

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ ХАБАРОВСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

КИРИЧЕНКО ЕВГЕНИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**Формирование и исследование медно-молибдатных
каталитических покрытий на оксидных носителях**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

Кандидат химических наук Н.В. Лебухова

Владивосток – 2016

Содержание

Введение.....	4
ГЛАВА 1. Литературный обзор.....	10
1.1. Характеристики дизельных выхлопных газов и сажевых частиц.....	10
1.2. Методы обезвреживания дизельных выбросов.....	14
1.3. Катализаторы окисления сажевых частиц.....	24
1.3.1. Простые оксиды металлов.....	24
1.3.2. Сложнооксидные системы.....	27
1.3.3. Каталитические покрытия.....	31
1.4. Получение каталитических композиций.....	36
ГЛАВА 2. Методы исследований.....	45
2.1. Характеристики исходных реагентов и носителей катализатора.....	45
2.2. Методы синтеза медно-молибдатных систем.....	46
2.3. Методы исследования состава, структуры и свойств катализаторов.....	48
2.4. Методика исследования активности катализаторов.....	49
ГЛАВА 3. Состав, структура и свойства медно-молибдатных покрытий на оксидных носителях TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3	51
3.1. Синтез $CuMoO_4$ ППСК методом.....	51
3.2. Параметры смачиваемости оксидов пропиточными растворами.....	56
3.3. Состав и структура композиций, полученных ЭП методом.....	58
3.4. Состав и структура композиций, полученных ППСК методом.....	63
3.5. Каталитические свойства композиций.....	66
ГЛАВА 4. Исследование особенностей формирования медно-молибдатных покрытий на базальтовом волокне, их строение и свойства.....	74
4.1. Особенности формирования композиций ЭП и ППСК методами.....	74
4.2. Каталитические свойства композиций.....	80
4.3. Механическая и термическая стабильность композиций.....	83
ГЛАВА 5. Разработка способов получения медно-молибдатных композиций на оксидированной поверхности титана.....	87

5.1. Формирование медно-молибдатных покрытий ЭП методом.....	87
5.1.1. Структура композиций $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$	87
5.1.2. Каталитические свойства композиций $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$	89
5.2. Формирование медно-молибдатных покрытий ППСК методом.....	92
5.2.1. Структура композиции $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$	92
5.2.2. Структура композиций $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$	93
5.2.3. Каталитические свойства композиций $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$...	99
5.3. Механическая и термическая устойчивость композиций.....	102
5.3.1. Механические испытания.....	102
5.3.2. Термические испытания.....	105
Основные результаты и выводы.....	109
Список литературы.....	111
Список сокращений и обозначений.....	129

Введение

Актуальность работы

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°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 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 высокопористого адгезионного оксидного подслоя электрохимическим

оксидированием с последующим химическим нанесением активных компонентов катализатора. Эффективными химическими способами приготовления однородных по составу сложнооксидных поверхностных слоёв, 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 (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3), керамическом (базальт) и металлическом (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 научные задачи:

- оптимизация условий синтеза медно-молибдатного катализатора ППСК методом;
- исследование особенностей нанесения методами ЭП и ППСК медно-молибдатного покрытия на микро- и нанодисперсные оксидные материалы (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_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 реакционную 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°C) фазы CuMoO_4 , обладающей гомогенным составом и средним размером частиц менее 3 мкм;
- сравнительное исследование носителей катализатора (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3) показало, что при использовании наночастиц TiO_2 (анатаз) достигается наиболее однородный фазовый состав и нанокристаллическая структура молибдата меди (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 TiO_2 при использовании ППСК метода;
- установлены структурные особенности композиционных покрытий на поверхности титана, определяющие их каталитические свойства. Частицы CuMoO_4 размером 150-350 нм обеспечивают окисление дизельной сажи при температуре выше 280°C (340°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 CuMoO_4 , обладающего однородным химическим и фазовым составом.
2. Закономерности влияния природы, поверхностных свойств и дисперсности оксидных носителей (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_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 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°C и высокую селективность по 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 базальтовых волокон, 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 диссертации

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.

ГЛАВА 1 Литературный обзор

1.1 Характеристики дизельных выхлопных газов и сажевых частиц

При работе двигателей внутреннего сгорания образуется более двухсот установленных химических соединений, которые выбрасываются в атмосферу в виде сложной многокомпонентной смеси газов [1-5]. Состав и количество отработавших газов за единицу времени зависят от типа двигателя, его параметров, технических характеристик автомобиля, режимов его работы, химического состава топлива [6-8]. Токсичность выхлопных газов при использовании светлых топлив, в основном, определяется газообразными компонентами (оксиды углерода CO_2 , CO и азота NO_x). В настоящее время решение вопроса об удалении вредных газов из выхлопов бензиновых двигателей практически завершено. Для улучшения экологических характеристик светлых топлив изобретены и применяются более трёх десятилетий катализаторы тройного действия – частицы металлов Pt, Pd и Rh, диспергированные на поверхности Al_2O_3 или CeO_2 , способные очищать выхлопные газы от CO , NO_x и углеводородов до допустимого уровня [1, 9, 10]. Однако, трёхмаршрутные катализаторы на основе благородных металлов неэффективны для каталитического окисления дизельной сажи [11].

Дизельное топливо получают с применением процессов прямой перегонки нефти, гидроочистки и депарафинизации, а также смешиванием продуктов [1]. В химический состав дизельного топлива, который зависит от происхождения нефти и технологии его производства, входят четыре группы углеводородов, определяющих процесс воспламенения и сгорания топлива в цилиндре двигателя: парафиновые, олефиновые, нафтеновые и ароматические. Основными продуктами автомобильных дизельных выхлопов являются сажевые частицы, а также углеводороды (CH) и газообразные оксиды (CO_2 , CO , NO_x). При производстве дизельного топлива не удается полностью освободиться от серы. В процессе сгорания образуются газообразные оксиды (SO_2 , SO_3), которые при низких

температурах, взаимодействуя с парами воды, дают сернистую (H_2SO_3) и серную (H_2SO_4) кислоты, а в зонах высоких температур вызывают газовую коррозию металла. При увеличении содержания серы от 0.2 до 0.5 % (0.5 % - предельный уровень по ГОСТ 305-82) износ двигателя и топливной аппаратуры возрастает примерно на 25 %.

Выхлоп CO и углеводородов из дизельных двигателей, по сравнению с бензиновыми, ниже, но значительно выше количество NO_x . Около 56-62 % количества CO, попадающего в атмосферу в результате деятельности человека, приходится на долю автотранспорта. Монооксид углерода чрезвычайно ядовит и в высоких концентрациях (более 1 мг/л) наносит значительный вред здоровью человека, вплоть до летального исхода. Оксид азота NO, попадая в атмосферу, быстро превращается в диоксид NO_2 при взаимодействии с кислородом, озоном и гидроперекисными радикалами. Присутствие оксидов азота в нижних слоях атмосферы является причиной таких хорошо известных явлений как кислотные дожди, фотохимический смог, накопление озона, что вызывает разрушение живых тканей, что наносит вред здоровью, а также приводит к коррозии металлических конструкций, деструкции резины, красителей и других материалов. Рост выбросов NO_2 дизельным транспортом неуклонно возрастает не только за счёт увеличения их общего количества, но и из-за усовершенствования процессов горения, направленных на сокращение выбросов сажи, особенно в городах с интенсивным автомобильным движением. В Европе произошёл значительный уклон в сторону применения двигателей, работающих в режиме lean-burn («бедные» смеси в соотношении воздух/топливо), при этом на Pt-содержащих каталитических фильтрах, окисляющих сажу, существенно увеличивается конверсия NO в NO_2 [12].

Дизельная сажа имеет структурные и количественные отличия, которые определяются способом получения (сажа, полученная сжиганием органических соединений, древесины, угля и др.). На поверхности частиц дизельной сажи наблюдается достаточно высокая концентрация карбоксильных и карбонильных групп при весьма малой концентрации гидроксильных групп [13, 14]. Кроме этих

фрагментов, присутствуют двойные $C=C$ связи, что характерно для графитоподобных структур, и $C=O$ связи, как в ароматических полициклических соединениях. Сажа состоит из скоплений сферических частиц размером менее 0.3 мкм (рисунок 1.1а), сформированных в цепочечные агломераты протяженностью до микрометра [15, 16].

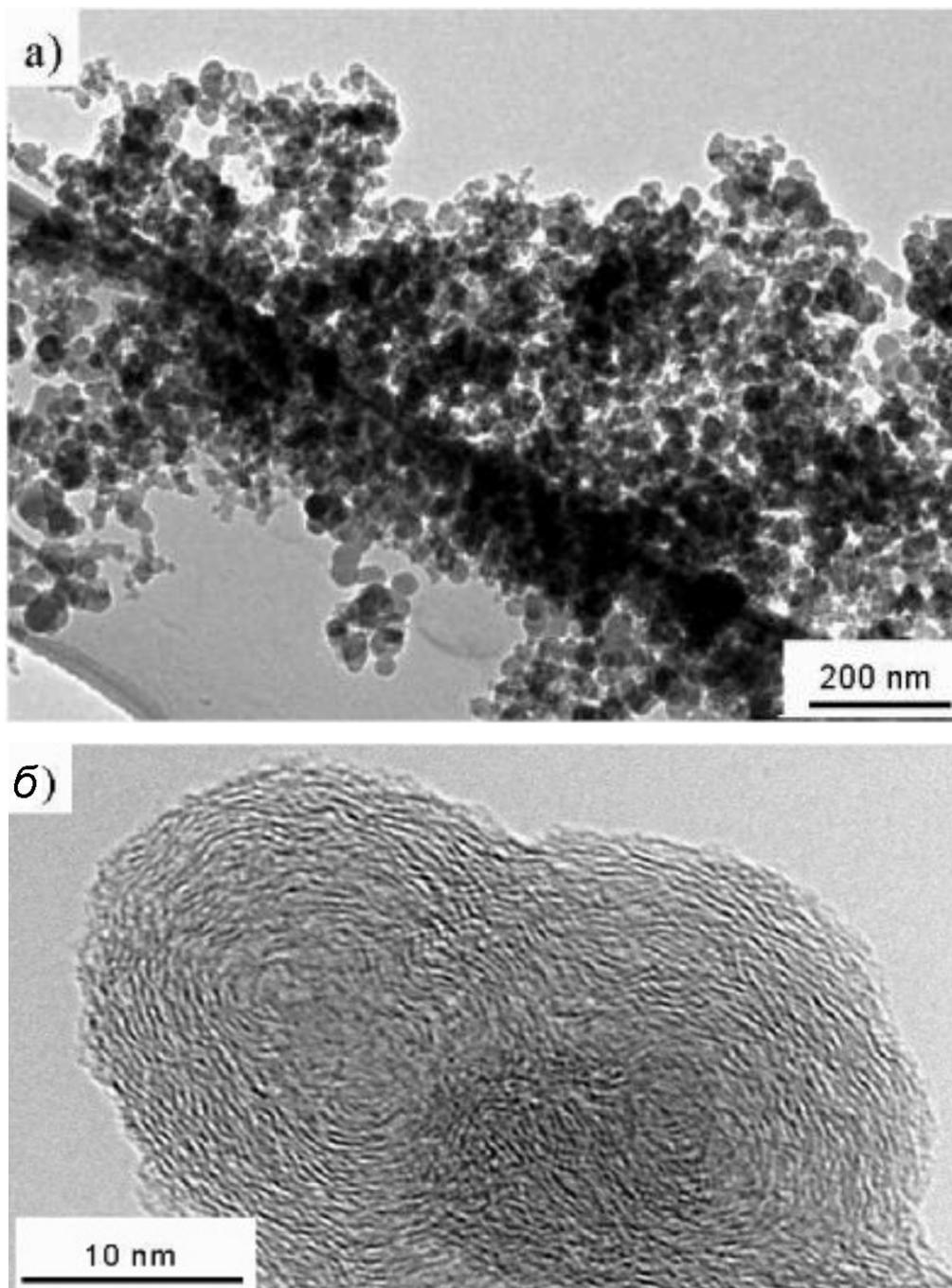


Рисунок 1.1 – Структура агломератов (а) и отдельных частиц (б) дизельной сажи [16]

