text{Ti}$	ПЭО в электролите, содержащем $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$, нанесение CuMoO_4 экстракционно-пиролитическим методом с многократным погружением в органический экстракт меди и молибдена с последующей сушкой при 150°C и отжигом при 550°C .	CuMoO_4 , TiO_2 , аморфный SiO_2	Дожиг дизельной сажи	$T_{\text{H}} = 270^\circ\text{C}$ $T_{100} = 420^\circ\text{C}$	[125]

Примечание:

$S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность, h – толщина покрытия, T_{H} – начальная температура реакции,

T_{100} – температура 100 %-ной конверсии, T_{50} – температура полуконверсии,

$X_{390^\circ\text{C}}$ – степень превращения при $T = 390^\circ\text{C}$,

$S_{390^\circ\text{C}}$ – селективность при 390°C , i_0 – ток обмена.

Таким образом, метод плазменно-электролитического оксидирования позволяет формировать на металлах при средней комнатной температуре электролита неорганические слои разнообразного состава, в том числе обладающие каталитической активностью. Безусловно, требуются дополнительные систематические исследования свойств таких систем, взаимосвязей между каталитическими свойствами слоев и их строением, составом, стабильностью во времени и при воздействии высоких температур и различных сред. Вместе с тем, уже имеющиеся данные показывают, что метод ПЭО перспективен для приготовления каталитически активных композиций металл/оксид.

1.5 Постановка задач исследования

Из результатов, приведенных в литературном обзоре (таблица 1.7) следует:

1. Метод плазменно-электролитического оксидирования позволяет формировать на вентильных металлах и сплавах при средней комнатной температуре электролита неорганические слои разнообразного состава, в том числе обладающие каталитической активностью.

2. Каталитически активные композиции могут быть сформированы одностадийным методом ПЭО, при этом прекурсоры каталитически активных соединений вводят непосредственно в электролит формирования.

3. Каталитически активные композиции могут быть получены сочетанием методов ПЭО и пропитки с последующим отжигом, причем во многих случаях это приводит к повышению активности композиций.

4. Каталитически активные композиции могут быть получены комбинированием методов ПЭО и экстракционно-пиролитического. По-видимому, могут быть применены сочетания ПЭО с другими методами модифицирования поверхности, например, темплатным золь-гель синтезом, но эти подходы практически не изучены.

5. В случае комбинирования методов ПЭО с пропиткой и отжигом для формирования каталитически активных композиций наиболее подходят ПЭО покрытия, сформированные в силикатных электролитах.

6. До последнего времени преимущественно исследованы каталитически активные композиции, содержащие оксид одного переходного металла. Между тем, известно, что бинарные и многокомпонентные оксидные композиции переходных металлов могут быть более активны в реакциях окисления-восстановления.

Исходя из вышеизложенного, в настоящей диссертационной работе решали следующие задачи:

- сочетанием методов ПЭО и пропитки с последующим отжигом сформировать на титане покрытия с бинарными оксидами $\text{CuO} + \text{M}_x\text{O}_y$, где $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$, изучить состав, морфологию поверхности и каталитическую активности в окислении CO в CO_2 , выявить наиболее перспективные;

- для наиболее каталитически активной системы установить влияние состава, строения и активности ПЭО-покрытия и природы металла основы;

- для наиболее активной системы бинарных оксидов изучить влияние каждого из оксидных компонентов на каталитическую активность в окислении CO в CO_2 ;

- установить закономерности формирования, состав, строение и каталитическую активность Pd-содержащих катализаторов, сформированных сочетанием методов ПЭО и темплатного золь-гель синтеза;

- выполнить сравнение состава, строения поверхности и каталитической активности для композитов, сформированных одностадийным методом ПЭО и полученных в результате комбинирования методов ПЭО и пропитки с последующим отжигом.

Глава 2. Материалы и методы

2.1. Характеристика материалов. Подготовка образцов

Оксидные покрытия формировали на образцах из технического чистого титана марки ВТ1-0 (Fe-0.25, C-0.07, Si-0.1, N-0.04, Ti-99.24-99.7, O-0.2, H-0.1, прочие 0.3 вес %), а также из деформируемого алюминиевого сплава марки АМг5 (Fe-0.5, Si-0.5, Mn-0.3-0.8, Ti-0.02-0.1, Al-91.9-94.68, Cu-0.1, Be-0.0002-0.005, Mg-4.8-5.8, Zn-0.2, примеси до 0.1 вес %) [126].

Использовали плоские образцы из листового титана (ВТ1-0) и сплава алюминия (АМг5) размерами 2.2×2.2 см и 0.7×1.4 см. Первые - для определения элементного и фазового состава поверхности и измерения толщины покрытий, вторые – для определения состава поверхности.

Для определения удельной поверхности и проведения каталитических испытаний композиций «покрытие/металл» готовили образцы из титановой проволоки (ВТ1-0) сечением 1.2 мм и из алюминиевой проволоки (АМг5) сечением 1.4 мм, скрученные в спираль. Рабочая поверхность таких образцов составляла 20 см².

Перед анодированием плоские образцы подвергали механической обработке с целью скруглить острые углы и убрать заусенцы. Для снятия поверхностного слоя металла и стандартизации поверхности все алюминиевые образцы полировали в стеклянном стакане в смеси концентрированных кислот $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4=1:2:4$ (по объёму) при температуре 90-100°C с выдержкой по 0.5 мин 5-6 раз до образования зеркальной поверхности с промежуточным промыванием водой [127]. Титановые образцы полировали в смеси плавиковой и азотной кислот $\text{HF}:\text{HNO}_3=1:3$ при 70°C [128]. Смесь кислот помещали в пластиковый стакан, который подогревали на водяной бане. После полирования все образцы промывали вначале проточной водопроводной, затем дистиллированной водой и сушили на воздухе.

Электролиты для плазменно-электролитического оксидирования образцов готовили на основе дистиллированной воды и коммерческих реактивов (таблица 2.1). Использовали три основных раствора. Силикатный щелочной раствор содержал 0.05 моль/л Na_2SiO_3 и 0.05 моль/л NaOH [129], растворы на основе сульфата циркония состояли из 0.1 моль/л $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ [87] или 0.025 моль/л $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ + 0.05 моль/л $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ [130].

Таблица 2.1

Реактивы для приготовления формовочных растворов

Реактив	Формула	Квалификация
Силикат натрия	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	«ЧДА»
Гидроксид натрия	NaOH	«ХЧ»
Сульфат циркония	$\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	«ХЧ»
Сульфат церия (III)	$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$	Коммерческий реактив “ALORICH”

2.2. Формирование плазменно-электролитических слоёв

ПЭО-слои на сплаве алюминия и техническом титане формировали в гальваностатическом режиме в течение 10-20 мин при эффективных плотностях тока 0.1-0.2 А/см². Для получения оксидных покрытий на титане использовали растворы силиката натрия, сульфата циркония и смешанный раствор сульфатов циркония и церия (таблица 2.2). Поскольку сульфат-ионы оказывают травящее действие на алюминий и его оксид, ПЭО-покрытия на алюминии формировали только в силикатном щелочном электролите.

Таблица 2.2

Условия формирования

Электролит	Обрабатываемый металл или сплав	i , А/см ²	t , мин
0.05 М Na_2SiO_3 + 0.05 М NaOH	АМг5, ВТ1-0	0.1	10
0.1 М $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$	ВТ1-0	0.2	20
0.05 М $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ + 0.025 М $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$	ВТ1-0	0.2	20

Электрохимическая ячейка для анодирования (рисунок 2.1) состояла из стеклянного стакана (1) объемом 1 л, катода (4), выполненного в виде змеевика, из полой трубки из коррозионно-стойкой стали марки 12Х18Н10Т и магнитной мешалки (5). Напряжение на образце и ток через него контролировали, соответственно, вольтметром и амперметром, температуру электролита – термометром (6). Для формирования покрытия использовали управляемый компьютером многофункциональный источник тока, созданный в ООО «Флерон» (г. Владивосток, Россия) на базе серийного тиристорного агрегата «ТЕР-4/460Н-2-2УХЛ4» (Россия) (7). Этот источник позволяет вести процесс формирования покрытий по заданной программе с записью контролируемых параметров (ток, напряжение, количество электричества, время). Источник тока был сопряжен с помощью автоматизированной системы управления и контроля (АСУ и К) (8) с персональным компьютером (9).

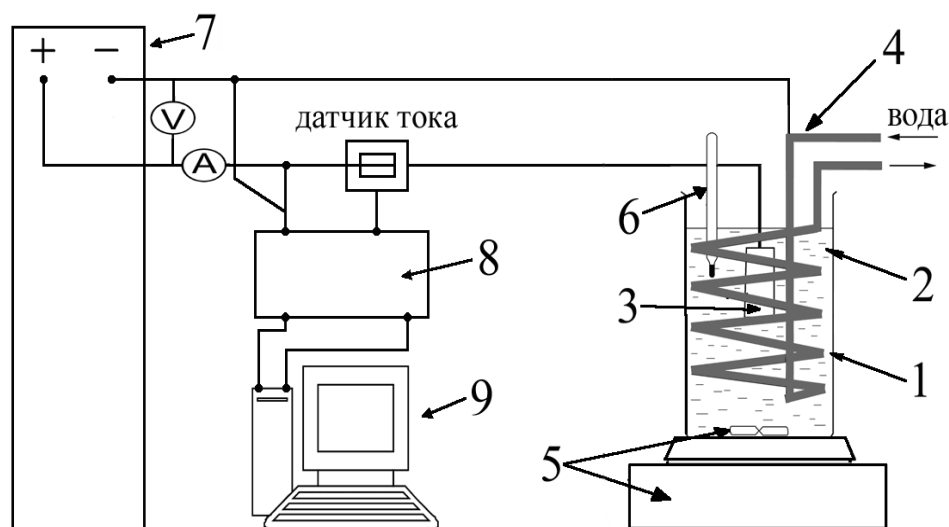


Рисунок 2.1 - Схема лабораторной установки для плазменно-электролитической обработки: 1 - стакан, 2 - электролит, 3 - обрабатываемый образец, 4 - катод, 5 - магнитная мешалка, 6 - термометр, 7 - тиристорный агрегат ТЕР4-63/460Н-2-2-УХЛ4, 8 - автоматизированная система управления и контроля, 9 - персональный компьютер.

После плазменно-электролитической обработки образцы промывали вначале проточной водой, затем дистиллированной, после чего сушили на воздухе при температуре 70 °С.

2.3. Модифицирование покрытий оксидами переходных металлов

Оксиды переходных металлов на ПЭО-слои наносили методом пропитки с последующим отжигом. Пропиточные растворы, содержавшие по 1 моль/л нитрата меди и/или нитрата одного из переходных металлов, готовили на основе дистиллированной воды и коммерческих реактивов (таблица 2.3).

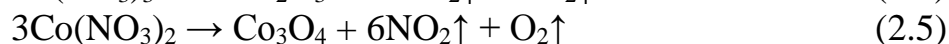
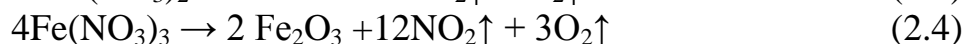
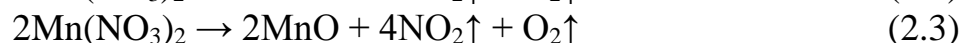
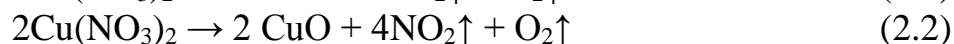
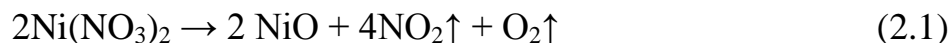
Таблица 2.3

Реактивы для приготовления пропиточных растворов

Реактив	Формула	Квалификация	M , г/моль.
Нитрат никеля	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	«ЧДА»	290.8
Нитрат марганца	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	«Ч»	287.0
Нитрат кобальта	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	«Ч»	291.0
Нитрат железа	$\text{Fe}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	«ЧДА»	404.0
Нитрат меди	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	«Ч»	241.6

Образцы с ПЭО-покрытиями на титане пропитывали в течение 1 ч, на сплаве алюминия – в течение 3 мин. Затем подсушивали над электроплитой и отжигали на воздухе в муфельной печи «SNOL 7.2/1100» (Россия) в течение 4-х часов при температуре 500°C.

В процессе отжига происходит терморазложение нитратов переходных металлов согласно следующим схемам [24]:

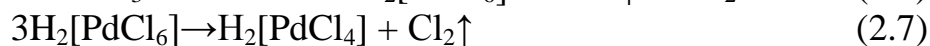


2.4. Формирование Pd-содержащих композиций

Pd-содержащие композиции формировали на основе силикатных ПЭО-покрытий на титане с помощью метода темплатного золь-гель синтеза.

Pd-содержащие композиции формировали путем окунания оксидированных титановых образцов в золь, содержащий гидратированный

диоксид титана с наночастицами палладия, иммобилизованными внутри мицелл силоксан-акрилатной эмульсии, с последующей сушкой и отжигом. Способ приготовления золя описан в [131]. В качестве темплата использовали промышленную водную силоксан-акрилатную эмульсию КЭ 13-36 с содержанием твердой фазы 50% и средним размером частиц мицелл 160 нм (ООО «Астрохим», г. Электросталь). Функционализацию эмульсии проводили путем добавления к ней необходимого количества H_2PdCl_4 и дальнейшего нагревания при 100°C в течение 30 мин. Раствор тетрахлорпалладиевой кислоты (II) готовили растворением металлического палладия в царской водке с последующим выпариванием:



В результате функционализации ионы палладия встраивались в мицеллы эмульсии. К раствору функционализированной эмульсии добавляли 16%-ный солянокислый раствор TiCl_3 (сильный восстановитель), в результате гидролиза которого получали устойчивый золь гидроксида титана, содержащий наночастицы палладия в составе мицелл эмульсии. Концентрация палладия в таком золе составляла около 0.08 мг/мл или 7.5×10^{-3} моль/л.

В золь (на 1 с) погружали образцы с ПЭО-покрытиями с промежуточным подсушиванием на воздухе при температуре 90°C . Были получены образцы, подвергнутые 5-, 10-, 15- и 20-кратным циклам окунание-подсушивание с последующим отжигом каждой серии на воздухе при 500°C . При такой температуре палладий окисляется до PdO .

2.5. Характеристики покрытий

2.5.1. Определение толщины покрытий

Толщину покрытий измеряли вихретоковым толщиномером ВТ-201. Вихретоковый метод контроля основан на анализе взаимодействия внешнего (по отношению к исследуемому образцу) электромагнитного поля с

электромагнитным полем вихревых токов, наводимых возбуждающей катушкой в электропроводящем объекте контроля – исследуемом образце – этим полем. В качестве источника электромагнитного поля используется индуктивная катушка, называемая вихретоковым преобразователем (ВТП). Периодический ток, действующий в катушке ВТП, создает электромагнитное поле, которое возбуждает вихревые токи в электромагнитном объекте (металлическом образце с покрытием). Электромагнитное поле вихревых токов воздействует на катушки преобразователя, наводя в них ЭДС. Регистрируя напряжение на катушках, получают информацию о положении преобразователя относительно электропроводящего объекта, т.е. металлической подложки, определяя при этом толщину.

Толщиномер позволяет измерять толщины покрытий от 2 и до 1100 мкм. Предел допускаемой абсолютной основной погрешности не превышает величины $\pm(0.03h+1.0)$ мкм (где h – значение измеряемой толщины) при корректном использовании прибора. Измерения толщины проводили в произвольно выбранных 10 местах с каждой стороны образца. Полученные данные усредняли и рассчитывали среднеквадратичное отклонение.

2.5.2. Измерение шероховатости поверхности

Определение шероховатости покрытий осуществляли на конфокальном лазерном сканирующем микроскопе LEXT. В режиме реального времени возможны как 3D обзор, так и 3D измерения. Образцы исследовали и фотографировали с разрешением до 0.12 нм.

Шероховатость – совокупность неровностей поверхности с относительно малыми шагами, выделенная с помощью базовой длины. Базовая длина – длина базовой линии, используемая для выделения неровностей, характеризующих шероховатость поверхности (рисунок 2.2).

Параметры шероховатости (один или несколько) выбираются из приведенной номенклатуры:

- R_a - среднее арифметическое отклонение профиля;
- R_z - высота неровностей профиля по десяти точкам;
- R_{max} - наибольшая высота профиля;
- S_m - средний шаг неровностей;
- S - средний шаг местных выступов профиля;
- t_p - относительная опорная длина профиля, где p - значения уровня сечения профиля.

Параметр R_a является предпочтительным.

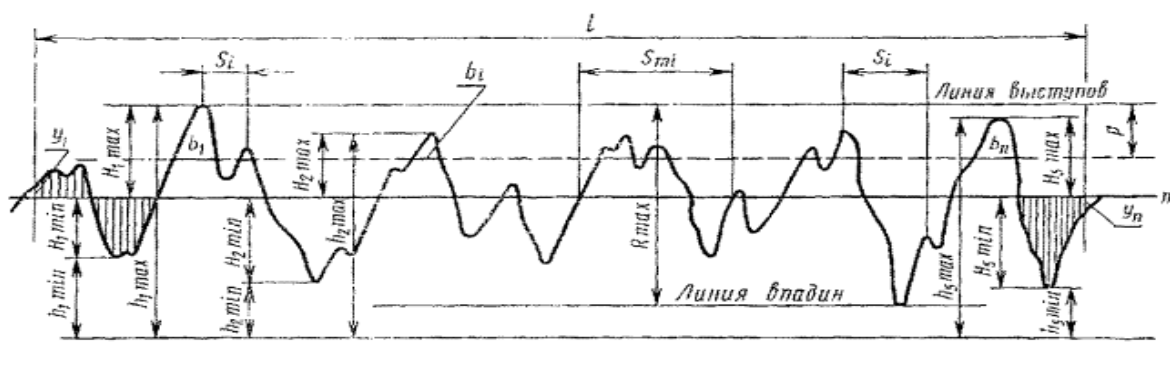


Рисунок 2.2 - Пример определения параметров шероховатости из профиля поверхности.

Среднее арифметическое из абсолютных значений отклонений профиля в пределах базовой длины считается по формулам:

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |y| dx \text{ или}$$

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i|,$$

где l - базовая длина; n - число выбранных точек профиля на базовой длине.

2.5.3. Измерение влагопоглощения

Влагопоглощение оксидных пленок на алюминии и титане определяли весовым методом. С этой целью каждый образец предварительно взвешивали на аналитических весах и на 1 ч погружали в стеклянный стакан с

дистиллированной водой объемом 100 мл. Затем образцы подсушивали на воздухе при комнатной температуре в течение 30 мин, аккуратно снимали капли воды, оставшиеся на поверхности, фильтровальной бумагой и снова взвешивали.

Влагопоглощение определяли по формуле:

$$B = [(m_s - m) / m] \cdot 100\%,$$

где m - масса образца до испытаний; m_s - масса образца после испытаний.

2.5.4. Определение удельной поверхности

Удельную поверхность композиций определяли по методам БЭТ и Грега-Синга с помощью анализатора удельной поверхности «Сорбтометр М» (ЗАО «Катакон», Новосибирск) с использованием азота в качестве адсорбата. 5 образцов проволоки с покрытием (геометрическая площадь поверхности 100 см²) разрезали на кусочки длиной 5-7 мм и помещали в ампулу адсорбера. Предварительно для удаления адсорбированных молекул воды и кислорода проводили термотренировку образцов в потоке азота при температуре 150°C в течение 30 мин.

2.6. Методы исследования состава и морфологии поверхностных слоев

2.6.1. Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав полученных покрытий исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на основе анализа рентгенограмм, полученных на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) по методу Брег–Бретано с вращением образца в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. При выполнении рентгенофазового анализа использована программа поиска EVA с банком данных PDF-2. Съёмки проводили в интервале углов 2θ от 10 до 70°, скорость развертки угла 5 градус/мин.

2.6.2. Рентгеноспектральный микрозондовый анализ

Данные об элементном составе и морфологии поверхности образцов получали на рентгеноспектральном микроанализаторе JXA 8100 (Япония) с энергодисперсионной приставкой INCA (Англия). Для предотвращения зарядки поверхности предварительно на образцы напыляли золото (для силикатных покрытий) или углерод (для Zr- и Ce-, Zr-содержащих слоев).

Данный метод позволяет исследовать поверхность образца во вторичных электронах (SEI), представляющих изображение морфологии поверхности в отраженных электронах (COMPO), дающих контрастное изображение. Элементный состав определяли при сканировании не менее чем пяти площадок размерами 300×200 мкм. По заложенной в прибор программе автоматически рассчитывались средние значения и ошибка измерения.

2.6.3. Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионный анализ

Информацию о строении поверхности и распределении элементов в составе отдельных морфологических структур получали с помощью электронного сканирующего микроскопа высокого разрешения HITACHI S-5500 (Япония) с приставкой для энергодисперсионного анализа Thermo Scientific (США). Глубина анализа не более 1 мкм, зависит от состава поверхности, плотности материала, ускоряющего напряжения и тока пучка. Определяли элементный состав как площадок поверхности размерами до 100×100 мкм² так и «точек» размерами 50×50 нм² и 10×10 нм².

2.6.4. Рентгеноэлектронная спектроскопия

Для анализа состава поверхности был применен метод рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС). Рентгеноэлектронные (РЭ) спектры измерены на образцах размерами 0.7×1.4 см на глубину ~ 3 нм с помощью сверхвысоковакуумной установки фирмы Specs (Германия) с использованием 150-мм электростатического полусферического анализатора. Анализировали участок поверхности образца диаметром ~ 5 мм. Для

ионизации применялось $Mg_{K\alpha}$ -излучение. Рабочий вакуум составлял 2×10^{-7} Па. Калибровка спектров проводилась по C1s-линиям углеводородов, энергия которых полагалась равной 285.0 эВ. Для снятия поверхностного слоя толщиной ~ 3 нм применяли бомбардировку ионами аргона с энергией 5000 эВ. Скорость травления составляла примерно 0.1 Å/с.

2.7. Каталитические испытания

Каталитические испытания в модельной реакции окисления CO в CO₂ кислородом воздуха проводили с помощью универсальной установки проточного типа VI-CAT flow4.2(A) и проточно-циркуляционной установки VI-CATr-EXP (ИК СО РАН). Особенности их устройства и применения описаны в [132].

Установка проточного типа *VI-CAT flow4.2(A)* предназначена для проведения каталитических экспериментов с малыми количествами твердых гетерогенных катализаторов в лабораторных условиях, позволяет оценивать активность и селективность катализаторов в различных процессах при нормальном (атмосферном) давлении и дает возможность проводить многие типовые поисковые исследовательские работы в области гетерогенного катализа, в том числе: (а) первичный подбор новых катализаторов с улучшенными свойствами, (б) оценку кинетических параметров каталитических процессов с целью их оптимизации, (в) разработку новых каталитических процессов.

Для проведения каталитических испытаний на установке проточного типа образец титановой проволоки с покрытием (геометрическая площадь поверхности 20 см²) разрезали на кусочки размерами около 5-7 мм (рисунок 2.3 а, б) и помещали в реактор между слоями кварцевого песка (рисунок 2.3 в). Исходная реакционная смесь (ИРС) содержала 5 % CO +

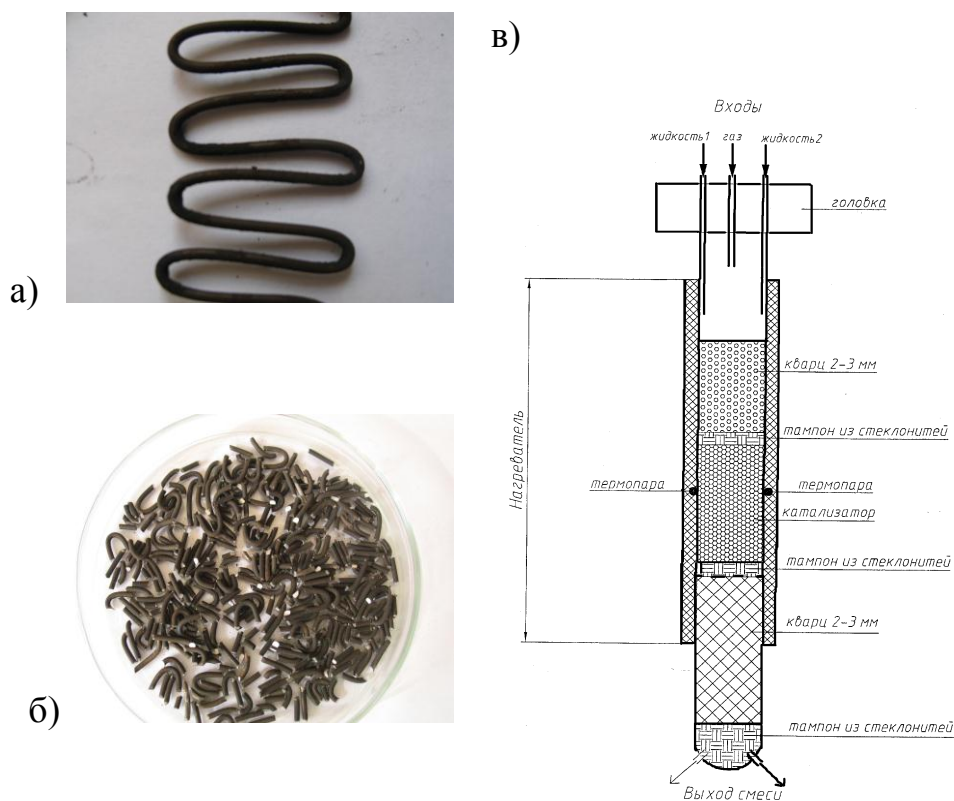


Рисунок 2.3 - Внешний вид образцов (а) - с ПЭО-покрытием, (б) - подготовленных для каталитических испытаний и (в) - блок реактора установки проточного типа *VI-CAT flow4.2(A)*.

воздух. Скорость потока газа составляла 50 мл/мин, интервал исследуемых температур – 20-500°C. Концентрацию CO на входе и выходе определяли, используя ИК-газоанализатор «ПЭМ–2».

Конверсию CO рассчитывали по формуле:

$$X = \frac{C_0 - C}{C_0},$$

где C_0 и C концентрации CO в составе исходной и конечной реакционной смесей, соответственно. О каталитической активности образцов судили по зависимости конверсии от температуры, а также по температуре полуконверсии T_{50} .

Проточно-циркуляционная каталитическая установка VI-CATr-EXP предназначена для определения каталитической активности (стационарной удельной скорости реакции W , мл/г·с) при фиксированных параметрах - заданных температуре реакции (T , К) и составе контактирующей с поверхностью катализатора контактной реакционной смеси (КРС).

Нарезанные образцы помещали внутри цилиндрического съемного стакана трубчатого металлического реактора (объем реактора 20 мл, диаметр - 30 мм) (рисунок 2.4). Исходная реакционная смесь содержала 1% CO и воздух. Концентрацию CO в составе исходной и конечной реакционной смеси определяли с помощью встроенного в прибор хроматографа, оснащенного термокаталитическим детектором. Для каждой заданной температуры T находили скорость протекания реакции W_{50} при условии 50%-ной степени превращения CO в CO₂ ($X=50\%$). При расчетах учитывали полный вес образца (металл + покрытие, доля покрытия ~1-3 %). Скорость потока газа регулировали от 50 мл/мин до 1200 мл/мин. Энергию активации $E_{акт}$ оценивали на основании графиков зависимости $\lg W_{50}$ от $1000/T$:

$$E_{акт} = 1000 \times R \times 2.3 \frac{\Delta \lg W_{50}}{\Delta(1000/T)} = 19.2 \frac{\Delta \lg W_{50}}{\Delta(1000/T)}, \quad \text{где } R=8.3 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} -$$

универсальная газовая постоянная, коэффициент пересчета 19.2 имеет размерность кДж/моль·К.

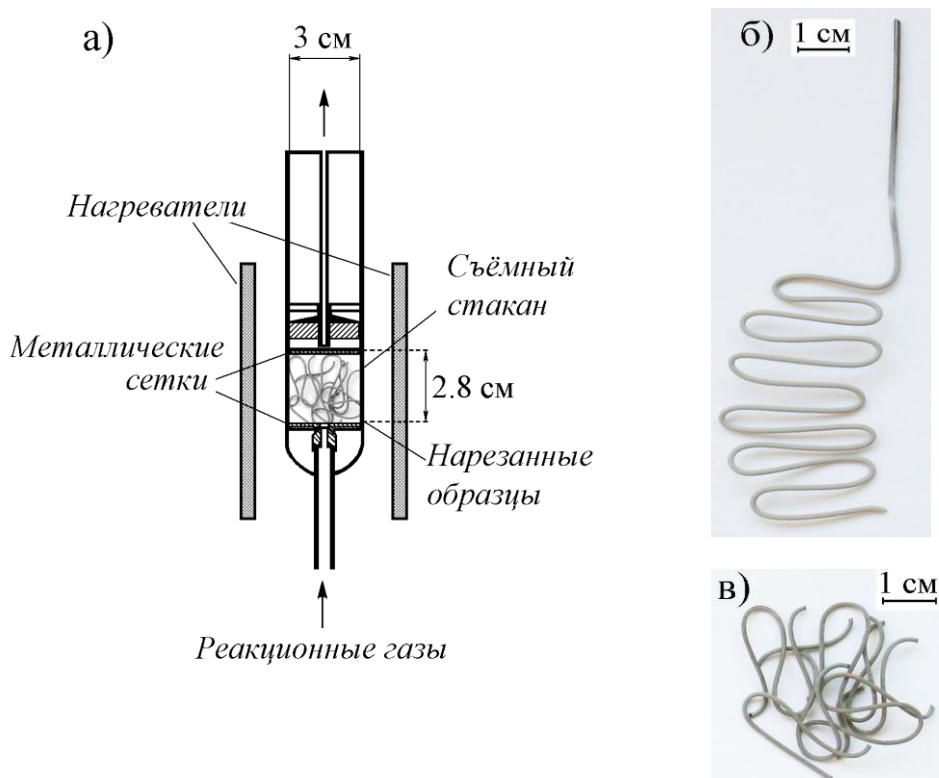


Рисунок 2.4 - Схема реактора проточно-циркуляционной установки (а) и фотографии образцов из проволоки с ПЭО-покрытием до (б) и после (в) нарезания.

2.8. Определение ошибок измерения

За ошибки измерений при определении элементного состава методом рентгеноспектрального микрозондового анализа, шероховатости покрытий принимали рассчитанные автоматически приборами среднеквадратичное отклонение. При определении толщины среднеквадратичное отклонение рассчитывали на основании не менее чем 10 отдельных измерений. За ошибки измерений методами рентгеноэлектронной спектроскопии, энергодисперсионного анализа принимали точность измерений приборов. Каталитические измерения считались достоверными, если результаты измерений повторялись не менее чем в двух-трех последовательных циклах.

ГЛАВА 3. Закономерности формирования, состав, морфология поверхности и каталитическая активность в окислении СО покрытий с бинарными оксидами $\text{CuO}+\text{M}_x\text{O}_y$, ГДЕ $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$, и покрытий с палладием

3.1. Формирование и исследование бинарных оксидных композиций $\text{CuO}+\text{M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$, где $\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$

Известно, что бинарные оксиды переходных металлов, в том числе и нанесенные на керамические монолиты и металлические подложки, перспективны в качестве катализаторов окисления-восстановления [1-4]. Ранее было показано, что Ni-, Cu-содержащие оксидные структуры на титане, сформированные одностадийным методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО), дезактивируются в процессе каталитических испытаний [14]. Однако их активность может быть повышена при дополнительном модифицировании оксидами никеля и меди [23], например, путем пропитки в растворах соответствующих солей с последующим отжигом (импрегнированием). Представляет значительный интерес получить комбинированием методов ПЭО и импрегнирования и исследовать другие бинарные оксидные системы, выявить из них наиболее перспективные для применения в качестве катализаторов в реакциях окисления-восстановления на примере модельной реакции окисления СО в CO_2 . Для исследований были выбраны бинарные оксидные системы на основе меди: $\text{CuO}+\text{M}_x\text{O}_y$, где $\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$. Известно, что данные оксиды активны в катализе реакций окисления окиси углерода, углеводородов, восстановления оксидов азота и др. [54].

