

На правах рукописи

КИРИЧЕНКО Евгений Александрович

**ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕДНО-МОЛИБДАТНЫХ  
КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОКСИДНЫХ НОСИТЕЛЯХ**

02.00.04 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Владивосток – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт материаловедения ХИЦ ДВО РАН (г. Хабаровск).

Научный руководитель: кандидат химических наук  
**Лебухова Наталья Викторовна**  
(ФГБУН Институт материаловедения  
Хабаровского научного центра  
Дальневосточного отделения  
Российской академии наук, ведущий  
научный сотрудник)

Официальные оппоненты: доктор технических наук, доцент  
**Порозова Светлана Евгеньевна**  
(ФГБОУ ВО «Пермский национальный  
исследовательский политехнический  
университет», профессор)

кандидат физико-математических наук  
**Штарёв Дмитрий Сергеевич**  
(ФГБУН Институт тектоники и  
геофизики им. Ю.А. Косыгина  
Дальневосточного отделения  
Российской академии наук, старший  
научный сотрудник)

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Петрозаводский  
государственный университет»

Защита состоится «\_\_» \_\_\_\_\_ 2016 г. в \_\_\_\_\_ часов на заседании диссертационного совета Д 005.020.01 при Институте химии ДВО РАН по адресу: г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159, Институт химии ДВО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института химии ДВО РАН

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2016 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета, к.х.н.

О.В. Бровкина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность исследования.** В последние годы проблеме загрязнения атмосферы отходами, образующимися при сжигании органического топлива, уделяется пристальное внимание. Для обезвреживания дизельных выхлопов, основным токсичным компонентом которых является сажа, разработаны и введены в эксплуатацию сажевые фильтры. Температура сгорания сажи превышает  $550^{\circ}\text{C}$ , тогда как при рабочем режиме двигателя температурный диапазон дизельного выхлопа –  $200\text{-}400^{\circ}\text{C}$ . Лучшим техническим решением для очистки сажевого фильтра является нанесение катализаторов на его поверхность. Среди многообразия оксидных систем, способных понижать температуру окисления сажевых частиц, можно выделить лишь несколько, удовлетворяющих достаточно жестким требованиям, предъявляемым к термической и химической стабильности каталитических покрытий сажевых фильтров. С этой точки зрения перспективными являются медно-молибдатные катализаторы, не уступающие по активности наиболее хорошо изученному и применяемому на практике оксиду церия, и, кроме того, устойчивые к газу  $\text{SO}_2$ , всегда присутствующему в дизельных выбросах.

Большая часть исследований, касающихся контроля эмиссии сажевых частиц, выполнена на керамических монолитных блоках и пенах, однако использование металлических конструкций способно обеспечить более высокое сопротивление тепловым и механическим ударам, а также новые возможности создания сложной многоканальной формы сажевых фильтров. Получение на поверхности металлов оксидных покрытий с требуемым уровнем прочности и функциональных свойств до настоящего времени относится к достаточно трудным актуальным научно-техническим задачам. Как нетрадиционный подход к формированию композиций на поверхности конструкций сложной формы можно рассматривать сочетание растворных методов – создание на металле оксидного подслоя электрохимическим оксидированием с последующим химическим нанесением активных компонентов катализатора. Эффективными химическими способами приготовления однородных по составу сложнооксидных поверхностных слоёв, в том числе, обладающих нанокристаллической структурой, являются экстракционно-пиролитический (ЭП) синтез и метод пиролиза полимерно-солевых композиций (ППСК), имеющий, к тому же, определенные экологические преимущества. Однако возможности и особенности нанесения медно-молибдатных фаз из органических и водных растворов на различные подложки до настоящего времени не изучены. В этой связи является актуальным сравнительное исследование состава, структуры и свойств композитов, полученных ЭП и ППСК методами на оксидных ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), керамическом (базальт) и металлическом (оксидированный титан) носителях.

**Целью работы** является формирование растворными методами на различных оксидных носителях медно-молибдатных каталитических покрытий,

исследование влияния способа нанесения катализатора на его состав, морфологию и каталитическую способность к окислению углерода.

**Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:**

- оптимизация условий синтеза медно-молибдатного катализатора ППСК методом;
- исследование особенностей нанесения методами ЭП и ППСК медно-молибдатных покрытий на микро- и нанодисперсные оксидные материалы ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , базальт), сравнительный анализ состава, структуры и активности полученных каталитических систем;
- разработка способов формирования медно-молибдатных каталитических композиций на поверхности титана, обработанной методом плазменно-электрохимического оксидирования (ПЭО);
- выявление структурных факторов, определяющих реакцию способность композиционных покрытий на титане и характеристики процесса каталитического горения сажи;
- исследование механической прочности, термостойкости и стабильности к воздействию реакционной среды полученных каталитических композиций.

**Научная новизна:**

- установлены закономерности процесса пиролиза полимерно-солевых комплексов Cu и Mo; разработан низкотемпературный режим синтеза ( $550^\circ\text{C}$ ) фазы  $\text{CuMoO}_4$ , обладающей гомогенным составом и средним размером частиц менее 3 мкм;
- сравнительное исследование носителей катализатора ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) показало, что при использовании наночастиц  $\text{TiO}_2$  (анатаз) достигается наиболее однородный фазовый состав и нанокристаллическая структура молибдата меди ( $\text{CuMoO}_4$ ), нанесённого растворными методами;
- показано, что варьирование условий обработки базальтовых волокон в полимерно-солевом пропиточном растворе приводит к модифицированию структуры их поверхности, что открывает возможности влияния на состав и адгезию нанесённого каталитического слоя;
- предложены новые способы формирования на оксидированной поверхности титана ультрадисперсной структуры медно-молибдатного каталитического слоя, заключающиеся в двукратном нанесении катализатора ЭП методом и создании подслоя наночастиц  $\text{TiO}_2$  при использовании ППСК метода;
- установлены структурные особенности композиционных покрытий на поверхности титана, определяющие их каталитические свойства Частицы  $\text{CuMoO}_4$  размером 150-350 нм обеспечивают окисление дизельной сажи при температуре выше  $280^\circ\text{C}$  ( $340^\circ\text{C}$  для массивного образца). Двухэтапное развитие каталитического процесса обусловлено горением сажи в объеме микропор и микротрещин покрытия ( $t_{\text{max}} \sim 350^\circ\text{C}$ ) и на выступах и плоских участках поверхности покрытия ( $t_{\text{max}} \sim 400^\circ\text{C}$ ).

**Положения, выносимые на защиту**

1. Условия синтеза ППСК методом массивного катализатора  $\text{CuMoO}_4$ , обладающего однородным химическим и фазовым составом.

2. Закономерности влияния природы, поверхностных свойств и дисперсности оксидных носителей ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , базальт) на состав, микроструктуру и каталитическую активность медно-молибдатного слоя, нанесённого растворными методами.

3. Способы формирования на оксидированной поверхности титана медно-молибдатных каталитических покрытий, обладающих преимуществами при окислении сажевых частиц по сравнению с массивным катализатором.

4. Результаты исследования каталитических свойств, механической прочности, термической стойкости и устойчивости к высокотемпературному воздействию газа  $\text{SO}_2$  и паров воды полученных сложнооксидных композиций.

**Практическая значимость работы.** Разработаны способы формирования на поверхности титана композиционных покрытий, обеспечивающих каталитическое горение дизельной сажи от  $280^\circ\text{C}$  и высокую селективность по  $\text{CO}_2$ , прочность сцепления каталитического слоя с металлическим носителем, термическую стойкость и химическую стабильность к воздействию реакционных газов. Полученные результаты могут быть использованы для создания каталитических покрытий металлических конструкций сажевых фильтров двигателей автомобильного, железнодорожного и водного транспорта, а также систем очистки котельных, работающих на дизельном и мазутном топливе.

Показана возможность использования в качестве носителя медно-молибдатного катализатора окисления сажи базальта, изделия из которого применяют при изготовлении адсорбционно-активных фильтров очистки воздуха и отходящих газов на металлургических и химических предприятиях.

Предложенные технологические подходы к формированию субмикронной структуры каталитического слоя могут быть пригодны при получении нанесённых катализаторов окисления на основе молибдатов переходных металлов, широко применяемых в химической промышленности и переработке нефтепродуктов.

**Соответствие паспорту научной специальности.** Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в пунктах: 3. “Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях”; 10. “Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции”; 11. “Физико-химические основы химической технологии”.

**Достоверность полученных результатов** обеспечена применением аттестованных измерительных приборов и апробированных методик измерения, использованием взаимодополняющих методов исследования, соблюдением принципов комплексного подхода при анализе и интерпретации экспериментальных данных, повторяемостью результатов, применением статистических методов обработки данных эксперимента и оценки погрешностей.

**Апробация работы.** Результаты работы были представлены и доложены на Российской научно-технической конференции «Фундаментальные исследования в области технологий двойного назначения» (Комсомольск-на-Амуре, 2011); IV Международном интернет-симпозиуме по сорбции и экстракции (Владивосток, 2011); Международной научно-технической конференции «Инновационные материалы и технологии: достижения, проблемы, решения». (Комсомольск-на-Амуре, 2013); International XIVth Russian-Chinese Symposium Proceedings «Advanced materials and processing technology» (Khabarovsk, 2013); Международной научно-технической конференции «Проблемы и достижения в инновационных материалах и технологиях машиностроения» (Комсомольск-на-Амуре: 2015); XIV и XV Краевом конкурсе молодых учёных и аспирантов (Хабаровск, 2012, 2013).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 14 работ, из них 8 статей в рецензируемых журналах, 5 тезисов и докладов конференций, 1 патент на изобретение.

**Личный вклад автора** заключается в проведении анализа литературных данных и выполнении основной части экспериментальных работ по теме исследования, интерпретации полученных результатов и участии в подготовке публикаций. Экспериментальные исследования по формированию композиционных покрытий на титановых образцах проведены совместно с сотрудниками Института химии ДВО РАН.

**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на 129 страницах машинописного текста, содержит 43 рисунка и 6 таблиц. Работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы из 179 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования. Изложены научная новизна, практическая значимость и основные положения, выносимые на защиту.