Частицы сажи имеют значительную удельную поверхность (до $75 \text{ м}^2/\text{г}$) и являются активными сорбентами. Вследствие высокого содержания адсорбированных канцерогенных углеводородов ароматического ряда, таких как бенз(а)пирен, бензантрацен, фенантрен и более конденсированных, сажа внесена в список наиболее опасных компонентов дизельных выхлопов [4]. Макрочастицы сажи способны накапливаться в дыхательных путях человека, что в итоге приводит к их заболеваниям, в том числе аллергенной природы [17-19]. В 2012 году Мировая организация здравоохранения внесла дизельную сажу в список веществ, которые непосредственно вызывают рак легкого. Попадая в смазочные масла сажевые агломераты способствуют повышенному износу цилиндропоршневой пары. Кроме вышеизложенных негативных влияний сажевые частицы считают ответственными за антипарниковый эффект. Количество сажи в дизельном выбросе зависит от качества топлива, технических параметров двигателя и условий его эксплуатации. Согласно данным [4], выброс сажи достигает 6 грамм на один килограмм топлива и включает до 2 грамм чистого углерода, остальное – растворимые органические фракции. Концентрация сажи за счёт неполного сгорания углеводородов существенно возрастает (до $1.5\text{-}2.0 \text{ г}/\text{м}^3$) в низкотемпературных дизельных выбросах, а также в условиях недостатка кислорода. Выброс сажевых частиц при сгорании органического топлива является важной экологической проблемой, в поиске решения которой проявляет заинтересованность мировое сообщество. В таблице 1.1 приведены изменения в требованиях, предъявляемых Евростандартами к дизельным двигателям. Согласно данным Евростандартов 2000 и 2005 годов, требования к качеству очистки выхлопных газов от твёрдых частиц (PM), в том числе и сажи, возросло в пять раз. Япония и США за более короткие временные интервалы, 2004-2007 годы, предъявили ещё более жёсткие ограничения в отношении вредных дизельных выбросов, понизив предельный порог содержания PM по сравнению с Евростандартом 2000 года в четыре раза [20].

Таблица 1.1 – Европейские стандарты для выхлопов грузовых дизельных двигателей

Стандарт	Дата	Ограничение на выброс токсичных компонентов, г/кВт·ч			
		СО	СН	NO _x	PM*
Евро-1	1992	4.5	1.1	8.0	0.612
Евро-2	1996	4.0	1.1	7.0	0.25
Евро-3	2000	2.1	0.66	5.0	0.10
Евро-4	2005	1.5	0.46	3.5	0.02
Евро-5	2009	1.5	0.46	2.0	0.02
Евро-6	2013	1.5	0.13	0.4	0.01

*PM – твёрдые частицы

Существует три основных способа снижения загрязнения атмосферы автомобильными сажевыми выбросами, образующимися при сжигании органического топлива:

- использование более экологически чистого топлива;
- разработка новых типов двигателей;
- улавливание и дожиг сажевых частиц.

Следует отметить, что введение присадок сопряжено с проблемами их совместимости с топливом, а также термохимическими и механическими свойствами материалов двигателей. Среди рассматриваемых подходов наиболее пристальное внимание уделяется разработке и введению в эксплуатацию различных устройств, обеспечивающих фильтрацию отходящих газов от сажевых частиц, регенерацию фильтров, а также очистку выхлопов с использованием каталитических покрытий сажевых фильтров.

1.2 Методы обезвреживания дизельных выбросов

Термическое некаталитическое окисление. Термонеутрализатор является теплоизолированным сосудом, соединённым с выпускной системой двигателя, с двухсторонней подачей выхлопных газов. Термическое окисление вредных примесей в выхлопных газах осуществляется за счет их собственного тепла. С

целью увеличения температуры выхлопов до 700–800°C корпус термонеутрализатора дополнительно термоизолируют от окружающей среды и иногда используют сжигание дополнительного количества топлива. Воздух, идущий на окисление сажи и других токсичных компонентов, предварительно нагревают горячими стенками двигателя [21, 22]. Данный метод обезвреживания выхлопных газов не нашел широкого практического применения из-за высокого расхода топлива, и поэтому не представляет интереса для дальнейшего рассмотрения.

Жидкофазная нейтрализация выхлопов. Жидкофазная нейтрализация получила применение, как простой физико-химический способ очистки выхлопных газов дизельных двигателей. В процессе данной процедуры отработавший газ пропускают через слой жидкости, где последний охлаждается до температуры около 80°C. Некоторые токсичные компоненты выхлопных газов, такие как алифатические и ароматические альдегиды, серная и сернистая кислоты, SO_3 , SO_2 , NO_2 , нейтрализуются, ослабляя интенсивность выхлопов, при этом сажевые и другие дисперсные частицы частично улавливаются жидкостью. В качестве нейтрализаторов-поглотителей применяют водные растворы Na_2SO_3 , Na_2CO_3 и гидрохинона. Однако эксплуатация такого нейтрализатора оказывается весьма дорогой, так как требует регулярной смены фильтрующего раствора, удаления и утилизации отработанных растворов и шлама, промывки всей очистительной системы и заполнения свежей фильтрующей жидкостью [21, 22]. К указанным существенным недостаткам следует ещё добавить, что данным способом нейтрализации не обезвреживаются оксиды CO, NO, что, согласно современным экологическим стандартам, снижает эффективность применения жидкофазной нейтрализации при крупномасштабном использовании.

Плазмохимический метод снижения выброса сажевых частиц. Одним из альтернативных способов очистки отработавших газов дизельных двигателей является использование плазменного реактора. Исследования в Японии, США и России привели к созданию экспериментальных образцов оборудования,

основанного на плазменных технологиях [23, 24]. Примерная схема плазмохимического нейтрализатора изображена на рисунке 1.2.

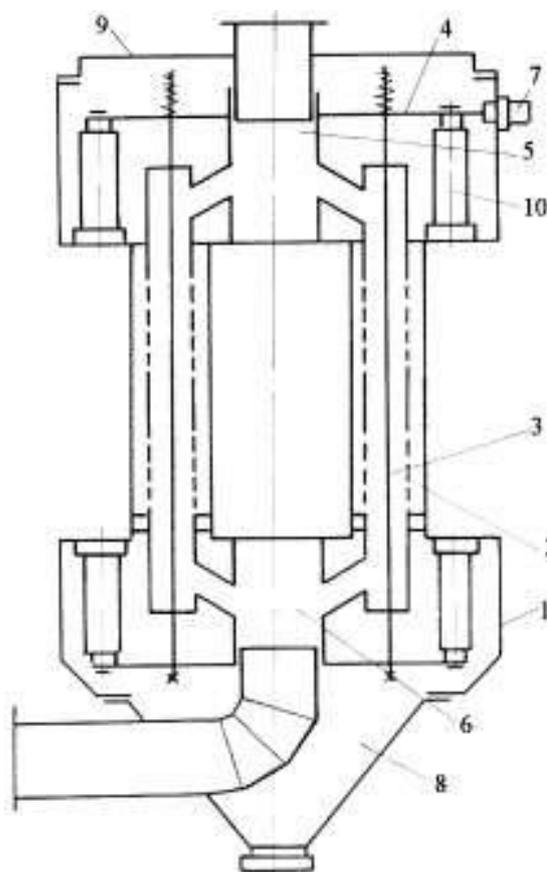


Рисунок 1.2 – Схема плазмохимического нейтрализатора выхлопных газов: 1 – корпус; 2 – реактор; 3 – электрод ионизирующий; 4 – система установки и натяжения ионизирующих электродов; 5 – коллектор раздачи газа; 6 – коллектор отвода газа; 7 – ввод высокого напряжения; 8 – бункер; 9 – крышка; 10 – изолятор [25]

Плазма относится к химически активному состоянию вещества за счёт высокого содержания свободных ионов, электронов и радикалов, что должно способствовать эффективности очистки выхлопных газов от вредных компонентов [9]. Электроны, ускоренные в таком нейтрализаторе напряжением 20-30 кВ, сталкиваясь с молекулами N_2 и O_2 , могут приводить к их диссоциации на атомы. Весьма важно подобрать такие условия, чтобы большая часть энергии электронов шла на диссоциацию молекул, а не на увеличение их кинетической энергии. В противном случае вместо ожидаемой очистки выхлопных газов будет

существенную фракцию макрочастиц, которые осаждаются на стенках фильтра. Однако сажевые фильтры должны быть периодически регенерированы, чтобы предотвратить избыточное отложение сажевых частиц, способное вызвать механические разрушения вследствие повышения сопротивления выхлопным газам. Очистка их поверхности должна осуществляться очень осторожно, потому что в условиях замкнутого объёма и высокой экзотермичности сгорания большого количества углерода может произойти термическое разрушение фильтра.

Самым известным способом улавливания дизельных сажевых частиц является поверхностная фильтрация, иногда известная как фильтрация «пирогом» или просеиванием (рисунок 1.4). В этом процессе частицы сажи проходят с выхлопным потоком через пористые стенки фильтра и захватываются им. Во время процесса толщина «пирога» из частиц сажи непрерывно увеличивается, что приводит к ограничению потока и увеличивающемуся давлению газа на фильтр [9].

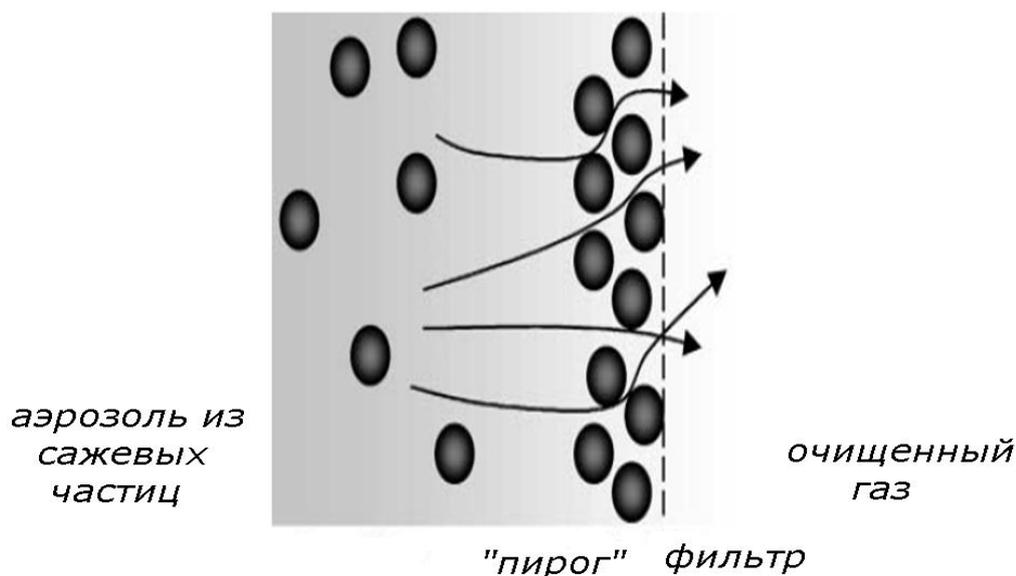


Рисунок 1.4 – Принцип действия фильтра-пирога [9]

Процесс отложения сажевых частиц на поверхности фильтра сводится к трём типам взаимодействия: диффузии, инерционным столкновениям и

взаимодействию частиц с поверхностью. Степень влияния того или иного процесса на механизм фильтрации зависит от скорости истечения выхлопных газов, диаметра сажевых агломератов, количества и размера поверхностных пор. Диффузия преобладает при отложении небольших сажевых частиц в условиях медленного прохождения выхлопных газов через фильтр. Взаимодействие с поверхностью становится преимущественным при отложении, наоборот, более крупных агломератов. Число инерционных столкновений увеличивается при большей скорости потока и плотности частиц [4]. Обычно применяют поверхностные фильтры типа монолитно-стенного потока. Сейчас они вытесняются из употребления керамическими пористыми сотовидными структурами, которые имеют поочерёдные отверстия в перекрытых каналах для выпуска газа (рисунок 1.5). Очевидным преимуществом этой конструкции является большое отношение поверхности к объёму фильтра. Материал фильтра – минеральный сорбент или высокопористая керамика, имеющая структуру пены (рисунок 1.6).