Ранее было показано, что наилучшие результаты по каталитическим, механическим и адгезионным свойствам получены для никель-медных оксидных композиций на основе ПЭО-слоев, сформированных в силикатном электролите [112]. Поэтому именно силикатные ПЭО покрытия мы выбрали

для нанесения бинарных оксидов переходных металлов методом пропитки в растворах соответствующих нитратов с последующим отжигом.

В настоящем разделе приведены результаты исследований элементного, фазового состава и морфологии поверхности покрытий на титане, модифицированных бинарными оксидами $\text{CuO} + \text{M}_x\text{O}_y$, где $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$, оценки их активности в окислении CO с целью установления ряда каталитической активности оксидных систем, полученных на титановой основе сочетанием методов ПЭО и пропитки с последующим отжигом.

Результаты исследований опубликованы в работах [133-136]

ПЭО слои формировали в течение 10 мин при анодной поляризации в гальваностатическом режиме ($i = 0.1 \text{ A/cm}^2$) в силикатном щелочном электролите, содержащем по $0.05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ Na_2SiO_3 и 0.05 NaOH . Раствор готовили на основе дистиллированной воды и коммерческих реактивов: силиката натрия $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ марки «ЧДА» и гидроксида натрия NaOH марки «ХЧ».

Модифицирование полученных образцов с ПЭО-покрытиями методом импрегнирования проводили в водном растворе, содержащем $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ нитрата одного из переходных металлов ($\text{Mn}(\text{II}), \text{Fe}(\text{III}), \text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II})$), в течение 1 ч. Затем образцы подсушивали над электроплитой и отжигали в течение 4 ч на воздухе в муфельной в печи при 500°C .

Данные по элементному, фазовому составам, а также толщине покрытий приведены в таблице 3.1. По убыли толщины модифицированные покрытия можно расположить в ряд: $\text{Mn-Cu} > \text{Fe-Cu} > \text{Co-Cu} \geq \text{Ni-Cu}$. Толщина покрытий, модифицированных оксидами меди и железа, кобальта или никеля в пределах ошибки измерений ($\pm 2 \text{ мкм}$) совпадает с толщиной исходных силикатных покрытий (таблица 3.1). Только для Mn-содержащих покрытий толщина на $\sim 5 \text{ мкм}$ превышает толщину исходных ПЭО-слоев.

В составе покрытий обнаружены кристаллические фазы оксида титана в модификациях рутил и анатаз, отсутствует кристаллический оксид

кремния. Последний может присутствовать в составе покрытий в виде аморфного кремнезема, поскольку концентрация кремния по данным РСА в составе покрытий колеблется от 5.8 до 9.3 ат. %.

Во всех модифицированных покрытиях присутствуют оксиды меди (тенорит) и других переходных металлов (Mn_2O_3 , $\gamma-Fe_2O_3$, Co_3O_4 , NiO). Исключение составляют Ni-, Cu-содержащие композиции, в составе которых не обнаружен кристаллический оксид меди, по-видимому, из-за недостаточной его концентрации (2.0 ат. % Cu). Согласно литературным данным [137], пропитка керамических носителей нитратами двухвалентных марганца, кобальта, никеля и меди с последующим отжигом при 400°C приводит к образованию кристаллических оксидов $\beta-MnO_2+Mn_2O_3$, Co_3O_4 , NiO , CuO , соответственно. В нашем случае не обнаружен только $\beta-MnO_2$. Авторы [137] показали, что характер разложения данных нитратов Mn, Co, Ni, Cu в двойных и тройных системах практически не отличается от разложения этих нитратов в однокомпонентных системах. Поскольку мы использовали смешанные пропиточные растворы, то нельзя исключить образование и смешанных фаз – продуктов взаимодействия оксидов переходных металлов с оксидом меди [1-3, 138]. Например, согласно [1], могут быть образованы $CuCo_2O_4$, $NiCuO_2$. По данным [2], для никельмедных каталитических систем на различных носителях характерны Ni-Cu твердые растворы. Действительно, при пропитке ПЭО-систем в аналогичных условиях был обнаружен двойной оксид Ni_2CuO_3 [112]. Образование смешанной фазы Ni_2CuO_3 может быть связано с большей толщиной (53 мкм) исходных силикатных покрытий в результате использования для плазменно-электролитической обработки электролита с другим модулем Na_2O/SiO_2 и более высоких плотностей тока.

В исследуемых системах образование двойного оксида $Cu_{1.5}Mn_{1.5}O_4$ наблюдали только в одном случае – при пропитке в растворе нитратов марганца и меди.

Таблица 3.1

Толщина (h), элементный и фазовый состав плазменно-электролитических слоев до и после модифицирования

Покрытие	Состав пропиточного раствора	h , мкм	Фазовый состав покрытий	Элементный состав покрытий, ат. %						
				M**	Cu	C	O	Ti	Si	Na
SiO ₂ +TiO ₂ (исходное)	-	13 ±3	TiO ₂ (p+a)	-	-	-	72.1	10.4	17.1	0.4
+Mn-Cu	Mn(NO ₃) ₂ + Cu(NO ₃) ₂	18 ±2	TiO ₂ (p+a) Mn ₂ O ₃ , CuO(тенорит) Cu _{1.5} Mn _{1.5} O ₄	4.1	4.0	6.9	65.5	10.2	9.3	-
+Fe-Cu	Fe(NO ₃) ₃ + Cu(NO ₃) ₂	14 ±1	TiO ₂ (a) CuO (тенорит) γ-Fe ₂ O ₃ (маггемит)	9.1	10.6	13.6	54.8	6.1	5.8	-
+Co-Cu	Co(NO ₃) ₂ + Cu(NO ₃) ₂	12 ±1	TiO ₂ (p+a) Co ₃ O ₄ CuO (тенорит)	3.8	3.3	20.0	55.8	8.4	8.7	-
+Ni-Cu	Ni(NO ₃) ₂ + Cu(NO ₃) ₂	11 ±2	TiO ₂ (a), NiO	3.6	2.0	15.5	59.0	11.8	8.2	-
+Ni-Cu*	Ni(NO ₃) ₂ + Cu(NO ₃) ₂	13 ±3	Ni ₂ CuO ₃ , NiO CuO (тенорит)	15.9	13.1	-	50.6	1.8	18.6	-

Примечание:* Литературные данные [112], приведена толщина исходных силикатных ПЭО-покрытий (до пропитки) ** M= Mn, Fe, Co, Ni.

По-видимому, для всех изученных композиций нельзя исключать образование смешанных фаз, однако их концентрация не достаточна для обнаружения методом РФА.

В подобных системах также возможно образование продуктов взаимодействия оксидов переходных металлов со вторичным носителем, в данном случае – с оксидом титана [139, 140] (учитывая инертность кремнезема, взаимодействие с TiO_2 предпочтительнее). Так, образование малоактивного NiTiO_3 (при 430-500°C) служило одной из возможных причин дезактивации катализатора системы NiO-TiO_2 [139].

Согласно данным рентгеноспектрального микрозондового анализа (РСА, (таблица 3.1), по убыли концентрации активных компонентов модифицированные покрытия располагаются в ряд: $\text{Fe-Cu} > \text{Mn-Cu} > \text{Co-Cu} > \text{Ni-Cu}$. Это несколько отличается от данных работы [137], в которой было показано, что при одинаковых условиях пропиточная способность нитратов убывает в ряду $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 > \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 > \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 > \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, то есть при одинаковом числе пропиток для ряда носителей содержание кобальта наибольшее, а меди наименьшее. Связано ли это отличие с использованием других подложек или с одновременным присутствием второго компонента, не ясно.

В составе покрытий содержится от 6.9 до 20.0 ат. % углерода (таблица 3.1). Его наличие может быть связано с загрязнением поверхности покрытий, с ее взаимодействием с оксидом углерода (IV), растворенным в электролите, как при плазменно-электролитической обработке, так и при контакте с воздухом в процессе сушки готовых образцов. Подробно причины встраивания углерода в состав ПЭО покрытий обсуждались ранее в работах [141, 142]. Тот факт, что углерод не обнаружен в составе исходных ПЭО покрытий и Ni-,Cu-содержащих ПЭО-покрытий, полученных в работе [112], может быть связан с напылением на образцы углерода, а не золота для предотвращения зарядки поверхности при проведении РСА.

На рисунке 3.1 приведены снимки сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исходных и модифицированных ПЭО-слоев, сформированных в силикатном щелочном электролите. Поверхность исходных силикатных покрытий представляет собой сложную структуру, состоящую из сросшихся между собой оплавленных частиц различной формы и размера, беспорядочно расположенных на поверхности и чередующихся с порами и впадинами (рисунок 3.1 а, б). После пропитки модифицированные катализаторы сохраняют высокопористую и развитую структуры поверхности. При этом на поверхности образуется корка, которая повторяет рельеф поверхности исходного покрытия, заполняя поры и несколько сглаживая его. Это косвенно подтверждается измерениями толщины, которая незначительно отличается от толщины исходных силикатных покрытий. Большая толщина «корки» на поверхности Mn-, Cu-содержащих покрытий (рисунок 3.1 в, г) приводит к образованию участков поверхности носителя, не покрытых оксидной композицией. Возможно, именно с образованием таких участков связана меньшая концентрация переходных металлов в составе Mn-, Cu-содержащих катализаторов по сравнению с Fe-, Cu-содержащими. Для последних (рисунок 3.1 д, е) характерно наличие большого количества трещин на поверхности. Растрескавшиеся участки имеются и на поверхности Ni-, Cu-содержащих покрытий (особенно заметно на рисунок 3.1 к), однако в этом случае они имеют более мелкозернистую структуру.

Все полученные катализаторы были проверены в модельной реакции окисления CO в CO₂. За меру каталитической активности принимали изменение степени превращения CO от температуры (рисунок 3.2 а, б).

Отметим, что сами силикатные покрытия на титане являются высокотемпературными катализаторами окисления CO, их температуры полуконверсии в условиях эксперимента составляли 443-484°C (диаграмма на рисунке 3.2 в)

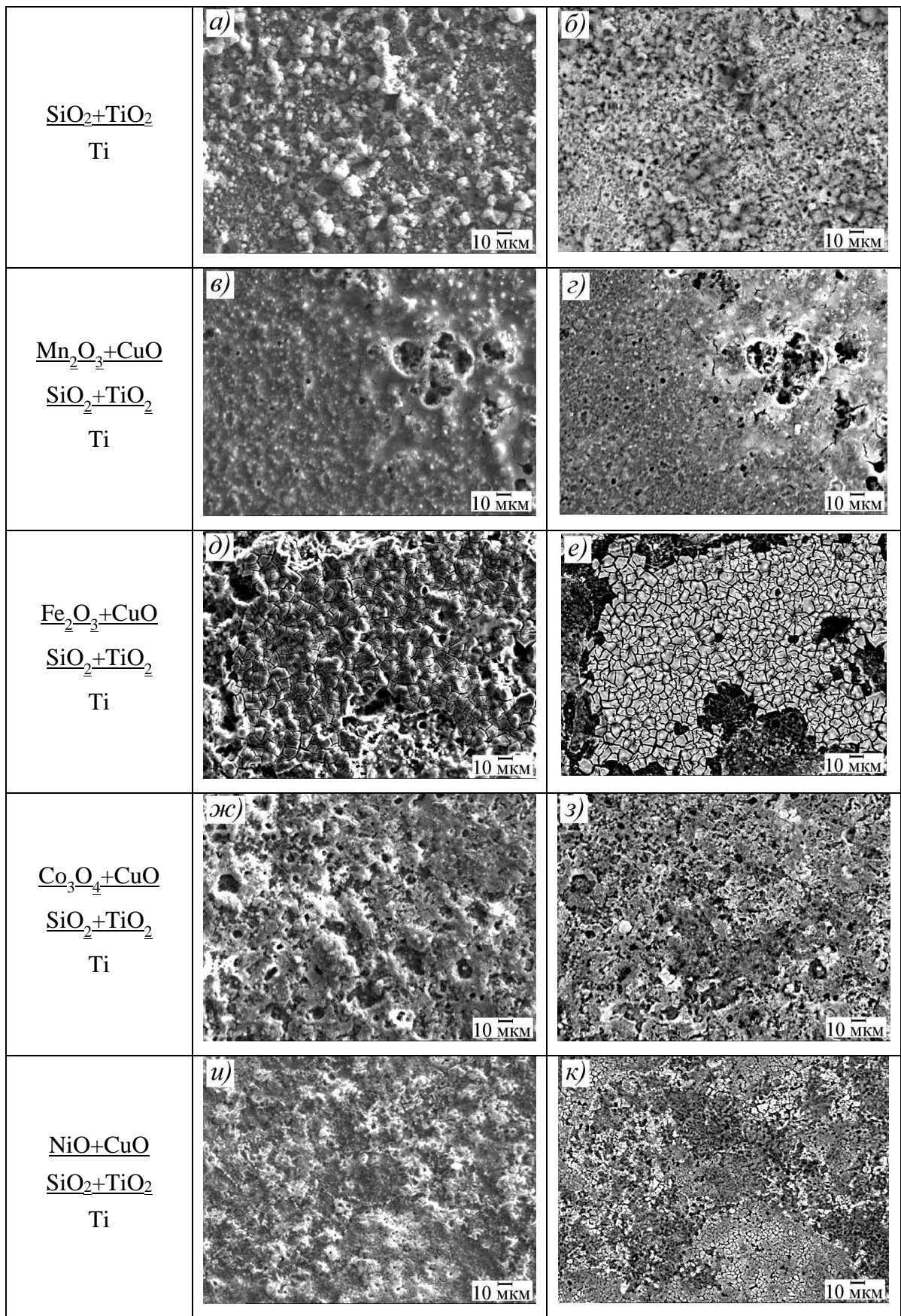


Рисунок 3.1 - СЭМ-изображения поверхности ПЭО-покрытий до (а, б) и после модифицирования оксидами переходных металлов (в-к), полученные в режиме амплитудного (а, в, д, ж, и) и фазового (б, з, е, з, к) контрастов.

В первом цикле каталитических испытаний для всех модифицированных катализаторов характерно наличие петли гистерезиса «против часовой стрелки» (рисунок 3.2 а), что может свидетельствовать об их активации при контакте с реакционной газовой смесью, активатором в которой может выступать СО. Однако уже во втором цикле происходит стабилизация катализаторов (рисунок 3.2 б).

Анализ данных по элементному составу покрытий (таблица 3.1) и их каталитическим свойствам (рисунок 3.2) показывает отсутствие зависимости между суммарной концентрацией активных компонентов в составе покрытий и каталитической активностью систем. Покрытия с наибольшим содержанием переходных металлов ($C_{Fe}+C_{Cu}=19.7$ ат. %) обладают наименьшей активностью. По-видимому, активность связана не столько с концентрацией, сколько с природой оксида переходного металла, а также с размерными факторами (размерами активных центров).

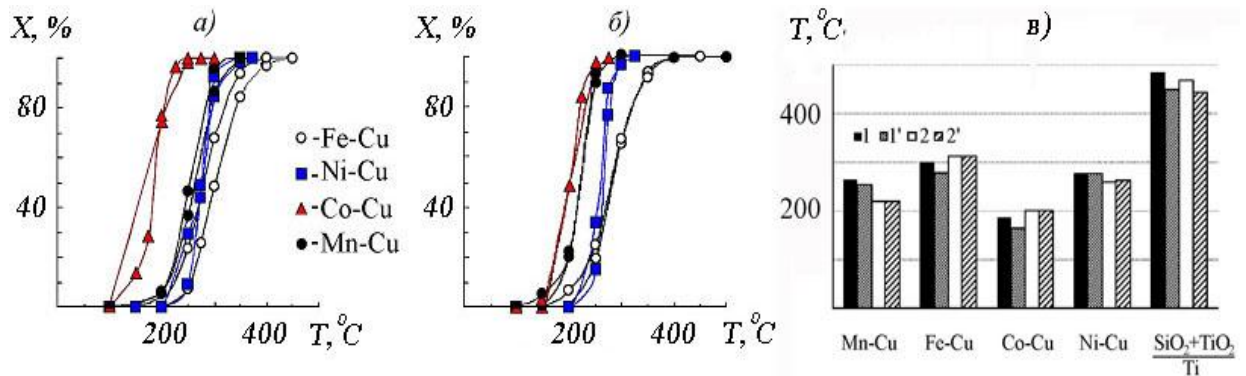


Рисунок 3.2 - Влияние состава композиции $CuO-M_xO_y$ в первом (а) и втором (б) циклах каталитических испытаний на зависимости конверсии СО X (%) от температуры T (°C) и на температуры полуконверсии T_{50} (°C) (в). Цифры 1, 2 относятся к определению T_{50} при подъеме температуре в первом и втором циклах каталитических испытаний, цифры со штрихом 1', 2' – при снижении температуры.

Согласно убыванию каталитической активности катализаторы можно расположить в ряд: $Co-Cu > Mn-Cu > Ni-Cu > Fe-Cu$. Если не учитывать наличие CuO в каждой из наших систем, то этот ряд совпадает с рядом уменьшения каталитической активности оксидов в отношении реакций

гомомолекулярного обмена кислорода, глубокого окисления метана и окисления водорода [143]: $\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{MnO}_2 > \text{NiO} (> \text{CuO}) > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2$ (приведен не весь ряд). При измерении скорости реакции окисления СО в смесях со стехиометрическим отношением компонентов в стационарных условиях при 227°C также обнаружена близкая последовательность: $\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{CuO} > \text{MnO}_2 (\text{Mn}_2\text{O}_3) > \text{NiO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2$ [144, 145]. В то же время установленные в работе [146] ряды окислов металлов по убывающей активности в реакции полного окисления пропилена несколько отличаются: $\text{MnO}_2 (> \text{CuO}) > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{NiO}$. Некоторое различие в последовательности расположения оксидов в рядах активности у разных авторов может быть обусловлено как природой окисляемых соединений, так и изменением условий приготовления и использования катализаторов [147].

Авторы [143, 148] полагают, что существует обратная связь между активностью оксидов в отношении реакций глубокого окисления и прочностью связи кислорода: чем ниже прочность связи кислорода в поверхностном слое оксида, тем выше его активность. Однако по убыванию энергии связи поверхностного кислорода (ккал/моль) ряд оксидов несколько отличается от вышеприведенных рядов активности: Co_3O_4 (15.3; 17); CuO (18.5; 19); NiO (19.5; 20); MnO_2 (19.6; 20); Fe_2O_3 (33.0; 34) [143, 148].

При переходе от простых оксидов к бинарным композициям может происходить как увеличение, так и уменьшение активности в окислительно-восстановительных реакциях. Так, более высокая активность в реакции глубокого окисления метана для бинарных медно-кобальтовых оксидных систем, нанесенных на стекловолокно, по сравнению с индивидуальными оксидами Co_3O_4 и CuO показана в работе [138]. Авторы полагают, что в случае медно-кобальтовых катализаторов имеет место синергический эффект увеличения каталитической активности, связанный, по-видимому, с частичным образованием нестехиометрического твердого раствора шпинельной структуры $\text{CuCo}_2\text{O}_4 - \text{Co}_3\text{O}_4$. Для аналогичных медно-марганцевых систем CuMnO_x на волокнистых носителях, напротив,

наблюдалось снижение каталитической активности по сравнению с CuO и Mn_3O_4 . В то же время медно-марганцевые системы на носителе из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержащие в активной фазе $\text{CuMn}_2\text{O}_4(\text{следы})+\text{Mn}_2\text{O}_3+\text{CuO}$, показывали более высокую активность в окислении CO , чем индивидуальные оксиды меди и марганца на том же носителе [149].

Таким образом, при нанесении методом импрегнирования бинарных оксидов меди и других переходных металлов – марганца, железа, кобальта и меди на вторичный носитель $\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$, сформированный в результате плазменно-электролитического оксидирования титана, получены композиции, активные в окислении CO при температурах выше $150\text{-}250^\circ\text{C}$. Модифицированные ПЭО покрытия содержат 2.0-10.6 ат. % Cu и 3.6-9.1 ат. % переходного металла – Mn , Fe , Co или Ni . Не обнаружено зависимости между суммарной концентрацией переходных металлов в составе покрытий и каталитической активностью композиций. Согласно убывающей каталитической активности нанесенные катализаторы можно расположить в ряд: $\text{Co-Cu} > \text{Mn-Cu} > \text{Ni-Cu} > \text{Fe-Cu}$. Для систем $\text{CuO}+\text{M}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$, где $\text{M}=\text{Mn}$, Fe , Co , Ni , этот ряд совпадает с рядом активности индивидуальных оксидов этих переходных металлов в реакциях гомомолекулярного обмена кислорода, полного окисления метана, монооксида углерода и водорода.

На основании выполненных исследований установлено, что в исследованном ряду бинарных оксидных систем $\text{CuO}+\text{M}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$, где $\text{M}=\text{Mn}$, Fe , Co , Ni , медно-кобальтовые оксидные катализаторы на титане являются наиболее перспективными для дальнейших исследований.

В то же время требует выяснения вопрос о влиянии природы оксидного подслоя, на который в результате пропитки и отжига наносят бинарные оксиды кобальта и меди, на состав, строение и каталитическую активность композитов. Этим исследованиям посвящен следующий раздел.

3.2. Влияние природы оксидного подслоя на состав, морфологию и каталитическую активность кобальтмедных оксидных систем

В предыдущем разделе установлено, что в ряду исследованных бинарных оксидных систем $\text{CuO} + \text{M}_x\text{O}_y / \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 / \text{Ti}$, где $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$, композиции на основе оксидов кобальта и меди наиболее активны в окислении CO в CO_2 . В то же время не ясно, как на их состав, строение и активность повлияет природа оксидного подслоя (ПЭО-покрытие или вторичный носитель) и металла основы (первичный носитель). Роль первичного и вторичного носителей заключается в формировании поверхности определенного химического состава и морфологии, что может влиять на адгезию активных компонентов, степень их дисперсности, на результат пропитки, и в конечном итоге, на каталитическую активность композиций.

В качестве ПЭО-слоев для нанесения оксидов кобальта и меди наряду с силикатными ПЭО-покрытиями были выбраны Zr-содержащие и Ce-, Zr-содержащие слои. Такой выбор обусловлен тем, что оксиды церия и циркония широко применяются в качестве, как носителей, так и собственно катализаторов [30, 31, 150-152]. В качестве первичных носителей – металла основы – исследовали титан и алюминий. Таким образом, цель исследований состояла в изучении влияния характеристик оксидных покрытий на алюминии и титане, предварительно сформированных методом ПЭО в различных электролитах, на состав, морфологию поверхности и каталитическую активность кобальтмедных оксидных композиций, полученных на их основе методом пропитки с последующим отжигом. Результаты исследований опубликованы в работах [153-156].

Для анодирования титана использовали три основных раствора: 0.1 моль/л $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ (I), 0.05 моль/л $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 + 0.025$ моль/л $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ (II), 0.05 моль/л $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 0.05$ моль/л NaOH (III), для плазменно-электролитической обработки алюминия - только силикатный щелочной электролит (III). ПЭО-слои получали гальваностатически при анодной поляризации. Условия

формирования, фазовый и элементный состав ПЭО покрытий на титане и сплаве алюминия, а также их толщина, шероховатость, влагопоглощение приведены в таблице 3.2.

Полученные образцы с ПЭО-покрытиями пропитывали в водном растворе, содержащем 1 моль/л $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и 1 моль/л $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Время выдержки в пропиточном растворе составляло 1 ч для титановых образцов и 3 мин – для алюминиевых. Затем образцы подсушивали над электроплитой и отжигали на воздухе в муфельной печи при 500°C в течение 4 ч.

Условия формирования, фазовый и элементный состав ПЭО покрытий на титане и сплаве алюминия, а также их толщина, шероховатость, влагопоглощение приведены в таблице 3.2. Отметим, что в слабокислых сульфатных растворах процесс вели в более жестких условиях (большее время формирования и выше плотность тока), чем в щелочных силикатных. При этом наиболее толстые покрытия на титане (~ 20 мкм) были сформированы в Se-, Zr-содержащем электролите, а самые тонкие (~ 9 мкм) – в силикатном.

Наибольшей шероховатостью обладают силикатные покрытия на титане, что согласуется с данными электронной сканирующей микроскопии (ЭСМ). На снимках, приведенных на рисунке 3.4 видно, что наибольшие фрагменты рельефа (выступы, поры) характерны именно для покрытий на алюминии и титане, сформированных в растворе $0.05 \text{ M Na}_2\text{SiO}_3 + 0.05 \text{ M NaOH}$, в то время как для покрытий на титане, сформированных в Zr-содержащих электролитах характерна мелкопористая структура с порами диаметром 1-3 мкм.

Максимальное влагопоглощение характерно для силикатных покрытий на алюминии. Низкое влагопоглощение, обнаруженное для цирконатных покрытий на титане, еще раз подтверждает их гидрофобность, установленную ранее в работе [87] по величине краевого угла смачивания ($\sim 90^\circ$).

Таблица 3.2

Условия формирования и характеристики ПЭО-слоев на титане и сплаве алюминия

Композиция оксидное покрытие/Ti(Al)	Условия получения				Характеристика покрытий						
	Электролит, С, моль/л	i , А/с м ²	t , мин	U_k , В	h , мкм	R_a , мкм	B , %	Фазовый состав	С, ат %	T_{50} °С	
										1	2
$\frac{ZrO_2 + TiO_2}{Ti}$	0.1 Zr(SO ₄) ₂	0.2	20	240	14±1	0.4±0.06	0.4	ZrO ₂ (к) ZrTiO ₄ TiO ₂ (р)	6.3 Zr 24.8 Ti 68.9 O	-	-
$\frac{Ce_2O_3 + ZrO_2 + TiO_2}{Ti}$	0.05 Zr(SO ₄) ₂ + 0.025 Ce ₂ (SO ₄) ₃	0.2	20	209	20±1	0.4±0.04	1.0	Ce ₂ O ₃ , ZrO ₂ ZrTiO ₄ TiO ₂ (р)	2.2 Ce 7.8 Zr 21.9 Ti 68.1 O	-	-
$\frac{SiO_2 + TiO_2}{Ti}$	0.05 Na ₂ SiO ₃ + 0.05 NaOH	0.1	10	250	13±3	1.4±0.04	1.3	TiO ₂ (р), TiO ₂ (а)	0.4 Na 17.1 Si 10.4 Ti 72.1 O	$\frac{483}{448}$	$\frac{483}{448}$
$\frac{SiO_2 + Al_2O_3}{Al}$	0.05 Na ₂ SiO ₃ + 0.05 NaOH	0.1	10	360	9±3	1.0±0.01	3.4	γ-Al ₂ O ₃	0.9 Na 13.1 Si 23.8 Al 1.5 Mg 60.7 O	$\frac{491}{451}$	$\frac{491}{451}$

Примечание: i – плотность тока, t – время формирования, U_k – конечное напряжение на электродах, h – толщина сформированного слоя, R_a – шероховатость покрытий, B – влагопоглощение, C – концентрация элементов в составе покрытий по данным РСА, T_{50} – температура полуконверсии СО в первом (1) и втором (2) циклах каталитических испытаний при повышении (в числителе) и понижении (в знаменателе) температуры.

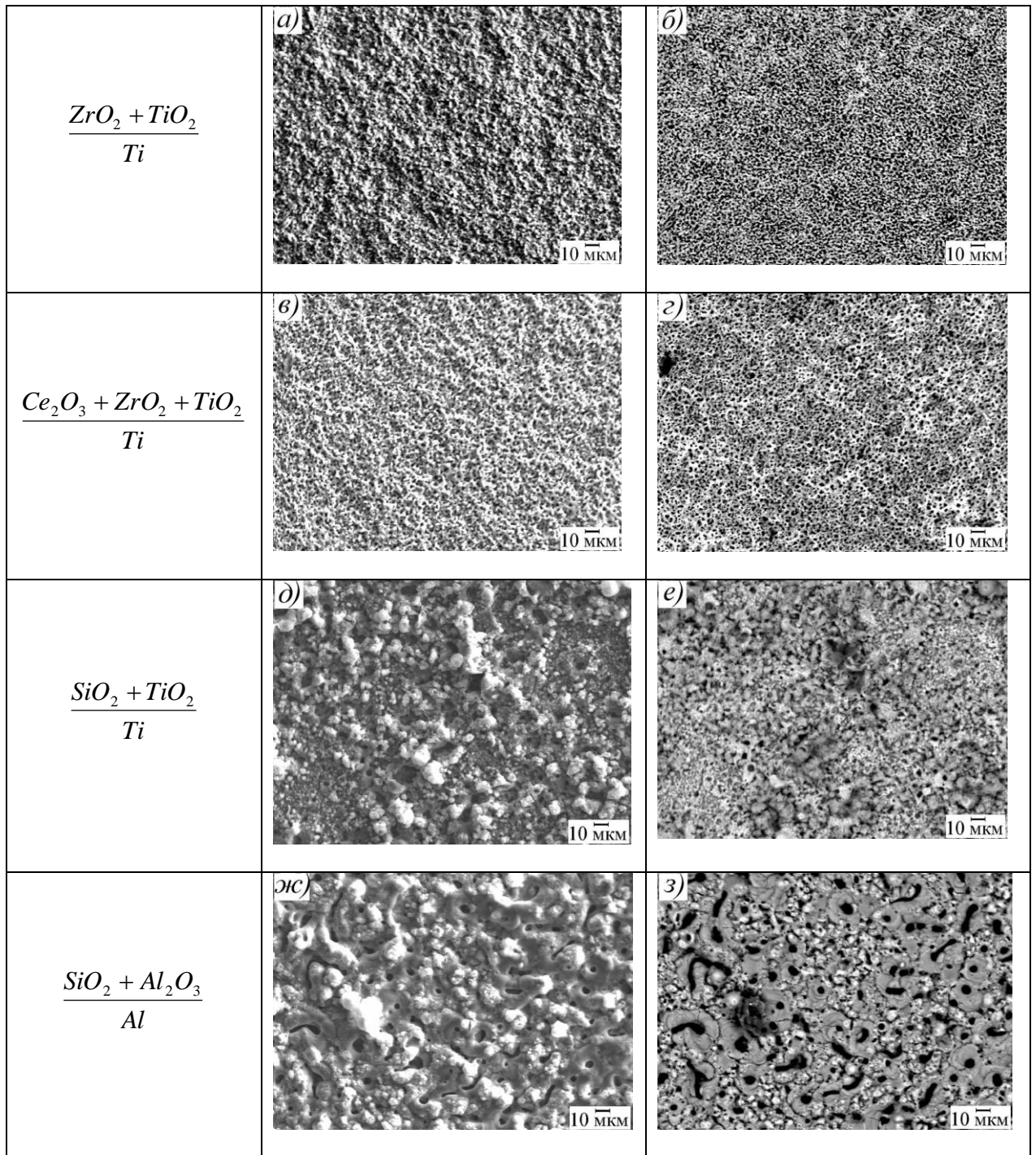


Рисунок 3.3 - СЭМ-изображения поверхности ПЭО-покрытий, сформированных на титане (*а-е*) и алюминии (*ж, з*) в растворах электролитов: (*а, б*) 0.05 М $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$, (*в, г*) 0.05 М $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ + 0.025 М $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, (*д-з*) 0.05 М Na_2SiO_3 +0.05 М NaOH . Снимки получены в режиме рельефного (*а, в, д, ж*) и фазового (*б, г, е, з*) контраста.