**В главе 1** представлен обзор отечественных и зарубежных публикаций, посвящённый оценке существующих методов обезвреживания дизельных выхлопов, анализу известных оксидных систем, катализирующих окисление сажевых частиц, и современных способов получения нанесённых катализаторов. Обоснована перспективность применения металлической основы каталитического блока, медно-молибдатного катализатора дожига сажи и необходимость разработки новых эффективных способов формирования каталитических покрытий на носителе.

**В главе 2** описана экспериментально-методическая часть работы. Для синтеза медно-молибдатных фаз применялись химические растворные методы. Молибдат  $\text{CuMoO}_4$  получали ЭП методом путём пиролиза при  $550^\circ\text{C}$  эквимолярной смеси экстрактов  $\text{Cu}$  *n*-каприловой кислотой и  $\text{Mo}$  изоамиловым спиртом после удаления растворителя. Полимерно-солевые гели для ППСК синтеза  $\text{CuMoO}_4$ ,  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ ,  $\text{FeO}-\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  были приготовлены с

использованием водных растворов нитратов Cu и Fe, парамолибдата аммония и поливинилового спирта (ПВС) марки 16/1, взятых в необходимых соотношениях. Концентрации металлов и ПВС, обеспечивающие устойчивость геля, соответствовали 2 и 4 мас. %, соответственно. Медно-молибдатные каталитические композиции получали пропиткой носителей смесью экстрактов металлов или водным полимерно-солевым гелем с последующим пиролизом на воздухе. Наноразмерные аморфные носители  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  готовили гидролизом растворов алкоголятов,  $\text{TiO}_2$  (анатаз) – сольвотермальным синтезом, для сравнения использовались микроразмерные реактивы оксидов. В качестве керамического материала применяли волокна из базальтов Марусинского месторождения Хабаровского края РФ, состав (мас. %):  $\text{SiO}_2$  (52.67),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (16.03),  $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$  (11.47),  $\text{CaO}$  (7.19),  $\text{MgO}$  (5.63),  $\text{MnO}$  (0.14),  $\text{TiO}_2$  (2.22),  $\text{Na}_2\text{O}$  (3.29),  $\text{K}_2\text{O}$  (0.89). Оксидные покрытия на проволочных и плоских образцах технического титана (BT1-0) были сформированы в силикатном электролите ПЭО-методом ( $U_k=280$  В,  $j=0.2$  А/см<sup>2</sup>)<sup>\*</sup>.

Состав и структура полученных композиций изучены рентгенофазовым анализом (РФА), дифрактометр ДРОН-7, методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), микроскоп EVO 40, микроскоп высокого разрешения Hitachi S5500, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), микроскоп LIBRA-120 ZEISS, и атомно-силовой микроскопии (АСМ), микроскоп NTEGRA PRIMA. Средний диаметр микроразмерных порошков установлен с использованием лазерного анализатора Analysette 22 Comfort. Удельную поверхность определяли на анализаторе Sorbi 4.1 META по тепловой адсорбции азота. Профиль топографии поверхности покрытий изучали с помощью профилометра Surfcom 1800D Accretch. Механическую прочность покрытий оценивали по изменению массы образцов после ультразвукового (УЗ) воздействия в воде, мощность излучателя составляла 140 Вт. Процессы термического разложения пропиточных смесей и каталитического горения сажи исследовали на приборе NETZSCH STA 449 F3. Температуру начала горения сажи ( $t_0$ ) оценивали по термогравиметрическим (ТГ) кривым, максимальные скорость ( $v_{\max}$ ) и температуру ( $t_{\max}$ ) процесса – по экстремумам дифференциальных гравиметрических (ДТГ) и термоаналитических (ДСК, ДТА) кривых, соответственно, с точностью  $\pm 2^\circ\text{C}$ . Синхронно с нагревом образца контролировали изменение состава газовой фазы с использованием масспектрометра QMS 403 C Aeolos и газоанализатора Инфракар М-1.

**В главе 3** приведены результаты исследования процесса синтеза  $\text{CuMoO}_4$  ППСК методом, а также состава, структуры и каталитических свойств композиций на микро- и наноразмерных порошках  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученных нанесением  $\text{CuMoO}_4$  методами ЭП и ППСК.

**Синтез  $\text{CuMoO}_4$  ППСК методом.** Согласно ТГ, ДТГ и ДСК данным (рисунок 1а), термическое разложение высушенной при  $80^\circ\text{C}$  плёнки ПВС проходит несколько стадий. Тепловые эффекты фазовых переходов ( $t_{\text{стекл.}}$  =

\* Оксидирование титановых образцов выполнено в лаборатории плазменно-электролитических процессов Института химии ДВО РАН

81°C,  $t_{\text{плавл.}} = 232^\circ\text{C}$ ), разложения и окислительного пиролиза полимера (экстремумы при 326 и 459°C) хорошо согласуются со справочными данными. При нагревании полимерно-солевой плёнки (рисунок 1б) участки потери массы образца (экстремумы при 137 и 187°C) наблюдаются при температурах, характерных для разложения нитрата меди и парамолибдата аммония. Стадия окисления пиролитического углерода (от  $\sim 300^\circ\text{C}$ ) протекает с более высокой скоростью, что обусловлено присутствием оксидных фаз, способных оказывать катализирующее действие. Выше 400°C в газовой фазе присутствуют молекулы, масса которых соответствует димерам  $(\text{MoO}_3)_2$ . Согласно данным микроэлементного анализа конечного продукта, потери молибдена, вызванные сублимационной возгонкой оксида при пиролизе, составляют 5-7 мас. %.

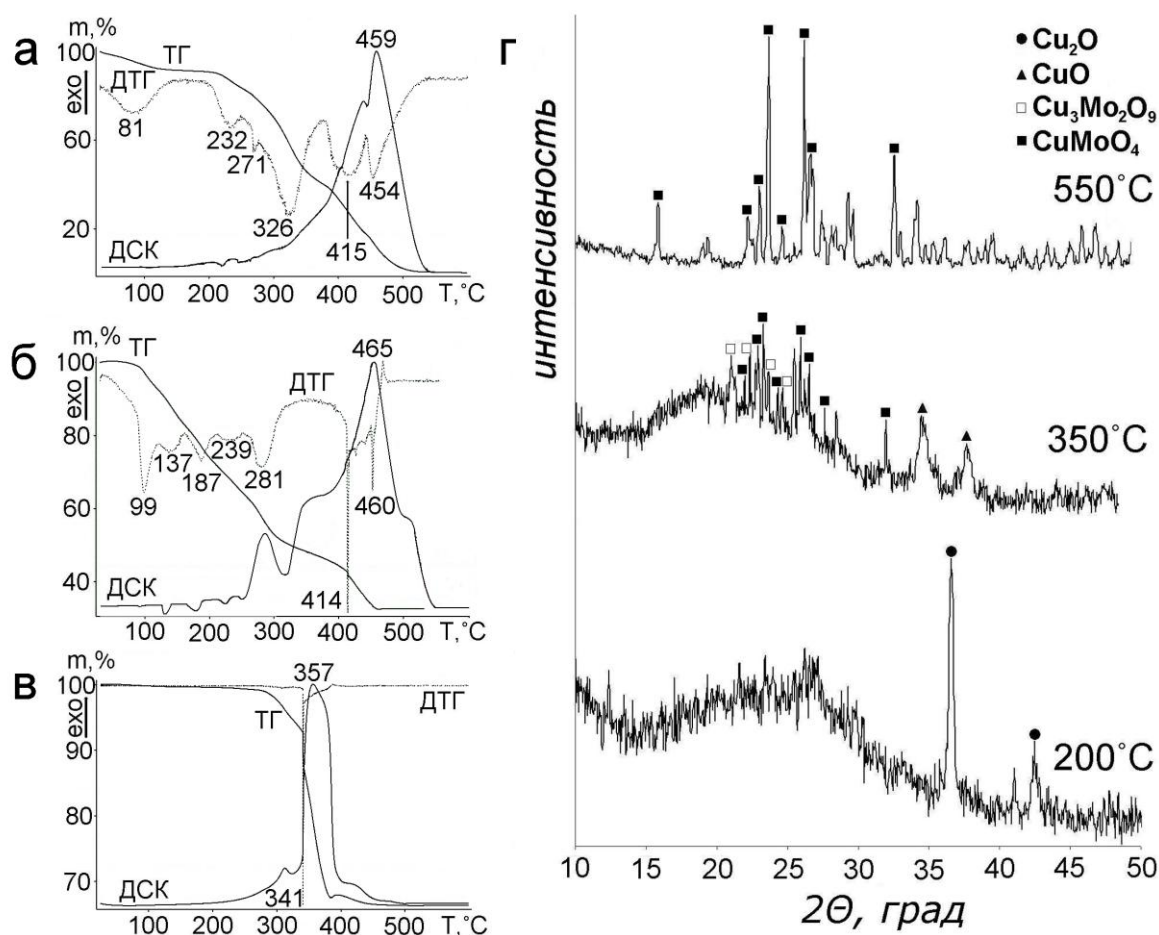


Рисунок 1 – Термическое разложение плёнок: ПВХ (а), ПВХ с солями Cu и Mo (б), ПВХ с солями Cu и Mo после нагрева при 200°C (в) и дифрактограммы продуктов разложения при различных температурах (г)

Предварительная деструкция до стабилизации массы образца, достигалась изотермической выдержкой при 200°C в течение 4 ч (рисунок 1г). На дифрактограмме продуктов отжига в области углов  $2\theta \sim 15-30^\circ$  регистрируется гало, предположительно аморфного оксида молибдена, и интенсивные рефлексы фазы  $\text{Cu}_2\text{O}$ , что указывает на полное разложение солей металлов. С увеличением температуры нагрева образца до 350°C фиксируются дифракционные пики  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{CuMoO}_4$ . Сгорание пиролитического углерода в предварительно термоокисленном образце (рисунок 1в) происходит



с высокой скоростью уже при 340°C. Отжиг при 550°C приводит к образованию молибдата  $\text{CuMoO}_4$ , соответствующего по составу оксидных компонентов соотношению Cu и Mo в исходном геле. Фаза состоит из кристаллитов среднего размера ~3 мкм. Далее для формирования медно-молибдатных композиций ППСК методом был применён последовательный режим пиролиза при 200, 350 и 550°C, позволяющий избежать потерь молибдена.