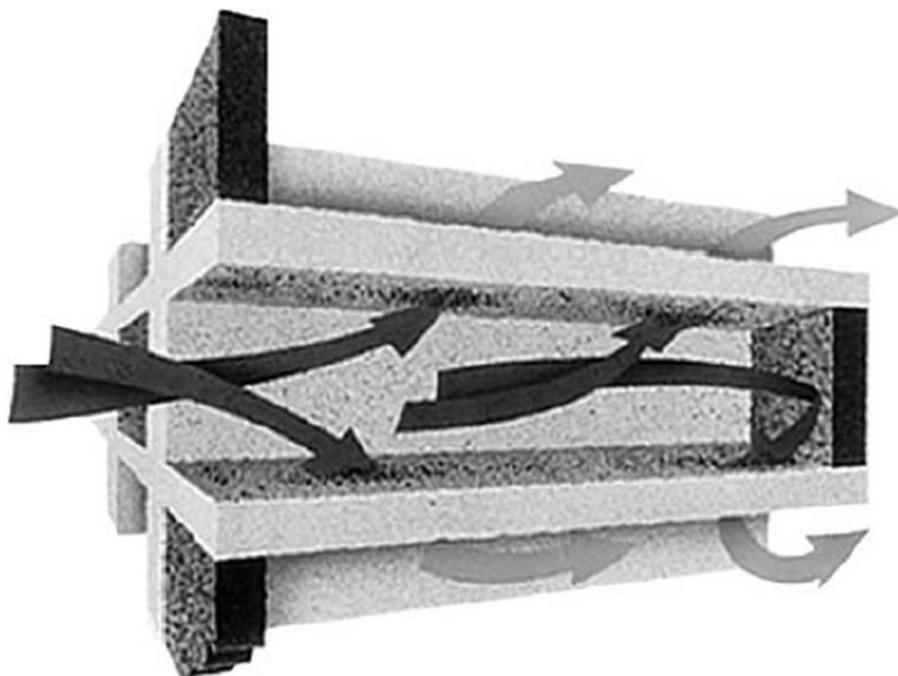


Рисунок 1.5 – Принцип действия фильтра монолитно-стенного потока [9]

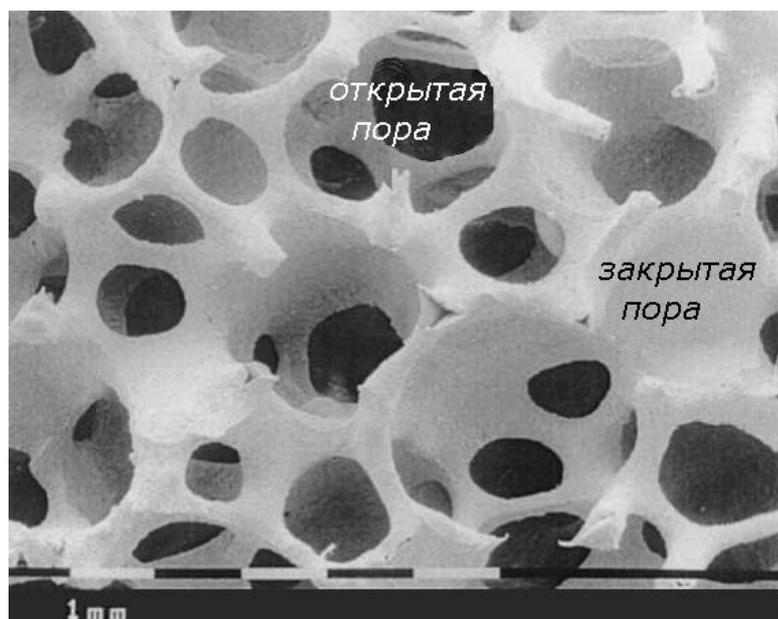


Рисунок 1.6 – Микроструктура керамической пены на основе оксидов алюминия и циркония [29]

Согласно [29], такой фильтр действует как просеивающий только после некоторого начального отложения частиц в порах монолита-стены. Когда достигается необходимое отложение частиц в стенках фильтра, и слой сажи сформирован, фильтр начинает работать в полную силу. Подобный механизм дает увеличение эффективности степени фильтрации до 90% от общей массы частиц. В настоящее время также проектируются фильтры, имеющие относительно открытую структуру, сравнимую с поверхностью фильтров. В таких фильтрах твердые примеси улавливает вся поверхность фильтра, а не только одна из сторон.

Наиболее эффективно фильтрация частиц протекает при использовании керамического волоконного фильтра, который благодаря своей форме также известен как «свечеобразный» фильтр [9, 30]. Он состоит из многих перфорированных цилиндрических металлических трубок, покрытых керамическими волокнами из SiO_2 или $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и переплетённых ромбоидально, как показано в рисунке 1.7. Трубки помещены в контейнер, и неочищенный выхлопной газ проходит к ним через волокна. Главное преимущество волоконных фильтров состоит в сохранении высокой способности

к фильтрации и при снижении давления выхлопных газов. Диапазон эффективности подобного фильтрационного механизма на начальных этапах работы довольно низок, но после отложения некоторого количества сажи увеличивается до 99 %.

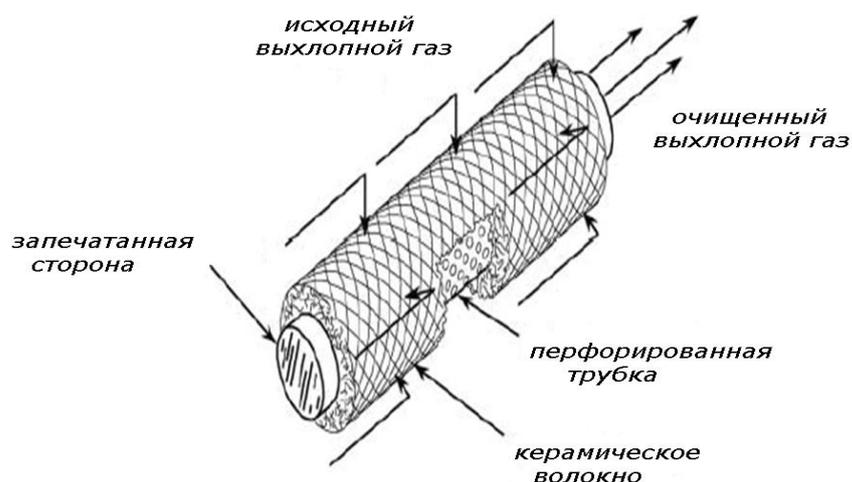


Рисунок 1.7 – Принцип работы свечеобразного фильтра [9]

Сажевые агломераты, задерживаемые поверхностью фильтра при рабочих температурах отходящих выхлопов 200–400°C, выгорают крайне медленно (некаталитическое окисление сажи протекает при 450–650°C), поэтому требуют периодической очистки. Большое влияние на эффективность фильтрации и окисления сажевых частиц оказывает структура поверхности фильтра. Очевидно, что фильтры, обладающие повышенной проницаемостью и высокой площадью поверхности, более эффективны. При этом решающими факторами являются толщина стенок материала и объём макропор, где происходит осаждение частиц сажи [31].

Современные исследования, касающиеся контроля эмиссии сажевых частиц, главным образом, выполнены на керамических монолитных блоках и пенах [32-34]. Однако, согласно выводам ряда исследователей, активно

занимающихся в последние годы разработкой сажевых фильтров [30, 31, 35, 36], использование металлических конструкций способно обеспечить более высокое сопротивление тепловым ударам и механическим нагрузкам, а также создаёт возможности пропускания тока для активной регенерации фильтра от каталитически неокисленной сажи. Кроме того, как выше показано на примере волоконного фильтра, применение металлической основы открывает некоторые перспективы в проектировании сложной многоканальной формы фильтров. Для нанесения катализатора на металлические поверхности очень часто используют промежуточный подслоя из Al_2O_3 , SiO_2 , формируемый напылением, что не обеспечивает образования прочного и равномерного покрытия на поверхности конструкций сажевых фильтров. В рамках этой проблемы актуальной задачей является разработка новых нетрадиционных подходов для эффективного закрепления оксидного подслоя на поверхности металлических носителей.

Интенсивность окисления сажевых частиц можно регулировать подводом дополнительного количества теплоты или интенсификацией горения с использованием подходящего катализатора. Температуру на фильтре можно повысить при использовании горелки с дополнительной подачей топлива, что, как было отмечено, является довольно сложной технической задачей, либо электронагревом фильтра, что требует применения только металлических конструкций фильтра. Более приемлем каталитический способ повышения реакционной способности сажи к окислению путём нанесения катализатора на поверхность сажевого фильтра.

Каталитическое окисление дизельной сажи. К катализатору доочистки автомобильных выхлопов предъявляются весьма жесткие требования. Катализатор должен проявлять высокую активность при различных формах контакта сажи с его поверхностью, быть термически, механически и ядоустойчивым в широком диапазоне температур отработанных газов (от 200 до 600°C) [37-39]. Технология получения катализаторов должна быть высокопроизводительной и несложной.

Наибольшее распространение для обезвреживания отработанных газов дизельных двигателей получили каталитические системы на основе оксидов переходных металлов [40-44]. Среди них можно выделить лишь несколько оксидных систем, удовлетворяющих требованиям, предъявляемым к каталитическим покрытиям конструкций сажевых фильтров. Например, наиболее хорошо изученными и введёнными в употребление являются оксидоцериевые катализаторы, которые обеспечивают снижение температуры сгорания дизельной сажи до 380–390°C [45-50]. Способность CeO_2 обратимо высвобождать кислород из кристаллической решётки в контакте с восстановительной газовой средой и поглощать кислород в окислительной среде позволяет снизить негативное влияние колебаний состава выхлопных газов по кислороду на процесс горения дизельной сажи. Тем не менее, оксид церия неустойчив к действию газа SO_2 , всегда присутствующего в дизельном выхлопе [51, 52], что приводит к потере его активности в процессе эксплуатации.