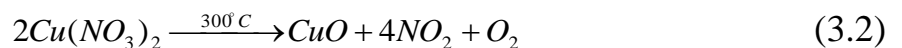
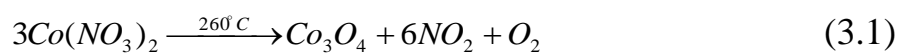
Согласно данным рентгенофазового анализа (таблица 3.2), в составе всех покрытий присутствуют оксиды обрабатываемых металлов – титана или алюминия. В составе Zr-содержащих покрытий, кроме оксидов титана (в модификации рутил), присутствуют кристаллические оксид и титанат

циркония. В составе Ce-, Zr-содержащих покрытий дополнительно кристаллизуется оксид трехвалентного церия. В то же время, несмотря на высокое содержание кремния в ПЭО-покрытиях, сформированных на алюминии и титане в силикатном электролите (13-17 ат. % по данным рентгеноспектрального микрозондового анализа), методом рентгенофазового анализа оксид кремния не обнаружен. По-видимому, кремний в составе покрытий находится в виде аморфного кремнезема (на рентгенограммах присутствует аморфное гало, характерное для SiO₂).

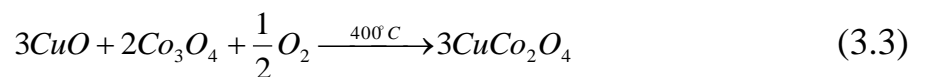
Пропитка в растворе нитратов кобальта и меди с последующим отжигом незначительно сказывается на толщине покрытий (таблица 3.3). Происходит некоторое уменьшение толщины импрегнированных Zr-содержащих покрытий (по сравнению с исходными) и увеличение толщины модифицированных силикатных покрытий на алюминии.

По данным РФА (таблица 3.3), модифицирование приводит к появлению в составе покрытий кристаллических оксидов кобальта и меди (Co₃O₄ не обнаруживается только в составе Zr-содержащих покрытий), что согласуется с литературными данными [137].

При термическом разложении нитратов кобальта (II) и меди (II) протекают следующие реакции [137]:



При 400 °С возможно взаимодействие между оксидами кобальта и меди с образованием шпинели [1]:



а при 500 °С происходит ее разложение на исходные оксиды. Рентгенограммы Co₃O₄ и CuCo₂O₄ близки [1], поэтому в нашем случае, наряду с Co₃O₄, не исключено образование CuCo₂O₄. Состав активного слоя может выглядеть следующим образом: CuO+Co₃O₄+CuCo₂O₄.

Таблица 3.3

Характеристики Со-, Си-содержащих композиций, нанесенных на ПЭО-слои различного состава

Композиция	h , мкм	Фазовый состав	C, ат %	Со+Си, ат. %	$\frac{\text{Со+Си}}{\sum(\text{Ti, Zr, Ce, Si, Al, Mg})}$	T_{50} , °C	
						1	2
$\frac{\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CuO}}{\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2}$ <i>Ti</i>	10±1	CuO ZrO ₂ , ZrTiO ₄ TiO ₂ (p)	3.2 Co, 1.8 Cu 8.9 Zr, 18.7 Ti 67.4 O	5.0	0.18	$\frac{245}{279}$	$\frac{269}{270}$
$\frac{\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CuO}}{\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2}$ <i>Ti</i>	19±1	Co ₃ O ₄ , CuO Ce ₂ O ₃ , ZrO ₂ ZrTiO ₄ Ti _{0.928} O ₂ (p)	2.4 Co, 6.4 Cu 1.6 Ce, 5.8 Zr 17.2 Ti, 66.7 O	8.8	0.36	$\frac{237}{236}$	$\frac{243}{241}$
$\frac{\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CuO}}{\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2}$ <i>Ti</i>	12±3	Co ₃ O ₄ , CuO TiO ₂ (p), TiO ₂ (a)	3.8 Co, 3.9 Cu 8.7 Si, 20.0 C 8.4 Ti, 55.7 O	7.7	0.45	$\frac{186}{165}$	$\frac{201}{200}$
$\frac{\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CuO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}$ <i>Al</i>	12±4	Co ₃ O ₄ , CuO γ -Al ₂ O ₃	6.8 Co, 6.8 Cu 8.1 Si, 11.0 C 14.5 Al, 1.2 Mg, 51.5 O	13.6	0.57	$\frac{249}{274}$	$\frac{223}{243}$

По данным рентгеноспектрального микрозондового анализа, по убыванию суммарной концентрации переходных металлов в составе покрытий, вторичные слои можно расположить в ряд: $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al} > \text{Ce}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti} > \text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti} > \text{ZrO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$, в котором максимальное и минимальное встраивание $\text{Co}+\text{Cu}$ характерно для слоев с наибольшим и наименьшим влагопоглощением B , соответственно (сравнить данные таблиц 3.2 и 3.3). Если же отнести суммарную концентрацию кобальта и меди к суммарной концентрации неактивных элементов подложки (без учета кислорода и углерода), то ряд уменьшения такой приведенной суммарной концентрации $\text{Co}+\text{Cu}/\text{Si}+\text{Al}+\text{Mg}=0.57 > \text{Co}+\text{Cu}/\text{Si}+\text{Ti}=0.46 > \text{Co}+\text{Cu}/\text{Ce}+\text{Zr}+\text{Ti}=0.36 > \text{Co}+\text{Cu}/\text{Zr}+\text{Ti}=0.18$ (таблица 3.3) совпадает с рядом уменьшения влагопоглощения покрытий (таблица 3.2, рисунок 3.4). Следует также отметить бóльшую концентрацию меди, чем кобальта, в Ce -, Zr -содержащих композициях на титане.

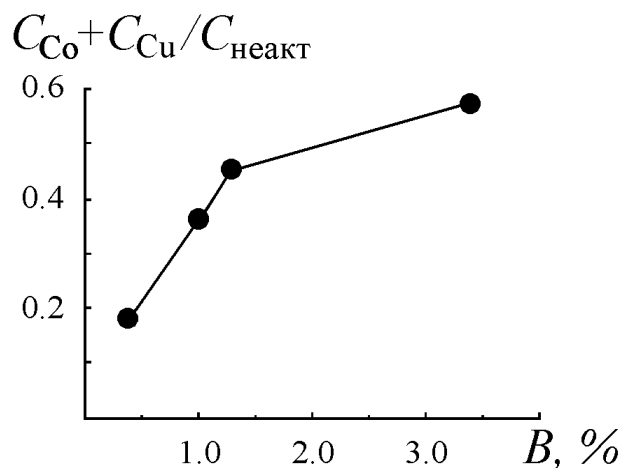


Рисунок 3.4 - Корреляция между влагопоглощением ПЭО-слоев и приведенной концентрацией активных компонентов в Co -, Cu -содержащих покрытиях.

Сравнение изображений сканирующей электронной микроскопии на рисунках 3.3 и 3.5 показывает, что морфология поверхности предварительно нанесенного ПЭО-слоя сохраняется и после нанесения оксидов переходных металлов. При использовании в качестве вторичного носителя силикатных

ПЭО-покрытий на алюминии и титане, «корка» из оксидов кобальта и меди заполняет неровности подложки и выравнивает рельеф поверхности.

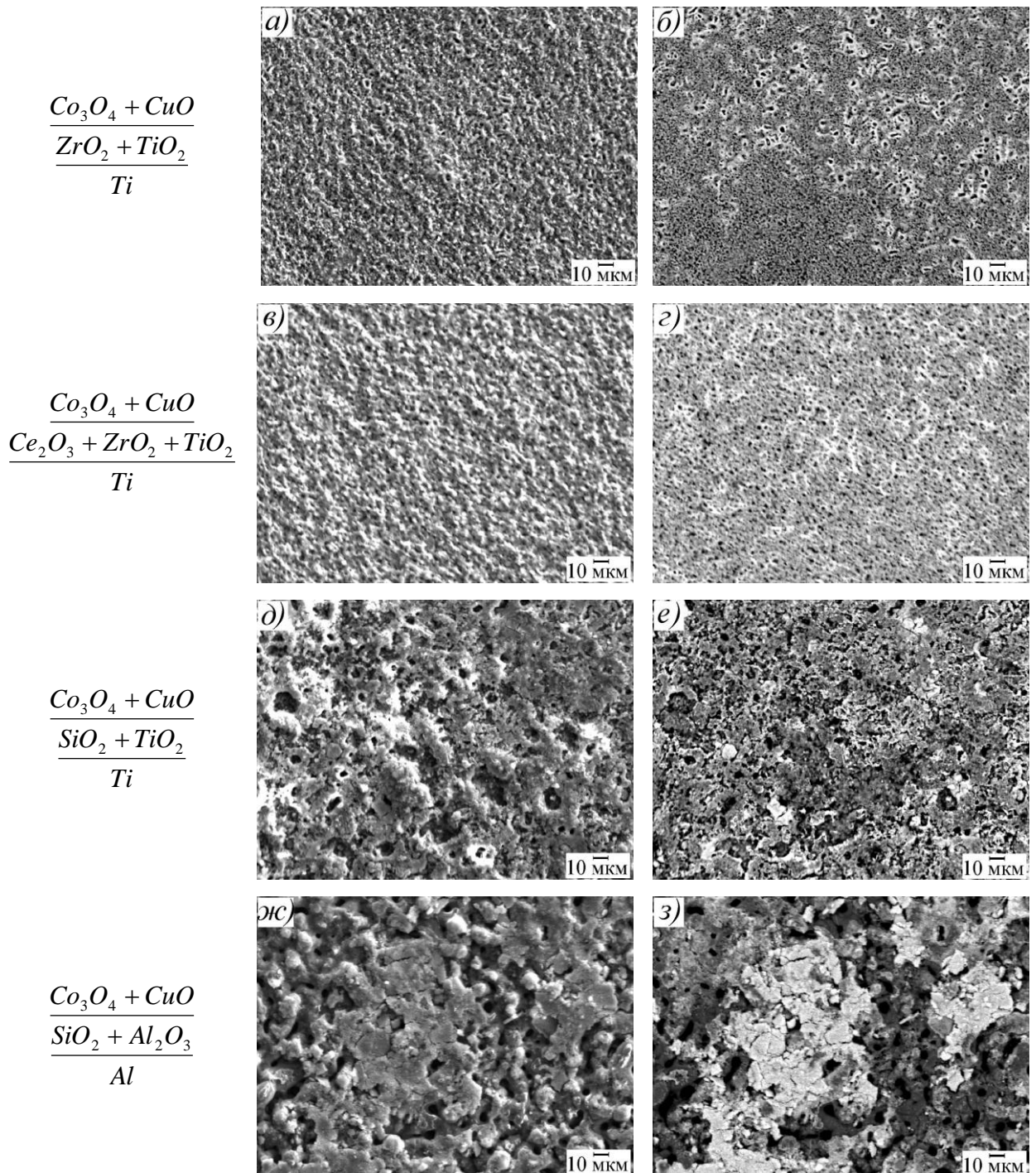


Рисунок 3.5 - СЭМ-изображения поверхности кобальт-медных оксидных композиций: рельефное (левый столбик) и фазовое (правый столбик) представления.

Все полученные композиции ПЭО-слой/Ti(Al) и Co_3O_4+CuO /ПЭО-слой/Ti(Al) были протестированы в модельной реакции

окисления CO в CO₂. За меру каталитической активности принимали изменение степени превращения CO от температуры (рисунок 3.6). Среди композиций, не содержащих переходных металлов, только на силикатных покрытиях в условиях эксперимента достигается 50% конверсия CO (таблица 3.2, рисунок 3.6 а), при этом покрытия на титане активнее, чем на алюминии. Согласно убыви каталитической активности вторичные носители можно расположить в ряд:

$$\left[\frac{\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2}{\text{Ti}} \right] > \left[\frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Al}} \right] > \left[\frac{\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2}{\text{Ti}} \right] > \left[\frac{\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2}{\text{Ti}} \right].$$

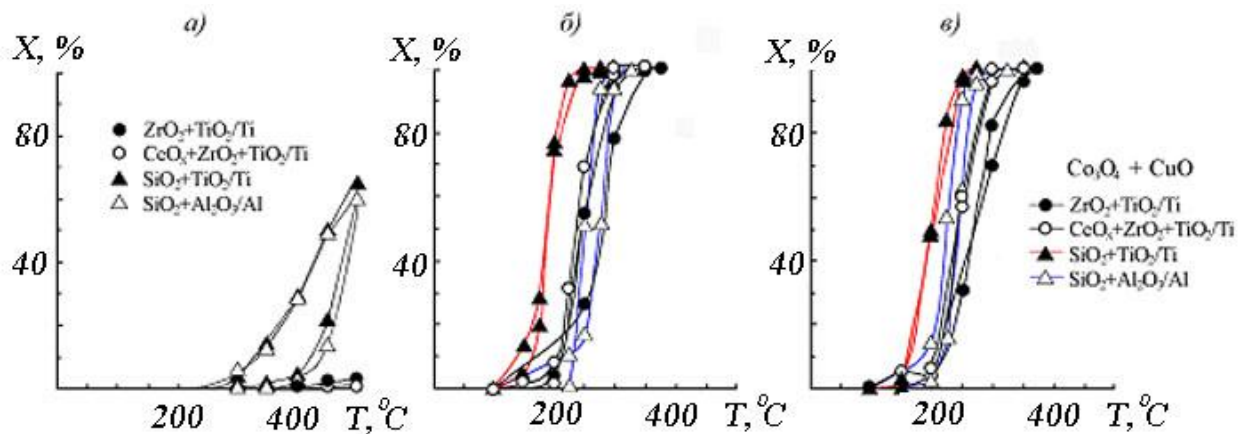


Рисунок 3.6 - Температурные зависимости конверсии для композиций ПЭО-слой/титан (сплав алюминия) до (а) и после (б, в) нанесения оксидов кобальта и меди в первом (а, б) и втором (в) циклах каталитических испытаний.

После нанесения оксидов кобальта и меди температура полуконверсии для силикатных покрытий снизилась на 250-300°C. В первом цикле каталитических испытаний для всех кобальтмедных оксидных катализаторов характерно наличие петли гистерезиса «против часовой стрелки» (рисунок 3.6 б), что может свидетельствовать об их активации при контакте с реакционной газовой смесью [157], активатором в которой может выступать CO. Однако уже во втором цикле происходит стабилизация катализаторов (рисунок 3.6 в). В соответствии с графиками зависимости $X=f(T)$, согласно убывающей каталитической активности в первом цикле каталитических

испытаний, нанесенные кобальтмедные оксидные катализаторы можно расположить в ряд:

$$\left[\frac{Co_3O_4 + CuO}{\frac{SiO_2 + TiO_2}{Ti}} \right] > \left[\frac{Co_3O_4 + CuO}{\frac{Ce_2O_3 + ZrO_2 + TiO_2}{Ti}} \right] > \left[\frac{Co_3O_4 + CuO}{\frac{ZrO_2 + TiO_2}{Ti}} \right] \approx \left[\frac{Co_3O_4 + CuO}{\frac{SiO_2 + Al_2O_3}{Al}} \right]$$

(рисунок 3.6 б), который во втором цикле трансформируется в ряд:

$$\left[\frac{Co_3O_4 + CuO}{\frac{SiO_2 + TiO_2}{Ti}} \right] > \left[\frac{Co_3O_4 + CuO}{\frac{SiO_2 + Al_2O_3}{Al}} \right] > \left[\frac{Co_3O_4 + CuO}{\frac{Ce_2O_3 + ZrO_2 + TiO_2}{Ti}} \right] > \left[\frac{Co_3O_4 + CuO}{\frac{ZrO_2 + TiO_2}{Ti}} \right]$$

(рисунок 3.6 в), прежде всего, за счет активации покрытий на алюминии. Можно сказать, что в данном случае нанесение каталитически активного слоя почти не нарушает порядок убыли каталитической активности носителей ПЭО-слой/Ti(Al).

Отметим, что по данным [158], для реакции глубокого окисления метана применение диоксида циркония в качестве носителей оксидов кобальта и меди, напротив, позволяет повысить активность катализатора по сравнению с образцами на основе кремнеземных мезопористых молекулярных сит MCM-41 и SBA-15. В этой работе катализаторы получали пропиткой носителей формиатами кобальта и меди с последующим их термическим разложением. Авторы [158] полагают, что более высокая активность образца на основе диоксида циркония по сравнению с кремний-оксидными катализаторами может быть связана с некоторым вкладом активности индивидуального ZrO_2 наряду с активностью нанесенных оксидов 3d-металлов, в то время как мезопористый кремнезем широко используют в качестве носителя благодаря большей удельной поверхности.

Соотнесение результатов каталитических испытаний и СЭМ-изображений показывает, что как в случае вторичных носителей, так и при использовании импрегнированных покрытий более активными являются композиции с более развитой поверхностью. Мелкие поры (1-3 мкм) Zr- и Ce-, Zr-содержащих ПЭО слоев могут ограничивать размер участков, содержащих оксиды кобальта и меди, и снижать их доступность, а более

развитая поверхность силикатных покрытий способствует образованию протяженных участков (рисунок 3.5 д-з), по-видимому, более активных в окислении СО. Это предположение косвенно подтверждается результатами работы [159], свидетельствующими о наличии связи каталитической активности с характером распределения ионов кобальта в нанесенных системах Co/SiO_2 и $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, - при изменении распределения кобальта от изолированных ионов до кластеров происходит увеличение активности Со-нанесенных систем

Попытка сопоставить результаты каталитических испытаний с данными рентгеноспектрального микрозондового анализа не позволяет сделать вывод о корреляции между суммарной концентрацией активных элементов в покрытиях и их каталитической активностью. Так, несмотря на то, что максимальная концентрация кобальта и меди наблюдается в композициях на основе силикатных покрытий на алюминии, наибольшей активностью обладают Со-, Cu-содержащие силикатные покрытия на титане. В то же время ряд убыли приведенной суммарной концентрации кобальта и меди $\text{Co}+\text{Cu}/\text{Si}+\text{Ti}=0.46 > \text{Co}+\text{Cu}/\text{Ce}+\text{Zr}+\text{Ti}=0.36 > \text{Co}+\text{Cu}/\text{Zr}+\text{Ti}=0.18$, по крайней мере, для покрытий на титане, совпадает с рядом убывающей каталитической активности кобальтмедных оксидных композиций:

$$\left[\frac{\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CuO}}{\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2} \right] > \left[\frac{\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CuO}}{\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2} \right] > \left[\frac{\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CuO}}{\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2} \right].$$

Известно, что на каталитические свойства композиций влияет поверхностная концентрация активных компонентов. Рентгеноэлектронные спектры поверхностных слоев после травления аргоном приведены на рисунке 3.7. Очевидно, что обзорные рентгеноэлектронные спектры всех композиций практически идентичны. По данным рентгеноэлектронной спектроскопии (таблица 3.4), суммарная концентрация меди и кобальта в поверхностных слоях композиций составляет 26.5-34.6 ат %, в приповерхностных - 48.4 ÷ 52.9 ат %, при этом в поверхностных слоях Zr-, и

Se-, Zr-содержащих композиций концентрация меди выше, чем кобальта, в то время как в поверхностных слоях Si-содержащих композиций наблюдается равенство концентраций меди и кобальта.

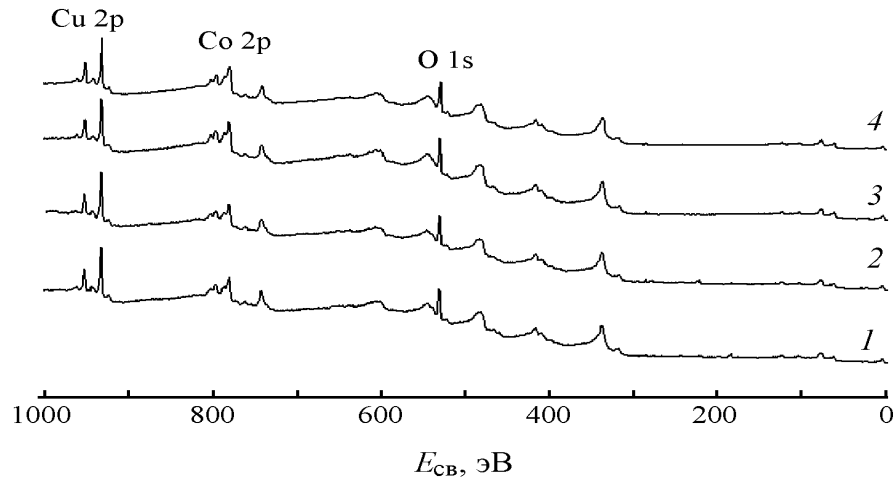
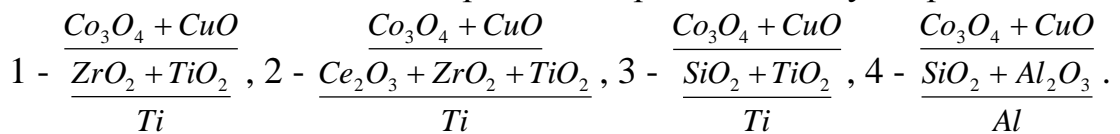


Рисунок 3.7 - Рентгеноэлектронные спектры кобальтмедных оксидных композиций после травления аргоном. Снизу вверх:



В целом, наблюдается корреляция между отношением Co/Cu и каталитической активностью композиций: чем больше отношение Co/Cu (таблица 3.4) в приповерхностном слое, тем ниже температура полуконверсии (таблица 3.3), и, следовательно, выше активность композиций в окислении CO. Кроме того, в поверхностных слоях силикатных покрытий на алюминии и титане отсутствуют элементы ПЭО-слоя – кремний, алюминий и титан, что свидетельствует об образовании сплошной корки из оксидов кобальта и меди на поверхности. Бóльшая активность композиций $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CuO} / \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 / \text{Ti}$ может быть связана с наибольшим отношением Co/Cu в приповерхностном слое, с образованием сплошной «корки» оксидов кобальта и меди на поверхности и отсутствием отравляющих компонентов в их составе.

Таблица 3.4

Элементный состав (ат %) поверхностных (в числителе) и приповерхностных (в знаменателе) слоев композиций $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{CuO}/\text{ПЭО-слой}/\text{Ti}(\text{Al})$ по данным рентгеноэлектронной спектроскопии

Композиция	Cu	Co	O	C	Ti (Al)	Zr	Si	Cu+Co	Co/Cu
$\frac{\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CuO}}{\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2}$ Ti	$\frac{17.9}{26.7}$	$\frac{13.9}{22.1}$	$\frac{50.8}{41.5}$	$\frac{14.8}{5.8}$	$\frac{1.0}{1.5}$	$\frac{1.5}{2.3}$	-	$\frac{31.8}{48.8}$	$\frac{0.78}{0.83}$
$\frac{\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CuO}}{\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2}$ Ti	$\frac{20.1}{25.6}$	$\frac{14.5}{25.9}$	$\frac{48.7}{36.8}$	$\frac{15.8}{10.9}$	$\frac{0.4}{0}$	$\frac{0.5}{0.8}$	-	$\frac{34.6}{51.5}$	$\frac{0.72}{1.01}$
$\frac{\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CuO}}{\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2}$ Ti	$\frac{13.4}{22.8}$	$\frac{13.1}{30.1}$	$\frac{40.2}{37.9}$	$\frac{33.4}{9.2}$	-	-	-	$\frac{26.5}{52.9}$	$\frac{0.98}{1.32}$
$\frac{\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CuO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}$ Al	$\frac{17.6}{22.2}$	$\frac{16.7}{26.2}$	$\frac{44.2}{46.7}$	$\frac{21.4}{4.8}$	-	-	-	$\frac{34.3}{48.4}$	$\frac{0.95}{1.18}$

Таким образом, химический состав, морфология поверхности, влагопоглощение предварительно сформированного ПЭО-слоя (вторичного носителя) оказывает заметное влияние на морфологию, содержание переходных металлов и, в конечном итоге, на каталитическую активность нанесенных путем пропитки и отжига бинарных кобальтмедных оксидных композиций. Максимальная суммарная концентрация кобальта и меди характерна для композиций, полученных на силикатных покрытиях $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, а минимальная – на основе $\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$, то есть, для ПЭО слоев с наибольшим и наименьшим влагопоглощением. Согласно влиянию на каталитическую активность кобальтмедных композиций, вторичные носители, сформированные методом ПЭО, можно расположить в ряд:



Металл основы (первичный носитель) также оказывает влияние на каталитическую активность формируемых композиций. Так, система

$\text{Co}_3\text{O}_4+\text{CuO}/\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$ активнее в окислении CO , чем система $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{CuO}/\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$. Причем наиболее активными являются композиции с максимальным отношением Co/Cu в поверхностной части (таблица 3.4). Возможно, композиции, содержащие только оксид кобальта, могут быть более активными в окислении CO , чем бинарные. Поэтому следующей задачей являлось изучение строения, состава и каталитической активности систем $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$, $\text{CuO}/\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$, $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{CuO}/\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$.

3.3. Сравнительный анализ состава, строения и каталитической активности композиций $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$, $\text{CuO}/\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$, $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{CuO}/\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$

В работе [16] показано, что метод ПЭО может быть применен для получения Со-содержащих оксидных композиций как единственный метод формирования, так и в сочетании с пропиткой и последующим отжигом. Со-содержащие композиции $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$, полученные сочетанием методов, более активны в окислении СО, чем сформированные одностадийным методом ПЭО. В первом случае температура полуконверсии СО (T_{50}) в условиях эксперимента (состав исходной реакционной смеси: 79% Ar, 20% O_2 , 1% СО, скорость потока газа 70 мл/мин) составляла около 250°C, во втором - ~330°C [16].

Как показано в предыдущих разделах, активность бинарных кобальтмедных оксидных композиций $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{CuO}/\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$, полученных сочетанием ПЭО и пропитки с последующим отжигом, заметно выше: T_{50} составляет ~200°C. Однако различные условия проведения эксперимента (в нашем случае состав исходной реакционной смеси: воздух + 5% СО, скорость потока газа - 50 мл/мин) не позволяют сделать однозначный вывод. Кроме того, ранее не были изучены состав и активность в окислении СО для $\text{CuO}/\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$ композиций.

Чтобы выяснить влияние каждого из компонентов в бинарных оксидных композициях $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{CuO}/\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$, необходимо изучить особенности строения, состав и каталитическую активность бинарных и индивидуальных оксидов кобальта и меди, нанесенных на композиты $\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$, предварительно сформированные методом ПЭО в силикатном электролите.

Цель приведенных ниже исследований – провести сравнительный анализ состава, строения и каталитической активности в окислении СО композиций $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$, $\text{CuO}/\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$, $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{CuO}/\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$, сформированных сочетанием методов ПЭО и

импрегнирования с последующим отжигом. Результаты представлены в публикациях [156, 160].

Пропитку образцов с силикатными ПЭО-покрытиями на титане выполняли в водном растворе, содержащем 1 моль/л $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и/или 1 моль/л $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, в течение 1 ч. В зависимости от состава композиции ПЭО-слой/Ti с нанесенными оксидами кобальта и/или меди будут обозначены как «Co», «Cu» и «CoCu» образцы.

Каталитические испытания проводили на проточно-циркуляционной каталитической установке VI-CATr-EXP (ООО «Современное лабораторное оборудование, Новосибирск) в реакции окисления CO в CO_2 . Исходная реакционная смесь содержала 1% CO и воздух.

Элементный состав поверхностной части образцов определяли с помощью рентгеноспектрального энергодисперсионного анализа и рентгеноэлектронной спектроскопии.

В состав силикатных ПЭО-покрытий толщиной ~13 мкм входят титан (металл основы) и кремний (элемент электролита), а также кислород и углерод (таблица 3.5).

Таблица 3.5

Элементный состав поверхности ПЭО покрытий до и после модифицирования оксидами кобальта и/или меди по данным энергодисперсионного анализа

Композиция	C, ат. %						
	C	O	Na	Si	Ti	Co	Cu
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$	14.7	45.9	0	12.0	3.6	23.8	-
$\text{Co}_3\text{O}_4+\text{CuO}/\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$	20.3	42.4	0	8.4	4.8	11.9	12.2
$\text{CuO}/\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$	12.5	50.1	0	12.8	8.4	-	16.2
$\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$	10.2	59.3	0.8	20.6	9.1	-	-

После нанесения оксидов переходных металлов (фазовый состав композиций приведен на рисунке 3.8) в составе композиций уменьшается концентрация кислорода, кремния и титана, увеличивается концентрация

углерода. Согласно содержанию переходных металлов (таблица 3.5) композиции можно расположить в ряд «CoCu» (24.07 ат %) \geq «Co» (23.75 ат %) > «Cu» (16.23 ат %), что согласуется с пропиточной способностью нитратных солей, установленной в работе [137] для ряда керамических носителей. В то же время отношение концентраций переходных металлов в «CoCu» образце такое же, как и в пропиточном растворе - 1:1.

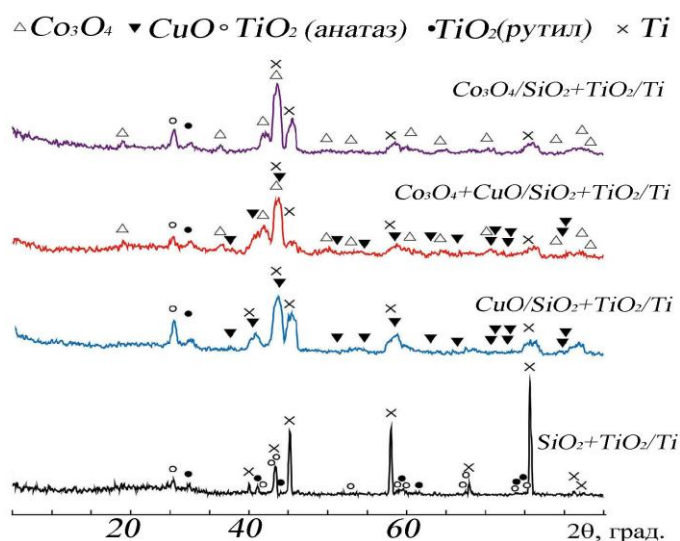


Рисунок 3.8 - Рентгенограммы образцов с ПЭО-покрытиями до ($\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$) и после нанесения оксидов переходных металлов.

На рисунке 3.9 приведены рентгеноэлектронные спектры образцов, а в таблице 3.6 представлены определенные методом РЭС энергии связи и содержания элементов в поверхностном и приповерхностном слоях. Как следует из спектров, в составе покрытий присутствуют оксиды элементов основы (TiO_2 , SiO_2), оксиды переходных металлов, а также углерод, частично в окисленных формах, а большей частью алифатический (связи $-\text{C}-\text{C}-$, $-\text{C}-\text{H}-$). Для исходных поверхностных слоев (глубина анализа около 3 нм) «Co» и «Cu» образцов характерно наличие значительных количеств SiO_2 и оксидов переходных металлов (Co_3O_4 , CuO), о чем свидетельствуют особенности спектров 2p-электронов. В верхнем слое смешанного покрытия SiO_2 отсутствует, что может характеризовать либо большую толщину данного покрытия, либо отсутствие в нем непокрытых участков подложки. После

удаления верхних слоев покрытий толщиной ~ 3 нм у обнажающихся нижележащих слоев наблюдаются следующие особенности: в «Со» образце состояние кобальта очевидно отличается от исходного – наличие интенсивных shake-up сателлитов в Co 2p спектре свидетельствует о присутствии значительного количества Co^{2+} (CoO), и, наоборот, существенное уменьшение вклада в спектр Cu 2p shake-up сателлитов указывает на уменьшение степени окисления меди до Cu^+ либо даже до Cu^0 в анализируемом слое. Указанные различия верхних и приповерхностных слоев покрытий могут быть связаны либо с обнажением менее окисленных форм металлов при травлении, либо с восстановлением исходных оксидов при травлении, что характерно для переходных металлов [161]. Скорее всего, имеют место оба случая. При этом в случае образца «СоCu» восстановление протекает легче, о чем может свидетельствовать более значительное уменьшение после травления интенсивности сателлитных пиков и энергии связи $\text{Cu}2p_{3/2}$ и большая доля shake-up сателлитов Co 2p в образце «СоCu» по сравнению с «моно»-образцами. Известно [162], что энергия связи в оксидах

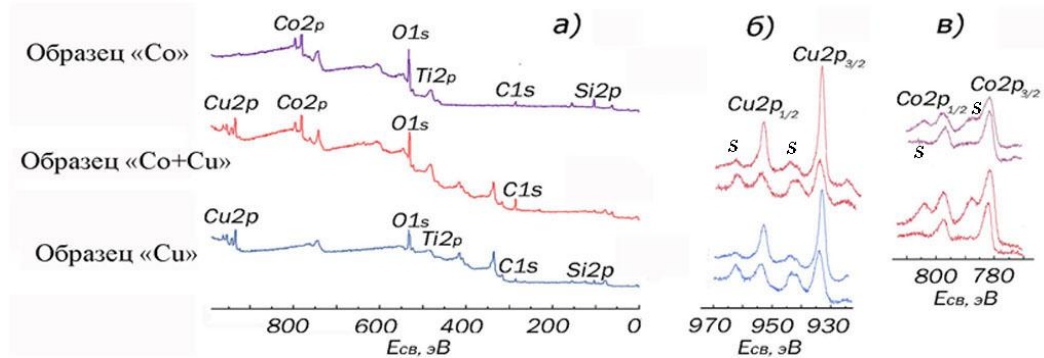


Рисунок 3.9 - Общие рентгеноэлектронные спектры (а) композиций, полученных в результате пропитки образцов с ПЭО-покрытиями в растворах нитратов кобальта и/или меди с последующим отжигом, а также спектры Cu (б) и Co (в) до (нижние кривые) и после (верхние кривые) травления ионами аргона.