**Каталитические композиции на оксидных носителях.** Предварительно была выполнена оценка параметров смачивания плавленых образцов оксидных носителей ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , базальт) водным и органическим пропиточными растворами с суммарной концентрацией металлов 2 мас. %. Установленные величины краевого угла смачивания ( $\theta$ ), работы когезии ( $W_K = 2\sigma_{жсг}$ ), работы адгезии ( $W_a = \sigma_{жсг}(1 + \cos \theta)$ ) и коэффициента растекания ( $f = W_a - W_K$ ) приведены в таблице 1. По результатам десяти измерений погрешность в определении  $\theta$  не превышала 5 %. Для всех рассматриваемых подложек соблюдаются условия их смачивания пропиточными растворами ( $\theta < 90^\circ$ ). Близкие к нулю значения коэффициента  $f$  смеси органических экстрактов Cu и Mo указывают на неограниченное растекание и возможность образования тонких плёнок пропиточного раствора на поверхности носителей. Водный раствор ПВС, включающий соединения Cu и Mo, характеризуется достаточно низкими значениями  $f$ , что определяет ограничения в пропитке и закреплении геля на подложке, его толщину, степень однородности, а также адгезии получаемых покрытий.

Таблица 1 – Параметры смачивания поверхности оксидов пропиточными растворами

Образец	Пропиточный раствор					
	Смесь органических экстрактов Cu и Mo, $W_K = 47.2$ мДж/м <sup>2</sup>			Водный полимерно-солевой гель, $W_K = 129.2$ мДж/м <sup>2</sup>		
	$\theta$ , град	$W_a$ , мДж/м <sup>2</sup>	$f$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\theta$ , град	$W_a$ , мДж/м <sup>2</sup>	$f$ , мДж/м <sup>2</sup>
$\text{Al}_2\text{O}_3$	5.4	47.1	-0.1	32.7	118.9	-10.3
$\text{SiO}_2$	10.2	46.8	-0.4	39.7	114.3	-14.9
$\text{TiO}_2$	11.6	46.7	-0.5	36.2	116.7	-12.8
Базальт	3.2	47.2	0.0	38.3	115.3	-13.9

В пропиточные растворы вводили порошки оксидов в количестве, рассчитанном на содержание 2, 5 и 10 мас. %  $\text{CuMoO}_4$ . Характеристики носителей и фаз, обнаруженных в составе композиций, представлены в таблице 2. Нанесение уже 2 мас. % катализатора на нанопорошки оксидов в 2-3 раза снижает их удельную поверхность, что может свидетельствовать о большой доле поверхности оксидных частиц, покрытой медно-молибдатной фазой. Композиции  $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2$ , полученные ЭП методом (рисунок 2а), представляют собой скопления округлых частиц диаметром до 100 нм. Концентрации Cu и Mo (Ti – 22.2÷19.71 ат.%, Mo – 1.02÷1.39 ат. %, Cu – 1.08÷1.43 ат. %, остальное – кислород) на различных участках образца свидетельствуют о равномерном распределении по поверхности  $\text{TiO}_2$  медно-

молибдатной фазы, близкой по составу к  $\text{CuMoO}_4$ , что хорошо согласуется с данными РФА.

Таблица 2 – Характеристики оксидных фаз в составе каталитических композиций

Фазы	Наноразмерные			Микроразмерные		
	$d$ , нм	$S$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$t_{\text{max}}$ , $^{\circ}\text{C}$	$d_{\text{ср}}$ , мкм	$S$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$t_{\text{max}}$ , $^{\circ}\text{C}$
$\text{SiO}_2$	50-100	360	498	49	182	572
$\text{TiO}_2$	50-70	64	550	31	19	630
$\text{Al}_2\text{O}_3$	30-60	283	635	16	57	637
$\text{CuMoO}_4$				3.1	1.3	405
$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$				2.6	1.0	382
$\text{CuO}$				6.3	4.1	426
$\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$				1.9	1.8	474

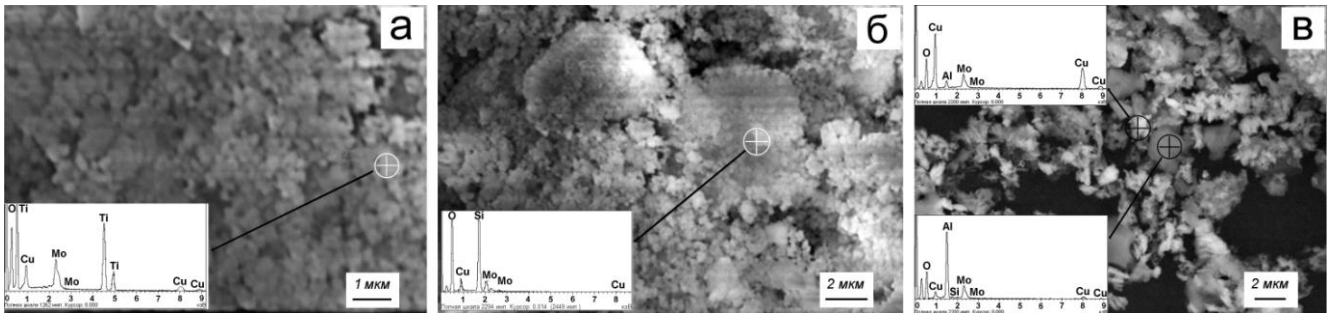


Рисунок 2 – СЭМ изображения композиций, полученных ЭП-нанесением 5 мас. % медно-молибдатной фазы на наночастицы  $\text{TiO}_2$  (а),  $\text{SiO}_2$  (б),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (в)

В составе композиций, полученных пропиткой нанооксидов  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , наряду с  $\text{CuMoO}_4$ , присутствует значительное количество фазы  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ . В различных точках образца  $\text{CuMoO}_4/\text{SiO}_2$  (рисунок 2б) отношение  $\text{Cu}:\text{Mo}$  изменяется от 1.02 до 1.56 ( $\text{Si} - 19.1 \div 20.1$  ат. %,  $\text{Mo} - 1.0 \div 0.8$  ат. %,  $\text{Cu} - 1.1 \div 1.3$  ат. %, остальное – кислород). В случае с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , фиксируются интенсивные рефлексы  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{CuO}$ . Композиция  $\text{CuMoO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  состоит из отдельно расположенных корундовых кристаллитов, достигающими размера 3-5 мкм, и мелкокристаллических молибдатных фаз (рисунок 2в). По-видимому, отклонение соотношения между  $\text{Cu}$  и  $\text{Mo}$  от эквимолярного обусловлено наличием основных гидроксогрупп и высокой поверхностной энергией аморфных оксидов  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , что определяет их способность связывать молибдат-ионы с образованием интермедиатных структур. Отмеченные особенности фазового состава и микроструктуры рассмотренных композиций проявлены также при использовании для их получения ППСК метода. В этом случае, следует отметить, более интенсивную коалесценцию оксидных фаз при нанесении катализатора: мезопористая структура  $\text{TiO}_2$  состоит из частиц размером менее 0.5 мкм,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  укрупняются до агломератов, поперечный размер которых достигает десятки микрон.

Представленные в таблице 2 результаты исследования показывают, что исходные оксиды обладают слабой каталитической способностью к окислению

углерода. Однако наноразмерные образцы  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  обеспечивают снижение  $t_{\text{max}}$  примерно на 70-80 градусов больше, чем микроразмерные. Как следует из рассмотрения зависимостей, представленных на рисунке 3, низкая каталитическая способность наблюдается у покрытий, сформированных на частицах  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , что можно объяснить наличием малоактивной фазы  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

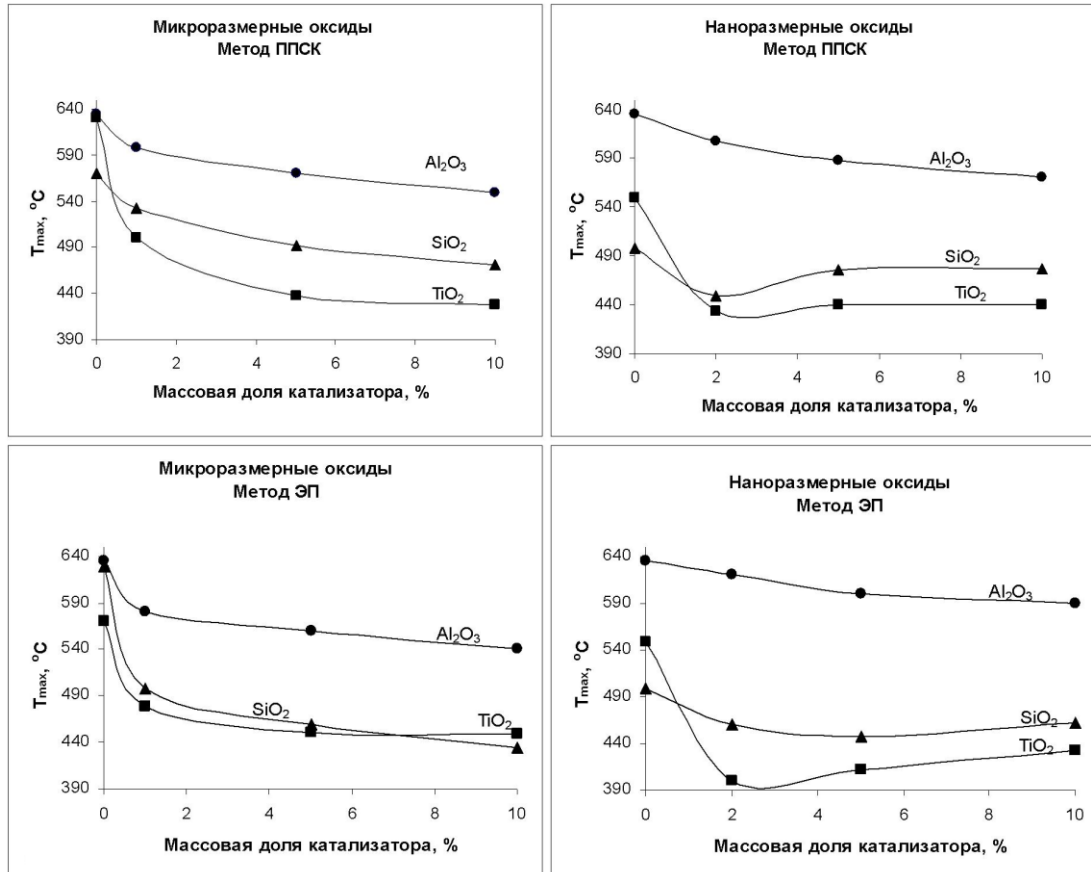


Рисунок 3 – Влияние массовой доли катализатора в составе медно-молибдатных композиций на температуру каталитического горения сажи