На каталитических фильтрах выгорает до 50-80 % растворимой органической фракции при температурах выше 200°C [4]. Однако задача очистки от сажи низкотемпературных дизельных выбросов, температура которых варьируется от 120 до 300°C до сих пор не решена, в связи с чем поиск и создание более эффективных катализаторов приобретает важное значение. Внимание исследователей привлекают как новые оксидные системы, так и возможности улучшения каталитических свойств известных составов путем введения промотирующих добавок [53, 54], создания сложных оксидных композиций [55, 56], закрепления активных компонентов на носителе [57-59], в том числе и в наноразмерном состоянии. Нанесение катализаторов на требуемые поверхности осуществляется различными способами. Большое внимание также уделяется разработке новых способов получения нанесённых катализаторов, позволяющих как варьировать условия приготовления и параметры материала подложки, так и обеспечивающих оптимальный состав, структуру формирующихся частиц катализатора и их распределение на поверхности носителя.

1.3 Катализаторы окисления сажевых частиц

1.3.1 Простые оксиды металлов

Наиболее часто активность катализаторов оценивают по температуре начала каталитического процесса (t_0), температуре сгорания 50 % сажи (t_{50}), температуре максимальной скорости реакции (t_{\max}), определённой по максимуму скорости образования газов CO и CO₂ на дифференциальных термогравиметрических кривых (ДТГ), либо по температуре максимума экзоэффекта, установленного методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и дифференциального термического анализа (ДТА).

Кроме того, в ряде публикаций сравниваются изменения величины энергии активации каталитического горения сажи. Параметры сгорания сажи зависят от способа её получения, процентного содержания сажи в смеси с катализатором, условий эксперимента. Важным фактором, рассматриваемым в работах [50, 60-62], является контакт сажи с поверхностью катализатора: тесный («tight») и слабый («loose»). Вид контакта зависит от процедуры приготовления смесей. Тесный контакт возникает при помолё или растирании компонентов, слабый – при перемешивании и напылении. Как следует из рассмотрения рисунка 1.8, при работе дизельного двигателя наблюдаемый контакт сажи и катализатора относится к слабому контакту.

Среди известных соединений, катализирующих окисление сажевых частиц, хорошо изучены простые оксиды d-металлов: Co₃O₄, Fe₂O₃, CuO, CeO₂, MoO₃, V₂O₅ [9]. Сравнение t_{\max} окисления сажи для широкого спектра оксидов металлов в условиях тесного контакта выполнено авторами исследования [63] (рисунок 1.9). Полученные данные показывают, что активность оксидных катализаторов коррелирует с энтальпией их образования, рассчитанной на атом кислорода ($-\Delta H_f$). Для оксидов с меньшей величиной ($-\Delta H_f$) связь между атомами металла и кислорода слабее, поэтому активный атом кислорода на поверхности катализатора легко вступает в реакцию. Тем не менее, способность к окислению

сажи Ag_2O , Au_2O_3 , RuO_2 , характеризующихся наиболее низкими значениями ΔH_f , можно объяснить не каталитическим эффектом, а высокими окислительными свойствами. Поэтому процесс горения сажи протекает с необратимым восстановлением этих соединений до металлов. Среди простых оксидов достаточно высокую каталитическую активность окисления углерода даже при слабом контакте показывают PbO , Sb_2O_3 и MoO_3 , а оксиды алюминия, хрома, железа и никеля в индивидуальном состоянии являются малоактивными катализаторами [42].

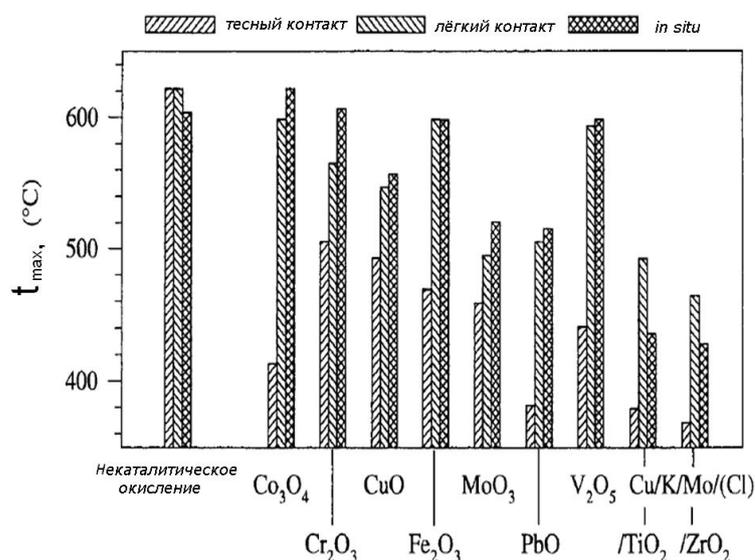


Рисунок 1.8 – Сравнительная каталитическая активность некоторых оксидных катализаторов в зависимости от контакта с сажей [9]

Механизм катализа для многих оксидов (Fe_2O_3 , Co_3O_4 , V_2O_5 , MnO_2) основан на окислительно-восстановительном взаимодействии. Например, широко известный катализатор окисления V_2O_5 обладает активностью по отношению к саже и другим углеродсодержащим материалам благодаря реакционной способности связи $\text{V}=\text{O}$. Кислород из структуры оксида легко обменивается на кислород газовой фазы и участвует в реакции окисления углерода [9, 41, 54]. Оксид V_2O_5 устойчив к отравляющему действию газообразных оксидов серы, однако становится неактивным в условиях лёгкого контакта с сажей ($t_{\max} \sim$

600°C), и, кроме того, обладает высокой летучестью и токсичностью [3, 54]. Как сообщается в работах [64, 65] дизельная сажа начинает активно сгорать в условиях слабого контакта при 419°C при совместном нанесении V_2O_5 и Au на подложку из TiO_2 .

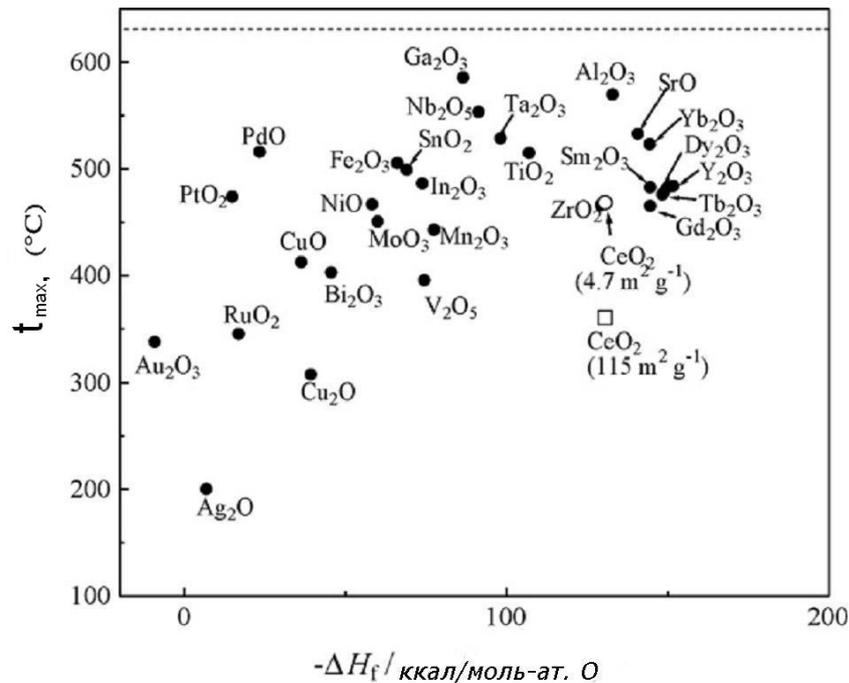


Рисунок 1.9 – Зависимость t_{\max} каталитического горения углерода от энтальпии образования оксидов металлов [63]

Достаточно полно изучен механизм катализа CeO_2 при окислении углерода [45, 55]. Церий образует два устойчивых оксида – Ce_2O_3 и CeO_2 , причём последний более стабилен. Важной особенностью равновесного превращения $Ce(IV)$ и $Ce(III)$ является то, что потеря кислорода происходит с сохранением симметрии решётки флюорита, характерной для CeO_2 . Каталитическая реакция обусловлена широкой областью гомогенности этого оксида и появлением на поверхности катализатора кислородных вакансий. При адсорбции молекул кислорода из внешней среды на месте вакансий формируются поверхностные кислородные комплексы и обнаруживаются ионы O_2^- [66, 67], присутствием которых объясняют высокую реакционную способность CeO_2 . При допировании

CeO₂ редкоземельными оксидами (La, Pr, Sm, Y) его активность возрастает. В ряде работ [68-71] сообщается, что нанокластеры Ag на поверхности CeO₂ способны активно окислять сажу уже при 300°C. Авторы объясняют высокую активность рассмотренных композиций дополнительным обогащением поверхности катализатора кислородными вакансиями. Следует отметить, что энергия активации реакции окисления сажи для композиции Ce-Ag составляла 92 кДж/моль [70], что сопоставимо с энергией активации окисления сажи на Ag₂O (78 кДж/моль) и значительно ниже, чем на CeO₂ (126 кДж/моль). Однако оксид церия неактивен в условиях слабого контакта сажи с катализатором [50]. Высокой каталитической активностью к окислению углерода в условиях слабого контакта обладают оксидоцериевые катализаторы, содержащие Pt, благодаря каталитическому окислению NO в NO₂, который далее взаимодействует с сажей [72]. Обязательные условия для эффективной работы таких катализаторов – низкосернистое топливо (концентрация S ≤ 0.005) % и соотношение в выхлопе двигателя оксиды азота/сажа больше, чем 14/1, что для дизельных двигателей является сложной технической проблемой. Более того, используемые в последнее время катализаторы, содержащие некоторые платиновые металлы (Pt/CeO₂, Pt/A₂lO₃, Pt-MgO/A₂lO₃, Pd-CeO₂/A₂lO₃, Pt/Mn_xCe_{1-x}O_δ), имеют ряд существенных недостатков: невысокая термостабильность, дороговизна, сложная технология получения, разделения и очистки активных компонентов, низкая устойчивость к действию каталитических ядов [28, 73-75]. Поэтому с начала 90-х годов актуальна разработка альтернативных металлоксидных катализаторов, не включающих благородных металлов.

1.3.2 Сложнооксидные системы

В последнее десятилетие наиболее интенсивно исследовались в качестве катализаторов окисления углерода сложнооксидные соединения различного состава. Согласно сведениям о системах, показывающих лучший каталитический

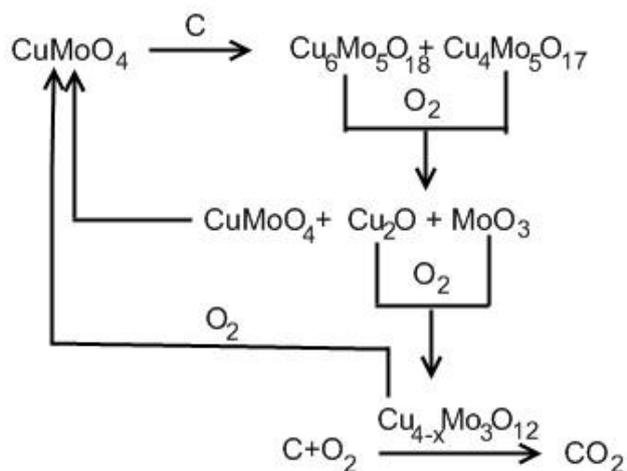
эффект, наибольшее внимание привлекают соединения перовскитного и шпинельного типа. Сложные оксиды со структурой перовскита имеют общую формулу ABO_3 , где (A^{2+} – катион большего размера, B^{4+} – катион меньшего размера). Возможность замены катионов в положении А и В на большинство металлов Периодической системы даёт возможность получения соединений $A_{1-x}A_xB_{1-x}B_xO_3$ с различными свойствами, что широко используется в гетерогенном катализе [76]. Другим важным свойством перовскитов является стабильность смешанных степеней окисления или возможность существования у ионов необычных степеней окисления в кристаллической структуре. В случае замены ионов в А или В положениях другими ионами с меньшей степенью окисления, компенсация заряда может быть достигнута формированием кислородных ионных вакансий [77]. Кислородная нестехиометрия и высокая окислительно-восстановительная способность определяют каталитические свойства этих материалов [78]. Для соединений состава ABO_3 , где А – La, В – Co, Cr, Mn установлено одновременное удаление частиц сажи, монооксида углерода и оксидов азота [77, 79-81].