Таблица 3.6

Элементный состав (ат %) поверхностных (в числителе) и приповерхностных (в знаменателе) слоев композиций по данным рентгеноэлектронной спектроскопии

Композиция	Элементный состав, ат. %											
	Cu 2p _{3/2}		Co 2p _{3/2}		O 1s		Ti 2p		C 1s		Si 2p	
	Е, эВ	С, ат. %	Е, эВ	С, ат. %	Е, эВ	С, ат. %	Е, эВ	С, ат. %	Е, эВ	С, ат. %	Е, эВ	С, ат. %
Co ₃ O ₄ /SiO ₂ +TiO ₂ /Ti			<u>780.4</u>	<u>9.6</u>	<u>532.8</u>	<u>46.6</u>	<u>465.3</u>	<u>1.5</u>	<u>284.7</u>	<u>16.3</u>	<u>103.7</u>	<u>26.0</u>
			780.2	14.5	532.5	46.0	464.5	1.6	284.7	5.5	103.2	32.4
Co ₃ O ₄ +CuO/SiO ₂ +TiO ₂ /Ti	<u>934.2</u>	<u>13.4</u>	<u>779.6</u>	<u>13.1</u>	<u>529.9</u>	<u>40.2</u>	-	-	<u>285.0</u>	<u>33.4</u>	-	-
	932.6	22.8	780.6	30.1	529.8	37.9			284.7	9.2		
CuO/SiO ₂ +TiO ₂ /Ti	<u>933.9</u>	<u>11.7</u>			<u>532.7</u>	<u>46.3</u>	<u>460.1</u>	<u>1.3</u>	<u>285.2</u>	<u>19.9</u>	<u>103.6</u>	<u>20.8</u>
	933.0	21.5			533.2	47.4	467.2	1.9	284.5	6.5	103.8	22.6

меди, нанесенных на SiO_2 , зависит от степени окисления меди и от дисперсности образцов. Так, для CuO/SiO_2 энергия связи $\text{Cu}2p_{3/2}$ составляет 933.6 эВ для массивного и 935.4 эВ – для дисперсного образца, в то время как для $\text{Cu}_2\text{O/SiO}_2$ она меняется от 932.5 эВ для массивного образца до 932.85 эВ – для дисперсного. Приведенные значения согласуются с нашими данными и могут указывать на преобладание массивных фрагментов CuO в верхних слоях образцов и, возможно, на наличие дисперсных частиц Cu_2O в приповерхностных слоях.

Согласно данным таблицы 3.6 в поверхностных слоях всех композиций присутствуют переходные металлы, углерод и кислород. В «моно» - образцах также наблюдается большое количество кремния и наличие титана, как в поверхностных, так и в приповерхностных слоях, что может свидетельствовать о неполном закрывании оксидами кобальта или меди, образовавшимися после отжига, поверхности ПЭО-слоя. Отсутствие титана и кремния (элементы ПЭО-слоя) в «CoCu» образце, по-видимому, свидетельствует о том, что «корка», образовавшаяся из оксидов кобальта и меди, более сплошная и/или толстая. Последнее предположение подтверждается более высоким содержанием кобальта и меди в «CoCu» образце, чем в образцах с нанесенными индивидуальными оксидами. В этом же образце выше концентрация углерода и ниже содержание кислорода, что подтверждается и методом энергодисперсионного анализа.

Сопоставление данных энергодисперсионного анализа (глубина анализа ~1 мкм) и рентгеноэлектронной спектроскопии (глубина анализа ~3 нм) позволяет сделать предположение и о локализации переходных металлов. Так, в «Co» образце кобальт сконцентрирован в глубине покрытия (его концентрация по данным энергодисперсионного анализа выше, чем по данным рентгеноэлектронной спектроскопии), в двух других образцах кобальт и медь концентрируются в приповерхностных слоях.

Морфология поверхности исходных ПЭО-слоев и нанесенных покрытий показана на СЭМ снимках на рисунке 3.10.

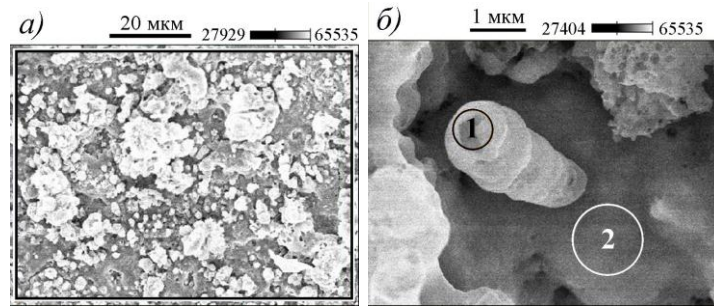
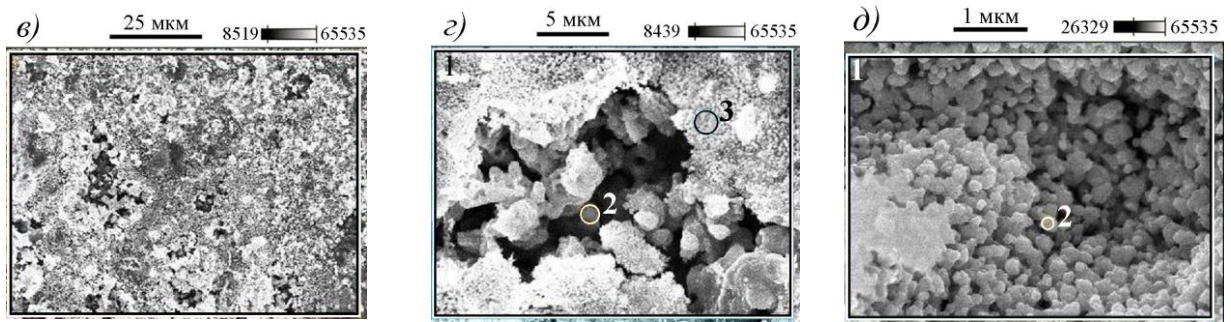
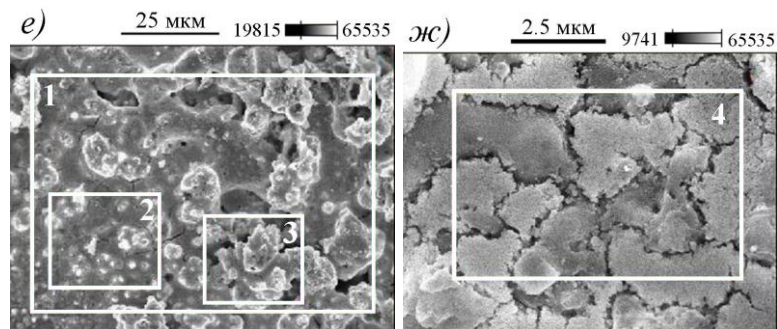
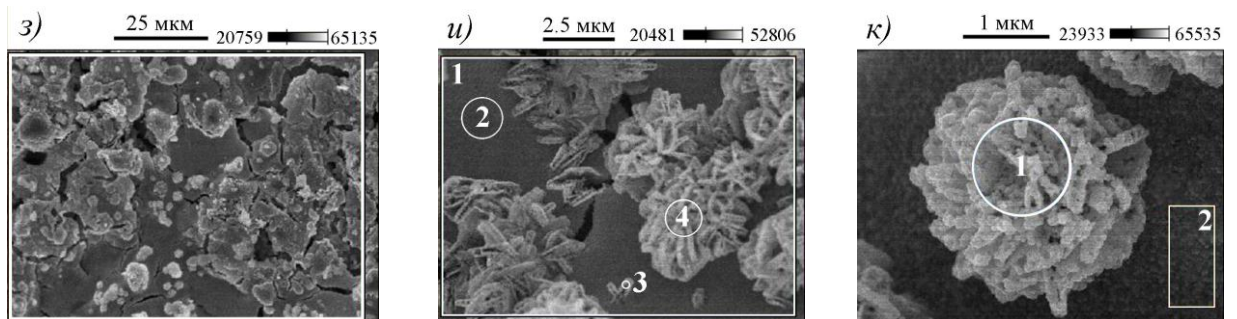
SiO₂+TiO₂/TiCuO/SiO₂+TiO₂/TiCo₃O₄/SiO₂+TiO₂/TiCo₃O₄+CuO/SiO₂+TiO₂/Ti

Рисунок - 3.10. СЭМ изображения поверхности ПЭО-покрытий до (а, б) и после нанесения оксидов меди (в, г, д), кобальта (е, ж) и кобальта и меди (з, и, к).

ПЭО-слои, сформированные в силикатном электролите, имеют развитую поверхность. Элементный анализ (таблица 3.7) показывает, что поверхность неоднородна по составу: имеются участки, обогащенные кремнием (1 на рисунке 3.10 б), и участки, в которых повышена концентрация титана (2 на рисунке 3.10 б). То есть выступающие участки поверхности обогащены кремнием – элементом электролита, а в порах и «долинах» выше концентрация титана – элемента металла основы. При нанесении Cu-содержащего покрытия оксид меди довольно равномерно заполняет поверхность (рисунок 3.10 в), однако имеются и незакрытые участки (рисунок 3.10 г). Такие участки (2 на рисунке 3.10 г, таблица 3.8) близки по составу исходным ПЭО-покрытиям (таблица 3.5). Нанесенный слой имеет зернистую структуру (рисунок 3.10 д), его поверхность построена из шарообразных «зерен» размером 150-400 нм с высоким содержанием меди (~40-60 ат. %, таблица 3.8). Отметим низкую концентрацию кислорода в составе таких участках (3 на рисунке 3.10 г и 1, 2 на рисунке 3.10 д), что может быть связано либо с особенностями анализа в более низких участках поверхности, либо с восстановлением меди из ее оксида.

Таблица 3.7

Элементный состав (ат %) участков поверхности композиций $\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$ по данным энергодисперсионного анализа (рисунок 3.10 а, б)

Площадка	Поверхность	Выступ в поре	Дно поры
Пример	По площади рисунок 3.10 а	1 на рисунке. 3.10 б	2 на рисунке. 3.10 б
C	10.2	7.2	1.7
O	59.3	60.2	60.8
Na	0.8	0.9	0.7
Si	20.6	28.4	19.2
Ti	9.1	3.3	17.6
Σ	100	100	100

На поверхности Со-содержащих покрытий имеются участки двух типов: шероховатые и сглаженные, отличающиеся по составу (рисунок 3.10 е). Выступающие шероховатые участки обогащены кремнием, в то время как в более гладких участках поверхности количество кремния и титана практически одинаково. Гладкие участки содержат больше кобальта и меньше кислорода (таблица 3.9). На снимках, выполненных с большим разрешением (рисунок 3.10 ж), видно, что поверхность гладких участков построена из плоских чешуек размером $\sim 1 \times 5$ мкм.

Можно предположить, что сглаженные участки модифицированных оксидом кобальта композиций образовались в результате заполнения пропиточным раствором (и последующего отжига) более низких участков ПЭО-покрытия, а шероховатые – развитой поверхности. Если исключить взаимодействие с подложкой ($T_{\text{отж}} \leq 500^\circ\text{C}$), то состав наносимого покрытия должен быть одинаков во всех участках. Однако в области шероховатых выступающих обогащенных кремнием участков толщина наносимого слоя оксида кобальта будет меньше, в то время как на гладких участках, расположенных в низинах, толщина слоя может быть и выше. При анализе затрагивается слой небольшой толщины – около 1 мкм. Поэтому более тонкие слои на шероховатых выступающих участках будут давать и меньшую концентрацию кобальта. А более толстые слои на гладких участках, по результатам энергодисперсионного анализа, содержат больше кобальта.

В то же время не исключено, что встраивание кобальта зависит от состава подложки. В этом случае нужно принять во внимание тот факт, что оксид кремния более инертен, чем оксид титана [163], в связи, с чем он меньше растворяется в пропиточных растворах и в меньшей степени взаимодействует с оксидом кобальта. Поэтому участки, содержащие более высокие концентрации титана, могут обладать большим сродством к оксиду кобальта, чем участки, содержащие более высокие концентрации оксида кремния.

Таблица 3.8

Элементный состав (ат %) участков поверхности композиций $\text{CuO/SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$ по данным энергодисперсионного анализа (рисунок 3.10 в, г, д)

Площадки	Общая поверхность	Участок поверхности с нанесенным слоем CuO и незакрытой поверхностью, рисунок 3.10 г			Нанесённый слой, рисунок 3.10 д	
		По площади	Незакрытый участок, точка 2	Нанесённое покрытие, точка 3	По площади	«Зерно», точка 2
С	12.5	16.4	7.0	8.8	12.3	6.3
О	50.1	47.9	47.1	20.6	21.8	11.5
Si	12.8	15.6	22.2	11	12.8	12.5
Ti	8.4	5.5	23.7	12.5	7.0	6.8
Cu	16.2	14.6	0	47.1	46.1	62.9
Σ	100	100	100	100	100	100

Примечание: в данной таблице усреднен только состав поверхности в целом, остальные участки сняты по точкам.

Таблица 3.9

Элементный состав (ат %) участков поверхности композиций $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$ по данным энергодисперсионного анализа (рисунок 3.10 е, ж)

Площадки	Общая поверхность	Сглаженные участки	Шероховатые участки	«Чешуйки» на сглаженном участке
Пример	1	2	3	4
C	14.7	9.3	17.9	5.7
O	45.9	32.7	48.7	46.8
Si	12.0	7.0	11.2	15.1
Ti	3.6	7.7	3.3	10.4
Co	23.8	43.3	18.9	22.0
Σ	100	100	100	100

Примечание: состав чешуек приведен только для одного снимка, в остальных случаях выполнено усреднение не менее чем по пяти участкам.

На снимках покрытий, модифицированных оксидами кобальта и меди, видны гладкие участки (2 на рисунке 3.10 и, к) и ежеподобные структуры (4 на рисунке 3.10 и, 1 на рисунке 3.10 к) с диаметром «ежей» 3-5 мкм. Если в состав гладких участков кобальт и медь встраиваются пропорционально их концентрациям в пропиточном растворе, в то время как в составе ежеподобных структур меди в 2.5 раза больше, чем кобальта (таблица 3.10). Образование подобных структур, но с более выраженными иглами, наблюдали в работе [164] для оксида меди в модификации тенорит, полученного дефлегмационным методом (*facile reflex method*, рисунок 3.11 а), и в работе [21] для модифицированных оксидами никеля и меди ПЭО-покрытий после отжига при 800 °С (рисунок 3.11 б). В нашем случае также обнаружен тенорит, но вместе с оксидом кобальта (рисунок 3.8).

Из приведенных данных следует, что морфология поверхности на микроуровне зависит от природы наносимого оксида. При модифицировании оксидом кобальта образуются «чешуйки» (рисунок 3.10 ж), при нанесении оксида меди – «зерна» (рисунок 3.10 д), а оксидов кобальта и меди – ежеподобные структуры (рисунок 3.10 и, к). Состав этих микроструктурных

объектов, как правило, отличается от состава других участков, таблицы. 3.8-3.10. В «зернах» повышена концентрация меди (таблица 3.8), в ежеподобных структурах отношение Cu/Co в 2.5 раза выше, чем в среднем по поверхности (таблица 3.10).

Таблица 3.10

Элементный состав поверхности $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{CuO}/\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$ по данным энергодисперсионного анализа (рисунок 3.10 з, и, к)

Площадки	Поверхность	Гладкие участки	«Ежи»
Пример	по площади рисунок 3.10 з	точка 2 на рисунке 3.10 и, к	точка 4 на рисунке 3.10 и, точка 1 на рисунке 3.10 к
C	20.3	10.7	14.3
O	42.4	35.8	41.1
Si	8.4	4.9	4.8
Ti	4.8	4.7	1.9
Co	11.9	22.6	11.3
Cu	12.2	21.3	26.6
Σ	100	100	100

Примечание: во всех случаях приведены усредненные значения по 5-7 однотипным участкам

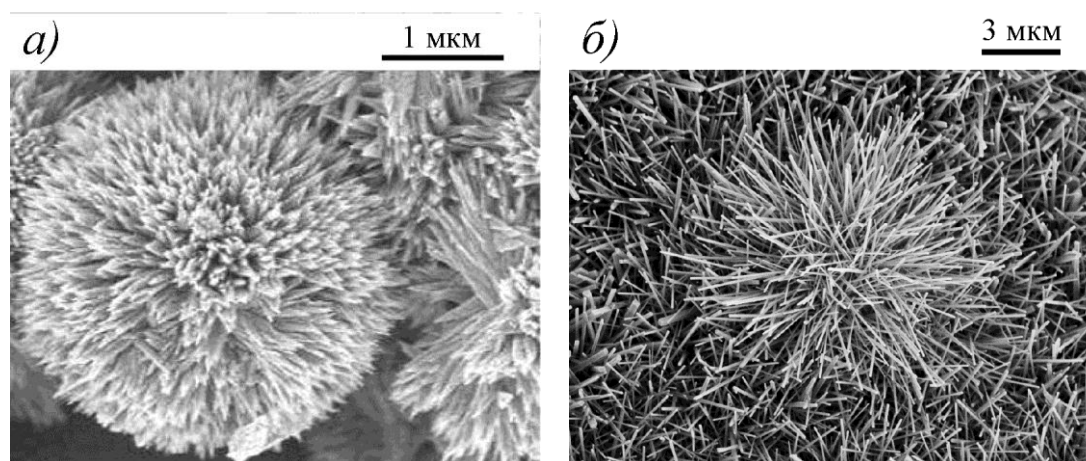
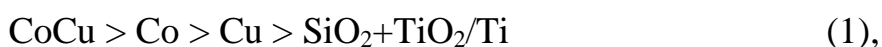


Рисунок 3.11 - СЭМ изображения ежеподобных Cu-содержащих структур: (а) образец CuO (тенорит), полученный дефлегмационным методом [164], (б) поверхность ПЭО-покрытий, модифицированных оксидами никеля и меди, после отжига при 800 °С (иглы содержат Ni_5TiO_7) [21].

Удельная поверхность сформированных катализаторов на проволочных носителях $\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$ весьма невелика - $0.07 \text{ м}^2/\text{г}$ (таблица 3.11). Пропитка с последующим отжигом приводит к её незначительному увеличению до $0.1-0.13 \text{ м}^2/\text{г}$. Эти значения несколько ниже литературных данных ($0.2-0.7 \text{ м}^2/\text{г}$ [10]) для композиций ПЭО-слой/вентильный металл, полученных в одну стадию.

Данные каталитических испытаний образцов в реакции окисления CO в CO_2 (рисунок 3.12 и таблица 3.11) показали, что согласно уменьшению каталитической активности образцы можно расположить в ряд:



который отличается от ряда, установленного по уменьшению энергии активации (кДж/моль):



Первый из приведенных рядов коррелирует с уменьшением суммарной концентрации переходных металлов (по данным рентгеноэлектронной спектроскопии и энергодисперсионного анализа), второй совпадает с последовательностью, полученной для оксидных катализаторов, нанесенных на проволочные сетки из нержавеющей стали, при испытании в реакциях каталитического горения н-гексана (E_a , кДж/моль):
 $\text{Co} (137.5) > \text{CoCu} (111.5) > \text{Cu} (72.6)$ [165].

Более высокая активность «CoCu» образца (при $180 \text{ }^\circ\text{C}$ скорость реакции окисления CO на нем в ~ 25 раз выше, чем на Co и Cu образцах при 180 и 200°C , соответственно, таблица 3.11) свидетельствует о наличии синергетического эффекта. Такой эффект наблюдали и в работах [165-168]. Так, по данным [167], если на оксиде кобальта полное окисление CO достигалось при $197 \text{ }^\circ\text{C}$, то на меднокобальтовом образце – при $157 \text{ }^\circ\text{C}$. Синергетический эффект отмечали в [168] для массивных «CuCo» оксидных катализаторов, которые показали более высокую активность в окислении летучих органических соединений (толуол, этилацетат) по сравнению с индивидуальными оксидами меди и кобальта.

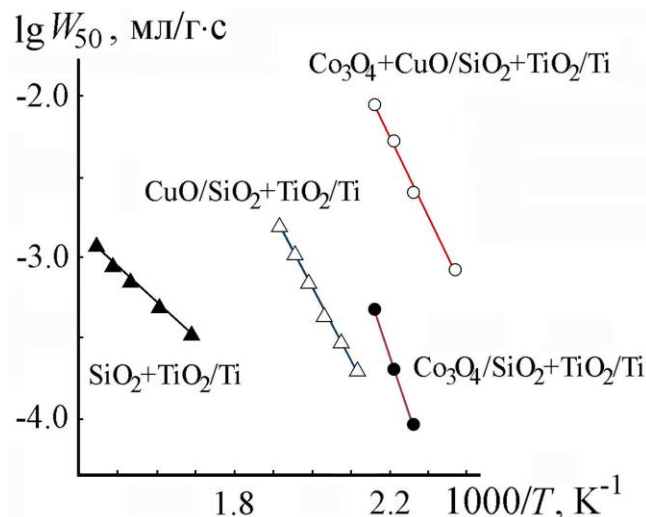


Рисунок - 3.12. Зависимости логарифма каталитической активности композиций $\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$ и образцов Co , Cu и CoCu от обратной температуры.

Согласно [165, 169] синергетический эффект связан с тем, что биметаллические кобальтмедные оксидные катализаторы восстанавливаются легче, чем индивидуальные оксиды.

С одной стороны, восстановление кобальта заметно усиливается в присутствии оксида меди, с другой, - добавление Co_3O_4 в CuO/SiO_2 катализатор способствует увеличению дисперсии и содержания аморфного CuO , способного более легко восстанавливаться до Cu_2O [168]. Авторы работы [166], полагают, что промотирующий эффект меди на восстановление кобальта может быть обусловлен сильным взаимодействием между CuO и Co_3O_4 с образованием $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ фазы.

Металлоксидная шпинель, в свою очередь, имеет структуру, интересную с точки зрения каталитических окислительно-восстановительных свойств. Электронный перенос обеспечивается двумя окислительными состояниями металла и открытыми тетраэдрическими пустотами с низкой степенью окисления в кристаллической подрешетке кислорода. Кроме того, образование кобальтмедной шпинели должно препятствовать диффузии меди вглубь покрытия, увеличивая, таким образом, активность композиций.

Таблица 3.11

Скорость реакции окисления СО и энергия активации для катализаторов на основе исходных и модифицированных оксидами кобальта и/или меди ПЭО-покрытий

Композиция	h , мкм	$S_{уд}$, м ² /Г	$W_{50} \times 10^4$, мл/Г·с					Диапазон температур, °С	E_a , кДж/моль
			150°С	180°С	200°С	320°С	350°С		
Co ₃ O ₄ /SiO ₂ +TiO ₂ /Ti		0.13		2.1				170-190	141.8
Co ₃ O ₄ +CuO/SiO ₂ +TiO ₂ /Ti	12±2	0.11	8.7	56.0				150-180	97.8
CuO/SiO ₂ +TiO ₂ /Ti		0.10			2.1			200-250	86.9
SiO ₂ +TiO ₂ /Ti	13±2	0.07				3.5	5.2	320-420	42.6

Примечание: h – толщина покрытий, $S_{уд}$ - удельная поверхность композиций

Поскольку удельная поверхность изучаемых композиций невысока, то в нашем случае синергетический эффект может быть связан с бóльшим содержанием переходных металлов в «CoCu» образце (по данным энергодисперсионного анализа и рентгеноэлектронная спектроскопия), а также с более высокой способностью к восстановлению, что подтверждается сравнением Co2р и Cu2р спектров образцов после травления (рисунок 3.9). Кроме того, следует принять во внимание различие в морфологии поверхности полученных композиций на микроуровне. Отметим, что структуры микрообъектов в «Co» и «Cu» образцах не повторяются в образце «CoCu». В последнем можно выделить участки двух типов, отличающиеся отношением Cu:Co, - это гладкие участки (Cu:Co \approx 1) и ежеподобные структуры (Cu:Co \approx 2.5) с развитой поверхностью. Не исключено, что последние могут играть роль каталитически активных центров.

Таким образом, активность системы Co₃O₄+CuO/SiO₂+TiO₂/Ti определяется наличием, как оксидов кобальта, так и оксидов меди. Активность в окислении CO композиций Co₃O₄/SiO₂+TiO₂/Ti и CuO/SiO₂+TiO₂/Ti заметно ниже, чем активность композиции Co₃O₄+CuO/SiO₂+TiO₂/Ti. Синергетический эффект, связанный с одновременным присутствием оксидов кобальта и меди, известный из литературных данных для носителей другого типа, подтверждается и для композиций на основе силикатных ПЭО-слоев на титане. Этот эффект может быть связан с увеличением концентрации переходных металлов, с возможным образованием кобальтмедной шпинели, приводящим к облегчению восстановления кобальта и меди. На каталитическую активность может также оказывать влияние тот факт, что на микроуровне морфология поверхности изученных катализаторов различна. В составе Co-содержащих слоев обнаружены «чешуйки» размером $\sim 1 \times 5$ мкм, для Cu-содержащих композиций характерна зернистая структура с размерами «зерен» около 150-400 нм, на поверхности Co-, Cu-содержащих композиций появляются ежеподобные структуры (диаметр «ежей» 3-5 мкм).

3.4. Композиты PdO_x/SiO₂+TiO₂/Ti

Катализаторы на основе платиновых металлов (Pt, Pd, Rh), нанесенные на керамические и металлические блоки, находят широкое применение для очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания [30-33], в глубоком окислении CO и углеводородов [35, 36], в ряде других реакций окисления-восстановления [37].

Для формирования гетерогенных катализаторов на основе благородных металлов применяют разные методы нанесения активных компонентов на носители. Для металлических основ с нанесенным оксидным слоем кроме метода пропитки используют такие методы как напыление, осаждение, золь-гель технология, экстракционно-пиролитический и др. [30, 32, 33, 170, 171].

В последние годы одним из перспективных методов для получения каталитически активных систем считается темплатный золь-гель синтез, позволяющий наносить наноразмерные активные частицы, определенным образом распределенные по поверхности [172, 173]. Для нанесения распределенных по поверхности Pd-содержащих наночастиц (и наночастиц с иными благородными металлами) на оксидные слои (вторичные носители), полученные в результате ПЭО вентильных металлов, очевидно, может быть применен темплатный (матричный) золь-гель синтез, который уже был использован для получения макро- и мезопористых материалов (адсорбентов, катализаторов), содержащих золото, соединения марганца, молибдена, вольфрама [172, 173]. В этих случаях в водный раствор силоксан-акрилатной эмульсии с размерами мицелл около 160 нм добавляли соли переходных металлов, что приводило к образованию золя. При его подсушивании образовывался гель. Отжиг геля вследствие выгорания органики приводил к образованию макро- и мезопористой структуры из оксидов переходных металлов. Предварительное введение в мицеллы эмульсии наночастиц золота позволяло получать структуры, содержащие в порах наночастицы золота. Сочетание методов ПЭО и темплатного золь-гель может позволить получить закрепленные и распределенные на поверхности металлоксидного носителя

наночастицы благородного металла. На рисунке 3.13 приведены возможная схема формирования и предполагаемое строение композита металл/покрытие.

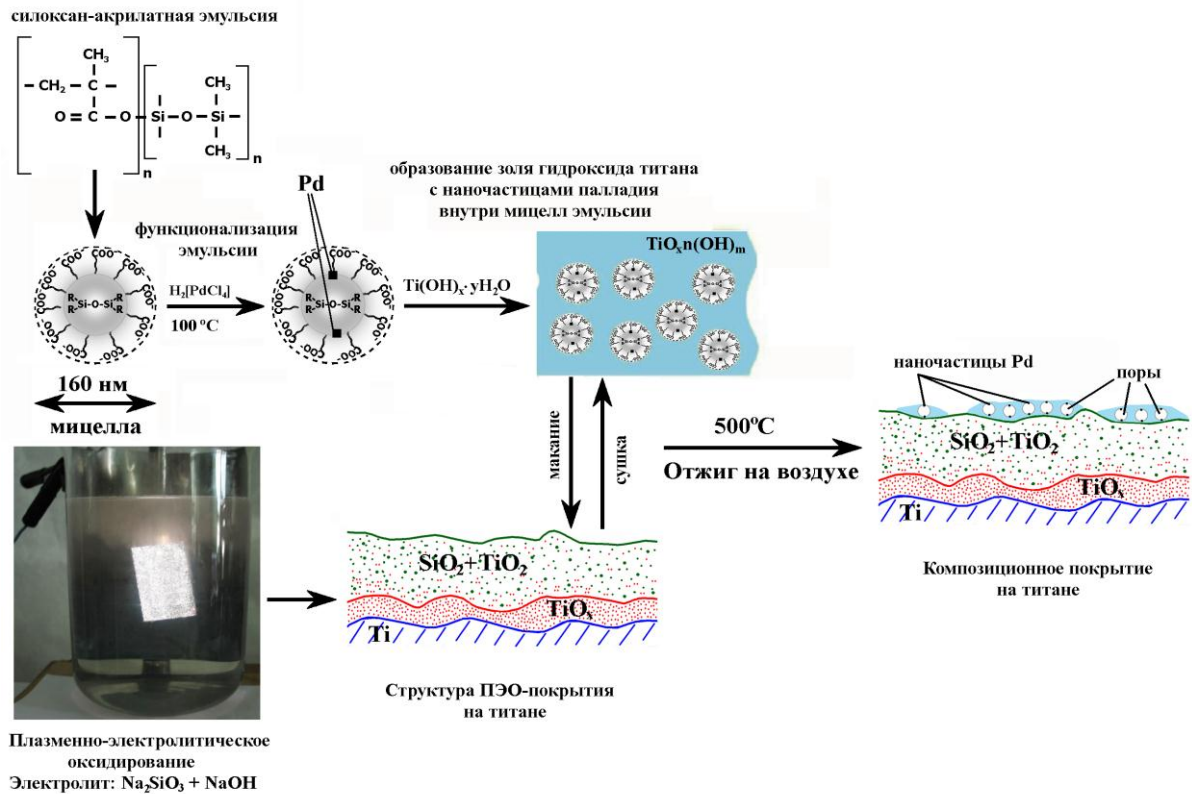


Рисунок 3.13 - Схема получения покрытий сочетанием плазменно-электролитического оксидирования в силикатном электролите и золь-гель синтеза с применением в качестве темплата силоксан-акрилатной эмульсии с иммобилизованными наночастицами палладия.