Увеличение массовой доли катализатора в составе композиций, полученных на микроразмерных оксидах  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ , приводит к постепенному росту их активности. Необычные закономерности наблюдаются для покрытий, сформированных на наноразмерных носителях  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ . Температура сгорания сажи резко снижается при нанесении 2 мас. % медно-молибдатной фазы и постепенно возрастает по мере увеличения её концентрации. Структура полученной ЭП методом композиции (2 мас. %)  $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2$ , обладающей наибольшим каталитическим эффектом, была более детально исследована методами ПЭМ (рисунок 4). На рисунке 4 видны наночастицы размером 50-100 нм, картина электронной дифракции от которых (вставка к рисунку 4б) представляет собой наложение колец с межплоскостными расстояниями, соответствующими  $\text{TiO}_2$  (анатаз), и точечных рефлексов, относящихся к наночастицам  $\text{CuMoO}_4$ . Визуализация точечного рефлекса в режиме темного поля показывает распределение наночастиц катализатора на носителе (рисунок 4б). Можно полагать, что высокая каталитическая активность композиций

$\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2$ , при концентрации катализатора 2 мас. % в их составе, обусловлена формированием наночастиц  $\text{CuMoO}_4$  на наночастицах носителя  $\text{TiO}_2$ .

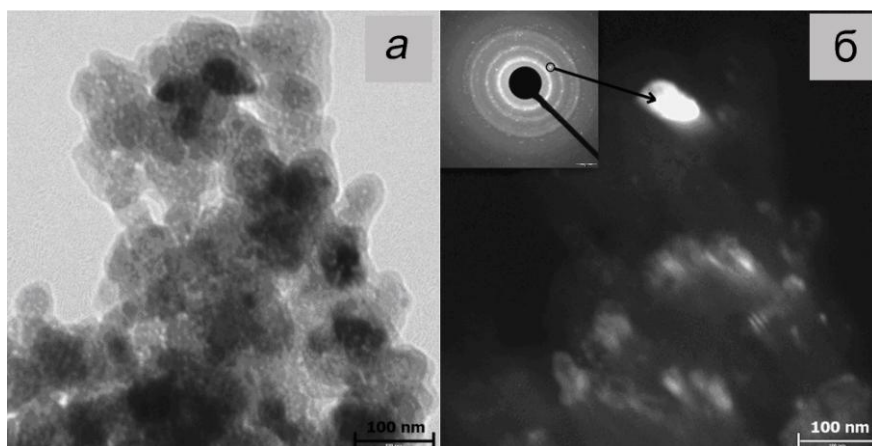


Рисунок 4 – ПЭМ изображение композиции (2 мас. %)  $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2$ : а) в режиме на просвет; б) в режиме темного поля; на вставке – электронограмма

В главе 4 рассмотрены особенности формирования медно-молибдатных каталитических покрытий на БВ. Волокна образованы стеклообразными нитями длиной от 4 до 7 см, в диаметре – 1.5-6.5 мкм. Морфология БВ после нанесения катализатора химическими методами не претерпевает существенных изменений. Волокна покрыты равномерной плёнкой, на поверхности которой находится слой из скоплений частиц размером 0.1-0.5 мкм (рисунок 5а, в).

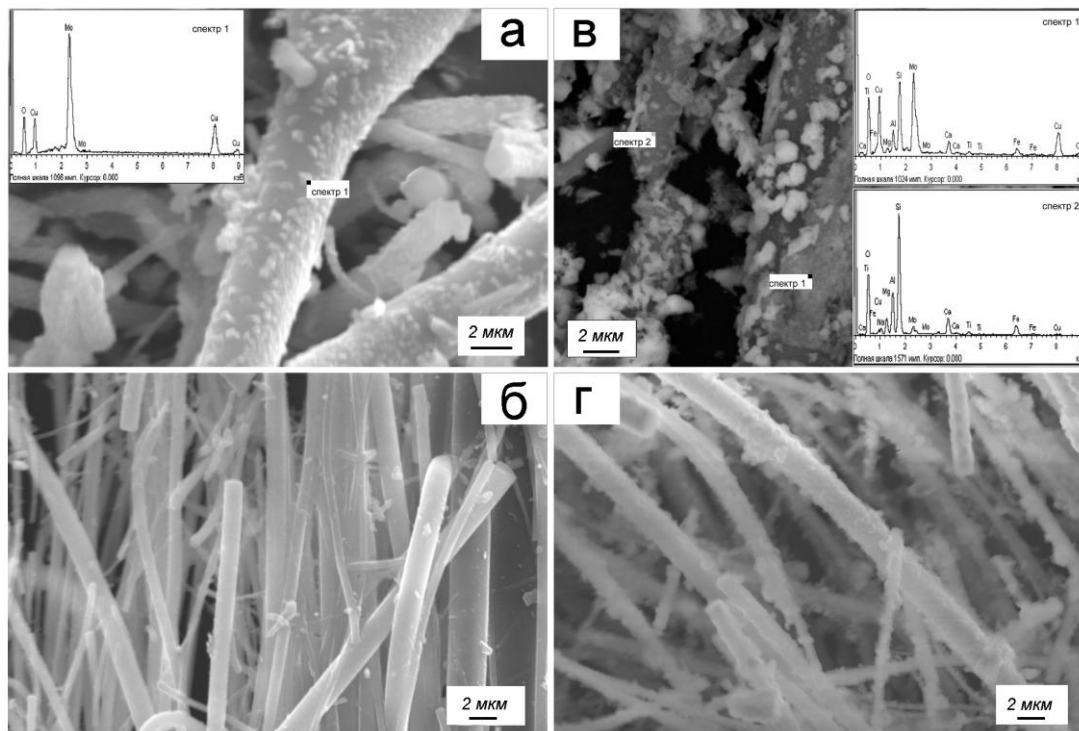


Рисунок 5 – СЭМ изображения композиций (5 мас. %)  $\text{CuMoO}_4/\text{БВ}$ : а, в – ЭП метод, б, г – ППСК метод, (в, г – после УЗ обработки)

Согласно данным РФА и элементного анализа (рисунок 5а), после ЭП обработки состав покрытия соответствует  $\text{CuMoO}_4$ . В случае использования

ППСК метода (рисунок 5в), в тонкой плёнке покрытия фиксируется почти двукратный избыток молибдена по отношению к меди (Cu – 1.2 ат. %, Mo – 2.9 ат. %), а в скоплениях частиц, напротив, обнаружена более высокая концентрация меди (Cu – 22.9 ат. %, Mo – 17.0 ат. %). Следует также отметить повышенную по отношению к другим элементам, входящим в состав базальта, концентрацию железа. По данным РФА, в составе слоя, нанесённого ППСК методом, присутствует несколько молибдатов:  $\text{CuMoO}_4$ ,  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{FeO}-\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ . Удельная поверхность образцов, выдержанных в полимерном геле (pH ~ 1) за 2 часа последовательно возрастала от 0.9 (исходное волокно) до 11.8 м<sup>2</sup>/г, при этом, выщелачивание железа достигало 12 мас. %. Совокупность полученных результатов позволяет полагать, что частичное выщелачивание железа из базальта приводит к формированию пористой структуры волокон и образованию железо-молибдатного промежуточного слоя, способного обеспечить закрепление катализатора на поверхности носителя. Испытания механической прочности композиций  $\text{CuMoO}_4/\text{БВ}$ , проведённые посредством УЗ обработки образцов, показали практически полное отслоение медно-молибдатного слоя, полученного ЭП методом (рисунок 5б), и высокую прочность покрытия, сформированного ППСК методом (рисунок. 5г).

Характеристики каталитического горения сажи в присутствии композиций  $\text{CuMoO}_4/\text{БВ}$ , полученных ППСК методом, и молибдатных фаз, обнаруженных в их составе, представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Параметры горения сажи в присутствии композиций  $\text{CuMoO}_4/\text{БВ}$

Катализатор	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	$t_0, \text{°C}$	$t_{\text{max}}, \text{°C}$	$V_{\text{max}}, \text{%/мин}$	$\eta(\text{CO}_2), \text{ %}$
Базальтовое волокно (БВ)	0.9	381	471	4.3	85.1
$\text{CuMoO}_4$	1.3	340	404	17.4	97.8
$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$	1.0	346	382	81.2	99.9
$\text{FeO}-\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$	1.6	340	377	88.9	99.9
(1 мас. %) $\text{CuMoO}_4/\text{БВ}$	1.1	376	468	23.0	94.6
(5 мас. %) $\text{CuMoO}_4/\text{БВ}$	1.2	353	404	44.8	98.6
(10 мас. %) $\text{CuMoO}_4/\text{БВ}$	1.2	351	400	51.2	98.7
(5 мас. %) $\text{CuMoO}_4+\text{БВ}^*$	1.1	350	410	14.8	97.4

\*образец после двух циклов каталитического горения сажи

Активность композиций заметно возрастает при нанесении 5 мас. % катализатора и почти не изменяется при повышении его концентрации. Высокие значения скорости горения сажи  $V_{\text{max}}$  и селективности реакции  $\eta(\text{CO}_2) = \frac{\text{CO}_2}{\text{CO} + \text{CO}_2} \cdot 100, \text{ %}$  обусловлены наличием в составе покрытия фаз с высоким содержанием меди –  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ ,  $\text{FeO}-\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ . Однако эти молибдаты не являются катализаторами, поскольку при горении сажи разлагаются до  $\text{CuMoO}_4$ ,  $\text{CuO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , соответственно, и уже после двукратного использования характеристики каталитического процесса становятся сопоставимыми с таковыми для массивного катализатора  $\text{CuMoO}_4$ , и далее с увеличением

количества циклов сгорания сажи остаются постоянными. Изменений в составе, структуре и каталитических свойствах покрытий после проведения испытаний к воздействию газа  $\text{SO}_2$  и паров воды при  $400^\circ\text{C}$  также не было выявлено.