В исследованиях [82-84] продемонстрирована перспективность титанатов калия ($K_6Ti_4O_{11}$, $K_2Ti_2O_5$ и $K_2Ti_4O_9$) со структурой перовскитов в качестве катализаторов очистки дизельных выбросов от сажи. Представленные данные показывают, что добавки платины, меди, кобальта, церия к $K_2Ti_2O_5$ снижают t_{max} горения сажи от 352°C до 324, 331, 331, 335°C, соответственно и повышают его способность взаимодействовать с газом NO. Титанат $K_2Ti_2O_5$ обладает инертностью к воздействию серосодержащих газов и сохраняет параметры активности в присутствии паров воды. Однако сведения о ресурсе работы этих катализаторов при длительной эксплуатации в условиях высокой влажности отсутствуют, хотя известно, что пары воды приводят к постепенному выщелачиванию катионов калия из структуры перовскитов.

Высокой каталитической активностью и устойчивостью к отравлению диоксидом серы обладают катализаторы на основе соединений ванадия [4, 64, 85, 86]. Однако при использовании систем, включающих ионы хлора (Cu-K-V-Cl, Cu-

К-Мо-Cl), происходит образование оксихлоридов меди, что создаёт проблемы разложения активной фазы и образования токсичных соединений в газовом выбросе. Потеря массы при прокаливании таких оксидных систем при 750°C в течении 64 часов достигает 12 %. Катализаторы на основе $Cs_xLa_{1-x}VO_{4+y}$ и $Cs_2V_2O_7$ обеспечивают в условиях тесного контакта t_{max} горения сажи ниже 350°C. Следует отметить, что высокая активность таких систем обусловлена низкотемпературным плавлением $Cs_2V_2O_7$ (330°C). Присутствие жидкой фазы существенно улучшает контакт катализатора и сажи и тем самым способствует её окислению. Однако образование расплава не в полной мере соответствует требованиям предъявляемым к термической устойчивости катализатора в условиях работы реального автомобильного конвертера [64, 87]. Применение в качестве катализаторов перспективных хромитов $LiCrO_2$ и $CoCr_2O_4$, способных обеспечивать низкие температуры каталитического процесса с высокой селективностью по CO_2 , сдерживает их низкая устойчивость к воздействию SO_2 и дезактивация в процессе эксплуатации [88, 89].

Среди соединений шпинельного типа наиболее исследованы медно-молибдатные системы [90, 91]. Показано, что фаза $CuMoO_4$ обеспечивает окисление сажи от 340°C, снижает содержание CO в продуктах горения до 2,2 об. %, активна в условиях любого контакта сажи с катализатором и устойчива к отравлению SO_2 . Показано [91], что при увеличении концентрации допантов Co или Ni от 1 до 7 ат. % происходит снижение каталитической активности молибдата в процессе окисления сажи и, напротив, существенное возрастание при добавке 1 ат. % Ag. Присутствие Ag в структуре $CuMoO_4$ приводит к снижению энергии активации реакции восстановления молибдата углеродом от 167 до 117 кДж/моль. Механизм каталитической реакции в присутствии $CuMoO_4$ заключается в контактном восстановлении молибдата меди с образованием соединений $Cu_6Mo_5O_{18}$ и $Cu_4Mo_5O_{17}$, при окислении которых формируется активная фаза $Cu_{4-x}Mo_3O_{12}$, инициирующая реакцию каталитического горения углерода. Суммарный каталитический процесс может быть представлен следующей схемой:



Сравнительные характеристики горения сажи в присутствии рассмотренных выше сложнооксидных катализаторов представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Активность сложнооксидных катализаторов в реакции окисления сажи

Катализатор	контакт	$t_{\max}, ^\circ\text{C}$	сажа:кат.	O_2 , об. %	ссылка
$\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$	слабый	550	1:9	20	[77]
$\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{CoO}_3$	слабый	398	1:9	20	[79]
$\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$	тесный	352	1:9	20	[82]
Cu- K-V- Cl	тесный	435	1:10	20	[85]
Cu-K-V-Cl/TiO ₂	тесный	384	1:10	10	[86]
$\text{Cs}_4\text{V}_2\text{O}_7$	тесный	311	2:1	20	[87]
$\text{Cs}_x\text{La}_{1-x}\text{VO}_{4+y}-\text{Cs}_2\text{SO}_4$	тесный	310	1:4	20	[87]
LiCrO_2	тесный	387	1:9	20	[88]
	слабый	416	1:9	20	[88]
CoCr_2O_4	тесный	400	1:9	10	[89]
	слабый	440	1:9	10	[89]
CuMoO_4	тесный	405	1:9	20	[90]
$\text{Ag}_{0.01}\text{Cu}_{0.99}\text{MoO}_4$	тесный	378	1:9	20	[91]

Важным критерием выбора катализатора окисления углерода является протекание реакции с образованием безвредного оксида CO_2 . Оксиды CuO , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 [92-94] являются эффективными окислителями CO . Помимо этого, оксид меди способен принимать участие в реакции каталитического окисления углерода, как в индивидуальном виде, так и в составе сложнооксидных

композиций [95-99]. Выдвинуто предположение, что положительное влияние меди обусловлено улучшением условий контакта между частицами сажи и катализатором. Наивысшую каталитическую активность показал композит CuO-CeO₂, который, кроме того, обеспечивал 100% селективность по CO₂, что является весьма показательным результатом для эксплуатационных условий с пониженной концентрацией кислорода. Возрастание селективности окисления сажи по CO₂ [95, 100] обеспечивает также присутствие щелочных металлов в составе оксидных катализаторов за счёт образования карбонатных интермедиатов [100]. При некаталитическом процессе соотношение $\frac{CO_2}{CO + CO_2} \cdot 100, \%$ для газообразных продуктов окисления сажи достигает 88-91 об. %. Большинство рассмотренных выше (таблица 1.2) сложнооксидных соединений способно снизить этот показатель до 97-98 об. % при тесном контакте и до 95-96 об. % при слабом контакте сажи с поверхностью катализатора. Среди них каталитические системы, в состав которых входят щелочные металлы, обеспечивают почти полную конверсию CO в CO₂. Тем не менее, катализаторы, содержащие щелочные металлы, находят ограниченное применение для дожигания сажевых частиц. Присутствие паров воды в составе выделяющихся дизельных газов при разогреве катализатора может приводить к выщелачиванию катионов и уносу образующихся соединений выхлопными потоками. В результате, кроме снижения активности катализатора, возникают коррозионные разрушения конструкционных материалов сажевых фильтров [101, 102]. Как показано в работе [103], дезактивация катализатора также может происходить за счёт образования устойчивых к разложению карбонатных соединений при увеличении содержания щелочного металла в составе каталитических композиций.

1.3.3 Каталитические покрытия

Одним из важнейших аспектов успешного осуществления на практике каталитических реакций является создание катализаторов эффективно

фильтрующих газовый поток и не создающих большого газодинамического сопротивления на его пути. В этом плане наиболее перспективны катализаторы, нанесённые на элементы конструкций сажевых фильтров [4, 22]. Использование нанесённых катализаторов тесно связано со многими ключевыми технологиями в химической промышленности и охране окружающей среды [104, 105].носителем катализатора может служить инертный материал, обеспечивающий стабилизацию на его поверхности частиц активной каталитической фазы. Кроме того, функция носителя заключается в обеспечении надлежащей пористости и высокой площади поверхности катализатора [104, 106]. В качестве носителей катализаторов очистки автомобильных выбросов применяют материалы, обладающие высокой термической стабильностью и механической прочностью; к ним относятся оксиды алюминия, кремния, титана, циркония [105], карбид кремния [107, 108], кордиерит [109-112], керамические пены [29, 113, 114], стекловолоконистые материалы [115, 116], высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ) на основе жаростойких сплавов [4, 27].

Носитель катализатора, с одной стороны, должен обладать необходимой химической стабильностью, не оказывать ингибирующего действия на соединения, входящие в состав катализатора, с другой – адгезией, позволяющей удерживать на своей поверхности активный компонент. Например, наиболее распространённый и доступный носитель Al_2O_3 является химически активным по отношению к перовскитам и при взаимодействии с ними образует каталитически неактивные шпинели [117]. По данным исследования [118], SiO_2 и TiO_2 являются более предпочтительными носителями, чем Al_2O_3 для покрытий из оксида молибдена. Напротив, нанесение CeO_2 на оксид алюминия позволяет получить катализаторы более производительные и стабильные [119]. Формирование систем на основе оксидов церия и циркония [120, 121] способствует повышению мобильности кислорода за счёт замещения ионов церия ионами циркония, что промотирует процесс окисления сажи. В работе [104] рассмотрен механизм действия композиции, в составе которой оксид церия используется как носитель инертный к элементам, входящим в структуру перовскита $La_{0,9}K_{0,1}CoO_3/CeO_2$, но

способствующий повышению эффективности перовскитного катализатора. Окисление сажи на композиции $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{CoO}_3/\text{CeO}_2$ может происходить различными путями. Суммарно механизм реакции окисления сажи на нанесённом перовскитном катализаторе иллюстрирует рисунок 1.10.

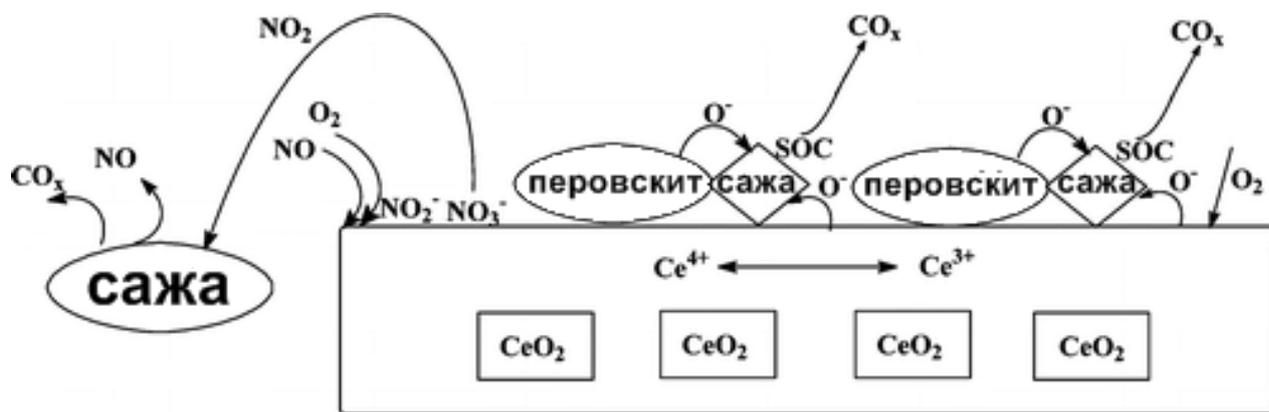


Рисунок 1.10 – Механизм окисления сажи на перовскитном катализаторе [104]

На кислородных вакансиях перовскита и подложки CeO_2 адсорбируется и активируется молекулярный кислород, который образует с поверхностью сажи активные промежуточные поверхностные комплексы, разлагающиеся далее до CO_2 (или CO). При хемосорбции NO на поверхности CeO_2 формируются промежуточные нитрат-нитритные формы, затем разлагающиеся с выделением NO_2 , взаимодействующего с сажей. Обнаружено, что нитратная вместимость системы $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{CoO}_3/\text{CeO}_2$ намного выше, чем для CeO_2 . Авторы исследования [122] предлагают повышать активность катализаторов путём создания на их поверхности нескольких реакционных центров, действующих синергетически, в том числе и за счёт использования каталитически активного носителя. Полученный «бифункциональный» катализатор $\text{Co-Co}_3\text{O}_4/\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ показал более высокую каталитическую активность, чем исходные Co_3O_4 и $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$, вследствие синергетического влияния, эффект которого проиллюстрирован на рисунке 1.11 (схемы 2, 4). От кобальтового ядра на вакансии перовскита происходит перенос электронов, тем самым облегчая формирование активных

форм молекулярного кислорода (рисунок 1.11, схемы 2, 3). Некоторая часть пероксидного и супероксидного кислорода от частиц $\text{Co-Co}_3\text{O}_4$ поставляется на вакансии перовскита по механизму спилловера (рисунок 1.11, схема 4) или непосредственно участвует в окислении углерода (рисунок 1.11, схема 1).