Учитывая вышеизложенное, следующим нашим шагом было изучение состава, строения Pd-содержащих катализаторов на титановых носителях, полученных сочетанием методов плазменно-электролитического оксидирования и темплатного золь-гель синтеза, и оценка их активности в окислении CO. Результаты опубликованы в работах [174, 175]

ПЭО-покрытия получали на образцах титана марки ВТ1-0 (99.9% Ti). Покрытия формировали в водном растворе 0.05 моль/л $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 0.05$ моль/л NaOH гальваностатически при анодной поляризации образцов (плотность тока $i=10$ А/дм², время обработки $t=10$ мин). На полученные ПЭО-покрытия темплатным золь-гель синтезом наносили Pd-содержащие композиции.

Методика нанесения подробно описана в разделе 2.4 настоящей диссертации. В зависимости от числа циклов окунание – сушка полученные образцы обозначены как **5Pd**, **10Pd**, **15Pd** и **20Pd**.

Каталитические испытания проводили на проточно-циркуляционной каталитической установке VI-CATr-EXP (ООО «Современное лабораторное оборудование, Новосибирск) в реакции окисления CO в CO₂.

В ходе плазменно-электролитического оксидирования титана в базовом силикатном электролите формируются композиты SiO₂+TiO₂/Ti толщиной 9±2 мкм.

После операций нанесения золя, сушки и отжига по данным рентгеноэлектронной спектроскопии (таблица 3.12, рисунок 3.14) в составе покрытий обнаружены титан, кислород, кремний, углерод, натрий, палладий и азот. Наличие последнего, по-видимому, является следствием взаимодействия атмосферного азота с поверхностью покрытий. Поверхностные и приповерхностные слои исследованных композиций (5Pd, 10Pd, 20Pd) практически идентичны по качественному и количественному составу. Титан в поверхностном слое находится преимущественно в виде TiO₂ ($E_{св.} = 459.0$ эВ, табличное значение $E_{св.}$ для TiO₂ – 458.7 эВ).

Таблица 3.12

Элементный состав поверхностных слоев толщиной около 3 нм Pd-содержащих композиций по данным РЭС

Образец	C, ат. %							
	Na 1s	O 1s	Ti 2p _{1/2}	Pd 3d _{5/2}	C 1s	Si 2p	Na _{Auer}	N
5Pd	<u>0.9</u>	<u>59.2</u>	<u>6.0</u>	<u>0.1</u>	<u>18.0</u>	<u>15.3</u>	<u>0.6</u>	
	0.8	63.0	7.4	0.3	11.4	17.1	0.4	
10Pd	<u>0.3</u>	<u>58.9</u>	<u>6.2</u>	<u>0.1</u>	<u>16.5</u>	<u>17.4</u>	<u>0.1</u>	<u>0.5</u>
	0.8	61.4	8.4	0.3	9.6	18.7	0.1	0.9
20Pd	-	<u>57.8</u>	<u>5.4</u>	<u>0.1</u>	<u>18.3</u>	<u>17.3</u>	<u>0.1</u>	<u>1.1</u>
		62.1	6.9	0.2	10.1	19.8	0.1	0.8

Примечание: в числителе приведен элементный состав поверхностных слоев образцов, в знаменателе – приповерхностных (после снятия поверхностного слоя ~ 3 нм в результате травления ионами аргона с энергией $E_{кин} = 5000$ эВ в течение 5 мин)

После травления наряду с TiO_2 имеется TiO (происходит уширение пика). Кремний в поверхностном слое присутствует в виде SiO_2 ($E_{\text{св.}} = 103.1$ эВ, табличное значение $E_{\text{св.}}$ для $\text{SiO}_2 - 103.0$ эВ). Средняя концентрация палладия на поверхности составляет 0.1-0.3 ат. %. Согласно энергиям связи, в поверхностных слоях наряду с Pd^0 ($E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 335.0$ эВ) имеется Pd^{2+} ($E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 337.0$ эВ). После травления аргоном обнаруживается только окисленный палладий. В этом случае значение $E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 336.0-336.4$ эВ занимает промежуточное значение между энергией связи металлического палладия ($E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 335.0$ эВ) и PdO ($E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 337.0$ эВ). Восстановление палладия (II) до Pd^0 может происходить как при нагревании эмульсии с H_2PdCl_4 (функционализация), так и в процессе отжига нанесенного золя (восстановителем могут служить молекулы силоксан-акрилатной эмульсии или продукты их термоллиза).

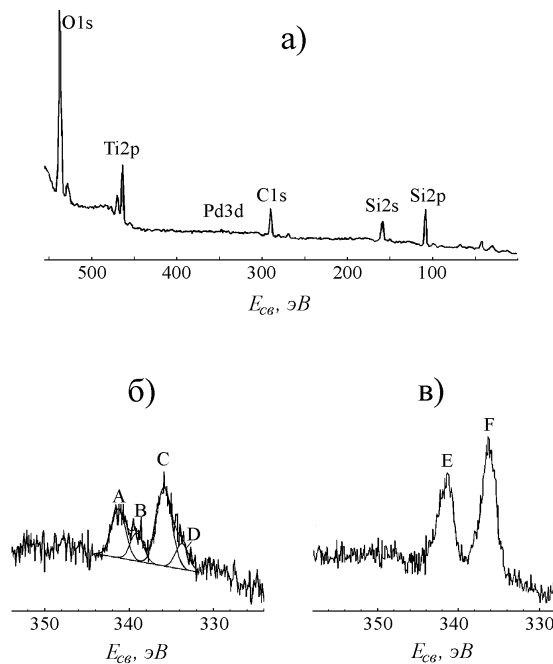


Рисунок 3.14 - Рентгеноэлектронные спектры образца 10Pd: обзорный спектр (а), Pd3d спектры до (б) и после (в) травления ионами аргона

A, C – Pd^{2+} (342.3, 336.9 эВ)

B, D – Pd^0 (340.1, 335.0 эВ)

E, F – Pd^+ (341.4, 336.1 эВ)

Учитывая данные РЭС, состав Pd-содержащих композиций можно представить в виде $\text{PdO}_x/\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$, где $0 < x \leq 1$.

Между тем, по данным энергодисперсионного анализа (глубина анализа ~ 1 мкм) увеличение числа операций окунание-сушка с последующим отжигом приводит к изменению среднего по объему элементного состава композиций (рисунок 3.15). Происходит монотонное уменьшение концентрации кремния и кислорода, и увеличение содержания титана. Увеличивается концентрация палладия (с 0.04 при N=5 до 0.16 ат % при N=20).

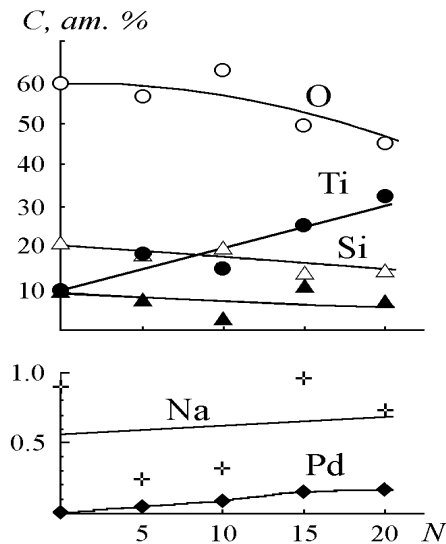


Рисунок 3.15 - Влияние числа операций нанесение-сушка N на элементный состав поверхности образцов, согласно данным энергодисперсионного анализа.

С числом нанесений N меняется морфология поверхности покрытий (рисунок 3.16). Поверхность исходных ПЭО-покрытий представляет собой сложную структуру, состоящую из отдельных выступающих элементов шарообразной формы, сращенных между собою частиц различной формы, большей частью беспорядочно расположенных на поверхности и чередующихся с порами и впадинами (рисунок 3.16 а). При 5-кратном нанесении и последующем отжиге на поверхности наблюдаются новые объекты – вытянутые в длину выступающие нитевидные образования («жгуты» или «перемычки», I на рисунке 3.16 б). С ростом N нитевидные образования трансформируются в участки, занимающие все большую площадь поверхности исходных покрытий («гладкие» участки I на рисунке 3.16 в, г, д).

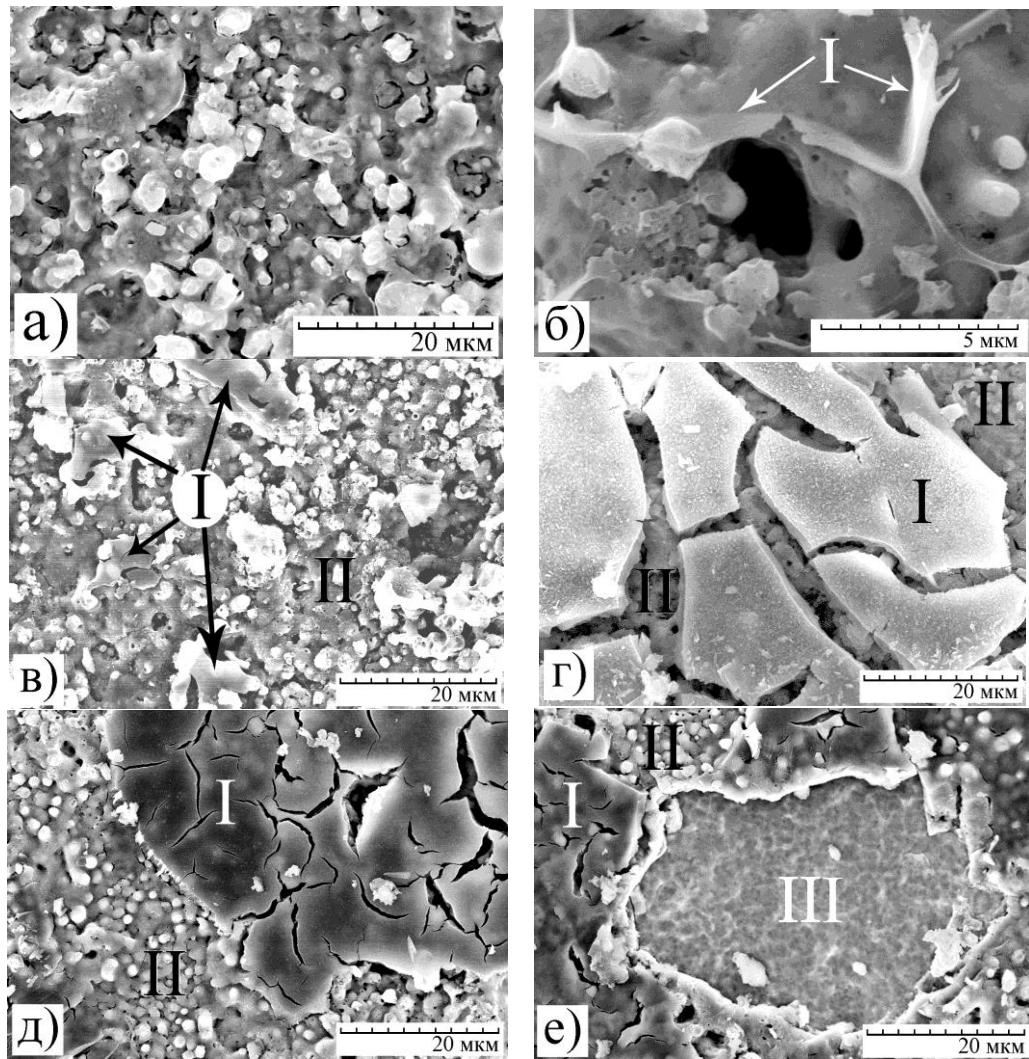


Рисунок 3.16 - СЭМ изображения поверхности образцов $\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$ (а), 5Pd (б), 10Pd (в), 15Pd (г) и 20Pd (д, е). Обозначения I – нанесенные участки, II – исходное покрытие после отжига, III - участок без покрытия.

Эти участки покрыты сетью трещин. Толщина участков, оцененная из снимков (рисунок 3.16 г), составляет 1-3 мкм. При $N \geq 15$ наряду с возвышающимися участками I на поверхности формируемых композиционных слоев появляются участки, на которых отсутствуют как исходные II, так и нанесенные слои покрытий («проталины» III на рисунке 3.16 е).

В таблице 3.13 приведен определенный с помощью энергодисперсионной приставки к электронному микроскопу состав отдельных участков композиционного покрытия, сформированного при $N=20$ и отожженного. Распределение палладия по отдельным составляющим поверхности при различных N приведено на диаграмме (рисунок 3.17). Как видно из

полученных данных палладий концентрируется в нанесенных из золя участках I. «Проталины» - это по существу участки открытого титана. В составе исходного покрытия (участки II, сравнить с рисунком 2, N=0) после отжига увеличивается концентрация титана, уменьшается содержание углерода.

Таблица 3.13.

Элементный состав поверхностных структур на примере образца 20Pd

Элемент	Участки исходного покрытия после отжига II	Нанесенные слои («гладкие» участки I)	Участки без покрытия («проталины» III)
C	4.9	7.5	1.9
O	55.4	51.8	19.3
Na	0.4	1.3	0.1
Si	17.8	23.3	1.0
Ti	21.6	15.8	77.8
Pd	0.03	0.42	0.03

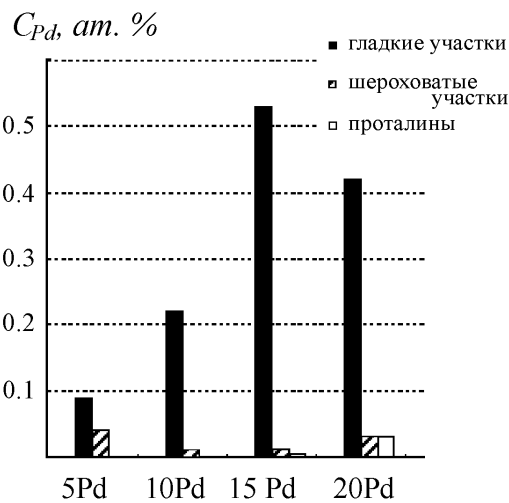


Рисунок 3.17 - Диаграмма распределения палладия в составе поверхностных структур образцов.

Так как палладий сконцентрирован в гладких объемных (толщиной около 1-3 мкм) участках, образовавшихся в результате отжига геля гидроксида титана, содержащего наночастицы палладия и образовавшегося при подсушивании нанесенного золя, то более детально было исследовано строение и состав именно этих участков. Поверхность гладких участком

наноструктурирована, построена из частиц размерами ~3-11 нм (рисунок 3.18 в). По поверхности и объему участков достаточно равномерно

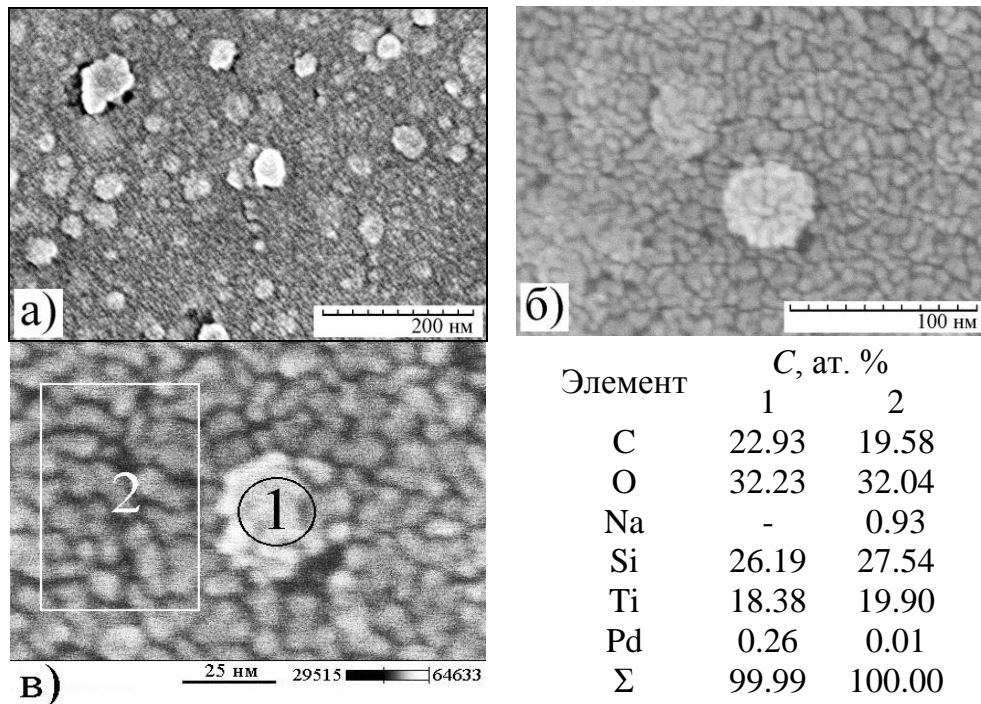


Рисунок 3.18 - СЭМ-изображения поверхности гладких участков (а, б) и состав анализируемых участков (в) образца 20Pd.

распределены шарообразные морфологические объекты диаметром ~25-60 нм (рисунок 3.18 а, б). О присутствии таких объектов в объеме свидетельствует различная степень их проявления на снимках (видно, что часть из них погружена в толщу участков, закрыта сверху наноразмерными частицами, составляющими основной массив участков, рисунок 3.18 а, б. Как следует из данных элементного анализа, полученных для площадок 1 и 2 на рисунке 3.18 в, палладий сконцентрирован в шарообразных объектах размерами ~25-60 нм.

Данные каталитических испытаний образцов в реакции окисления СО в СО₂ приведены на рисунке 3.19 и в таблице 3.14. Заметные превращения СО в СО₂ наблюдаются при температурах выше 170°С. Анализ данных, приведенных на рисунке 3.19 и в таблице 3.14, показывает, что скорость протекания реакции W_{50} при одних и тех же температурах практически одинакова для образцов 10Pd, 15Pd и 20Pd. Для образцов 5Pd она заметно ниже. Каталитическую активность в окислении СО проявляют и исходные

ПЭО-покрытия, но при значительно более высоких температурах (выше 300°C). При проведении реакции на Pd-содержащих композитах в области температур 200-320 °С выделяются две стадии каталитического процесса (стадии К и Д на рисунке 3.19). Расчетная энергия активации стадии К (при температурах 200-270°C) составляет 46-55 кДж/моль, что характерно для кинетической стадии [57]. В области температур выше 270 °С происходит переход от кинетической к диффузионной стадии Д протекания реакции окисления СО.

Таблица 3. 14

Скорость реакции W_{50} и энергия активация $E_{\text{акт}}$ окисления СО в интервале температур ΔT для образцов с различной концентрацией палладия

Образец	C_{Pd} , ат. %	$W_{50} \times 10^3$, мл/г·с					ΔT , °С	$E_{\text{акт}}$, кДж/моль
		200° С	250° С	300° С	320° С	350° С		
SiO ₂ +TiO ₂ /Ti	0	-	-	-	0.35	0.52	320-420	42.55
5Pd	0.04	1.15	5.47	9.84	10.65	-	200-270	54.48
10Pd	0.09	4.25	20.55	29.72	28.15	-	200-270	46.20
15Pd	0.15	6.75	20.07	23.26	20.81	-		
20Pd	0.16	6.80	20.46	23.14	26.97	-		

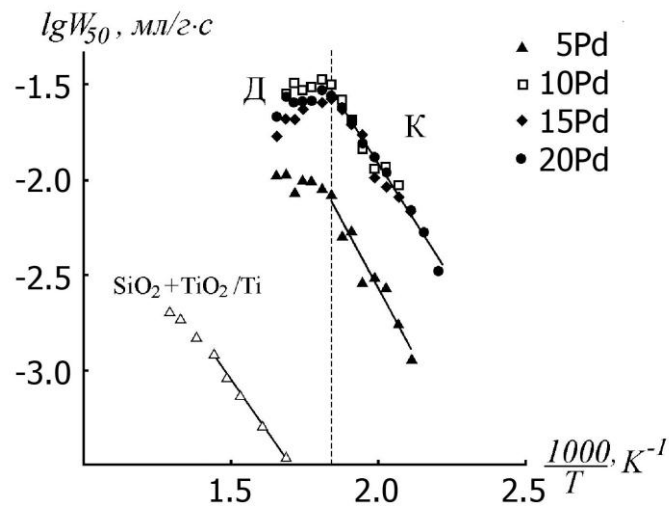


Рисунок 3.19 - Зависимости логарифма каталитической активности W_{50} (мл/г·с) от обратной температуры ($T^{-1} \times 1000$, K^{-1}) для композиций SiO₂+TiO₂/Ti и образцов 5Pd, 10Pd, 15Pd и 20 Pd с различным содержанием палладия (таблица 3.14). Скорость реакции окисления СО рассчитана для случая $X=50\%$. Пунктирная прямая разграничивает кинетическую К и диффузионную Д области реакции окисления СО в присутствии Pd-содержащих образцов.

Таким образом, сочетание методов плазменно-электролитического оксидирования и темплатного золь-гель синтеза позволяет получить металлоксидные композиты с закрепленными и распределенными по поверхности наноразмерными частицами, содержащими палладий (рисунок 3.18). Такие композиты активны в окислении CO в CO₂ при температурах выше 170°C.

Полученные данные позволяют предположить следующую последовательность событий, происходящих при формировании таких композитов. При первом окунании золь частично смачивает поверхность на участках исходных ПЭО-покрытий, прилегающих преимущественно к порам (рисунок 3.16 б). После последующего подсушивания (при 90°C) золь переходит в гель. Последующие операции окунание-сушка приводят к добавлению новых порций к закрепившемуся на поверхности гелю. При 5-ти кратном повторении числа операций (N=5) гель, оставшийся в результате операций окунание-сушка на поверхности, после отжига при 500°C конденсируется в протяженные нитевидные образования (рисунок 3.16 б). Когда N увеличивается, количество закрепившегося на поверхности геля возрастает. Новые порции геля, очевидно, концентрируются вокруг уже имеющихся участков смачивания, так как новых нитевидных образований при увеличении N не наблюдается. После отжига это приводит к образованию участков, занимающих определенную площадь поверхности покрытия, то есть к постепенной трансформации нитеобразных образований в плоские (рисунок 3.16 в). С ростом N площадь таких участков увеличивается (рисунок 3.16 г, д). При этом образовавшиеся при отжиге участки новой фазы (I) растрескиваются. Последнее может быть следствием ряда причин, в том числе обезвоживания и сжатия геля на менее сжимаемом основании при нагревании.

При увеличении числа операций окунание-сушка (N≥15) на поверхности покрытий появляются участки открытого титана («проталины», рисунок

3.16 д, таблица 3.13). Их образование, вероятно, обусловлено травящим действием золя, содержащего хлорид-ионы в кислой среде.

Согласно имеющимся данным в результате подсушивания используемый в работе золь, содержащий гидроксид титана и мицеллы силоксан-акрилатной эмульсии с иммобилизованными наночастицами палладия, переходит в гель, после отжига которого образуется пористый материал, содержащий преимущественно TiO_2 в модификации анатаз, причем палладий фиксируется в порах, образовавшихся за счет деструкции мицелл эмульсии [131]. В нашем случае слой, нанесенный с помощью темплатного золь-гель синтеза, содержит не только заметные количества титана, но также углерода и кремния, рисунок 3.18. Очевидно, что углерод и кремний являются продуктами термодеструкции эмульсии. Поскольку концентрации кислорода недостаточно для образования стехиометрических оксидов TiO_2 , SiO_2 , то, очевидно, эти элементы могут находиться и в более низких степенях окисления. Этот вывод косвенно подтверждается данными рентгеноэлектронной спектроскопии о наличии в покрытиях наряду с Ti^{4+} титана в более низких степенях окисления.

Палладий концентрируется в нанесенных слоях. Причем, палладий содержится в наноразмерных частицах (25-60 нм), достаточно равномерно распределенных по поверхности и объему нанесенного слоя (рисунок 3.18). Согласно энергодисперсионному анализу в составе таких частиц наряду с палладием регистрируются продукты термолиза эмульсии и геля. Возможно, такие частички на самом деле полые, то есть являются порами, образовавшимися в результате сгорания мицелл силоксан-акрилатной эмульсии, как и при получении объемных пористых материалов [131, 174, 175]. Регистрация в них углерода, кислорода, кремния и титана, по-видимому, связана с высокой проникающей способностью сфокусированного пучка электронов (на глубину ~ 1 мкм) при энергодисперсионном анализе и вкладом нижележащих слоев, содержащих продукты деструкции геля.

По данным рентгеноэлектронной спектроскопии независимо от числа операций окунание-сушка N усредненный по площади всего образца состав поверхностных и приповерхностных слоев (на глубину до ~ 6 нм) остается практически неизменным при $N \geq 5$ (таблица 3.12). По-видимому, это определяется соотношением площадей Pd-содержащих нанесенных слоев и образующихся при $N \geq 15$ участков открытого титана – «проталин», а также наличием определенной доли палладия на всей поверхности.

Данные каталитических испытаний (рисунок 3.19) и элементного анализа по содержанию палладия в нанесенных слоях (рисунок 3.17) показывают, что 10-кратного нанесения применяемого в настоящей работе золь на силикатные ПЭО-покрытия на титане достаточно для получения качественных Pd-содержащих покрытий, активных в окислении CO в CO₂. Полученные композиты механически стабильны, не осыпаются в процессе манипуляций с ними.

Отметим, что исходные ПЭО-покрытия SiO₂+TiO₂ на титане обладают определенной каталитической активностью. Однако скорость катализа на них даже при температуре 500 °C составляет 2.07×10^{-3} моль/л, то есть только приближается к скорости реакции на Pd-содержащих композитах при 200°C.

Известно [176], что каталитические свойства Pd-содержащих катализаторов в значительной степени зависят от природы подложки. Так, в зависимости от природы носителя температура (T_{50}), отвечающая 50% конверсии CO увеличивается в ряду: CeO₂(45°C) < ZrO₂(165°C) < TiO₂(185°C) < Al₂O₃(205°C) < SiO₂(255°C). В нашем случае (SiO₂+TiO₂) 50% конверсия наблюдается при $T_{50} \geq 180$ °C (при скорости потока ~ 50 мл/мин). Возможно, при операциях окунания золь преимущественно сорбируется на участках покрытия, содержащих оксид титана.

Состав, строение, пористость, шероховатость и другие параметры ПЭО-покрытий зависят от природы обрабатываемого металла, состава и температуры электролита, электрических и временных условий формирования [7, 77, 177]. В частности, метод позволяет получать на

вентильных металлах оксидные слои, содержащие γ -, α - Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , CeO_x , VO_x , WO_3 , MoO_3 или их смеси [73, 96, 178-187], вводить в слои благородные металлы [17, 18, 111, 115, 124, 188, 189]. Не исключено, что при использовании в качестве носителя ПЭО-покрытий другого состава сочетание методов позволит получать активные катализаторы для гетерогенных процессов.

В данной работе использован золь гидроксида титана, содержащий в качестве темплата мицеллы силоксан-акрилатной эмульсии с иммобилизованными наночастицами палладия. При этом на ПЭО-покрытия наносится слой, содержащий наряду с наночастицами палладия, TiO_2 и продукты деструкции эмульсии. Применение золь и темплатов другой природы может способствовать получению активных каталитических структур на металлических основах. Например, нанесение золь на основе гидроксидов марганца, вольфрама, кобальта, никеля, железа и других переходных металлов, образующих при отжиге каталитически активные оксиды, может позволить формировать перспективные для применения в катализе композиты $\text{M}^1/\text{M}^2\text{O}_y/\text{ПЭО-покрытие}/\text{M}^3$, где M^1 – благородный металл, M^2 – переходный металл, M^3 – вентильный металл (Al, Ti, Mg, Zr и др.). Отметим, что покрытия, содержащие наряду с благородными металлами оксиды кобальта, никеля и железа, могут обладать не только каталитической активностью, но и ферромагнитными свойствами. Последнее показано для покрытий на титане, содержащих оксиды меди и железа [190]. С нашей точки зрения, применение сочетания методов открывает новые перспективы для формирования функциональных композитов «покрытие/металл».

3.5. Сравнение покрытий, полученных одностадийным методом ПЭО и его сочетанием с методом пропитки с последующим отжигом

К настоящему времени рассмотрены две возможности применения ПЭО для получения каталитически активных оксидных слоев на алюминии и титане. Первая – это одностадийный метод ПЭО, когда прекурсоры каталитически активных соединений непосредственно вводят в формирующий электролит. Метод обеспечивает образование оксидных слоев с контролируемой пористостью и их конверсию в искомые каталитически активные покрытия, по сути, в одном стакане путем выбора подходящего состава электролита [10]. Этот подход был использован для получения покрытий, которые показали каталитическую активность в глубоком окислении пропан-бутановой смеси [11] и монооксида углерода [98], а также в оксидегидрировании циклогексана в циклогексен [10]. Преимущества полученных композитов – это сочетание высокой термической стабильности, обусловленной металлическим субстратом, с высокой коррозионной стойкостью и износостойкостью покрытия. К недостаткам относятся низкая удельная поверхность (0.2-0.7 м²/г согласно [10]), каталитическая активность при относительно высоких температурах, ограничение рабочего диапазона температур точкой плавления металлического субстрата.

Второй подход связан с модификацией ПЭО-покрытий (вторичных носителей), используя другие методы, такие как пропитка в растворах прекурсоров [8, 21], экстракционный пиролиз [20, 122], и темплатный синтез [174]. Наиболее часто исследуется сочетание метода ПЭО и пропитки с последующим отжигом [8, 16, 21, 115]. Дополнительное применение метода пропитки с последующим отжигом позволяет увеличить площадь поверхности в 5-10 раз [113] и больше, например, из-за роста вискерсов на модифицированной поверхности [21, 118]. Композиты ‘модифицированное ПЭО-покрытие/вентильный металл’ могут найти применение в дожиге выбросных газов автотранспорта и промышленных производств [8], в дожиге дизельной сажи [20] и газификации биомассы [21]. Исходные ПЭО слои до

модифицирования могут быть инертными или обладать собственной каталитической активностью. В последнем случае достигается наилучший результат.

Некоторые возможности метода ПЭО для приготовления каталитически активных композитов на основе вентильных металлов суммированы на рисунке 3.20.

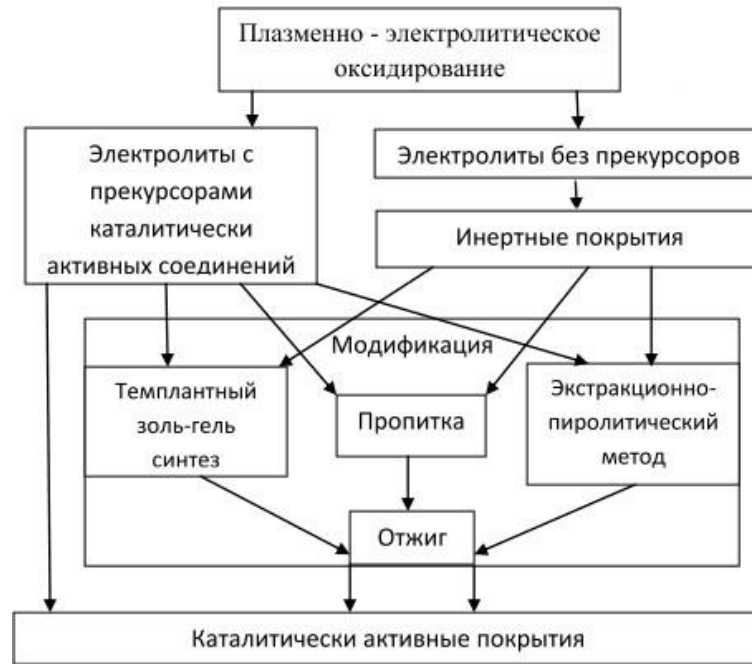


Рисунок 3.20 - Схема применения ПЭО для получения каталитически активных структур на вентильных металлах.