**В главе 5** описаны способы формирования композиционных покрытий на поверхности титана, обработанной ПЭО методом, а также исследования их каталитических свойств и устойчивости к термическому воздействию и механическим нагрузкам.

Исследования проведены на полученных в водном силикатном электролите ПЭО-покрытиях  $\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$ , которые характеризуются высокой пористостью оксидного слоя (рисунок 6а). Слой толщиной 10-12 мкм равномерно покрывает поверхность титана. Размер оксидных кристаллитов достигает 3-7 мкм, диаметр пор – 4-8 мкм. Форма пор довольно сложная, присутствуют сужающиеся и расширяющиеся участки. В составе покрытий присутствуют элементы, ат %: 70.9 O, 15.6 Si, 13.1 Ti, 0.4 Na. По данным РФА покрытия включают  $\text{TiO}_2$  в модификациях рутил и анатаз, а также аморфный кремнезем.

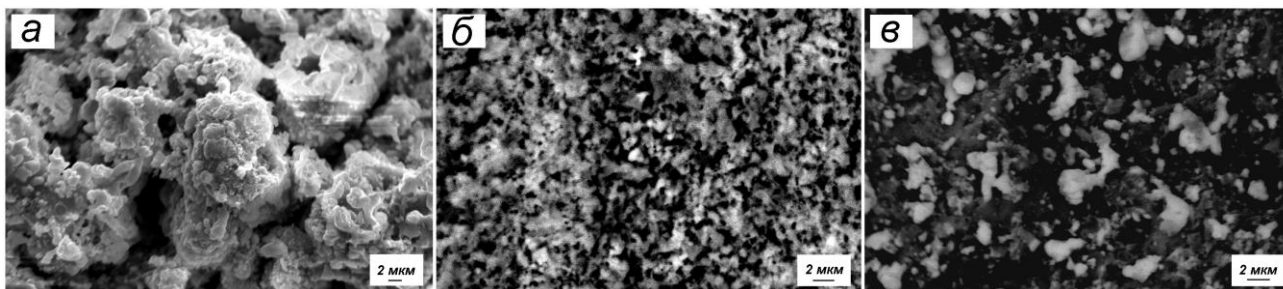


Рисунок 6 – Рельефное СЭМ-изображение ПЭО-покрытия на титане (а); фазовое представление медно-молибдатного покрытия, сформированного методами ЭП (б) и ППСК (в) на поверхности ПЭО покрытия

#### **Формирование каталитических покрытий ЭП методом.**

Каталитические композиции  $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$  получали пропиткой исходных ПЭО-покрытий эквимольной смесью экстрактов Cu и Mo с суммарной концентрацией металлов 2 мас. %, что соответствовало установленным данным о влиянии массовой доли катализатора в составе медно-молибдатных композиций на температуру каталитического горения сажи (рисунок 3). Оксидированные титановые пластины и проволоки погружали на 30 минут в ёмкость с пропиточным раствором. Органический раствор легко пропитывал оксидную плёнку на титане, что согласуется с установленными параметрами смачивания поверхности оксидов смесью экстрактов металлов (таблица 1). Количество нанесённого катализатора за один цикл пропитка-пиролиз составляло ~0.03-0.05 % от массы титанового образца. На рентгенограмме после высушивания и пиролиза при  $550^\circ\text{C}$ , присутствуют дифракционные пики Ti,  $\text{TiO}_2$  и фазы  $\text{CuMoO}_4$ . В составе композиции  $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$ , сформированной ЭП методом, медно-молибдатная фаза равномерно распределена на поверхности исходной оксидной плёнки (рисунок 6б). Методом АСМ-микроскопии обнаружено формирование зёрен катализатора размером до 200 нм. Однако последующая ЭП обработка

приводит к укрупнению частиц  $\text{CuMoO}_4$ , и уже при трех-пятикратном нанесении размер частиц катализатора возрастает до 7-12 мкм и постепенно исчезают крупные поры оксидного слоя (рисунок 7б).

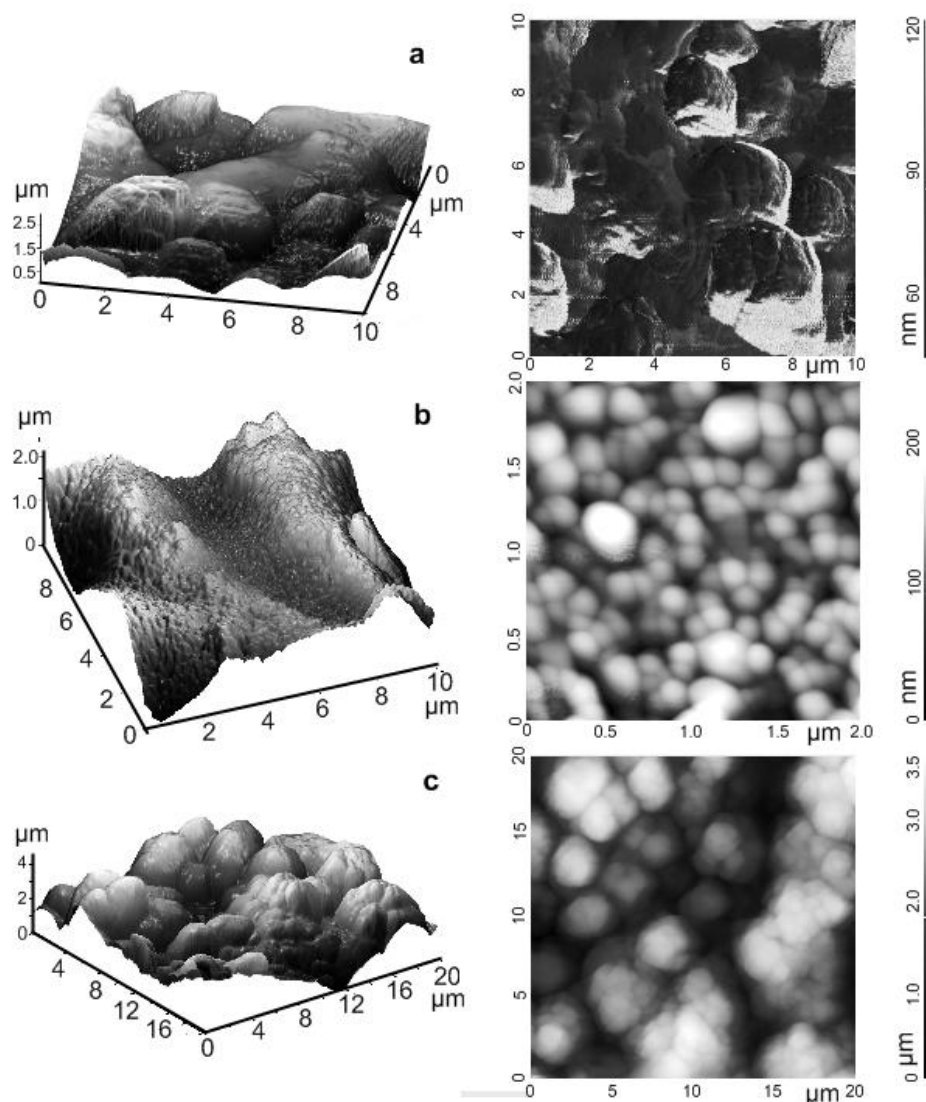


Рисунок 7 – АСМ-изображения оксидированной ПЭО-методом поверхности титана (а), после однократной (б) и четырехкратной (с) ЭП обработки

#### **Формирование каталитических покрытий ППСК методом.**

Нанесение и пиролиз полимерно-солевого геля (суммарная концентрация металлов – 2 мас. %) на ПЭО-покрытие приводит к формированию отдельных частиц  $\text{CuMoO}_4$ , достигающих размера 10-12 мкм (рисунок 6в). Такой результат можно объяснить низкой смачиваемостью данным пропиточным раствором ПЭО-покрытия (таблица 4), образованного крупными оксидными кристаллитами, между которыми присутствуют поры сложной формы. Микрорельеф оксидированной поверхности был изменён созданием дополнительного слоя наночастиц  $\text{TiO}_2$ . Коллоидную суспензию, включающую 22 мас. % частиц анатаза, наносили на титановые образцы и последовательно нагревали по 2 часа при 120, 350 и 550°C. Как следует из рассмотрения СЭМ изображения (рисунок 8а), ПЭО покрытие равномерно заполнено слоем

толщиной до ~2.5 мкм, разделенным на отдельные гладкие участки размером 10-20 мкм сеткой связанных микротрещин шириной 2-4 мкм. Изменение режима нагрева образцов на стадии пиролиза нанесенной суспензии показало, что растрескивание слоя вызвано его усадкой при удалении газообразных продуктов термического разложения реагентов. Интенсивное расширение трещин до 7-10 мкм происходит с повышением температуры пиролиза от 350 до 550°C (рисунок 8б). При использовании трехкратно разведенной толуолом суспензии, напротив, поперечный размер трещин снижается до 0.5-2 мкм (рисунок 8в), вплоть до их полного исчезновения при разведении суспензии в 5 раз (рисунок 8г).