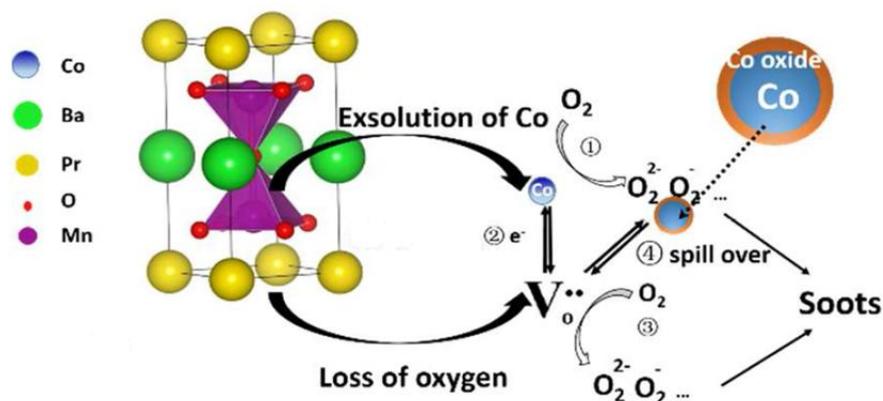


Рисунок 1.11 – Механизм окисления сажи на «бифункциональном» катализаторе $\text{Co-Co}_3\text{O}_4/\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ [122]

Представленная информация свидетельствует о том, что выбор оптимального носителя для конкретного катализатора является достаточно сложной технической задачей, решение которой требует всесторонних исследований физико-химических характеристик и каталитических свойств полученных сложнооксидных композиций.

Одним из важнейших критериев выбора носителя катализатора является его устойчивость к действию реакционной среды. Наиболее агрессивными компонентами в составе дизельных выхлопов являются газы SO_2 , SO_3 и H_2O . В работе [123] было показано, что отравление оксидами серы эффективных к окислению сажи в присутствии оксидов азота катализаторов $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ происходит, главным образом, из-за сульфатации носителя. Для повышения устойчивости таких катализаторов авторы рекомендуют использовать не образующие сульфатов подложки, такие как SiO_2 или TiO_2 [123]. При взаимодействии оксидов серы и паров воды появляются соответствующие кислоты H_2SO_3 и H_2SO_4 , что в области

высоких температур приводит к значительным коррозионным разрушениям металлических конструкций сажевых фильтров, а в случае применения минеральных материалов в качестве носителей к их селективному выщелачиванию.

Согласно [124] оптимальный размер пор носителя катализаторов для процессов, протекающих в газовой фазе, определяется диффузионным переносом реагентов к зёрнам катализатора и составляет десятки нанометров. В случае сажевых частиц, которые, как было показано выше, могут достигать микронного размера, пригодный для улавливания сажи размер пор носителя должен достигать нескольких микрон. Примером таких материалов с эффективностью фильтрации до 90 % являются сотовые блоки, ВПЯМ-керамика [4], керамические и металлические пены [29]. Температура выхлопных газов может возрасти до 800°C, что создаёт определённые сложности при использовании в термokatалитических устройствах порошковых и гранулированных смесей, которые при спекании теряют активность и препятствуют прохождению газового потока. Таким образом, важной задачей является разработка методов закрепления каталитического слоя на керамических и металлических поверхностях конструкций сажевых фильтров.

Ключевым подходом, обеспечивающим высокий уровень свойств каталитических композиций, является формирование наноразмерной структуры каталитического слоя на носителях. В ряде работ отмечается влияние морфологии, наноразмерных параметров и условий получения материала подложки на динамику роста зерен и активность катализатора [55, 103]. Согласно современным представлениям о процессах кристаллизации твёрдой фазы, размеры кристаллов можно регулировать влиянием на скорость образования зародышей и скорость их роста. Высокая скорость зародышеобразования и, соответственно, снижение размера формирующихся частиц может достигаться предварительным внесением затравки мелких частиц кристаллизующегося вещества, изменением температурного режима процесса, либо использованием подложек, обладающих наноразмерной структурой. Авторами исследования [125]

показаны возможности получения наноструктурных плёнок различных сложнооксидных фаз при последовательном многократном нанесении смесей органических экстрактов с низкой концентрацией металлов и их последующим пиролизом. В публикациях [126, 127] представлены результаты, демонстрирующие влияние на размер частиц Co-Ba-K катализатора наноструктурного подслоя ZrO_2 , нанесённого на высокопористые материалы (оксид алюминия, кордиерит, сталь). Анализ публикаций показывает, что при создании каталитической композиции, эффективной для очистки автомобильных дизельных выхлопов, наряду с задачами выбора соответствующих предъявляемым требованиям состава катализатора и носителя, важная роль принадлежит разработке оптимальных способов приготовления нанесённых катализаторов.

1.4 Получение каталитических композиций

Известно, что каталитическое действие сложнооксидных катализаторов тесно связано с их химическим составом и параметрами макро- и микроструктуры. Размер кристаллитов активных фаз, морфология поверхности, наличие в структуре микронапряжений и дефектов зависят от условий синтеза образцов. В настоящее время есть потребность в новых физических и химических методах получения тонких оксидных плёнок на металлах и способов нанесения каталитических покрытий на оксидированные поверхности.

Физические методы. Существует большое разнообразие физических способов нанесения оксидных плёнок на различные подложки. Общим для рассматриваемых методов является испарение мишеней, в качестве которых может быть использован широкий спектр химических веществ. Меняя состав мишени, температуру подложки, состав газовой смеси и интенсивность воздействия можно получать оксидные плёнки требуемого состава. Термовакuumное напыление основано на испарении мишени при температурном воздействии [128, 129]. Однако из-за неравномерного испарения компонентов

мишени химический состав формируемых покрытий не всегда возможно контролировать. Поэтому данным методом напыляют, как правило, только чистые металлы и термически устойчивые соединения. Кроме того, наряду с атомной и ионной компонентой на подложку поступает большое количество капельной и микрокластерной фазы, что приводит к формированию пленок с несовершенной морфологией.

При использовании методов ионно-плазменного напыления поверхность мишени обрабатывают ионами инертных газов [130, 131]. В качестве источника ионов выступают самостоятельный тлеющий разряд, плазма дугового или высокочастотного разряда. Методы отличаются электрофизическими параметрами (катодное распыление, высокочастотное распыление, магнетронное распыление), либо введением в газовую фазу реакционных компонентов, например O_2 , N_2 (реактивное распыление). К преимуществам ионно-плазменных методов относятся возможности автоматизации и получения напылённых покрытий заданного состава, в том числе и из тугоплавких веществ. Способы напыления, основанные на лазерном воздействии, которое обеспечивает высокую плотность энергии на распыляемой поверхности, успешно применяются для получения многокомпонентных оксидных систем [132-134]. Однако большинство этих методов аппаратно сложны, требуют применения вакуумного оборудования, а для воспроизводимости результатов – точного контроля энергии и направления пучка, не обладают универсальностью при формировании сложнооксидных композитов. Кроме того, возникают определённые трудности в случае создания покрытий на изделиях, обладающих сложной внутренней структурой, к которым относятся и конструкции сажевых фильтров.

Химические методы. Большинства вышперечисленных недостатков физических методов лишены химические методы формирования оксидных покрытий, осуществляемые с помощью химических реакций в реакционных средах.

Оксидирование металлов. Формирование оксидных пленок на поверхности металлов применяется как в целях защиты от износа и коррозии, так и для

придания металлическому изделию декоративных свойств. Оксидирование металла можно проводить несколькими способами: химическим, термическим, электрохимическим и плазменным [135-138]. Химическое оксидирование проводят в растворах или расплавах окислителей, например, хроматов или нитратов. Данный метод технологически прост и экономичен, однако он не всегда обеспечивает требуемый уровень качества покрытий, уступая в этом другим методам оксидирования. Термическое оксидирование, как правило, проводят в кислородосодержащей атмосфере или в присутствии паров воды. Несмотря на кажущуюся простоту, метод термического оксидирования имеет ряд существенных недостатков. Прежде всего, энергоёмкость и длительность технологических операций, иногда необходимость в дополнительном вакуумном отжиге. Электрохимическое оксидирование в основном применяют для создания оксидных плёнок на деталях из Al и его сплавов. Толщина оксидного слоя, сформированного данным методом, составляет от 0.1 до 300 мкм. Тонкие оксидные пленки образуются в растворах на основе H_3PO_4 и H_3BO_3 . Для получения более толстых защитных плёнок используют, главным образом, растворы H_2SO_4 и $H_2Cr_2O_7$. К негативным особенностям метода относятся его ограниченность, отсутствие возможности регулирования химического состава оксидного слоя, высокая токсичность используемых электролитов.

В настоящее время более перспективным и технологичным способом получения сложнооксидного прочного слоя на металлической поверхности является метод плазменного электрохимического оксидирования (ПЭО). ПЭО-метод заключается в формировании простых или сложных оксидных покрытий на поверхности материала анода вследствие высокоэнергетического воздействия плазменных электрических разрядов [135, 139]. Высокая скорость формирования покрытий (до 50 мкм/мин) объясняется протеканием плазмохимических и термически активированных реакций в межэлектродном промежутке, где содержатся воздух и пары электролита. Свойства ПЭО-покрытий определяются их составом и структурой, которые, в свою очередь, зависят от материала основы, состава электролита и режима обработки. Высокая прочность сцепления

покрытия с подложкой обусловлена продвижением границы раздела вглубь обрабатываемого материала, при этом толщина покрытий составляет 1-50 мкм, и геометрические размеры детали остаются практически неизменными. Данным способом можно эффективно обрабатывать Al, Mg, Ti, Ta, Zr, Hf и их сплавы с получением не только прочного оксидного слоя, но и, в случае необходимости, широко варьировать его состав за счёт введения в него компонентов электролита. Например, формирование высокопористого оксидного слоя состава $\text{TiO}_2+\text{SiO}_2$ достигается ПЭО обработкой титана в силикатном электролите [139]. Дополнительное введение солей Ni, Co, Cu, Mo позволяет получать в составе оксидированной поверхности титана фазы, обеспечивающие каталитическую способность покрытия к конверсии CO в CO_2 [140]. Метод ПЭО обладает рядом очевидных преимуществ: низкой себестоимостью, аппаратной простотой, возможностью получения высококачественных покрытий заданного химического состава, пористости и толщины на неоднородных поверхностях и изделиях любых форм сложности.