Задачей данных исследований являлось сравнение состава, распределения активных элементов и каталитической активности в окислении СО для композитов, сформированных на титане и алюминии одностадийным методом ПЭО и полученных в результате модификации ПЭО-покрытий в результате пропитки и отжига. Результаты опубликованы в работах [134, 191-193].

ПЭО-слои формировали на сплавах алюминия АМг5 (4.8–5.8% Mg, 0.02–0.01% Ti, остальное - Al) и АМцМ (Al + 1.6% Mn) и на титане марки ВТ1-0 (содержание Ti >99.6%).

Для приготовления как покрытий с переходными металлами, так и Pt-содержащих покрытий, как отмечено выше, использовали два метода:

одностадийное плазменно-электролитическое оксидирование (далее метод I) и его сочетание с методом пропитки с последующим отжигом на воздухе (далее метод II).

M- и Cu-содержащие покрытия (где M=Mn, Fe, Co, Ni)

Метод I: В этом случае M- и Cu-содержащие покрытия (где M=Mn, Fe, Co, Ni) на сплаве алюминия АМг5 были сформированы одностадийным методом ПЭО, используя соответствующие электролиты на основе водного фосфатно-боратно-вольфраматного раствора (далее PBW [194]). Этот раствор состоит из 0.066 моль/л Na_3PO_4 , 0.034 моль/л $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, и 0.006 моль/л Na_2WO_4 . Он позволяет получать коррозионно-стойкие слои, содержащие $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Кроме того, щелочные электролиты, к которым относится и PBW, дают соответствующие осадки гидроксидов при добавлении солей переходных металлов, что важно для ПЭО-формирования мультифазных оксидных покрытий на поверхности обрабатываемых металлов [100]. Ранее было показано [22], что ПЭО-покрытия, одновременно содержащие два переходных металла (никель и медь) более активны и стабильны, чем покрытия только с одним переходным металлом в их составе. Поэтому мы добавили растворимые соли меди и одного из переходных металлов M, где M - Mn, Fe, Co, Ni, в PBW-электролит. Эти электролиты, обозначенные как PBWMnCu, PBWFeCu, PBWCoCu и PBWNiCu, содержали 0.025 моль/л $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и 0.08 моль/л другого переходного металла (0.08 моль/л $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ или $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ или $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ или 0.04 моль/л $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$). Оксидные слои формировали при эффективной плотности тока 10 или 20 А/дм² в течение 5 или 10 мин. Подробности приведены в таблице 3.15.

Метод II (ПЭО+пропитка+отжиг): Оксидные слои или вторичные носители были предварительно сформированы на сплаве алюминия или на титане методом ПЭО при эффективной плотности тока 10 А/дм² в течение 10 мин в силикатном щелочном электролите 0.05 моль/л Na_2SiO_3 + 0.05 моль/л NaOH (таблица 3.15). Для нанесения бинарных оксидов переходных металлов

образцы с ПЭО-покрытиями в течение 1 ч выдерживали в водном растворе, содержащем 1.0 моль/л $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и 1.0 моль/л одного из нитратов другого переходного металла ($\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Co}(\text{II})$ или $\text{Ni}(\text{II})$), с последующей сушкой и отжигом на воздухе в муфельной печи при $500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч. Подробности описаны в разделе 3.1.

Таблица 3.15

Одностадийное формирование на сплаве алюминия ПЭО-покрытий, содержащих соединения переходных металлов.

Условия формирования покрытий					Толщина покрытий, мкм
М	Электролит	i , А/см ²	t , мин	U_ϕ , В	
Al	PBWMnCu	0.2	5	371	21.7±0.8
Al	PBWFeCu	0.1	10	70	33.3±0.8
Al	PBWCoCu	0.1	10	271	11.5±0.7
Al	PBWNiCu	0.1	10	351	14.0±1.0
Al	0.05 М Na_2SiO_3 + 0.05 М NaOH	0.1	10	360	9±0.9
Ti	0.05 М Na_2SiO_3 + 0.05 М NaOH	0.1	10	250	13±1.0

Примечание: i – эффективная плотность тока, t – время формирования, U_ϕ – конечное напряжение на электродах

Pt-содержащие покрытия

Метод I: Для получения Pt-содержащих покрытий на титане и алюминии одностадийным методом ПЭО были выбраны два электролита. Первый содержал гексаметафосфат натрия и гексахлорплатиновую кислоту, его использовали для оксидирования как алюминия, так и титана. Второй состоял из сульфатов циркония и церия. Его применяли только для обработки титана, поскольку сульфаты обладают травящим действием на алюминий и его сплавы. Режимы ПЭО обработки и особенности приготовления электролитов описаны в [111, 124] и приведены в таблице 3.16.

Таблица 3.16

Условия формирования Pt-содержащих покрытий, их фазовый состав и концентрация активных компонентов

Металл	Метод	Условия формирования покрытий		Детали пропитки		Фазовый состав	Концентрация активных элементов, ат %		Система	Ссылка
		Электролит, моль/л	Режим	Концентрация H_2PtCl_6 , моль/л	N		РСА	РЭС		
Al	I	0.049 $Na_6P_6O_{18}$ + 0.0029 H_2PtCl_6	АС, 50 Гц, $i = 0.2$ А/см ² $t = 10$ мин			γ -Al ₂ O ₃	0.08 Pt	1.7/2.7 Pt	0.08 Pt+ γ -Al ₂ O ₃ /Al (Pt-Al)	[111, 124]
Ti	I	0.049 $Na_6P_6O_{18}$ + 0.0029 H_2PtCl	DC, $i = 0.05$ А/см ² $t = 6$ мин			TiO ₂ (a), Pt	0.95 Pt	0.7/1.5 Pt	0.95 Pt+TiO ₂ /Ti (Pt-Ti)	[111]
Ti	I	0.0245 $Zr(SO_4)_2$ + 0.0245 $Ce_2(SO_4)_3$ + 0.0019 H_2PtCl	DC, $i = 0.2$ А/см ² $t = 10$ мин			TiO ₂ (a, r)	0 Pt, 1.7 Ce, 1.4 Zr	0.1/0.1 Pt, 0.7/3.7 Ce, 2.1/4.4 Zr	Pt+Ce ₂ O ₃ +ZrO ₂ +TiO ₂ /Ti (Pt-Ce-Zr-Ti)	[111]
Ti	I	0.0245 $Zr(SO_4)_2$ + 0.0245 $Ce_2(SO_4)_3$ + 0.0019 H_2PtCl_6	АС, $i_a = -i_c = 0.2$ А/с м ² $\tau_a = \tau_c = 0.02$ s			TiO ₂ (a, r), Pt	0.85 Pt , 1.1 Ce, 2.2 Zr	0.2/0.5 Pt, 0.8/2.4 Ce, 3.8/6.7 Zr	0.85 Pt+Ce ₂ O ₃ +ZrO ₂ +Ti O ₂ /Ti (Pt-Ce-Zr-Ti)	[111]
Al	II	PBW	DC, $i = 0.1$ А/см ² $t = 10$ мин	0.038	1	γ -Al ₂ O ₃ , Pt-traces	0.1 Pt		0.1 Pt/ γ -Al ₂ O ₃ /Al (Pt-Al)	[17]
Al	II	PBW	DC, $i = 0.1$ А/см ²	0.038	2	γ -Al ₂ O ₃ ,	0.2 Pt	0.5/1.0 Pt	0.2 Pt/ γ -Al ₂ O ₃ /Al	[17]

			$t=10$ мин			Pt			(Pt-Al)	
Al	II	PBWNiCu	DC, $i=0.1$ А/см ² $t=10$ мин	0.038	1	γ -Al ₂ O ₃	0.1 Pt 1.4 Ni	1.0/1.5 Pt 1.4/2.2 Ni 0.9/0.7 Cu	0.1 Pt/NiO+CuO+ γ - Al ₂ O ₃ /Al (Pt-Ni-Cu-Al)	[17]
Ti	II	0.0245 Zr(SO ₄) ₂ + 0.0245 Ce ₂ (SO ₄) ₃	DC, $i=0.05$ А/см ² $t=7$ мин	0.0029	1	TiO ₂ (а, r)	0 Pt 1.5 Ce 3.6 Zr	0.4/0.4 Pt 1.2/3.0 Ce 12.8/15.3 Zr	Pt/Ce ₂ O ₃ +ZrO ₂ +TiO ₂ /Ti (Pt-Ce-Zr-Ti)	[17]
Ti	II	0.049 Zr(SO ₄) ₂	DC, $i=0.05$ А/см ² $t=7$ мин	0.0029	1	ZrO ₂ (с), ZrTiO ₄ , TiO ₂ (а, r)	0 Pt 8.3 Zr		Pt/ZrO ₂ ,TiO ₂ /Ti (Pt-Zr-Ti)	[113]

Примечание: АС – анодно-катодный ток, i_a , i_c и τ_a , τ_c – эффективная плотность и длительность анодных и катодных импульсов тока, соответственно, а – анатаз, r – рутил, с – кубическая модификация, N – число операций пропитки и отжига, РСА – рентгеноспектральный микрозондовый анализ, РЭС – рентгеноэлектронная спектроскопия.

Метод II (ПЭО+пропитка+отжиг): ПЭО-слои на сплаве алюминия были сформированы в PBW- и PBW_{NiCu}-электролитах, а ПЭО-покрытия на титане были получены в $Zr(SO_4)_2 + Ce_2(SO_4)_3$ электролите. Для того чтобы включить платину в оксидные слои, образцы с покрытиями погружали в водный раствор, содержащий $2.9 \times 10^{-3} - 3.8 \times 10^{-2}$ моль/л H_2PtCl_6 , на 3-15 мин. Затем покрытия подсушивали на воздухе при 120°C и отжигали в муфельной печи в течение 2 ч при 450-500°C. В некоторых экспериментах операция импрегнирования была выполнена дважды, чтобы увеличить количество платины в покрытии. Подробности представлены в статьях [17, 113] и таблице 3.16.

Каталитические испытания в окислении CO проводили на универсальной установке проточного типа *VI-CATflow* 4.2(A) (ИК СО РАН). Некоторые образцы с покрытиями были дополнительно протестированы на проточно-циркуляционной установке VI-CATr-EXP (ИК СО РАН), которая позволяет оценить энергию активации и скорость реакции.

3.5.1. М+Cu-содержащие покрытия

Элементный и фазовый состав покрытий, сформированных методами I и II приведены в таблице 3.17. Согласно данным РФА кристаллические оксиды переходных металлов были обнаружены только в составе Co-, Cu-содержащих и Mn-, Cu-содержащих покрытий, полученных одностадийным методом ПЭО (метод I). В случае Fe-, Cu-содержащих и Ni-, Cu-содержащих покрытий переходные металлы, по-видимому, находятся в виде аморфных фаз.

В то же время кристаллические оксиды переходных металлов обнаружены в составе всех покрытий, полученных сочетанием метода ПЭО и пропитки (метод II). Оксид меди был обнаружен во всех случаях, за исключением Ni-, Cu-содержащих структур на титане. Оксиды марганца и железа не обнаружены, соответственно, в составе Mn-, Cu и Fe-, Cu-содержащих покрытий на сплаве алюминия. Принимая во внимание довольно высокие концентрации этих металлов в покрытиях, можно

Таблица 3.17

Влияние метода приготовления и металла основы на элементный и фазовый состав М+Cu-содержащих покрытий

Сплав	Метод	ПЭО- слой/Al(Ti)	Фазовый состав				Элементный состав, ат %			
			Mn-Cu	Fe-Cu	Co-Cu	Ni-Cu	Mn-Cu	Fe-Cu	Co-Cu	Ni-Cu
AMg5	I	PBWMCu/A 1	MnO ₂ + MnO	p/a	γ -Al ₂ O ₃ + CoAl ₂ O ₄ + Co ₃ O ₄ + CuAl ₂ O ₄ + ?Co	γ -Al ₂ O ₃	11.0 Mn, 0.8 Cu 2.9 P, 0.7 W, 1.3 Mg 25.0 Al, 58.3 O	21.0 Fe, 2.3 Cu 9.3 P, 1.2 W 2.2 Na 5.8 Al, 58.2 O	5.7 Co, 0.5 Cu 1.0 P, 0.4 W 1.4 Mg 35.8 Al, 55.2 O	4.8 Ni, 0.6 Cu 1.0 P, 0.1 W, 1.8 Mg 36.8 Al, 54.9 O
AMg5	II	$\frac{M_xO_y+CuO}{SiO_2+Al_2O_3}$ Al	Cu ₄ O ₃ γ -Al ₂ O ₃	CuO, γ -Al ₂ O ₃	Co ₃ O ₄ , CuO, γ -Al ₂ O ₃	CuO, NiO γ -Al ₂ O ₃	3.4 Mn, 3.2 Cu 7.8 Si, 17.3 C 15.9 Al, 52.2 O	12.1 Fe, 14.7 Cu 9.6 C 0.7 Mg 7.3 Al, 54.6 O	6.8 Co, 6.9 Cu 8.1 Si, 11.0 C 1.2 Mg 14.5 Al, 51.5 O	5.5 Ni, 5.0 Cu 8.9 Si, 11.2 C 1.3 Mg 16.5 Al, 51.5 O
VT1-0	II	$\frac{M_xO_y+CuO}{SiO_2+TiO_2}$ Ti	Mn ₂ O ₃ , CuO(tenorite) Cu _{1.5} Mn _{1.5} O ₄ TiO ₂ (r, a)	CuO, γ -Fe ₂ O ₃ TiO ₂ (r, a)	CuO, Co ₃ O ₄ TiO ₂ (r, a)	NiO TiO ₂ (a)	4.1 Mn, 4.0 Cu 9.3 Si, 6.9 C 10.2 Ti, 65.5 O	9.1 Fe, 10.6 Cu 5.8 Si, 13.6 C 6.1 Ti, 54.8 O	3.8 Co, 3.3 Cu 8.6 Si, 20.0 C 8.4 Ti, 55.7 O	2.0 Cu, 3.6 Ni 8.2 Si, 15.5 C 11.8 Ti, 58.9 O

Примечание: p/a – рентгеноаморфное покрытие, r – рутильная, a – анатазная модификация TiO₂.

предположить, что их соединения присутствуют в аморфном или мелкокристаллическом виде.

Согласно убыли суммарной концентрации переходных металлов (M+Cu), определенной с помощью рентгеноспектрального анализа (таблица 3.17) композиции могут быть выстроены в ряды:

AMr5-I: Fe-Cu>Mn-Cu>Co-Cu>Ni-Cu;

AMr-5-II: Fe-Cu>Co-Cu>Ni-Cu>Mn-Cu;

BT1-0-II: Fe-Cu>Mn-Cu>Co-Cu>Ni-Cu.

Во всех случаях первое место принадлежит Fe-, Cu-содержащим композициям, в то время как последнее место делят Ni-, Cu- и Mn-, Cu-содержащие композиции.

На рисунках 3.1, 3.5 и 3.21 приведены снимки морфологии поверхности композитов. Морфология поверхности покрытий, сформированных одностадийным методом ПЭО, зависит от формирующего электролита (рисунок 3.21). Например, россыпи зерен образуются на поверхности покрытий, сформированных в PBW_{Ni}Cu-электролите, тогда как каверны (поры, закрытые крышками) характерны для покрытий, полученных в PBWMnCu-электролите. Мелкопористую структуру имеют слои, сформированные в PBWCoCu-электролите, а на поверхности слоев, полученных в PBWFe-электролите, видны довольно грубые фрагменты рельефа, пронизанные мелкими порами.

Все модифицированные композиты, сформированные методом II, обычно повторяют рельеф поверхности исходных ПЭО-слоев, так что морфологии их поверхностей схожи.

Отметим различия в распределении элементов на поверхности покрытий, полученных методами I и II. В первом случае переходные металлы главным образом концентрируются в порах и микрогранулах на поверхности ПЭО покрытий [195-197]. Во втором – формируются корочковые катализаторы из оксидов переходных металлов.

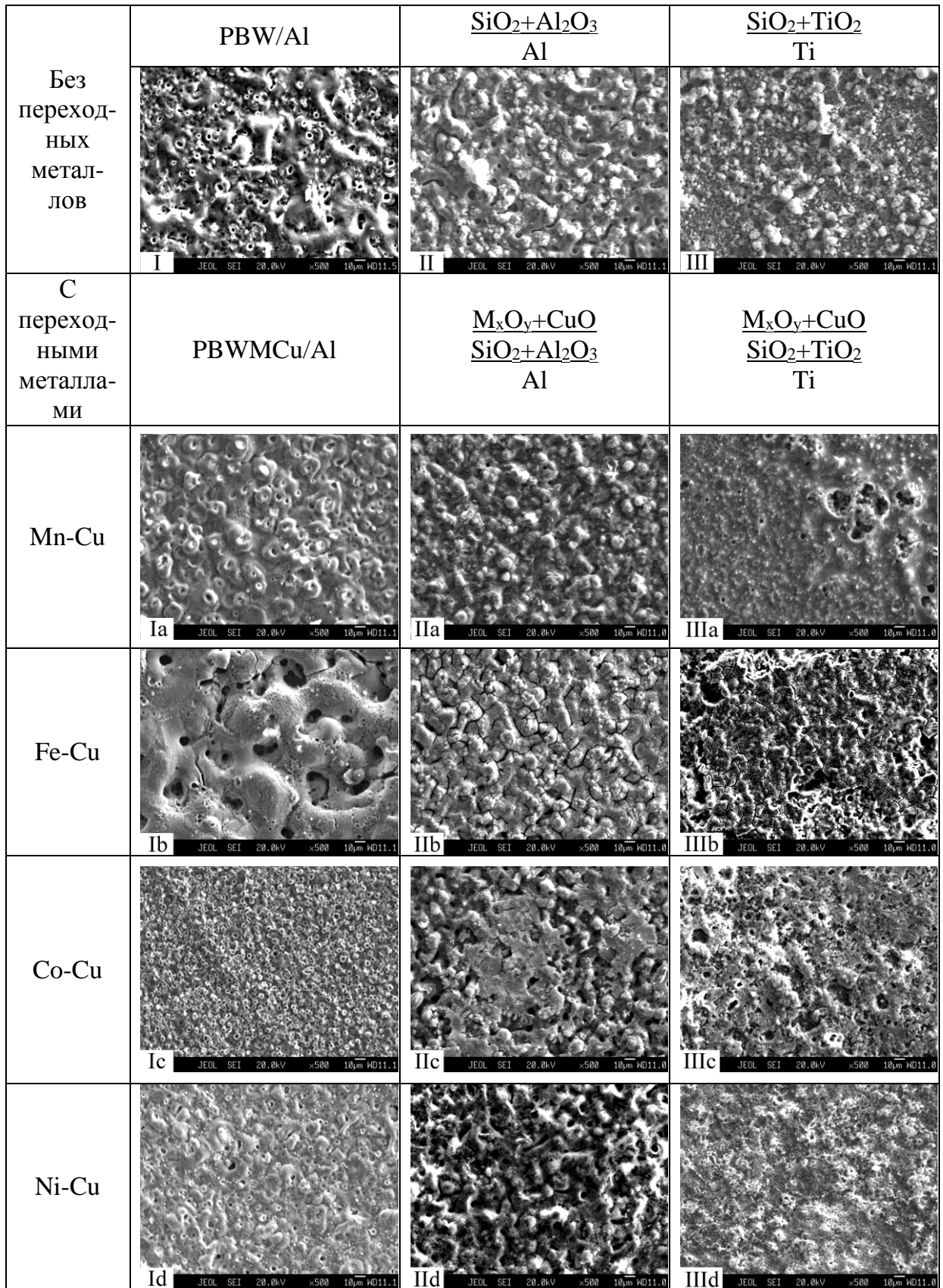


Рисунок 3.21 - СЭМ-изображения исходных покрытий, сформированных в электролитах без соединений переходных металлов (I, II, III), и M-, Cu-содержащих покрытий, полученных методом I (Ia-Iд) и II (IIa-IIд and IIIa-IIIд).

Распределение переходных металлов по поверхности модифицированных покрытий также меняется при переходе от одной точки к другой (таблица 3.10 и рисунок 3.10 в разделе 3.3). Так, в состав гладких участков поверхности кобальт и медь встраиваются пропорционально их концентрациям в пропиточном растворе, в то время как в составе гранул меди в ~ 2.5 раза больше, чем кобальта.

О каталитической активности композиций в окислении СО судили по зависимости конверсии от температуры и по температуре полуконверсии T_{50} (рисунок 3.22).

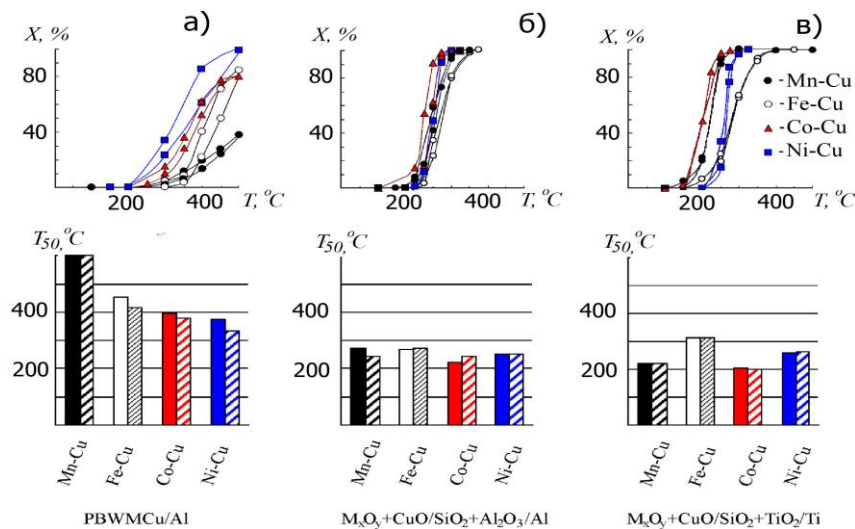
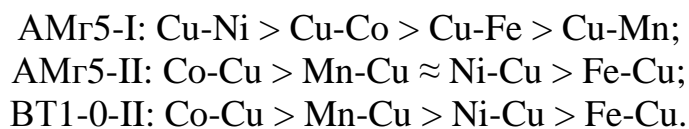


Рисунок 3.22 - Температурные зависимости конверсии СО и температуры полуконверсии T_{50} ($^{\circ}\text{C}$) для образцов с М+Cu-содержащими покрытиями, сформированными методом I (а) и II на сплаве алюминия АМг5 (б) и на титане ВТ1-0 (в). Зависимости $X=f(T)$ и значения T_{50} соответствуют вторым циклам каталитических испытаний.

Композиции, полученные методом II, очевидно, более активны, чем композиции, полученные методом I. В последнем случае температура полуконверсии более чем на 100°C выше, чем T_{50} для модифицированных композитов. На основе уменьшения каталитической активности (рисунок 3.22.), сформированные композиты М+Cu-содержащее покрытие/вентильный металл можно расположить в ряд:



Очевидно, что эти ряды каталитической активности не связаны с суммарными концентрациями активных элементов в составе покрытий. Различие между рядами активности можно объяснить присутствием различных соединений в покрытиях, полученных методами I и II. На поверхности силикатных ПЭО-покрытий (метод II) в результате термического разложения нитратов образуется «корка» из оксидов переходных металлов. Эта корка заполняет неровности поверхности ПЭО-покрытий (рисунок 3.21). Ряд падения каталитической активности для покрытий II на титане совпадает с рядом активности для индивидуальных оксидов этих переходных металлов в глубоком окислении монооксида углерода, который связан с энергией связи поверхностного кислорода (согласно данным Борескова [143, 144]). В этом случае силикатное ПЭО-покрытие действует как инертный вторичный носитель. Небольшие изменения в T_{50} для модифицированных покрытий II на сплаве алюминия (рисунок 3.22 б) могут быть связаны с влиянием γ - Al_2O_3 , который широко используется в качестве подложки в гетерогенном катализе.

ПЭО-покрытия, сформированные в электролитах серий PBWMSu, содержат не только переходные металлы, но также другие компоненты электролитов – фосфор, бор и вольфрам. Отметим, что концентрация меди в этих покрытиях намного меньше, чем в модифицированных (таблица 3.17). Кроме того, переходные металлы в таких покрытиях могут быть сконцентрированы в различных морфологических структурах: соединения никеля образуют микрогранулы на поверхности покрытий, в то время как кобальт концентрируется в порах, а марганец встраивается в оплавленные поверхностные структуры. Эти факты могут влиять на каталитическую активность сформированных структур.

3.5.2. Pt-содержащие покрытия

Фазовый состав и концентрация платины в покрытиях, полученных методами I и II, представлены в таблице 3.16.

При получении покрытий одностадийным методом ПЭО концентрацию H_2PtCl_6 в формирующем электролите следует ограничить вследствие травящего действия хлорид-ионов на поверхность обрабатываемого металла во время ПЭО процесса. Содержание платины в покрытиях, сформированных методом I, зависит от состава формирующего электролита, формы тока и природы обрабатываемого металла. Например, в покрытиях, полученных на титане в электролите с солями церия и циркония при анодной поляризации, платина не обнаружена, в то время как в покрытиях, полученных при анодно-катодной поляризации, ее содержание достигает 1 ат. %. Возможно, имеют значение процессы нанесения платины на электрод во время катодных импульсов. Концентрация платины в покрытиях, сформированных в фосфатном электролите на титане в десять раз выше, чем в аналогичных покрытиях на алюминии. Согласно данным рентгеноэлектронной спектроскопии [124], платина концентрируется в поверхностных и приповерхностных слоях на алюминии в виде Pt^0 . Состояния платины в поверхностных и приповерхностных слоях покрытий на титане - Pt^{2+} и Pt^{2+} , Pt^0 , соответственно.

Применение метода II позволяет увеличить содержание платины в покрытиях на алюминии преимущественно из-за возможности увеличить концентрацию H_2PtCl_6 в пропиточном растворе и количество пропиток. Пропитка приводит к увеличению концентрации платины в поверхностных слоях покрытий на титане по сравнению с покрытиями, сформированными методом I в сульфатных ($\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Zr}(\text{SO}_4)_2$) электролитах при использовании постоянного тока.

На рисунке 3.23 приведены СЭМ изображения поверхности Pt-содержащих покрытий, сформированных методами I и II. На снимках в режиме фазового контраста области локализации платины (тяжелый элемент) выглядят как белые пятна. Как видно из сравнения рисунков 3.23 (а, б), платина по-разному распределена в поверхностных структурах. На поверхности покрытий, полученных методом I (рисунок 3.23 а), имеются

россыпи дисперсных обогащенных платиной частиц размером ~ 1 мкм, в то время как в покрытиях, полученных методом II, платина концентрируется вокруг пор (рисунок 3.23 б). В первом случае концентрация платины составляет 1.4 ат. %, а во втором - в некоторых областях она достигает 6-51 ат. %.

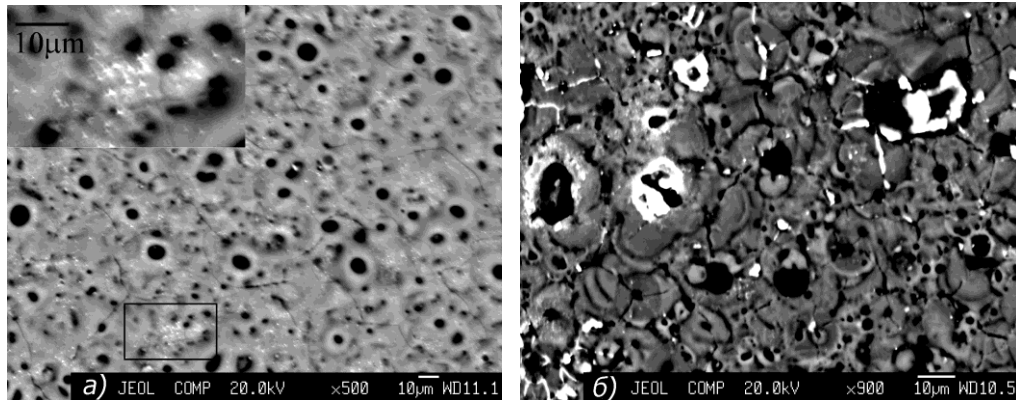


Рисунок 3.23 - СЭМ-изображения Pt-содержащих покрытий, полученных на титане методом I в $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18} + \text{H}_2\text{PtCl}_6$ электролите (а) и на алюминии методом II (б) – ПЭО в PBW-электролите + однократная пропитка в 0.038 М растворе H_2PtCl_6 . На вставке на рисунке 3.23 (а) показаны скопления обогащенных платиной дисперсных частиц.

Механизм образования аморфных или кристаллических дисперсных частиц на поверхности ПЭО покрытий обсуждается в [124, 198]. Он связан с образованием дисперсных частиц в локальных областях пересыщенного раствора возле границы раздела анод-электролит под действием электрических разрядов. Коллоидные частицы окисированного металла могут действовать как центры зародышеобразования. Такие частицы образуются на аноде как следствие выброса электрическими разрядами ионов металла из субстрата в раствор в присутствии гидроксильных групп. Образующиеся дисперсные частицы под действием электрофореза движутся к поверхности анодного оксида, где они концентрируются на дефектных участках, то есть в областях наибольшей интенсивности электрического поля.

На рисунке 3.24 показаны изменения температур полуконверсии CO T_{50} в зависимости от метода приготовления композитов, состава электролита и числа пропиток.

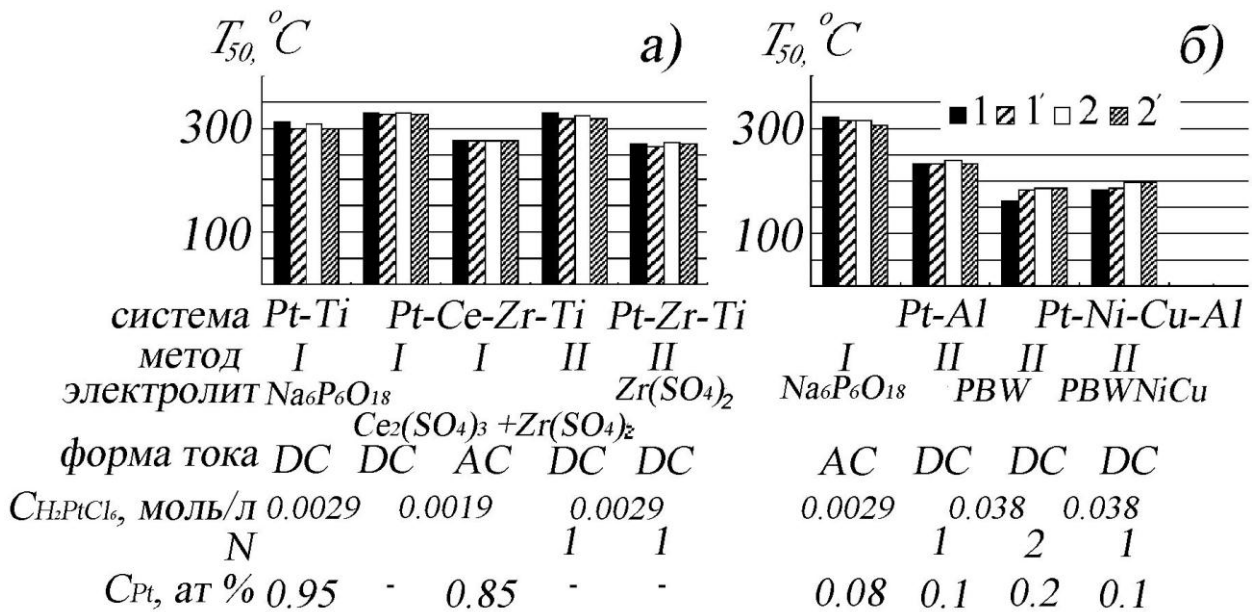


Рисунок 3.24 - Сравнение температуры полуконверсии CO в первом (1, 1') и втором (2, 2') циклах каталитических испытаний для Pt-содержащих покрытий, сформированных методами I и II на титане (а) и сплаве алюминия (б). Цифры (1, 2) и цифры со штрихами (1', 2') относятся к значениям T_{50} , определенным при нагревании и охлаждении образцов, соответственно. DC – постоянный ток, AC – переменный ток.