Таблица 4 – Параметры смачивания поверхности оксидных покрытий на титане полимерно-солевым гелем ( $W_K = 129.2$  мДж/м<sup>2</sup>)

Образец	Режим пиролиза суспензии TiO <sub>2</sub>	R <sub>ав</sub> , мкм	θ, град	W <sub>а</sub> , мДж/м <sup>2</sup>	f, мДж/м <sup>2</sup>
TiO <sub>2</sub> +SiO <sub>2</sub> /Ti	-	3.5	42.2	112.5	-16.7
TiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> +SiO <sub>2</sub> /Ti	350, 550°C	1.7	26.0	121.5	-6.5
TiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> +SiO <sub>2</sub> /Ti	550 °C	2.3	30.1	118.7	-8.7
TiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> +SiO <sub>2</sub> /Ti*	350, 550 °C	2.7	32.4	119.2	-10.1
TiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> +SiO <sub>2</sub> /Ti**	350, 550 °C	2.7	36.4	116.6	-12.6

\* Трёхкратно разбавленная толуолом суспензия наночастиц TiO<sub>2</sub>

\*\* Пятикратно разбавленная толуолом суспензия наночастиц TiO<sub>2</sub>

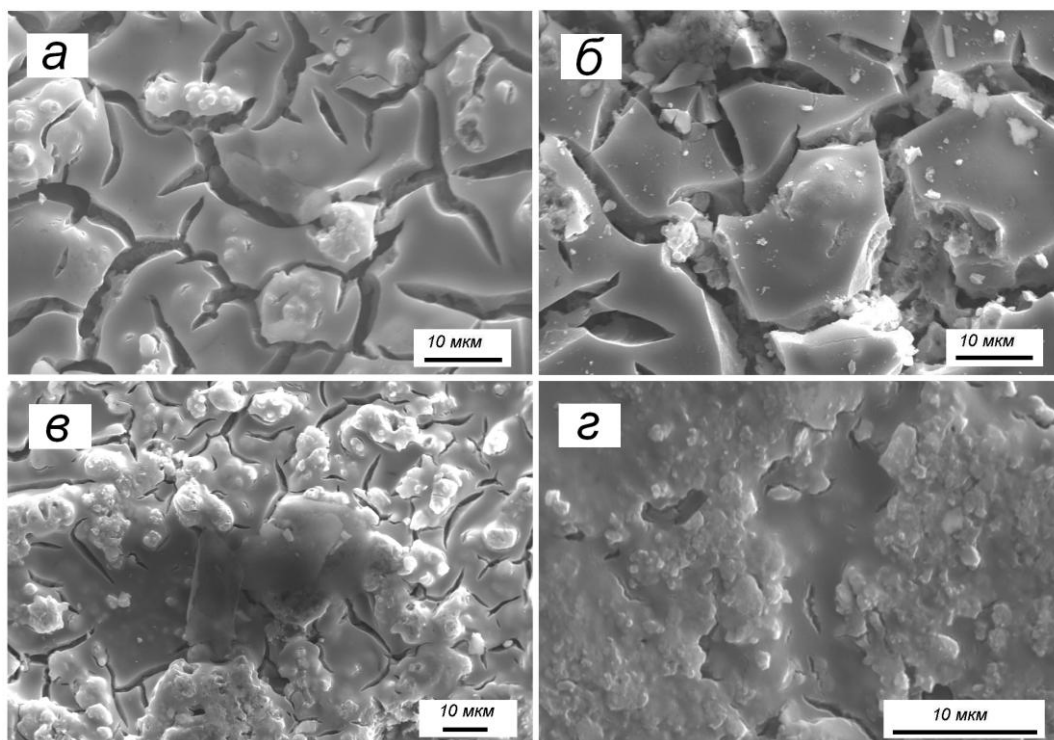


Рисунок 8 – СЭМ-изображения подслоя TiO<sub>2</sub>, нанесённого на ПЭО покрытия: а – пиролиз суспензии наночастиц TiO<sub>2</sub> при 350°C, б – пиролиз при 550°C, в, г – пропитка трёх- и пятикратно разведенной суспензией соответственно, пиролиз при 350°C



Детальное исследование структуры отдельных фрагментов слоя показало, что он имеет однородную сплошность и состоит из связанных между собой в местах контакта частиц размером 30-50 нм (рисунок 9а, б). В отличие от гладкой внешней поверхности слоя, сколы микротрещин обладают развитой высокопористой структурой (рисунок 9в). На электронной дифрактограмме (рисунок 9в) присутствуют точечные рефлекссы, межплоскостные расстояния которых относятся к фазе анатаза.

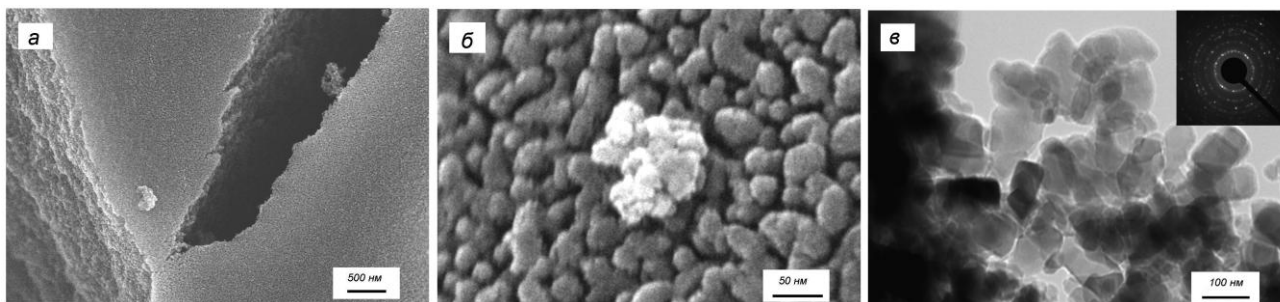


Рисунок 9 – СЭМ-изображения подслоя  $\text{TiO}_2$  (а-б – при различном увеличении). ПЭМ-изображение скола микротрещины (в), на вставке – электронограмма

Почти полное закрытие неровностей исходного рельефа ПЭО-покрытия дополнительным слоем  $\text{TiO}_2$  приводит к снижению шероховатости поверхности ( $R_a$ ), однако при этом коэффициент растекания полимерно-солевого геля существенно возрастает (таблица 4). По-видимому, под действием капиллярных сил жидкость будет перемещаться из капли вдоль трещин, в результате наблюдается уменьшение краевого угла смачивания. При смачивании поверхности жидкостью для эллипсоидной поры справедливо уравнение Лапласа:

$$D = \frac{4\sigma_{жг} \cdot \cos \theta \cdot \sqrt{1 + E^2/2}}{E \cdot P}$$

где,  $D$  – малая ось эллипса,  $E = D_1/D$  ( $D_1$  – большая ось эллипса),  $P$  – давление газового пузырька (при равновесных условиях  $P = P_{\text{атм}}$ ). Для рассматриваемых образцов (рисунок 8) диапазон значений поперечных и продольных размеров трещин даёт изменение величины  $E$  от 2 до 20. Рассчитанный с учётом этих данных критический размер  $D$ , при котором соблюдается условие проникновения жидкости в пору, соответствует 1.4-1.7 мкм. Действительно, лучшая смачиваемость поверхности наблюдается для слоя с размером микротрещин 2-4 мкм, а для поверхности с узкими трещинами, либо при их отсутствии, значение краевого угла возрастает (таблица 4).

После нанесения и последующего пиролиза полимерно-солевого геля, включающего соединения  $\text{Cu}$  и  $\text{Mo}$ , на наноструктурном покрытии  $\text{TiO}_2$  образуется равномерный слой частиц  $\text{CuMoO}_4$ . Причём наблюдается определенная корреляция между величиной коэффициента растекания пропиточного раствора и диаметром частиц нанесённого катализатора (рисунок 10). Так, при возрастании значения  $f$  от -12.6 до -6.5 размер частиц медно-молибдатной фазы снижается от ~370-980 до ~150-350 нм.

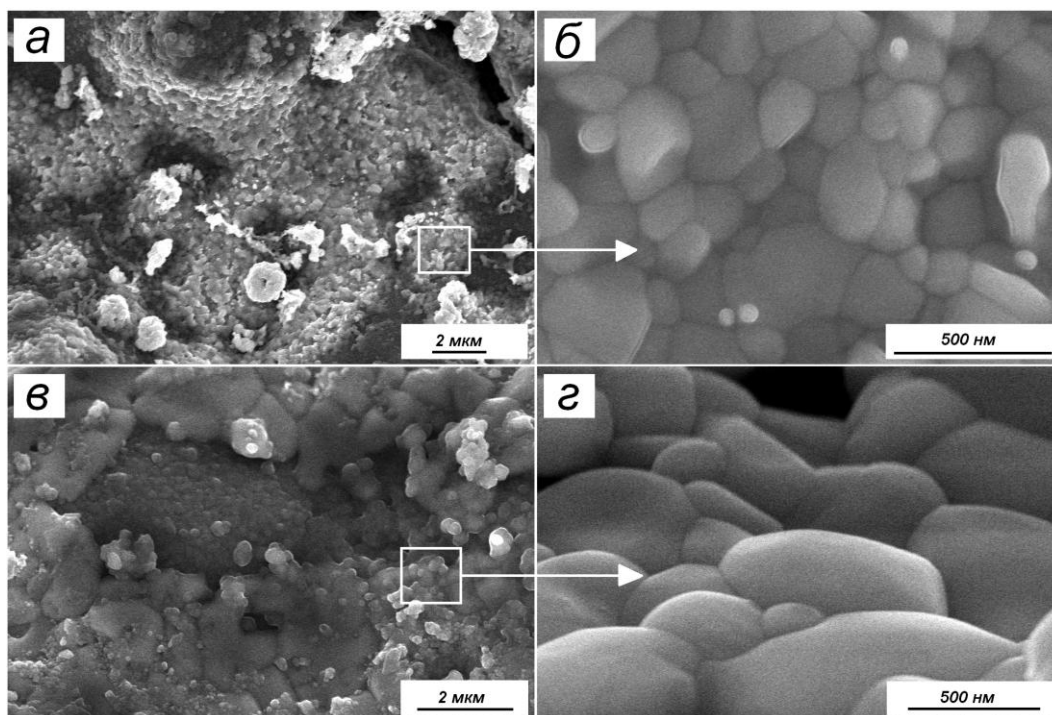


Рисунок 10 – СЭМ-изображения медно-молибдатного покрытия на слое  $\text{TiO}_2$  (пиролиз при  $350^\circ\text{C}$ ): а, б – исходная суспензия наночастиц анатаза; в, г – пятикратно разбавленная суспензия