Метод соосаждения. Методы химического соосаждения заключаются в получении из растворов осадков солей или гидроксидов с последующим фильтрованием, промывкой осадка, сушкой и кальцинированием [57]. Химическое соосаждение осуществляют, как правило, тремя способами: гидроксидным, оксалатным и карбонатным [141]. Кристаллиты гидроксидов или карбонатов металлов осаждаются из растворов на носителе преимущественно за счёт гетерогенной нуклеации на поверхности раздела фаз. Основная сложность реализации метода соосаждения заключается в многофакторной зависимости состава получаемых осадков от pH среды, концентрации исходных солей, порядка смешивания компонентов, температуры растворов, что в случаях приготовления сложных оксидов, содержащих одновременно три и более металла, приводит к неоднородным по составу осадкам. Например, сформированные методом соосаждения каталитические системы $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ [77], Co,Ba,K/ ZrO_2 [126], $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ [142], характеризуются многофазным составом катализатора,

который трудно прогнозировать на стадии разработки и контролировать в процессе синтеза и эксплуатации полученных катализаторов.

Золь-гель метод получил большое распространение благодаря относительной простоте технологических операций и приемлемой стоимости получаемых материалов самого различного состава. Его суть заключается в преобразовании коллоидных растворов оксидов или сульфидов металлов в коллоидные осадки с последующим отделением и термообработкой [143, 144]. Наиболее часто гелеобразование достигается за счёт мицеллообразования или полимеризации мономерных звеньев. Ограничение метода – применение растворов с низкой концентрацией исходных реагентов, слабая агрегативная устойчивость систем при воздействии температуры.

Пиролиз полимерно-солевых композиций. Более перспективным для использования в качестве метода нанесения активного каталитического компонента является пиролиз полимерно-солевых композиций (ППСК) [4, 145]. Для приготовления полимерно-солевых гелей растворы солей d-металлов, взятых в требуемых соотношениях, добавляют в предварительно приготовленный водный раствор полимера. Метод включает несколько последовательных операций: предварительная сушка рабочего раствора на воздухе или с применением вакуума, пиролиз полученной пленки, формирование структуры сложного оксида. Таким же образом получают покрытия на различных носителях, проводя пиролиз пленки непосредственно на их поверхности. В этих случаях полимерный компонент также играет роль пленкообразователя. Другой вариант использования полимерно-солевых композиций предусматривает пиролиз в одном цикле с нагреванием рабочего раствора для удаления растворителя и осуществления пиролиза. Аналогичным образом получают покрытия при нанесении рабочих растворов на разогретый носитель (спрей-пиролиз). К ограничению метода можно отнести сложность получения гомогенных продуктов, в состав которых входят s-металлы, поскольку эти элементы не обладают достаточной способностью к образованию полимерных комплексов.

Показана эффективность применения золь-гель процесса скомбинированного с методом полимерно-солевых композиций для синтеза тонкодисперсных порошков молибдатов состава $A\text{MoO}_4$, где A – Ca, Co, Cu, Ni, Zn [146, 147]. В качестве комплексообразователя использован раствор сахарозы, для полимерной матрицы – раствор поливинилового спирта. После дегидратации смесей термическая обработка при 500°C приводила к формированию молибдатов металлов гомогенного состава. Таким образом, ППСК метод является универсальным для d-металлов, гибким, несложным в реализации; он позволяет получать широкий круг материалов, в том числе катализаторов, обладающих достаточно высокой удельной поверхностью и адгезией.

Экстракционно-пиролитический метод. Экстракционно-пиролитический (ЭП) метод получения оксидных порошков, керамик и тонких пленок, обладающих нанокристаллической структурой, разработан российскими учёными академиком А.И. Холькиным и Т.Н. Патрушевой [125]. Метод заключается в экстракции компонентов из водных растворов в органические, смешении их в определённых соотношениях, последующем пиролизе паст или смесей экстрактов, в том числе, нанесённых на подложку. К преимуществам использования экстракционных систем, в сравнении с другими растворными методами, относятся возможность гомогенного смешивания широкого спектра компонентов в требуемых соотношениях и сохранение этих соотношений при термической деструкции экстрагируемых соединений. Формирование тонких и равномерных сложнооксидных плёнок ЭП методом зависит от параметров смачивания подложки органическими экстрактами [148]. Для улучшения смачивания подложки и плёнокообразования иногда в смесь экстрактов вводят растворитель или полимер. При нанесении пропиточного раствора применяют центрифугирование или распыление. После просушивания органическая плёнка на подложке подвергается термической обработке, после которой получают покрытия с заданным составом и свойствами.

Исследования, представленные в работах [125, 148] показывают, что образование аморфных и мелкокристаллических фаз при термическом

разложении смесей экстрактов приводит к существенному снижению температуры синтеза сложнооксидных материалов (вплоть до 450–500°C), что является предпочтительным при синтезе соединений из летучих оксидов металлов, например, молибдатных систем.

Детально исследован синтез молибдатов CuMoO_4 и $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ путём пиролиза смесей экстрактов молибдена в изоамиловом спирте и меди в *n*-каприловой кислоте [90]. Введением одного из металлов (Co, Ni, Ag) получены модифицированные фазы CuMoO_4 , отличающиеся изменёнными линейными параметрами кристаллической структуры [91]. Показано, что состав образующихся фаз соответствует исходным стехиометрическим соотношениям металлов в смеси экстрактов [91]. Исследована зависимость степени извлечения молибдена изоамиловым спиртом из растворов парамолибдата аммония от концентрации HCl, получены экстракты с содержанием металла в органической фазе до 1,10 моль/дм³. Методом ИК-спектроскопии установлено, что Mo(VI) в экстрагируемом соединении постепенно восстанавливается до Mo(V). Термическое разложение смеси экстрактов Cu (II) и Mo (VI) проходит поэтапно: до 350°C образуются фазы CuCl и Cu, которые с увеличением температуры нагрева окисляются до Cu_2OCl_2 и CuO, выше 350°C фиксируется появление аморфных продуктов деструкции экстрагируемого соединения Mo, в области температур 400–450 °C происходит образование молибдатов меди. Представленные результаты показывают перспективность ЭП метода для разработки низкотемпературного способа формирования медно-молибдатных каталитических покрытий на оксидных подложках. К недостаткам масштабного ЭП синтеза относятся применение большого объема легколетучих и токсичных органических реагентов и необходимость очистки или утилизации большого количества промывных вод.

Метод пиролиза аэрозолей [148]. Для носителей, имеющих плоскую форму и гладкую поверхность, технологически оправданным методом нанесения покрытий является пиролиз аэрозолей, полученных пульверизацией. При этом синтез нужной каталитической фазы может наступать за короткий временной

промежуток, если подложка была заранее разогрета до нужной для синтеза температуры или же после предварительного высушивания и термообработки, если подложка была холодной. Для получения однородных по структуре покрытий необходим обязательный контроль размера наносимых аэрозольных частиц. Одним из оптимальных решений этой задачи является ультразвуковое разбрызгивание. Пиролиз аэрозолей обладает целым рядом неоспоримых достоинств: простотой, высокой производительностью, возможностью получения каталитических покрытий нанометровой толщины и комплексной автоматизации процесса [148]. Однако данный метод малоприменим для изделий сложной формы, включающих труднодоступные участки поверхности конструкции.

На основании представленного литературного обзора можно сформулировать следующие выводы:

- использование катализаторов, нанесённых на элементы конструкций сажевых фильтров, является наиболее эффективным способом очистки автомобильных дизельных выхлопных газов от сажевых частиц;
- металлическая основа для каталитического блока более предпочтительна, поскольку способна обеспечить высокое сопротивление тепловым ударам и механическим нагрузкам, активную регенерацию сажевого фильтра при пропускании электрического тока, а также открыть новые возможности для создания сложной многоканальной формы конструкций фильтров;
- метод плазменного электрохимического оксидирования, по сравнению с другими физико-химическими методами, обладает очевидными преимуществами для создания прочных оксидных покрытий заданного состава, пористости и толщины на металлических изделиях любых форм сложности;
- оксиды SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 и керамические материалы являются оптимальными и наиболее часто используемыми носителями катализаторов, что обусловлено высокими показателями их термостойкости и химической стабильности;

– на основе сравнительного анализа каталитических свойств широкого спектра оксидных соединений показана перспективность применения в качестве каталитических покрытий сажевых фильтров молибдата CuMoO_4 , способного обеспечить горение сажи от 340°C , высокую селективность реакции по CO_2 , проявлять активность в условиях тесного и слабого контакта сажи с катализатором и устойчивость к действию реакционных газов присутствующих в дизельных выхлопах;

– среди современных подходов к получению нанесённых катализаторов выделены пиролиз смесей органических экстрактов металлов (ЭП метод) и пиролиз полимерно-солевых комплексов (ППСК метод), как наиболее эффективные для приготовления однородных по составу сложнооксидных плёнок, обладающих нанокристаллической структурой;

– возможности нанесения на различные оксидные подложки ЭП и ППСК методами медно-молибдатных систем до настоящего времени не изучены, поэтому разработка способов формирования каталитических композиций на металлических и керамических носителях является актуальной научно-практической задачей.

ГЛАВА 2 Методы исследований

2.1 Характеристики исходных реагентов и носителей катализатора

Для синтеза медно-молибдатных соединений, приготовления пропиточных смесей и получения оксидных носителей катализатора в качестве исходных реагентов были использованы реактивы квалификации «х. ч.» и «ч. д. а».

Наноразмерные оксиды SiO_2 и Al_2O_3 были получены по известной методике гидролизом растворов тетраэтоксисилана $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ в этиловом спирте и изопропилата алюминия $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_3\text{Al}$ в изопропиловом спирте [149]. Образование гидрозоля происходило при введении 1 мл NH_4OH в 100 мл 4% раствора алкоголятов, далее, отфильтрованный осадок высушивали при 60°C . Наноразмерный оксид TiO_2 был приготовлен сольвотермальным синтезом [150]. Триэтаноламин ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$) смешивали с тетраизопропилатом $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ в массовом соотношении 2:1 и доводили дистиллированной водой до концентрации алкоголята титана $0,5 \text{ моль/дм}^3$, выдерживали в стальном автоклаве с тефлоновым вкладышем 24 часа при 100°C и затем ещё 24 часа при 80°C . Осадок отфильтровывали, промывали этиловым спиртом и высушивали при 60°C . Для сравнения каталитических свойств в исследование также были включены микроразмерные порошки оксидов SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 .

В качестве керамического носителя катализатора использовались волокна, полученные из базальтов Марусинского месторождения Хабаровского края РФ, состав (мас. %): SiO_2 (52.67), Al_2O_3 (16.03), $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ (11.47), CaO (7.19), MgO (5.63), MnO (0.14), TiO_2 (2.22), Na_2O (3.29), K_2O (0.89).