Покрyтия на алюминии и титане, полученные одностадийным методом ПЭО в фосфатном электролите имеют близкую активность в окислении CO несмотря на низкую концентрацию платины в покрытиях на алюминии.

Для систем Pt-Ce-Zr-Ti использование переменного тока приводит к получению более активных покрытий, чем пропитка и отжиг. Однако при ПЭО обработке в растворе сульфата циркония более активные покрытия формируются при применении дополнительной пропитки и отжига.

Получению более активных Pt-Al систем способствуют использование более высокой концентрации H_2PtCl_6 , увеличение числа пропиток, замена при ПЭО PBW-электролита PBW NiCu-электролитом (рисунок 3.24 б). В последнем случае вместо инертного вторичного носителя мы имеем дело с ПЭО-покрытием, обладающим собственной каталитической активностью. Очевидно, что композиты $0.2 Pt/\gamma-Al_2O_3/Al$ и $0.1 Pt/NiO+CuO+\gamma-Al_2O_3/Al$ имеют близкие значения T_{50} , что говорит об их близкой каталитической активности. Принимая во внимание более низкую концентрацию

благородного металла во втором случае, можно сказать, что оптимальный результат достигается, если каталитически активные композиции наносятся на подложки, обладающие собственной каталитической активностью.

3.5.3. Определение скорости и энергии активации реакции окисления СО

Чтобы оценить скорости реакции W_{50} (для 50%-ного превращения) и энергии активации E_a (рисунок 3.25, таблица 3.11) часть испытаний провели на проточно-циркуляционной каталитической установке *VI-CATr-EXP*. Очевидно, что из исследованных образцов наибольшую скорость окисления СО показывают композиты с наибольшей концентрацией платины ($0.2\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$). Системы, одновременно содержащие благородные и переходные металлы ($0.1\text{Pt}/\text{NiO}+\text{CuO}+\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$), имеют наименьшую энергию активации. С другой стороны, композиты, содержащие переходные металлы в отсутствие благородных металлов, имеют самую высокую энергию активации. Различия в каталитическом поведении систем могут быть связаны с различными механизмами реакции.

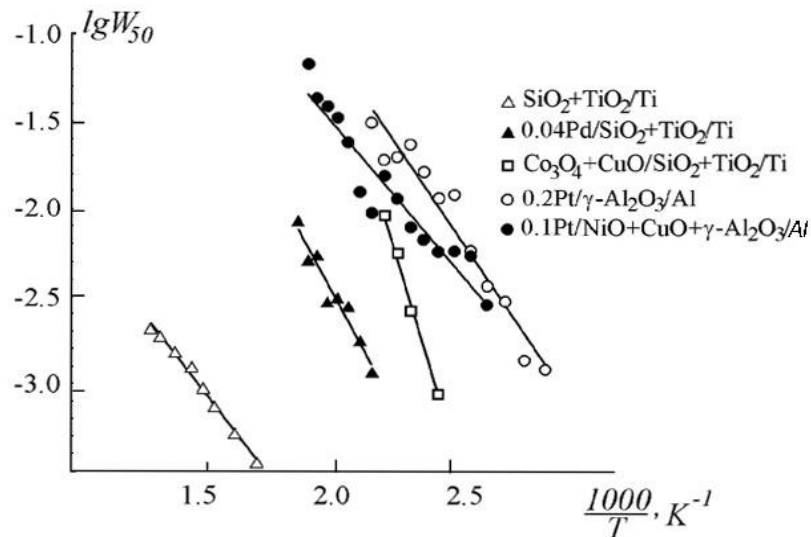


Рисунок 3.25 - Аррениусовские графики $\lg W_{50}=f(1000/T)$ для некоторых КОМПОЗИТОВ

Таблица 3.11

Скорость и энергия активации реакции окисления СО для некоторых катализаторов

Катализатор	Метод	$W_{50} \times 10^4$, мл/г·с								Оценка энергии активации	
		100° С	120° С	150° С	180° С	200° С	250° С	320° С	350° С	Диапазон температур, °С	E_a , кДж/моль
$\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 / \text{Ti}$	I							3.5	5.2	320-420	42.5
$\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CuO} / \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 / \text{Ti}$	II			8.7	56.0					150-190	97.7
0.2 Pt/ γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Al}$	II	13.6	36.2	116.3	196.7	310.2				90-200	43.3
0.1 Pt/NiO+CuO+ $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Al}$	II		28.5	56.7	114.6	95.0	427.2			120-260	34.5
0.04Pd/ $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 / \text{Ti}^*$	ПЭО+темплат-ный золь-гель синтез					11.5	54.7	106.5	104.5	200-270	54.5

Примечание: * - получение Pd-содержащих покрытий на титане сочетанием методов ПЭО и темплатного золь-гель синтеза рассмотрено в разделе 3.4, другие композиции обозначены так же, как в таблице 3.16.

При оценке каталитического поведения систем следует учитывать низкую удельную поверхность ПЭО-покрытий, которая, согласно [10], составляет 0.2-0.7 м²/г. Пропитка может увеличить ее только в 5-10 раз [113].

Таким образом, на примере каталитически активных оксидных покрытий, содержащих переходные (Ni, Cu, Co, Mn, Fe, W) и благородные (Pt) металлы проведено сравнение состава, распределения активных элементов и каталитической активности в окислении СО для композитов, сформированных на титане и алюминии одностадийным методом ПЭО и полученных в результате модификации ПЭО-покрытий в результате пропитки и отжига. При введении прекурсоров непосредственно в электролит для ПЭО формирования каталитически активные компоненты концентрируются в порах или на поверхности покрытий в виде россыпей дисперсных частиц. Если покрытия получают комбинированием метода ПЭО и пропитки в растворах прекурсоров, каталитически активные компоненты концентрируются вокруг пор или образуют корку на поверхности покрытий. Среди композитов с оксидами переходных металлов в окислении СО наиболее активны бинарные кобальтмедные оксидные покрытия, полученные на титане сочетанием методов ПЭО и пропитки. Использование анодно-катодной поляризации во время ПЭО обработки титана в $Zr(SO_4)_2 + Ce_2(SO_4)_3 + H_2PtCl_6$ электролите способствует получению покрытий, которые более активны в окислении СО, чем аналогичные покрытия, полученные сочетанием методов. Получению более активных Pt-содержащих покрытий на алюминии способствуют повышенные концентрации H_2PtCl_6 , многократные пропитки, и замена инертного электролита для ПЭО-обработки электролитом, содержащим прекурсоры переходных металлов.

Выводы

1. Методом плазменно-электролитического оксидирования в сочетании с методами пропитки или темплатного золь-гель синтеза с последующим отжигом, на титане и алюминии получены оксидные покрытия, содержащие $\text{CuO} + \text{M}_x\text{O}_y$, где $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$, частицы палладия и платины, изучены их состав, морфология поверхности и каталитическая активность в окислении CO , выявлены наиболее каталитически активные композиции.

2. Установлено, что сформированные на титане сочетанием методов плазменно-электролитического оксидирования и пропитки с последующим отжигом композиции $\text{CuO} + \text{M}_x\text{O}_y / \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$, где $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$, имеют слоистое строение, слой из оксидов переходного металла и меди заполняет неровности поверхности ПЭО-покрытия, содержит 2.0-10.6 ат. % Cu и 3.6-9.1 ат. % переходного металла. Композиции катализируют реакцию окисления CO при температурах выше 150°C , при этом каталитическая активность нанесенных систем убывает в ряду: $\text{Co-Cu} > \text{Mn-Cu} > \text{Ni-Cu} > \text{Fe-Cu}$.

3. На примере композитов $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 / \text{Ti}$, $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Al}$, $\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2 / \text{Ti}$, $\text{Ce}_x\text{O}_y + \text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2 / \text{Ti}$ показано, что как состав оксидного покрытия, так и природа металла основы влияют на состав, строение, морфологию поверхности нанесенных слоев оксидов кобальта и меди. Максимальное встраивание кобальта и меди (суммарная концентрация 13.6 ат %) установлено для композиций на основе силикатных покрытий на алюминии, минимальное (5.0 ат %) – для композиций с оксидами циркония на титане.

4. Выявлено, что совместное встраивание кобальта и меди в силикатные покрытия на титане приводит к синергетическому эффекту: содержание кобальта на поверхности композиций составляет 30.1 ат %, меди – 22.8 ат %, температура полуконверсии окисления CO $T_{50} = 150^\circ\text{C}$, тогда как при встраивании только кобальта – 14.5 ат %, $T_{50} = 170^\circ\text{C}$, , и только меди - 21.5 ат %, $T_{50} = 200^\circ\text{C}$. Поверхность всех композиций отличается на микроуровне, при этом на поверхности кобальтмедных композиций обнаружены микроструктуры ($\text{Cu}:\text{Co} \approx 2.5$) с развитой поверхностью.

5. Впервые установлено, что сочетанием методов плазменно-электролитического оксидирования и темплатного золь-гель синтеза могут быть получены оксидные слои с наночастицами палладия на титановой основе. Палладий закреплен и распределен по поверхности в составе наночастиц размерами до 50 нм. Полученные композиты активны в реакции окисления СО при температурах выше 170°C.

6. Установлено, что в качестве катализаторов реакций окисления СО наиболее перспективны композиции $\text{Co}_x\text{O}_y+\text{CuO}/\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$, $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, $\text{Pt}/\text{NiO}+\text{CuO}+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, сформированные сочетанием методов плазменно-электролитического оксидирования и пропитки с последующим отжигом, $\text{Pd}/\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$, полученные комбинированием методов ПЭО с темплатным золь-гель синтезом, и $\text{Pt}/\text{Ce}_x\text{O}_y+\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$, полученные одностадийным методом ПЭО при использовании анодно-катодной поляризации.

5. Список литературы

1. El-Shobaky H.G. Surface and catalytic properties of Co, Ni and Cu binary oxide systems // *Applied Catalysis A: General*. - 2004. - V. 278, N. 1. - P. 1-9.
2. Ефремов В.Н., Голосман Е.З. Основы приготовления и формирования никельмедных каталитических систем на различных носителях и промышленные катализаторы на их основе // *Кинетика и катализ*. - 2006. - Т. 47, № 5. - С. 805-817.
3. El-Shobaky H.G., Fahmy Y.M. Nickel cuprate supported on cordierite as an active catalyst for CO oxidation by O₂ // *Applied Catalysis B: Environmental*. - 2006. - V. 63. - P. 168–177.
4. Meille V. Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces // *Applied Catalysis A: General*. - 2006. - V. 315. - P. 1-17.
5. Avila P., Montes M., Miro E.E. Monolithic reactors for environmental applications - A review on preparation technologies // *Chemical Engineering Journal*. - 2005. - V. 109, N. 1-3. - P. 11-36.
6. Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowe S.J. Plasma electrolysis for surface engineering // *Surface and Coatings Technology*. - 1999. - V. 122. - P. 73-93.
7. Walsh F.C., Low C. T.J., Wood R. J.K., Stevens K.T, Archer J., Poeton A.R., Ryder A. Plasma electrolytic oxidation (PEO) for production of anodised coatings on lightweight metal (Al, Mg, Ti) alloys // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. - 2009. - V. 87, N. 3. - P. 122-135.
8. Tikhov S.F., Chernykh G.V., Sadykov V.A., Salanov A.N., Alikina G.M., Tsybulya S.V., Lysov V.F. Honeycomb catalysts for clean-up of diesel exhausts based upon the anodic-spark oxidized aluminium foil // *Catalysis Today*. - 1999. - V. 53, - N. 4. - P. 639-646.
9. Миснянкин В.А. Получение каталитически активных оксидов на алюминии из водных растворов плазмохимическим методом. Автореф. дис....канд. техн. наук. - Днепропетровск: Укр. гос. химико-технол. ун-т., 2006, - 21 с.

10. Patcas F., Krysmann W. Efficient Catalysts with controlled porous structure obtained by anodic oxidation under spark-discharge // *Applied Catalysis A: General*. - 2007. - V. 316, № 2. - P. 240–249.
11. Ве́дь М.В., Сахненко Н.Д. Формирование покрытий оксидами марганца и кобальта на сплавах алюминия // *Коррозия: материалы, защита*. – 2007, № 10. - С. 36-40.
12. Rudnev V.S., Vasilyeva M.S., Kondrikov N.B., Tyrina L.M. Plasma-electrolytic formation, composition and catalytic activity of manganese oxide containing structures on titanium // *Applied Surface Science*. - 2005. - V. 25, N. 5. - P. 1211-1220.
13. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. М.: РИЦ «Техносфера». - 2011. В 2-х томах. Том 1. - 464 с.
14. Лукиянчук И.В., Тырина Л.М., Руднев В.С., Устинов А.Ю., Недозоров П.М., Васильева М.С. Каталитические свойства композиций алюминий/Ni-, Cu-содержащая оксидная пленка // *Кинетика и катализ*. - 2008. - Т. 49, № 3. - С. 461-467.
15. Васильева М.С., Руднев В.С., Кондриков Н.Б., Тырина Л.М., Решетарь А.А., Гордиенко П.С. Каталитическая активность марганецсодержащих слоев, сформированных анодно-искровым осаждением // *Журнал прикладной химии*. - 2004. - Т. 77, № 2. - С. 222-223.
16. Vasilyeva M.S., Rudnev V.S., Ustinov A.Yu., Korotenko I.A., Modin E.B., Voitenko O.V. Cobalt-containing oxide layers on titanium, their composition, morphology, and catalytic activity in CO oxidation // *Applied Surface Science*. - 2010. - V. 257, N. 4. - P.1239-1246.
17. Тырина Л.М., Руднев В.С., Недозоров П.М., Устинов А.Ю., Лукиянчук И.В., Кайдалова Т.А. Получение, состав и каталитическая активность модифицированных платиной плазменно-электролитических оксидных структур на алюминии // *Журнал неорганической химии*. - 2011. - Т. 56,

- № 9. - С. 1503-1509.
18. Song W.H., Ryu H.S., Hong S.H. Antibacterial properties of Ag (or Pt)-containing calcium phosphate coating formed by micro-arc oxidation // *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. - 2009. - V. 88A, N. 1. - P. 246-254.
 19. Васильева М.С., Руднев В.С., Тырина Л.М., Кондриков Н.Б., Курявый В.Г., Щитовская Е.В. Влияние плазменно-электролитической обработки на состав и свойства оксидно-рутениево-титановых анодов // *Журнал прикладной химии*. - 2004. - Т. 77, № 12. - С. 1968–1973.
 20. Lebukhova N.V., Rudnev V.S., Chigrin P.G., Lukiyanchuk I.V., Pugachevsky M.A., Ustinov A. Yu., Kirichenko E.A., Yarovaya T.P. The nanostructural catalytic composition $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}+\text{SiO}_2/\text{Ti}$ for combustion of diesel soot // *Surface & Coatings Technology*. - 2013. - V. 231. - P. 144-148.
 21. Jiang X., Zhang L., Wybornov S., Staedler T., Hein D., Wiedenmann F., Krumm W., Rudnev V., Lukiyanchuk I. Highly Efficient Nanoarchitected Ni_5TiO_7 Catalyst for Biomass Gasification // *ACS Applied Materials and Interfaces*. - 2012. - V. 4, N. 8. - P. 4062-4066.
 22. Тырина Л.М., Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Устинов А.Ю., Сергиенко В.И., Васильева М.С., Кондриков Н.Б. Ni-, Cu-содержащие оксидные слои на алюминии. Получение, состав и каталитические свойства // *Доклады Академии наук*. - 2007. - Т. 415.- С. 219-222.
 23. Руднев В.С., Тырина Л.М., Устинов А.Ю., Выборнова С., Лукиянчук И.В. Сравнительный анализ состава, строения и каталитической активности композиций NiO-CuO-TiO_2 на титане и $\text{NiO-CuO-Al}_2\text{O}_3$ на алюминии // *Кинетика и катализ*. - 2010. - Т. 31, № 2. - С. 281-287.
 24. Ахметов Н.С. *Общая и неорганическая химия*. 4-е издание, исправлено. - М.: Высшая школа, Издательский центр «Академия», 2001. - 743 с.
 25. Лыньков Л.М., Богуш В.А., Бороботько Т.В., Украинец Е.А., Колбун Н.В. Новые материалы для экранов электромагнитного излучения. // *Доклады БГУИР*. – 2004, № 3. - С. 152–167.

26. Ковнеристый Ю.К., Лазарева Ю.И., Раваев А.А. Материалы, поглощающие СВЧ-излучения. М.: Наука, 1982. - 164 с.
27. Pistoia G., Temperoni C., Gignini P., Icovi M., Panero S. Nonstoichiometric molybdenum oxides as cathodes for lithium cells based on $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$ // Journal of Electroanalytical Chemistry. - 1980. - V. 108, № 2. - P. 169-180.
28. Гончаров И.Б., Фиалко У.Ф. Ионный циклотронный резонанс в реакциях ионных кластеров оксида молибдена с аммиаком // Журнал физической химии. - 2002. – Т. 76, № 9. - С. 1610-1617.
29. Song G.M., Wang Y.J., Zhou Y. Elevated temperature ablation resistance and thermophysical properties of tungsten matrix composites reinforced with ZrC particles // Journal of Materials Science. - 2001. - V. 36, N. 19. - P. 4625-4631.
30. Kaspar J., Fornasiero P., Hickey N. Automotive catalytic converters: current status and some perspectives // Catalysis Today. - 2003. - V. 77, N. 4. - P. 419-449.
31. Крылова А.В., Михайличенко А.И. Церийоксидсодержащие платиновые и палладиевые катализаторы. Часть I // Химическая технология. – 2003, № 2. - С. 13-21.
32. Попова Н.М. Катализаторы очистки выхлопных газов автотранспорта. Алма-Ата: Наука, КазССР, 1987. - 222 с.
33. Centi G. Supported palladium catalysts in environmental catalytic technologies for gaseous emissions // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. - 2001. - V. 173, N. 1-2. - P. 287-312.
34. Макарашин Л.Л., Пармон В.Н. Микроканальные каталитические системы для водородной энергетики // Российский химический журнал. - 2006. - Т. 50, № 6. - С. 19-25.
35. Попова Н.М., Савельева Г.А. Формирование активных центров смешанных палладиевых катализаторов на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ окислительной очистки газов и их роль в адсорбции и активации оксида углерода и кислорода // Теоретическая и экспериментальная химия. - 1991. - Т. 27, № 6. - С. 646-653.

36. Курзина И.А., Айрес Ф.С., Сервантес Г.Г., Бертолини Ж.К. Палладиевые катализаторы, нанесенные на нитрид кремния, в реакции глубокого окисления метана // Журнал физической химии. - 2006. - Т. 80, № 10. - С. 1868-1873.
37. Мохначук О.В., Соловьев С.А., Сенкевич А.И. Влияние оксидов редкоземельных элементов (CeO_2 , La_2O_3) на свойства $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов восстановления оксидов азота метаном // Теоретическая и экспериментальная химия. - 2006. - Т. 46, № 1. - С. 44-48.
38. Marinina G. I., Vasilyeva M. S., Lapina A. S., Ustinov A. Yu., Rudnev V. S. Electroanalytical properties of metal-oxide electrodes formed by plasma electrolytic oxidation // Journal of Electroanalytical Chemistry. - 2013. - V. 689. - P. 262-268.
39. Патент РФ 22487198. Металлоксидный электрод, способ его получения и применение / Маринина Г.И., Васильева М.С., Лапина А.С.; опубл. 10.07.2013, Бюл. № 19.
40. Васильева М.С., Кондриков Н.Б., Тырина Л.М., Руднев В.С., Курявый В.Г. // Использование метода микродугового оксидирования для получения малоизнашиваемых анодов на основе титана / Химия и химическое образование: 2-ой международный симпозиум: Сборник научных трудов – Владивосток: ДВГУ, 2000. – С. 130–132.
41. Стефанович Г.Б., Большакова И.П. Тонкие плёнки оксидов переходных металлов. Электронный учебник. 2004. - Режим доступа: <http://plasma.karelia.ru/pub/nano-kurs>.
42. Лазарев В.Б., Красов В.Г., Шаплыгин И.С. Электропроводность окисных систем и пленочных структур. М.: Наука, 1979. - 168 с.
43. Gabal M.A., Al Angari Y.M., Kadi M.W. Structural and magnetic properties of nanocrystalline $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ prepared through oxalates precursors // Polyhedron. - 2011. - V. 30, N. 6. - P. 1185-1190.
44. Nakhjavan B., Tahir M.N., Panthofer M., Gao H., Schladt T.D., Gasi T., Ksenofontov V., Branscheid R., Weber S., Kolb U., Schreiber L.M., Tremel W.

- Synthesis, characterization and functionalization of nearly mono-disperse copper ferrite $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanoparticles // *Journal of Materials Chemistry*. - 2011. - V. 21, N. 19. - P. 6909-6915.
45. Самсонов Г.В., Борисова А.Л., Жидкова Т.Г., Знатокова Т.Н., Калошина Ю.П., Киселева А.Ф., Кислый П.С., Ковальченко М.С., Косолапова Т.Я., Малахов Я.С., Малахов В.Я., Панасюк А.Д., Славута В.И. Ткаченко Н.И. Физикохимические свойства окислов. Справочник. М.: Металлургия, 1978. - 472 с.
46. Яковлева Д.С., Малиненко В.П., Пергамент А.Л., Стефанович Г.Б. Электрические и оптические свойства тонких пленок гидратированного пентаоксида ванадия при электрохромном эффекте // *Письма в ЖТФ*. - 2007. - Т. 33, № 23. - С. 75-80.
47. Гаврилюк А.И., Секушин Н.А. Электрохромизм и фотохромизм в оксидах вольфрама и молибдена. Л.: Наука, 1990. - 100 с.
48. Васько А.Т., Ковач С.К. Электрохимия тугоплавких металлов. Киев: Техника, 1983. - 160 с.
49. Кулинич С.А., Farzaneh M., Du X.W. Особенности роста антикоррозионного покрытия из оксида марганца на поверхности сплава алюминия // *Неорганические материалы*. - 2007. - Т. 43, № 9. - С. 1067-1075.
50. Freund H.-J. Metal-Supported Ultrathin Oxide Film Systems as Designable Catalysts and Catalyst Supports // *Surface Science*. - 2007. - V. 601. - P. 1438-1442.
51. Козик В.В., Борило Л.Н., Чернов Е.Б., Лыскова Е.А. Тонкопленочные наносистемы на основе двойных оксидов циркония и германия // *Известия Томского политехнического университета*. - 2006. - Т. 309, № 5. - С. 64-67.
52. Садыков В. А. Оксидные катализаторы / В сб. лекций «Курсы повышения квалификации по катализаторам и каталитическим процессам», под. ред. проф. А.С. Носкова. Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 2002. - 374 с.

53. Takada T., Kasahara S., Omata K., Yamada M. Catalytic oxidation of CO and H₂ mixture over cobalt-containing oxides // Nippon Kagaku Kaishi. – 1994, N. 9. - P. 793-799.
54. Каталитические свойства веществ. Справочник. Т. 4. Под общей ред. Я.Б. Гороховатского. Киев: Наукова Думка, 1977. - 295 с.
55. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. – М.: Наука, 1988. - 304 с.
56. Крылов О.В. Гетерогенный катализ: учеб. пособие для вузов. - М.: ИКЦ «Академкнига», 2004.- 679 с.
57. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. М.: Химия, 1974. - 592 с.
58. Краткая химическая энциклопедия. В 5 т. Т. 2. / ред. кол. И.Л. Кнунянц (отв. ред.) и др. - М.: «Советская Энциклопедия», 1963. – 1088 с.
59. Садыков В.А., Павлова С.Н., Бунина Р.В., Аликина Г.М., Тихов С.Ф., Кузнецова Т.Г., Фролова Ю.В., Лукашевич А.И., Снегуренко О.И., Сазонова Н.Н., Казанцева Е.В., Дятлова Ю.Н., Усольцев В.В., Золотарский И.А., Боброва Л.Н., Кузьмин В.А., Гогин Л.Л., Востриков З.Ю., Потапова Ю.В., Музыкантов В.С., Паукштис Е.А., Рогов В.А., Собянин В.А., Пармон В.Н. Селективное окисление углеводородов в синтез-газ при малых временах контакта: дизайн блочных катализаторов и основные параметры процесса // Кинетика и катализ. - 2005. - Т. 46, № 2. - С. 243-268.
60. Макарашин Л.Л., Андреев Д.В., Павлова С.Н., Садыков В.А., Собянин В.А., Пармон В.Н., Гулевич А.В., Привезенцев В.В. Эффективность работы катализатора в микрореакторе парциального окисления метана // Катализ в альтернативной энергетике. – 2007, № 2 (46). - С. 132-134.
61. Тихов С.В., Романенков В.Е., Садыков В.А., Пармон В.Н., Ратько А.И. Пористые композиты на основе оксид-алюминиевых керметов (синтез и свойства). Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2004. - 205 с.
62. Patent US 5 744 104. Electrically heated catalytic converter for an engine / Sakurai K.; 1998.

63. Патент на полезную модель № 109 016 U1. Металлический носитель катализатора / Руднев В.С., Зорин А.В., Пермьяков В.В., Тырина Л.М., Лукиянчук И.В., Медков М.А.; Решение о выдаче патента от 14.06.2011 по заявке №2011113213. Приоритет 05.04.2011.
64. Патент РФ 2103057 (51). Катализатор окисления оксида углерода и углеводородов (варианты) / Черных Г.В., Тихов С.Ф., Садыков В.А., Лысов В.Ф.; опубл. 27.01.1998, бюл. № 1.
65. Фесик Е.В., Заражевский В.И., Мальчиков Г.Д. Ренийсодержащие катализаторы процессов для нейтрализации выхлопных газов автомобиля. Каталитические системы на металлическом носителе // Известие вузов. Химия и химическая технология. - 2012. - Т. 55, № 3. - С. 83-87.
66. Бредихин С.И., Жохов А.А., Фролова Е.А., Ледуховская Н.В., Курицына И.Е., Сеницын В.В., Коровкин Е.В. Защитные покрытия на основе Mn-Co-шпинели для токовых коллекторов твердооксидных топливных элементов // Электрохимия. - 2009. - Т.45, № 5. - С. 555-561.
67. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. М.: ИКЦ Академкнига, 2006. - 309 с.
68. Сумм Б.М., Иванова Н.И. Объекты и методы коллоидной химии в нанохимии // Успехи химии. - 2000. - Т. 69, № 11. - С. 995-1008.
69. Борило Л.П., Спивакова Л.Н. Синтез и свойства тонких пленок на основе системы двойных оксидов $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$. // Журнал прикладной химии. - 2013. - Т. 86, № 7. - С. 1022-1029.
70. Sarkar P., Huang X., Nicholson P.S. Structural ceramic microlaminates by electrophoretic deposition // Journal of the American Ceramic Society. - 1992. - V. 75, N. 10. - P. 2907-2909.
71. Ishihara T., Sato K., Takita Y. Electrophoretic deposition of Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 electrolyte films in solid oxide fuel cells // Journal of the American Ceramic Society. - 1996. - V.79, N. 4. - P. 913-919.
72. Черненко В.И., Снежко Л.А., Папанова И.И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом. Л.: Химия, 1991. - 128 с.

73. Гордиенко П.С., Руднев В.С., Гнеденков С.В., Яровая Т.П., Хрисанфова О.А., Тырин В.И., Тырина Л.М. Электрохимический синтез на поверхности металлов структур, перспективных для применения в катализе // Журнал прикладной химии. - 1995. - Т. 68, № 6. - С. 971-974.
74. Руднев В.С., Кондриков Н.Б., Тырина Л.М. Богута Д.Л., Васильева М.С., Лукиянчук И.В. Каталитически активные структуры на металлах // Серия Критические технологии. Мембраны. – 2005, № 4 (28). - С. 63-67.
75. Гордиенко П.С. Образование покрытий на аноднополяризованных электродах в водных электролитах при потенциалах искрения и пробоя. Владивосток: Дальнаука, 1996. - 216 с.
76. Гордиенко П.С., Руднев В.С. Электрохимическое формирование покрытий на алюминии и его сплавах при потенциалах искрения и пробоя. Владивосток: Дальнаука, 1999. - 233 с.
77. Руднев В.С. Многофазные анодные слои и перспективы их применения // Защита металлов. - 2008. - Т. 44, № 3. - С. 283-292.
78. Jin F.Y., Chu P. K., Tong H. H., Zhao J. Improvement of surface porosity and properties of alumina films by incorporation of Fe micrograins in micro-arc oxidation // Applied Surface Science. - 2006. - V. 253, N. 2. - P. 863-868.
79. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. В 2-х т. Т. 2. М.: Техносфера, 2011. - 463 с.
80. Ракоч А.Г., Дуб А.В., Гладкова А.А. Анодирование легких сплавов при различных электрических режимах. Плазменно-электролитическая нанотехнология. М.: Изд-во «Старая Басманная», 2012. - 495 с.
81. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Сергиенко В.И. Композиционные многофункциональные покрытия на металлах и сплавах, формируемые плазменным электролитическим окислением. Владивосток: Дальнаука, 2013. - 460 с.

82. Руднев В.С. Рост анодных оксидных слоев в условиях действия электрических разрядов // Защита металлов. - 2007. - Т.43, №3. - С.296-302.
83. Марков Г.А., Белеванцев В.И., Терлеева О.П., Шулепко Е.К., Кириллов В.И. Износостойкость покрытий, нанесенных анодно-катодным микродуговым методом // Трение и износ. - 1988. - Т. 9, № 2. - С. 286-290.
84. Руднев В.С., Яровая Т.П., Недозоров П.М., Богута Д.Л., Душина Н.Е. Защитные оксидные слои на алюминии // Коррозия: материалы, защита. – 2005, № 6. - С. 21-27.
85. Rudnev V.S., Yarovaya T.P., Boguta D.L, Tyrina L.M., Nedozorov P.M., Gordienko P.S. Anodic spark deposition of P, Me(II) or Me(III) containing coatings on aluminium and titanium alloys in electrolytes with polyphosphate complexes // Journal of Electroanalytical Chemistry. - 2001. - V. 497, № 1-2. - P. 150-158.
86. Patel J.L., Saka N. Microplasmic coatings // American Ceramic Society Bulletin. - 2001. - V. 80, N. 4. - P. 27-29.
87. Руднев В.С., Килин К.Н., Малышев И.В., Яровая Т.П., Недозоров П.М., Попович А.А. Плазменно-электролитическое оксидирование титана в электролите с $Zr(SO_4)_2$ // Физикохимия поверхности и защита материалов. - 2010. - Т. 46, № 6. - С. 634-639.
88. Гордиенко П.С., Гнеденков С.В. Микродуговое оксидирование титана и его сплавов. Владивосток: Дальнаука, 1997.- 185 с.
89. Patent DD 248064. Multicomponent oxide-complex catalysis / Kurze P., Schreckenbach J., Krysmann W., Schwarz Th., Rabending K., Sammer H., Finster J.; 29.07.1987.
90. Патент РФ 2152255. Способ получения оксидных каталитически активных слоев и каталитически активный материал, полученный данным способом / Мамаев А.И., Бутягин П.И.; опубл. 10.07.2000, Бюл. № 19.
91. Хохряков Е.В., Бутягин П.И., Мамаев А.И. Формирование оксидных слоев с содержанием переходных металлов методом микродугового

- оксидирования // Каталитический дизайн – от исследований на молекулярном уровне к практической реализации. Тез. докл. 1-ой Межд. Школы – конференции молодых ученых по катализу. – Новосибирск, 2002. - С. 86 - 87.
92. Gruss L.L., McNeil W. Anodic spark reaction product in aluminate, tungstate and silicate solutions // *Electrochemical Technology*. - 1963. - V. 1, N. 9-10. - P. 283-287
93. Kurze P., Schreckenbach J., Schwarz T., Krysmann W. Beschichten durch anodische oxidation unter funkenentladung (ANOF) // *Metalloberfläche*. - 1986. - Bd. 40, № 12. - S. 539 – 540.
94. Руднев В.С., Гордиенко П.С., Яровая Т.П., Панин Е.С., Коньшина Г.И., Чекатун Н.В. Кобальт-содержащие анодные пленки на вентильных металлах // *Электрохимия*. - 1994. - Т.30, № 7. - С. 914 - 917.
95. Руднев В.С., Гордиенко П.С., Яровая Т.П., Завидная А.Г., Коньшина Г.И. Элементный состав пленок, полученных на сплаве алюминия в фосфатном электролите микроплазменным анодированием // *Журнал прикладной химии*.- 1993.- Т. 66, № 7.- С. 1456-1460.
96. Гордиенко П.С., Руднев В.С., Орлова Т.И., Курносова А.Г., Завидная А.Г., Руднев А.С., Тырин В.И. Ванадийсодержащие анодно-оксидные пленки на сплавах алюминия // *Защита металлов*.- 1993. - Т. 29, № 5. - С. 739-742.
97. Patcas F., Krysmann W., Honicke D., Buciumana F.-C. Preparation of structured egg-shell catalysts for selective oxidations by the ANOF technique // *Catalysis Today*. - 2001. - V. 69, № 1-4. - P. 379-383.
98. Карпушенков С.А. Микроплазменное электрохимическое формирование композиционных покрытий на поверхности металлов. Автореф. дис. ...канд. хим. наук. - Минск: Белорус. гос. ун-т., 2010. – 22 с.
99. Liu D., Jiang B., Zhai M., Li Q. Cu (II)-containing micro-arc oxidation ceramic layers on aluminum: formation, composition, and catalytic properties // *Materials Science Forum*. - 2011. - V. 695. - P. 21-24.