#### ***Каталитические свойства и испытания устойчивости композиций.***

Результаты исследования каталитических свойств полученных композиционных покрытий представлено на рисунке 11. Титановые проволоки покрывали сажей в пламени горелки при сжигании дизельного топлива (ГОСТ 305-82) до увеличения массы образца не менее чем на 0.2-0.4 мас. %. Ход ТГ-кривых хорошо согласуется с экзотермическими эффектами на ДТА-кривых, что позволяет отнести регистрируемые температурные максимумы к горению углерода. Композиции  $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$  после однократного нанесения катализатора на ПЭО-покрытие растворными методами обладают слабой каталитической способностью. Наибольший каталитический эффект достигается при двукратном ЭП нанесении каталитического слоя и создании наноструктурного подслоя  $\text{TiO}_2$  при использовании ППСК метода. Причём в обоих случаях, фиксируются сопоставимые температуры начала сгорания сажи  $\sim 270\text{-}280^\circ\text{C}$  и наблюдается двухэтапный ход кинетических кривых с наложением экзотермических эффектов, экстремумы которых проявлены в температурных интервалах  $340\text{-}362$  и  $397\text{-}405^\circ\text{C}$ . Также сопоставимы значения скорости сгорания сажи в точках максимума ТГ кривых ( $V_{max}$ ) –  $10.2\text{-}12.2$  %/мин, и селективности реакции по  $\text{CO}_2$  –  $96.7\text{-}97.2$  об. %.

Известно, что горение сажи в присутствии  $\text{CuMoO}_4$  сопровождается реакциями восстановления и реокисления катализатора, при этом скорость контактного взаимодействия с сажей зависит от реакционной способности молибдата. Значительное снижение температуры начала процесса по сравнению с массивным катализатором ( $\sim 340^\circ\text{C}$ ), обладающим средним диаметром частиц  $\sim 3$  мкм, по-видимому, обусловлено формированием в

структуре каталитического слоя композиций зерен молибдатной фазы размером 150-350 нм.

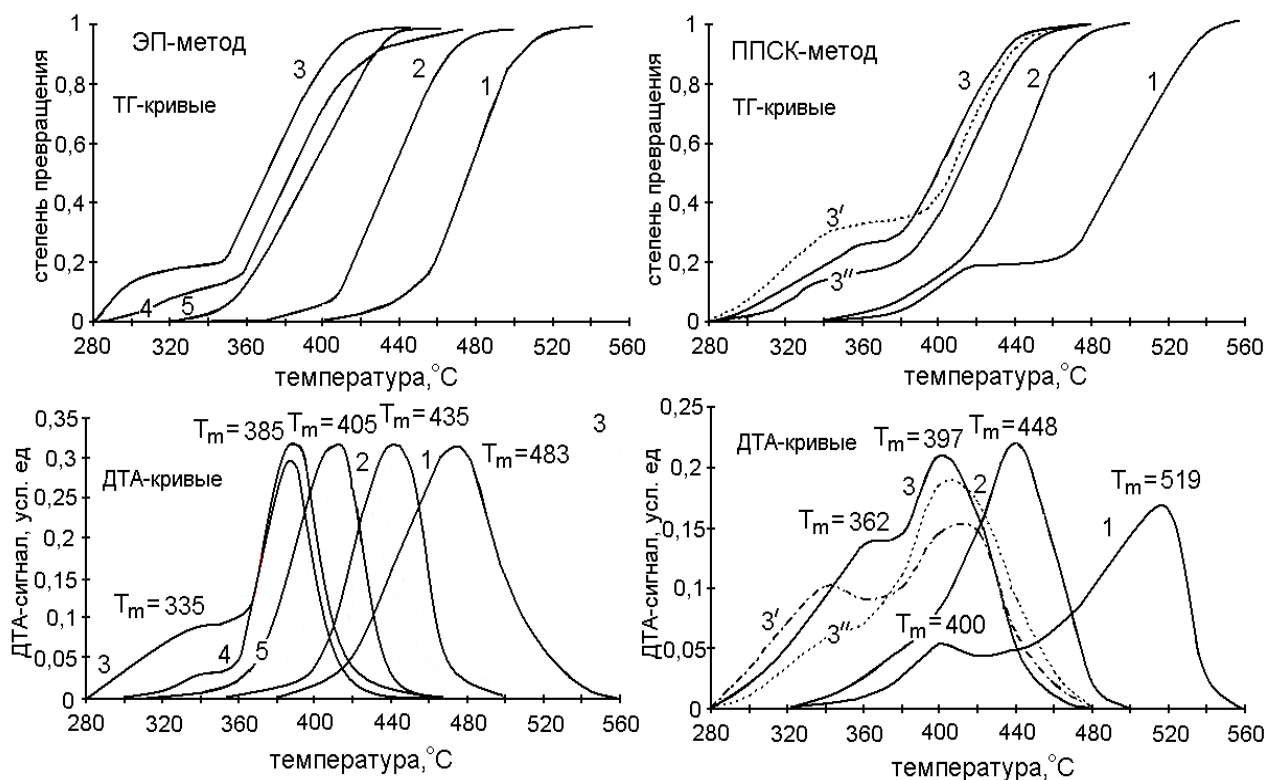


Рисунок 11 – Горение сажи в присутствии каталитических композиций. ЭП метод: 1-  $\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 / \text{Ti}$ , 2, 3, 4 –  $\text{CuMoO}_4 / \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 / \text{Ti}$ , после одно-, двух- и трёхкратной обработки, 5 –  $\text{CuMoO}_4$ ; ППСК метод: 1 –  $\text{TiO}_2 / \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 / \text{Ti}$ , 2 –  $\text{CuMoO}_4 / \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 / \text{Ti}$ , 3, 3', 3'' –  $\text{CuMoO}_4 / \text{TiO}_2 / \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 / \text{Ti}$  (3 – пиролиз суспензии наночастиц  $\text{TiO}_2$  при  $350^\circ\text{C}$ , 3' – пиролиз при  $550^\circ\text{C}$ , 3'' – пропитка трехкратно разведенной суспензией, пиролиз при  $350^\circ\text{C}$ )

Обнаруженный спад скорости на первом этапе сгорания сажи, при  $280\text{--}370^\circ\text{C}$ , с увеличением циклов ЭП обработки (рисунок 10, ЭП метод) можно объяснить возрастанием размеров кристаллитов  $\text{CuMoO}_4$  и, как следствие, заполнением открытых пор оксидной плёнки (рисунок 7б). Аналогично, в случае покрытий, полученных ППСК методом (рисунок 10, ППСК метод), интенсивность начального этапа последовательно снижается с уменьшением числа и размеров микротрещин подслоя  $\text{TiO}_2$  (рисунок 8). Вклад этой стадии в общее тепловыделение процесса, определённый путём разделения пиков ДТА-кривых и вычисления их площади (программа Peak separation, NETZSCH), прямо пропорционален объёму трещин подслоя, рассчитанному по измерениям их площади и среднего арифметического отклонения профиля поверхности покрытий (рисунок 12). Очевидно, что в обоих случаях величину эффекта определяет количество сажи, находящейся в объеме пор и трещин поверхности носителя, а значительное увеличение скорости процесса может быть следствием локального возрастания температуры в их пространстве за счет высокой экзотермичности реакции окисления углерода.

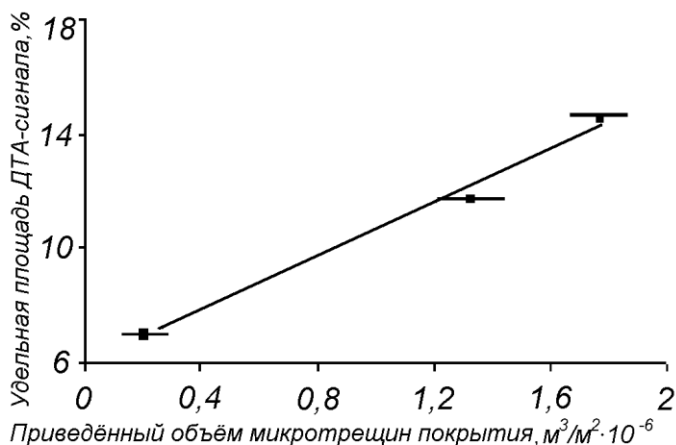


Рисунок 12 – Зависимость величины экзоэффекта начальной стадии горения сажи (катализатор  $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$ ) от объема микротрещин подслоя  $\text{TiO}_2$

Результаты исследования механической прочности композиций, проведенного посредством УЗ обработки образцов (рисунок 13), показали возрастание устойчивости ПЭО-покрытий после нанесения катализатора ЭП методом. Низкая стойкость установлена для композиций, включающих наноструктурный подслоем  $\text{TiO}_2$ . Фиксируемое изменение массы соответствует разрушению подслоя более чем на 60 %. После УЗ обработки отрыва подслоя  $\text{TiO}_2$  в местах соединения, примыкающих к оксидной плёнке  $\text{TiO}_2+\text{SiO}_2$ , не происходит, что весьма характерно для пористых носителей и свидетельствует о когезионном характере разрушения.

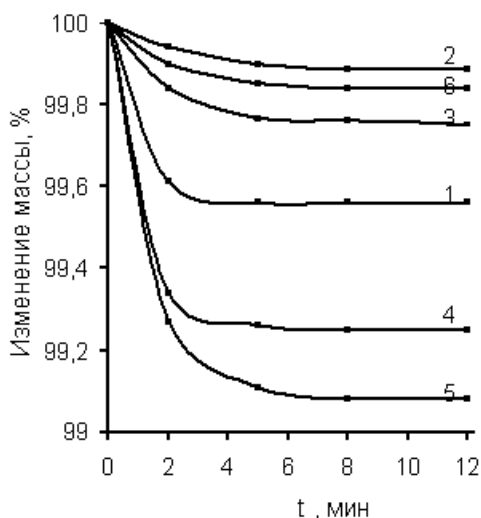


Рисунок 13 – Изменение массы композиций от времени УЗ обработки:

- 1 –  $\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$ ;
- 2 –  $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$  (ЭП);
- 3 –  $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$  (ППСК);
- 4 –  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$ ;
- 5 –  $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$  (ППСК, исходная суспензия  $\text{TiO}_2$ );
- 6 –  $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$  (ППСК, трехкратно разведенная суспензия  $\text{TiO}_2$ )

Прочность композиции  $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$  возрастает по мере уменьшения толщины подслоя оксида титана, и уже при нанесении трехкратно разбавленной суспензии  $\text{TiO}_2$  становится сопоставимой с покрытиями, сформированными ЭП методом. Возрастание прочности покрытий с уменьшением их толщины может быть объяснено суммарным эффектом действия нескольких факторов: снижением дефектности слоя, внутренних напряжений и деформационных процессов.

После УЗ обработки не наблюдалось изменения каталитической активности этих композиций, что свидетельствует о прочном адгезионном контакте  $\text{TiO}_2$  и слоя катализатора. Полученные композиционные покрытия на

титане были подвергнуты нагреву в течение 4 часов при 400°C в среде газа SO<sub>2</sub> и паров воды, а также испытаны в пяти последовательных циклах сгорания сажи с нагревом до 600°C. После проведенных экспериментов не выявлено изменений фазового состава, микроструктуры и снижения каталитических свойств образцов. Перечисленные факты позволяют утверждать, что полученные катализаторы практически не подвержены ингибированию при воздействии реакционных газов и способны сохранять высокую эффективность окисления сажевых частиц в эксплуатационных условиях.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработан способ получения эффективного катализатора дожигания дизельной сажи на металлическом носителе, заключающийся в двукратной ЭП обработке поверхности титана, оксидированной ПЭО методом в силикатном электролите. Неограниченное растекание смеси экстрактов Cu (II) и Mo (VI) обеспечивает образование плёнки пропиточного раствора на высокопористой поверхности ПЭО-покрытия и при последующей термообработке формирование частиц медно-молибдатной фазы размером до ~200 нм.
2. Предложен новый подход для получения на оксидированной поверхности титана ультрадисперсной структуры каталитического слоя ППСК методом. Образование частиц медно-молибдатной фазы размером ~150-350 нм достигается при создании на ПЭО-покрытии подслоя наночастиц TiO<sub>2</sub>, сформированных в структуру мозаичного типа сеткой связанных усадочных микротрещин шириной 2-4 мкм.
3. Показано, что в присутствии композиций CuMoO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>+SiO<sub>2</sub>/Ti (ЭП метод) и CuMoO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>+SiO<sub>2</sub>/Ti (ППСК метод) начало сгорания сажи от 270-280°C (340°C для массивного образца) обусловлено размером частиц катализатора (150-350 нм), а двухэтапное развитие каталитического процесса вызвано сгоранием сажи в объеме микропор и микротрещин ( $t_{\max}$  – 340-362°C) и на плоских участках поверхности покрытия ( $t_{\max}$  – 397-405°C).
4. Выявлены закономерности формирования на базальтовых волокнах медно-молибдатных каталитических покрытий, обладающих высокой активностью окисления сажи. Показано слабое сцепление CuMoO<sub>4</sub>, нанесённого ЭП методом, с поверхностью волокон. При использовании ППСК метода, закрепление катализатора на носителе обеспечивает взаимодействие базальта и пропиточного раствора, протекающее с образованием пористой структуры волокон и железо-молибдатного промежуточного слоя.
5. Показано, что однородный состав, наноразмерная структура и высокая активность катализатора CuMoO<sub>4</sub>, нанесённого растворными методами, достигается при использовании в качестве носителя наночастиц TiO<sub>2</sub> (анатаз). В случае с аморфными SiO<sub>2</sub>, и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, интенсивное разделение компонентов пропиточных растворов, вызванное избирательной адсорбцией молибдат-ионов на поверхности данных оксидов, приводит к образованию Cu<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> и Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, CuO, соответственно.
6. Оптимизированы условия низкотемпературного (550°C) синтеза CuMoO<sub>4</sub>

ППСК методом, обеспечивающие получение продукта однородного химического и фазового состава. Применение предварительной деструкции высушенного полимерно-солевого геля при 200°C приводит к обугливанню полимера и разложению солей Cu и Mo до активных оксидных фаз, способных катализировать выгорание пиролитического углерода с высокой скоростью при 340°C.

7. Показано, что сочетание ПЭО метода получения оксидной пленки на титане и химических растворных методов (ЭП и ППСК) нанесения медно-молибдатного слоя способствует повышению механической прочности сложнооксидных композиционных покрытий. Каталитические композиции обладают термической стойкостью и не подвержены ингибирующему воздействию реакционной среды.

### **Основное содержание диссертации изложено в работах:**

#### ***Статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК:***

1. Карпович Н.Ф., Лебухова Н.В., Макаревич К.С., Кириченко Е.А. Структура и свойства медно-молибдатных композиций для окисления дизельных выхлопов // Экологический вестник научных центров ЧЭС. – 2011. – № 4. – С. 30–35.
2. Lebukhova N.V., Rudnev V.S., Chigrin P.G., Lukiyanchuk I.V., Pugachevsky M. A., Ustinov A. Ju., Kirichenko E. A., Yarovaya T.P. The nanostructural catalytic composition  $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$  for combustion of diesel soot // Surface and coatings technology. – 2013. – V. 231. – P. 144–148.
3. Лебухова Н.В., Карпович Н.Ф., Кириченко Е.А., Макаревич К.С., Пугачевский М.А. Получение медно-молибдатных каталитических композиций на наноразмерных оксидах  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  // Вопросы материаловедения. – 2013. – № 1. – С. 88–94.
4. Макаревич К.С., Кириченко Е.А., Лебухова Н.В., Карпович Н.Ф. Особенности формирования композиций  $\text{CuMoO}_4$ /базальтовое волокно для каталитического дожигания сажи // Катализ в промышленности. – 2013. – № 2. – С. 33–38.
5. Лебухова Н.В., Руднев В.С., Кириченко Е.А., Чигрин П.Г., Лукиянчук И.В. Стабильность медно-молибдатных катализаторов очистки дизельных выхлопов // Экологический вестник научных центров ЧЭС. – 2014. – № 2. – С. 44–50.
6. Lebukhova N.V., Rudnev V.S., Kirichenko E.A., Chigrin P.G., Lukiyanchuk I.V., Karpovich N.F., Pugachevsky M.A., Kurjavuj V.G. The structural catalyst  $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2/\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2/\text{Ti}$  for diesel soot combustion // Surface and coatings technology. – 2015. – V. 261. – P. 344–349.
7. Кириченко Е.А., Лебухова Н.В., Чигрин П.Г. Синтез молибдата меди методом пиролиза полимерно-солевых композиций // Химическая технология. – 2015. – № 1. – С. 2–6.

8. Лебухова Н.В., Кириченко Е.А., Чигрин П.Г. Термохимическая стойкость и адгезионная прочность каталитических композиций  $\text{CuMoO}_4$ /базальтовое волокно // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51. – № 5. – С. 516–521.

**Патенты:**

9. Пат. 2455069 РФ, МПК8 C1 B01J 37/025, C1 B01J 37/03, C1 B01D 53/94, C1 B01J 23/885, C1 B01J 21/06. Способ получения катализатора дожига дизельной сажи / В. С. Руднев, Н.В. Лебухова, П.Г. Чигрин, И.В. Лукиянчук, К.С. Макаревич, Е.А. Кириченко; Владивосток, Институт химии ДВО РАН. Хабаровск, Институт материаловедения ХИЦ ДВО РАН, № 2011106251/04, заявл. 17.02.2011; опубл. 10.07.2012. Бюл. № 19.

**Материалы конференций:**

10. Карпович Н.Ф., Кириченко Е.А., Макаревич К.С., Лебухова Н.В., Чигрин П.Г. Каталитическое горение сажи в присутствии молибдатных фаз // Материалы Росс. науч.-техн. конф. «Фундаментальные исследования в области технологий двойного назначения», 21-24 ноября 2011, г. Комсомольск-на-Амуре. С. 189.
11. Лебухова Н.В., Руднев В.С., Чигрин П.Г., Лукиянчук И.В., Пугачевский М.А., Кириченко Е.А. Медно-молибдатные катализаторы, нанесённые на оксидированный титан экстракционно-пиролитическим методом // Материалы IV Межд. интернет-симпозиума по сорбции и экстракции, г. Владивосток: Дальнаука, 2011. С. 132-135.
12. Кириченко Е.А., Лебухова Н.В., Руднев В.С.. Разработка способа получения медно-молибдатных каталитических композиций // Материалы Межд. науч.-техн. конф. “Инновационные материалы и технологии: достижения, проблемы, решения”. Комсомольск-на-Амуре. КнФГТУ. 2013. Ч.1. С. 260-263.
13. Lebukhova N.V., Rudnev V.S., Kirichenko E.A., Chigrin P.G., Lukiyanchuk I.V., Pugachevsky M.A., Yarovaya T.P. The surface structure and properties of catalytic composition  $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$  // International XIVth Russian-Chinese Symposium Proceedings. Khabarovsk. Pacific National University. 2013. С. 159-163.
14. Кириченко Е.А., Лебухова Н.В., Чигрин П.Г. Механическая и термохимическая стойкость каталитических композиций  $\text{CuMoO}_4$ /базальтовое волокно // Материалы Межд. науч.-техн. конф. “Проблемы и достижения в инновационных материалах и технологиях машиностроения”. Комсомольск-на-Амуре: ФГБОУ ВПО «КНАГТУ». 2015. С. 122-124.