100. Патент РФ 2241541. Способ получения оксидных катализаторов / Руднев В.С., Васильева М.С., Яровая Т.П., Кондриков Н.Б., Тырина Л.М., Гордиенко П.С.; опубл. 10.12.04, Бюл. № 34.
101. Васильева М.С., Руднев В.С., Тырина Л.М., Кондриков Н.Б., Будина А.Н. Состав и каталитическая активность плазменно-электролитических оксидно-марганцевых пленок на титане, модифицированных соединениями серебра // Журнал прикладной химии. - 2005. - Т. 78, № 11. - С. 1891-1894.
102. Кондриков Н.Б., Руднев В.С., Васильева М.С., Тырина Л.М., Яровая Т.П., Рожков А.В. Перспективы применения в автомобилях оксидных пленочных катализаторов, сформированных плазменно-электролитическим оксидированием // Химия в интересах устойчивого развития. - 2005. - Т. 13, № 6. - С. 851-853.
103. Руднев В.С., Васильева М.С., Бондаренко М.В., Курявый В.Г., Кондриков Н.Б. Кобальтсодержащие слои на титане // Неорганические материалы. - 2007. - Т. 43, № 6. - С. 729-731.
104. Кондриков Н.Б., Руднев В.С., Щитовская Е.В., Хабалов В.В., Моргун Н.П., Васильева М.С., Лукиянчук И.В., Устинов А.Ю., Тырина Л.М., Курявый В.Г., Артемьянов А.П., Цветнов М.А. Исследования в области адсорбции, катализа и электрокатализа на углеродных материалах, оксидных и наноструктурных покрытиях на металлах. Вестник ДВО РАН. – 2009, № 2 (144). - С. 77-83.
105. Лукиянчук И.В., Тырина Л.М., Руднев В.С. Каталитические свойства композиций Ni-, Cu-содержащая оксидная пленка/сплав алюминия // Физикохимия поверхности и защита материалов. - 2009. - Т. 45, № 5. - С. 527-528.
106. Лукиянчук И.В., Руднев В.С., Тырина Л.М., Недозоров П.М., Бересток О.Г. Формирование, строение, состав, каталитические свойства Ni-, Cu-, Mn-, Co-содержащих пленок на алюминии // Журнал прикладной химии. - 2009. - Т. 82, № 6. - С. 943-951.

107. Васильева М.С., Руднев В.С., Устинов А.Ю., Курявый В.Г., Скляренко О.В., Кондриков Н.Б. Ni-, Cu-содержащие оксидные пленки на титане // Журнал неорганической химии. - 2009. - Т. 54, № 11. - С. 1787-1791.
108. Руднев В.С., Медков М.А., Стеблевская Н.И., Лукиянчук И.В., Тырина Л.М., Белобелецкая М.В. Композиции Pt/SiO₂ и Pt/TiO₂/Ti и их каталитические свойства // Химическая технология. - 2009. - Т. 10, № 12. - С. 722-725.
109. Патент РФ 2342999. Способ получения никельмедного оксидного катализатора / Руднев В.С., Тырина Л.М., Лукиянчук И.В.; опубл. 10.01.2009, Бюл. № 1 - 2009.
110. Васильева М.С., Руднев В.С., Устинов А.Ю., Недозоров П.М., Кондриков Н.Б. Плазменно-электрохимическое формирование оксидных слоев на титане в водных электролитах с трилонатными комплексами марганца // Журнал прикладной химии. - 2010. - Т. 83, № 3. - С. 435-440.
111. Тырина Л.М., Руднев В.С., Яровая Т.П., Устинов А.Ю., Лукиянчук И.В., Пермяков В.В. Получение, состав, активность в окислении СО анодных слоев с платиной на алюминии и титане // Журнал прикладной химии. - 2010. - Т. 83, № 4. - С. 627-633.
112. Васильева М.С., Руднев В.С., Скляренко О.Е., Тырина Л.М., Кондриков Н.Б. Никель-медные оксидные катализаторы окисления СО на титановой основе // Журнал общей химии. - 2010. - Т. 80, № 8. - С. 1247-1253.
113. Руднев В.С., Тырина Л.М., Зорин А.В., Пермяков В.В. Состав, строение и каталитическая активность Ni-, Cu-содержащих плазменно-электролитических покрытий на титане // Журнал прикладной химии. - 2010. - Т. 83, № 9. - С. 1476-1480.
114. Лебухова Н.В., Руднев В.С., Чигрин П.Г., Макаревич К.С., Лукиянчук И.В., Карпович Н.Ф. Композиции Li₂Cu₂(MoO₄)₃/TiO₂+SiO₂/Ti для каталитического дожигания дизельной сажи // Катализ в промышленности. - 2011, № 2. - С. 47-52.

115. Rudnev V.S., Tyrina L.M., Lukiyanchuk I.V., Yarovaya T.P., Malyshev I.V., Ustinov A.Yu. Titanium-supported Ce-, Zr-containing oxide coatings modified by platinum or nickel and copper oxides and their catalytic activity in CO oxidation // *Surface & Coatings Technology*. - 2011. - V. 206, N. 2-3. - P. 417-424.
116. Патент РФ 2417123. Способ получения катализатора для очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания / Стеблевская Н.И., Медков М.А., Белобелецкая М.В., Руднев В.С., Лукиянчук И.В.; опубл. 27.04.2011, Бюл. № 12.
117. Васильева М.С., Руднев В.С., Кондриков Н.Б., Wiedenmann F., Wybornov S., Яровая Т.П., Jiang X. Каталитическая активность Ce-, Zr- и Mn-содержащих оксидных слоев на титане в процессе газификации биомассы // *Химия в интересах устойчивого развития*. - 2012. - Т. 20, № 2. - С. 173-180.
118. Rudnev V.S., Wybornov S., Lukiyanchuk I.V., Staedler T., Jiang X., Ustinov A.Yu., Vasilyeva M.S. Thermal behavior of Ni- and Cu-containing plasma electrolytic oxide coatings on titanium // *Applied Surface Science*. - 2012. - V. 258, N. 22. - P. 8667-8672.
119. Патент РФ 2455069. Способ получения катализатора дожигания дизельной сажи / Руднев В.С., Лебухова Н.В., Чигрин П.Г., Лукиянчук И.В., Макаревич К.С., Кириченко Е.А.; опубл. 10.07.2012, Бюл. № 19.
120. Патент РФ 2465047. Способ получения катализатора для очистки выхлопных газов ДВС / Медков М.А., Стеблевская Н.И., Белобелецкая М.В., Руднев В.С., Малышев И.В.; опубл. 27.10.2012, Бюл. № 30.
121. Васильева М.С., Руднев В.С., Смирнов И.С. Влияние условий термообработки на каталитическую активность системы $MnO_x/SiO_2/TiO_2/Ti$ // *Журнал прикладной химии*. - 2013. - Т.86, № 1. - С. 123–126.
122. Стеблевская Н.И., Медков М.А., Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Белобелецкая М.В., Зорин А.В., Пермяков В.В. Каталитически активные

- покрытия из благородных металлов и оксидов редкоземельных элементов // Журнал прикладной химии. - 2013. - Т. 86, № 5. - С. 780-785.
123. Haruta M. Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature for below 0 degrees C // Chemistry Letters. – 1987, N. 2. - P. 405-408.
124. Тырина Л.М., Руднев В.С., Устинов А.Ю., Лукиянчук И.В., Недозоров П.М. Pt-содержащие оксидные слои на титане и алюминии // Неорганические материалы. - 2009. - Т. 45, № 4. - С. 464-467.
125. Лебухова Н.В., Руднев В.С., Чигрин П.Г., Лукиянчук И.В., Устинов А.Ю., Макаревич К.С. Композиции $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$ для каталитического дожига дизельной сажи // Химическая технология. – 2010, № 12. - С. 740-746.
126. Справочник металлиста. В 5 т. Т. 2. / под ред. А.Г. Рахштадта и В.А. Брострема. - М.: Машиностроение, 1976. - 720 с.
127. Ямпольский А.М. Травление металлов. - М. Металлургия, 1980. - 168 с
128. Грилихес С.Я. Обезжиривание, травление и полирование металлов. Л.: Машиностроение, 1977. - 112 с.
129. Karpushenkov S.A., Shchukin G.L., Belanovich A.L., Savenko V.P., Kulak A.I. Plasma electrolytic ceramic-like aluminum oxide coatings on iron // Journal of Applied Electrochemistry. - 2010. - V. 40. - P. 365-374.
130. Руднев В.С., Яровая Т.П., Недозоров П.М., Устинов А.Ю., Тырина Л.М., Малышев И.В., Егоркин В.С., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Получение плазменно-электролитическим оксидированием титана композиций $\text{ZrO}_2+\text{CeO}_x+\text{TiO}_2/\text{Ti}$ и исследование их характеристик // Физикохимия поверхности и защита материалов. - 2011. - Т. 47, № 5. - С. 517-524.
131. Заявка на изобретение № 2013159246. . Способ получения прекурсора на основе гидратированного диоксида титана, содержащего наноразмерные металлические частицы палладия, и получение каталитически активных

- покрытий с использованием прекурсора / Авраменко В.А., Папынов Е.К., Братская С.Ю., Портнягин, А.С., Зорин А.В., Сергиенко В.И.
132. Бобров Н.Н., Леонов А.С., Белов А.Н., Демидов М.Б., Титов В.П., Ванин Е.А., Липишанов П.П. Новые приборы для испытаний каталитических и сорбционных свойств материалов // Катализ в промышленности. – 2005, № 2. - С. 50-58.
133. Черных И.В., Лукиянчук И.В., Руднев В.С., Недозоров П.М., Тырина Л.М., Устинов А.Ю. Модифицированные оксидами переходных металлов силикатные покрытия на титане и их активность в окислении СО // Журнал прикладной химии. - 2013. - Т. 86, № 3. - С. 345-352.
134. Lukiyanchuk I.V., Rudnev V.S., Chernykh I.V., Malyshev I.V., Tyrina L.M., Adigamova M.V. Composites with transition metal oxides on aluminum and titanium and their activity in CO oxidation // Surface and Coatings Technology. - 2013. - V. 231. - P. 433-438.
135. Черных И.В., Лукиянчук И.В., Руднев В.С. Cu-содержащие оксидные катализаторы на металлических носителях // Российский конгресс по катализу "Роскатализ", 3-7 октября 2011, Москва, Сборник тезисов докладов / Под общей редакцией акад. В.Н. Пармона. Т. 2. - 175 с.
136. Lukiyanchuk I.V., Chernykh I.V., Rudnev V.S., Tyrina L.M., Ustinov A.Y. Binary Oxides of Transition Metals on Aluminum and Titanium in CO Oxidation IX International Conference Mechanisms of Catalytic reactions. St. Petersburg, October 20- 25, 2012. - P. 215.
137. Дульнев А.В., Ефремов В.Н., Обысов М.А., Голосман Е.З., Якерсон В.И. Исследование Ni-Cu-катализаторов нанесенного типа, полученных с применением керамических носителей // Журнал прикладной химии. - 2004. - Т. 77, № 9. - С. 1501-1509.
138. Завьялова У.Ф., Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Лунин В.В., Шитова Н.Б., Рыжова Н.Д., Шмаков А.Н., Низовский А.И., Цырульников П.Г. Самораспространяющийся синтез нанесенных оксидных катализаторов

- окисления СО и углеводов // Кинетика и катализ. - 2005. - Т. 46, № 5. - С. 795-800.
139. Рубинштейн А.М., Дулов А.А., Якерсон В.И., Горская Л.А., Абрамова Л.А. Получение и свойства соосажденных катализаторов системы NiO-TiO₂ // Известия АН СССР. Серия Химическая. - 1974, № 7. - С. 1645-1647.
140. Trusova E.A., Tsodikov M.V., Slivinskii E.V., Hernandez G.G., Bukhtenko O.V., Zhdanova T.N., Kochubey D.I., Navio J.A. The effect of the structure of Cu-Ti oxide systems obtained by sol-gel synthesis on the nature of catalytic centres and catalytic activity in low-temperature CO oxidation // Mendeleev Communications - 1998. - P. 102-104.
141. Вовна В.И., Гнеденков С.В., Гордиенко П.С., Кузнецов М.В., Синебрюхов С.Л., Чередниченко А.И., Хрисанфова О.А. Рентгеноэлектронное исследование поверхностных слоев на титане, полученных методом микродугового оксидирования // Электрохимия. - 1998. - Т. 34, № 10. - С. 1208-1211.
142. Руднев В.С., Ваганов-Вилькинс А.А., Устинов А.Ю., Недозоров П.М. Углерод в оксидных слоях, формируемых действием электрических разрядов // Физикохимия поверхности и защита материалов. - 2011. - Т. 47, № 3. - С. 277-285.
143. Боресков Г.К. Некоторые возможности предвидения каталитической активности твердых катализаторов окислительно-восстановительных реакций // Кинетика и катализ. - 1967. - Т. 8, № 5. - С. 1020-1033.
144. Боресков Г.К., Маршнева В.И. Механизм окисления окиси углерода на окислах переходных металлов четвертого периода // Доклады Академии наук СССР. - 1973. - Т. 213, № 1. - С. 112-115.
145. Боресков Г.К. Катализ. Вопросы теории и практики. Избранные труды. Новосибирск: Наука, 1987. - 536 с.

146. Рубаник М.Я., Холявенко К.М., Гершингорина А.В., Лазукин В.И. Каталитическая активность окислов металлов в реакции окисления пропилена // Кинетика и катализ. - 1964. - Т. 5, № 4. - С. 666-667.
147. Попова Н.М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. М.: Химия, 1991. - 176 с.
148. Сазонов В.А., Поповский В.В., Боресков Г.К. Каталитическая активность окислов металлов и энергия связи кислорода // Кинетика и катализ. - 1968. Т. 9, № 2. - С. 312-318.
149. Марданова Н.М., Ахвердиев Р.Б., Талышинский Р.М., Меджидов А.А., Али-заде Ф.М., Ризаев Р.Г. Окисление монооксида углерода на катализаторе (Cu, Cr, Mn)/ γ -Al₂O₃ различного генеза // Кинетика и катализ. - 1996. - Т. 37, № 1. - С. 90-95.
150. Matsumoto S. Recent advances in automobile exhaust catalysts // Catalysis Today. - 2004. - V. 90, № 3-4. - P. 183-190.
151. Кузнецова Т.Г., Садыков В.А. Особенности дефектной структуры метастабильных нанодисперсных диоксидов церия и циркония и материалов на их основе // Кинетика и катализ. - 2008. - Т. 49, № 6. - С. 886-905.
152. Иванова А.С. Физико-химические и каталитические свойства систем на основе CeO₂ // Кинетика и катализ. - 2009. - Т. 50, № 6. - С. 831-849.
153. Лукиянчук И.В., Черных И.В., Руднев В.С., Устинов А.Ю., Тырина Л.М., Недозоров П.М., Дмитриева Е.Э. Каталитически активные кобальтмедные оксидные слои на алюминии и титане // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2014. - Т. 50, № 2. - С. 183–191.
154. Руднев В.С., Васильева М.С., Лукиянчук И.В., Черных И.В. Каталитически активные в окислении СО кобальтсодержащие оксидные слои на титане, сформированные методом плазменно-электролитического оксидирования // Журнал прикладной химии. - 2012. - Т. 85, № 6. - С. 973-976.

155. Черных И.В., Лукиянчук И.В., Руднев В.С. Модифицирование покрытий оксидами переходных металлов // III Международный симпозиум по сорбции и экстракции: Школа молодых ученых «Сорбция и экстракции: проблемы и перспективы»: материалы / под общей ред. чл.-корр. РАН Авраменко В.А. – Владивосток: ДВГТУ, 2010. - С. 167-169.
156. Черных И.В., Лукиянчук И.В., Руднев В.С. Кобальт-медные оксидные катализаторы окисления СО на алюминии и титане Сборник докладов XXXI Всероссийского Симпозиума молодых ученых по химической кинетике. Москва, 18-21 ноября 2013г. - 46 с.
157. Yu Y., Takei T., Ohashi H., He H., Zhang X., Haruta M. Pretreatments of Co_3O_4 at moderate temperature for CO oxidation at -80°C // Journal of Catalysis. - 2009. - V. 267. - P. 121–128.
158. Колотилов С.В., Гавриленко К.С., Канцерова М.Р., Яковенко А.В., Степаненко Н.Н., Касьян Н.В., Швец А.В. Каталитическая активность наноразмерных Co-Cu-оксидных систем в реакции глубокого окисления метана // Теоретическая и экспериментальная химия. - 2005. - Т. 41, № 6. - С. 331-334.
159. Олексенко Л.П. Особенности формирования активных центров Со-содержащих катализаторов окисления СО на носителях разной химической природы // Теоретическая и экспериментальная химия. - 2004. - Т. 40, № 5. - С. 316-321.
160. Lukiyanchuk I., Rudnev V., Tyrina L.M., Chernykh I.V. Plasma electrolytic oxide coatings on valve metals and their activity in CO oxidation // 19th International Vacuum Congress (IVC-19). Paris, France. September 9-13, 2013. Abstracts. T01 Applied Surface Science. ASS-2-Or-2. P. 158/2887.
161. Biesinger M.C., Payne B.P., Grosvenor A.P., Lau L.W.M., Gerson A.R., Smart R.S. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni // Applied Surface Science. - 2011. - V. 257, № 7. - P. 2717-2730.

162. Espinós J.P., Morales J., Barranco A., Caballero A., Holgado J.P., and González-Eliphe A.R. Interface effects for Cu, CuO, and Cu₂O deposited on SiO₂ and ZrO₂. XPS determination of the valence state of copper in Cu/SiO₂ and Cu/ZrO₂ catalysts // *Journal of Physical Chemistry B*. - 2002. - V. 106, № 27. - P. 6921-6929.
163. Сеттерфильд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. М.: Мир, 1984. - 520 с.
164. Xu L.P., Sithambaram S., Zhang Y.S., Chen C.H., Jin L., Joesten R., Suib S.L. Novel urchin-like CuO synthesized by a facile reflux method with efficient olefin epoxidation catalytic performance // *Chemistry of materials*. - 2009. - V. 21, № 7. - P. 1253-1259.
165. Lojewska J., Kolodziej A., Kapica R., Knapik A., Tyczkowski J. In search for active non-precious metal catalyst for VOC combustion. Evaluation of plasma deposited Co and Co/Cu oxide catalysts on metallic structured carriers // *Catalysis Today*. - 2009. - V. 147S. - P. S94–S98.
166. Fierro G., Lo Jacono M., Inversi M., Dragone R., Porta P. TPR and XPS study of cobalt–copper mixed oxide catalysts: evidence of a strong Co–Cu interaction // *Topics in Catalysis*. - 2000. - V. 10. - P. 39–48.
167. Соловьев С.А., Орлик С.Г. Структурно-функциональный дизайн катализаторов очистки газовых выбросов двигателей внутреннего сгорания // *Кинетика и катализ*. - 2009. - Т. 50, № 5. - С. 734-744.
168. Jia L., Guo Y., Tran T.P., Sakurai M., Kameyama H. Synergistic effect of copper and cobalt in Cu-Co bulk oxide catalyst for catalytic oxidation of volatile organic compounds // *Journal of Chemical Engineering of Japan*. - 2012. - V. 45, № 8. - P. 590-596.
169. Smith M.L., Campos A., Spivey J.J. Reduction processes in Cu/SiO₂, Co/SiO₂, and CuCo/SiO₂ catalysts // *Catalysis Today*. 2012. V. 182. № 1. P. 60-66.
170. Лисицын А.С., Пармон В.Н., Дуплякин В.К., Лихолобов В.А. Современные проблемы и перспективы развития исследований в области

- нанесенных палладиевых катализаторов // Российский химический журнал. - 2006. - Т. 50, № 4. - С. 140-153.
171. Toebes M. L., van Dillen J.A., de Jong K.P. Synthesis of supported palladium catalysts // *Journal of Molecular Catalysis*. 2001. V. 173. N 1-2. P. 75–98.
172. Авраменко В.А., Братская С.Ю., Карпов П.А., Майоров В.Ю., Мироненко А.Ю., Паламарчук М.С., Сергиенко В.И. Макропористые катализаторы для жидкофазного окисления на основе оксидов марганца // Доклады АН. - 2010. - Т. 435, № 4. - С. 487-491.
173. Papunov E.K., Mayorov V.Yu., Palamarchuk M.S., Bratskaya S.Yu., Avramenko V.A. Sol-gel synthesis of porous inorganic materials using "core-shell" latex particles as templates // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. - 2013. - V. 68, N. 3. - P. 374-386.
174. Лукиянчук И.В., Черных И.В., Руднев В.С., Тырина Л.М., Папынов Е.К., Авраменко В.А., Курявый В.Г. Новый подход к синтезу Pd-содержащих катализаторов окисления СО // 2-я Российская конференция с международным участием "Новые подходы в химической технологии минерального сырья", 3-6 июня 2013, Санкт-Петербург, Материалы научной конференции, Часть 2. -Апатиты: Изд. Кольского научного центра, 2013. - С. 145-147.
175. Lukiyanchuk I.V., Papunov E.K., Rudnev V.S., Avramenko V.A., Chernykh I.V., Tyrina L.M., Ustinov A.Yu., Kuryavyi V.G., Marinin D.V. Oxide layers with Pd-containing nanoparticles on titanium // *Applied Catalysis A: General*. - 2014. - V. 485. - P. 222-229.
176. Luo M.-F., Hou Z.-Y., Yuan X.-X., Zheng X.-M. Characterization study of CeO₂ supported Pd catalyst for low-temperature carbon monoxide oxidation // *Catalysis Letters*. - 1998. - V. 50, N. 3-4. - P. 205-209.
177. Jiang B.L., Wang Y.M. Plasma electrolytic oxidation treatment of aluminium and titanium alloys // In: *Surface engineering of light alloys*. Edited by Hanshan Dong. Oxford, Cambridge, New Delhi: Woodhead Publishing Limited. - 2010. - P. 110-154.

178. Марков Г.А., Слонова А.И., Терлеева О.П. Химический состав, структура и морфология микроплазменных покрытий // Защита металлов. - 1997. - Т. 33, № 3. - С. 289-294.
179. Liu J.A., Zhu X.Y., Huang Z.Q., Yu S.R., Yang X.Z. Characterization and property of microarc oxidation coatings on open-cell aluminum foams // Journal of Coating Technology and Research. - 2012. - V. 9, N. 3. - P. 357-363.
180. Yao Z.P., Jiang Z.H., Zhang X.L. Effect of Na₂SO₄ on structure and corrosion resistance of ceramics coatings containing zirconium oxide on Ti-6Al-4V alloy // Journal of the American Ceramic Society. - 2006. - V. 89, N. 9. - P. 2929-2932.
181. Matykina E., Arrabal R., Monfort F., Skeldon P., Thompson G.E. Incorporation of zirconia into coatings formed by DC plasma electrolytic oxidation of aluminium in nanoparticle suspensions // Applied Surface Science. - 2008. - V. 255, N. 5. - P. 2830-2839.
182. Yao Z.P., Jiang Y.L., Jiang Z.H., Wang F.P., Wu Z.D. Preparation and structure of ceramic coatings containing zirconium oxide on Ti alloy by plasma electrolytic oxidation // Journal of Materials Processing Technology. - 2008. - V. 205, N. 1-3. - P. 303-307.
183. Wu Z.D., Yao Z.P., Jiang Z.H. Preparation and structure of microarc oxidation ceramic coatings containing ZrO₂ grown on LY12 Al alloy // Rare Metals. - 2008. - V. 27, N. 1. - P. 55-58.
184. Bayati M.R., Moshfegh A.Z., Golestani-Fard F. Synthesis of narrow band gap (V₂O₅)_x-(TiO₂)_{1-x} nano-structured layers via micro arc oxidation // Applied Surface Science. - 2010. - V. 256, N. 9. - P. 2903-2909.
185. He J., Luo Q., Cai Q.Z., Li X.W., Zhang D.Q. Microstructure and photocatalytic properties of WO₃/TiO₂ composite films by plasma electrolytic oxidation // Materials Chemistry and Physics. - 2011. - V. 129, N. 1-2. - P. 242-248.

186. Штефан В.В., Смирнова А.Ю. Электрохимическое формирование церийсодержащих каталитических материалов // Перспективные материалы. – 2014, № 1. - С. 60-64.
187. Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Коньшин В.В., Гордиенко П.С. Анодно-искровое осаждение Р- и W- или Мо-содержащих покрытий на сплавы алюминия и титана // Журнал прикладной химии. - 2002. - Т. 75, № 7. - С. 1099-1103.
188. Ryu H.S., Hong S.H. Corrosion Resistance and Antibacterial Properties of Ag-Containing MAO Coatings on AZ31 Magnesium Alloy Formed by Microarc Oxidation // Electrochemical Society. - 2010. - V. 157, N. 4. - P. C131-C136.
189. Salami N., Bayati M.R., Golestani-Fard F., Zargar H.R. UV and visible photodecomposition of organic pollutants over micro arc oxidized Ag-activated TiO₂ nanocrystalline layers // Materials Research Bulletin. - 2012. V. 47, N. 4. - P. 1080–1088.
190. Лукиянчук И.В., Руднев В.С., Устинов А.Ю., Морозова В.П., Адигамова М.В., Тырина Л.М., Черных И.В. Бифункциональные Fe-содержащие покрытия на алюминии, сформированные плазменно-электролитическим оксидированием // Журнал прикладной химии. - 2012. - Т. 85, № 11. - С. 1776-1780.
191. Lukiyanchuk I.V., Rudnev V.S., Tyrina L.M., Chernykh I.V. Plasma electrolytic oxide coatings on valve metals and their activity in CO oxidation // Applied Surface Science. - 2014. - V. 315. - P. 481-489.
192. Черных И.В., Лукиянчук И.В., Руднев В.С. Формирование покрытий методом плазменно-электролитического оксидирования. Сборник докладов международной конференции с элементами научной школы для молодежи: «Новые тенденции рационального природопользования. Вторичные ресурсы и проблемы экологии». Под ред. проф. Е.А. Гнездилова, Ю.В. Якубовского - Владивосток: ДВГТУ, 2010. - Т.3. - С. 144-148.

193. Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Васильева М.С., Адигамова М.В., Ваганов-Вилькинс А.А., Малышев И.В., Черных И.В. Структура и некоторые свойства многокомпонентных оксидных слоев на алюминии и титане. 5-й Международный симпозиум "Химия и химическое образование". - Владивосток: ДВФУ, 2011. - С. 50-51.
194. Патент РФ 1782004. Способ микродугового оксидирования вентильных металлов и их сплавов / Руднев В.С., Гордиенко П.С., Курносова А.Г., Орлова Т.И.; опуб. 23.12.1992, Бюл. № 47.
195. Лукиянчук И.В., Руднев В.С., Недозоров П.М. Об организации поверхности многокомпонентных плазменно-электролитических анодных слоев на алюминии // Журнал физической химии. - 2010. - Т.84, № 6. - С.1174-1180.
196. Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Курявый В.Г. Микрогранулы на поверхности анодных пленок // Физикохимия поверхности и защита материалов. - 2009. - Т. 45, № 1. - С. 75-77.
197. Rudnev V.S. Micro- and nano-formations on the surface of plasma electrolytic oxide coatings on aluminum and titanium // Surface and Coating Technol. - 2013. – V. 235. – P. 134-143.
198. Khokhryakov Ye.V., Butyagin P.I., Mamaev A.I. Formation of dispersed particles during plasma oxidation//Journal of Materials Science. - 2005. – V. 40. – P. 3007-3008.

Список сокращений и обозначений

ПЭО – плазменно-электролитическое оксидирование

МДО – микродуговое оксидирование

РЭС – рентгеноэлектронная спектроскопия

СЭМ – электронная сканирующая микроскопия

РСА – рентгеноспектральный анализ

РФА – рентгенофазовый анализ

h – толщина покрытия, мкм

i – плотность тока, А/см²

t – время формирования

T – температура

E_a – энергия активации

W_{50} – скорость реакции, соответствующая 50%-ной степени превращения

X – степень превращения (конверсия)

T_{50} – температура, соответствующая 50%-ной степени превращения

M – металл

PBW – фосфатно-боратно-вольфраматный электролит, содержащий (моль/л):

$0.066 \text{ Na}_3\text{PO}_4 + 0.034 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 0.006 \text{ Na}_2\text{WO}_4$

Выражаю благодарность всей лаборатории плазменно-электролитических процессов, особенно научному руководителю д.х.н. *Рудневу В.С.* и к.х.н. *Лукиянчук И.В.* за ценные дискуссии, обсуждения, постановку задач исследований.

Часть экспериментального материала, используемого в диссертационной работе, была получена при участии сотрудников Института химии ДВО РАН, в том числе:

- получение покрытий методом ПЭО в электролитах, содержащих $Zr(SO_4)_2$, $Zr(SO_4)_2 + Ce_2(SO_4)_3$ *Малышевым И.В.*
- измерение шероховатости покрытий с помощью конфокального лазерного сканирующего микроскопа к.х.н. *Дмитриевой Е.Э.*
- съемки рентгенограмм покрытий и определение кристаллических фаз в их составе проведены сотрудниками группы рентгеноструктурного анализа под руководством старшего научного сотрудника, к.х.н. *Кайдаловой Т.А.*
- определение элементного состава покрытий методом микрозондового анализа выполнено к.х.н. *Недозоровым П.М.*
- определение состава покрытий методом рентгеноэлектронной спектроскопии выполнено д.ф.-м.н., профессором *Устиновым А.Ю.*
- информация о распределении элементов по отдельным морфологическим образованиям поверхности, снимки поверхности высокого разрешения получены к.х.н., с.н.с. *Курявым В.Г.*
- получение покрытий методом темплатного золь-гель синтеза к.х.н. *Папыновым Е.К.*