Каталитические композиции на металлическом носителе получены с использованием оксидированных образцов технического титана ВТ1-0, состав (ат. %): Fe (0.2), Si (0.1), C (0.07), N (0.04), O (0.12), H (0.01) и Ti (>99.4). Оксидные покрытия на титановых проволоках диаметром 1.2 мм и пластинах ($25 \times 5 \times 1$ мм) формировали ПЭО-методом [135, 140] в лаборатории плазменно-электролитических процессов Института химии ДВО РАН. Предварительная подготовка титановых образцов включала химическое полирование в смеси

концентрированных кислот $\text{HNO}_3:\text{HF}=3:1$ (по объему) при 70°C . Оксидирование титановых образцов проводили гальваностатически в течение 10 мин в водном электролите, содержащем 0.05 моль/л $\text{Na}_2\text{SiO}_3+0.05$ моль/л NaOH при плотности тока $0.1 \text{ A}/\text{cm}^2$. Температура раствора в ходе процесса не превышала 30°C . Конечное напряжение на электродах составляло $\sim 280 \text{ В}$. Для создания наноструктурного подслоя TiO_2 использовалась приготовленная сольвотермальным синтезом коллоидная суспензия, включающая 22 мас. % частиц анатаза кубической формы с размером ребер 30-40 нм. Суспензию наносили на образцы окунанием, после чего последовательно нагревали по 2 часа при температурах 120, 220°C для удаления растворителей, и затем при 350 и 550°C для термического разложения и окисления органических прекурсоров. Плотность и размер усадочных трещин слоя TiO_2 регулировали снижением концентрации наночастиц в исходной суспензии, а также изменением режима нагрева образцов на стадии пиролиза.

2.2 Методы синтеза медно-молибдатных систем

Синтез медно-молибдатных фаз был проведён химическими растворными методами пиролиза смесей органических экстрактов металлов (ЭП метод) и водных растворов полимерно-солевых комплексов (ППСК метод).

Экстракционно-пиролитический метод. Синтез молибдата CuMoO_4 осуществляли по известной методике [125]. Экстракцию меди проводили из водного раствора сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ *n*-каприловой кислотой. Молибден экстрагировали изоамиловым спиртом $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ из насыщенного раствора парамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с добавлением соляной кислоты. Концентрации меди ($3.25 \text{ моль}/\text{дм}^3$) и молибдена ($1,10 \text{ моль}/\text{дм}^3$) в органических фазах были установлены фотометрическим методом с использованием водных реэкстрактов. Далее экстракты смешивались в эквимольном соотношении. В вакуумном шкафу при 40°C осуществлялась отгонка $\sim 90\%$ растворителя до образования пасты, которую затем нагревали в муфельной печи SNOI на воздухе

при 150°C один час для удаления органических растворителей и при 550°C для разложения соединений и образования оксидных фаз.

Метод пиролиза полимерно-солевых композиций. Для приготовления полимерно-солевого геля использовались растворы нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 5 % азотной кислоте (pH ~ 1), чтобы исключить осаждение нерастворимых акваполисоединений молибдена [141, 145]. В качестве гелеобразователя применяли поливиниловый спирт (ПВС) марки 16/1. В раствор ПВС последовательно добавляли растворы парамолибдата аммония и нитрата меди в количественных соотношениях, соответствующих составу фаз CuMoO_4 и $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$. Наибольшая устойчивость соответствовала полимерно-солевому раствору с содержанием 4 мас. % ПВС и с суммарной концентрацией металлов 2 мас. %, который при хранении не подвергался расслоению и образованию осадков в течение нескольких месяцев. После этого срока снижение устойчивости геля, по-видимому, было связано с изменением концентрационных соотношений, обусловленных испарением некоторого количества водной фазы и азотной кислоты. Для синтеза фазы $\text{FeO}-\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ в полимерно-солевой гель вводили раствор $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, количество которого было рассчитано на замещение 9 ат. % катионов меди на катионы железа в составе $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$. Растворитель из полимерно-солевых гелей удаляли при температуре 80°C до образования плёнки ПВС. Процесс пиролиза плёнок исследовали на приборе NETZSCH STA 449 F3 в воздушной среде. Изменение состава газовой фазы контролировали с использованием масс-спектрометра QMS 403 C Aeolos. На основании проведённого исследования синтез медно-молибдатных фаз проводился с применением последовательного режима нагрева образцов при 200, 350 и 550°C.

Формирование сложнооксидных композиций. Каталитические композиции $\text{CuMoO}_4/\text{SiO}_2$, $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2$, $\text{CuMoO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ и CuMoO_4 /базальтовое волокно получали пропиткой носителей органическими или водными растворами с эквимольным соотношением Cu и Mo. Исходные оксиды и базальтовое волокно, предварительно выдерживали в печи при 300°C и охлаждали в

эксикаторе до комнатной температуры. Количество носителя и концентрация металлов в пропиточных смесях рассчитывались на содержание от 1 до 10 мас. % CuMoO_4 в составе композиций. Далее термообработка образцов проводилась в тех же режимах, что синтез массивных медно-молибдатных катализаторов, описанный выше.

Для формирования ЭП и ППСК методами композиций $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$ и $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$ оксидированные титановые пластины и проволоки погружали в ёмкость с пропиточными растворами, доведёнными растворителями до суммарной концентрации металлов 2 мас. %. Затем образцы высушивали и подвергали термообработке при условиях, аналогичных синтезу массивного медно-молибдатного катализатора.

2.3 Методы исследования состава, структуры и свойств катализаторов

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре ДРОН-7, с использованием $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучения. Размер частиц нанопорошков SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , а также распределение фаз по поверхности носителя исследованы с помощью просвечивающего электронного микроскопа LIBRA-120 ZEISS. Средний диаметр частиц микропорошков установлен с использованием лазерного анализатора Analysette 22 Comfort. Морфологические особенности и элементный состав молибдатных фаз и сложнооксидных композиций изучены посредством сканирующей электронной микроскопии. Использовались микроскоп EVO 40, оснащенный энергодисперсионным спектрометром типа Rontec, с уточнением содержания элементов на спектрометре с волновой дисперсией типа 35-SDS JEOL и микроскоп высокого разрешения Hitachi S5500, оснащенный приставкой для энергодисперсионной спектроскопии Thermo Scientific. Структурные характеристики покрытий исследовали посредством атомно-силовой микроскопии (микроскоп NTEGRA PRIMA). Профиль топографии поверхности покрытий изучали с помощью профилометра Surfcom 1800D Accretch. Оценка

удельной поверхности проведена на анализаторе Sorbi 4.1 МЕТА по тепловой адсорбции азота, погрешность в определении не превышала 4 %.

Поверхностное натяжение ($\sigma_{жг}$) и вязкость пропиточного раствора измеряли с использованием капиллярного вискозиметра по известным методикам [151]. Краевой угол смачивания (θ) определяли при 25°C, через 5 минут после нанесения капли раствора, по касательной от поверхности носителя к поверхности капли, с использованием фотосъёмки. Для каждого образца проводилось не менее 10 измерений, результаты усредняли. Работа когезии W_K была вычислена из выражения $W_K = 2\sigma_{жг}$, работа адгезии W_a – из уравнения Дюпре – Юнга $W_a = \sigma_{жг}(1 + \cos \theta)$, коэффициент растекания определён как разность работ адгезии и когезии $f = W_a - W_K$ [152].

Механическую прочность покрытий оценивали по изменению морфологии и массы образцов после ультразвукового воздействия (УЗ) в воде (мощность излучателя 140 Вт) с использованием методик, описанных в ряде публикаций [153, 154]. Предварительно взвешенные образцы (титановые пластины) обрабатывали ультразвуком при 25°C, время воздействия варьировалось от 1 до 10 минут. Затем образцы высушивали при 110°C, взвешивали и подвергали следующему этапу обработки.

Испытания термостойкости и химической стабильности полученных композиций к воздействию реакционной среды выполнены в проточном реакторе печи SNOI в потоке воздуха (до 600°C) и реакционных газов (SO₂ и H₂O при 400°C).

2.4 Методика исследования активности катализаторов

Сажу (ГОСТ 12222-78, марка В) смешивали с исходными оксидами, синтезированными массивными катализаторами, а также композициями CuMoO₄/SiO₂, CuMoO₄/TiO₂, CuMoO₄/Al₂O₃ и CuMoO₄/базальтовое волокно в массовом соотношении 1:20 истиранием в ступке. Для исследования каталитических свойств композиций, сформированных на оксидированной

поверхности титана, титановые проволоки покрывали сажей в пламени горелки при сжигании дизельного топлива (ГОСТ 305-82). Каталитическое горение сажи, протекающее с образованием газообразных оксидов CO и CO₂, 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 термогравиметрических (ДТГ) и калориметрических (ДСК) кривых, соответственно, точность определения – $\pm 2^\circ\text{C}$. Скорость подъёма температуры составляла 5 град/мин, скорость подачи воздуха в реактор – 50 мл/мин. Определение содержания CO и CO₂ в продуктах окисления сажи проводилось с использованием газоанализатора Инфракар М-1, диапазон измерений CO – $0 \div 7 \pm 0,42$ об. %, CO₂ – $0 \div 16 \pm 0,96$ об. %. Селективность реакции окисления сажи $\eta(\text{CO}_2)$ определяли из соотношения $\frac{\text{CO}_2}{\text{CO} + \text{CO}_2} \cdot 100, \%$.

ГЛАВА 3 Состав, структура и свойства медно-молибдатных покрытий на оксидных носителях TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3

3.1 Синтез CuMoO_4 ППСК методом

Концентрация компонентов в исходных растворах ПВС, нитрата меди и парамолибдата аммония была подобрана на основании устойчивости геля при длительном хранении [155]. Концентрация солей металлов составляла 2-4 мас. %, содержание ПВС – 4-8 мас. %. Процессы пиролиза ПВС и полимерно-солевой композиции исследованы методами термического анализа плёнок, полученных высушиванием тонкого слоя раствора на стеклянной подложке при 80°C. Синхронно с нагревом образца проводился контроль изменения состава газовой фазы.

Согласно данным ТГ/ДТГ и ДСК-сигналов (рисунок 3.1а), термическое разложение ПВС проходит несколько стадий, температурные интервалы которых хорошо согласуются со справочными данными [156]. На начальном этапе нагрева полимер размягчается ($t_{\text{стеклования}} = 81^\circ\text{C}$) с выделением около 8 мас. % остатков водной фазы. В составе газовой фазы фиксируются ионизированные молекулы H_2O^+ . Дальнейший рост температуры сопровождается плавлением ПВС (эндоэффекты на ДСК кривой при 232 и 271°C) и началом его интенсивного разложения. Убыль массы образца, обусловленная распадом полимера, составляет ~ 43 %. Известно [156], что температура плавления ПВС зависит от его молекулярной массы и с увеличением числа звеньев в макромолекуле может изменяться от 220 до 280°C. По данным ряда публикаций [157, 158], в результате ослабления связи С–ОН термическая деструкция ПВС протекает с образованием воды, уксусной кислоты и полиацетилена. Концентрация фрагментов H_2O^+ , CH_3^+ , CO_2 в газовой фазе возрастала в соответствии с фиксированным экстремумом на ДТГ кривой при 326°C и, далее, при подъёме температуры постепенно снижалась вплоть до начала процесса окисления полиацетилена, протекающего от ~ 370 до 520°C. Экзоэффект при 459°C, вызванный горением углеводорода, хорошо согласуется с экстремумами на кривой ДТГ, а в составе газовой фазы снижается

содержание кислорода и растёт концентрация продуктов окисления органических веществ CO_2 , H_2O , CH_2O . При окончании процесса потеря массы образца составила 98.7 %.

Результаты термического анализа полимерно-солевой композиции ПВС с нитратом меди и парамолибдатом аммония представлены на рисунке 3.1б.

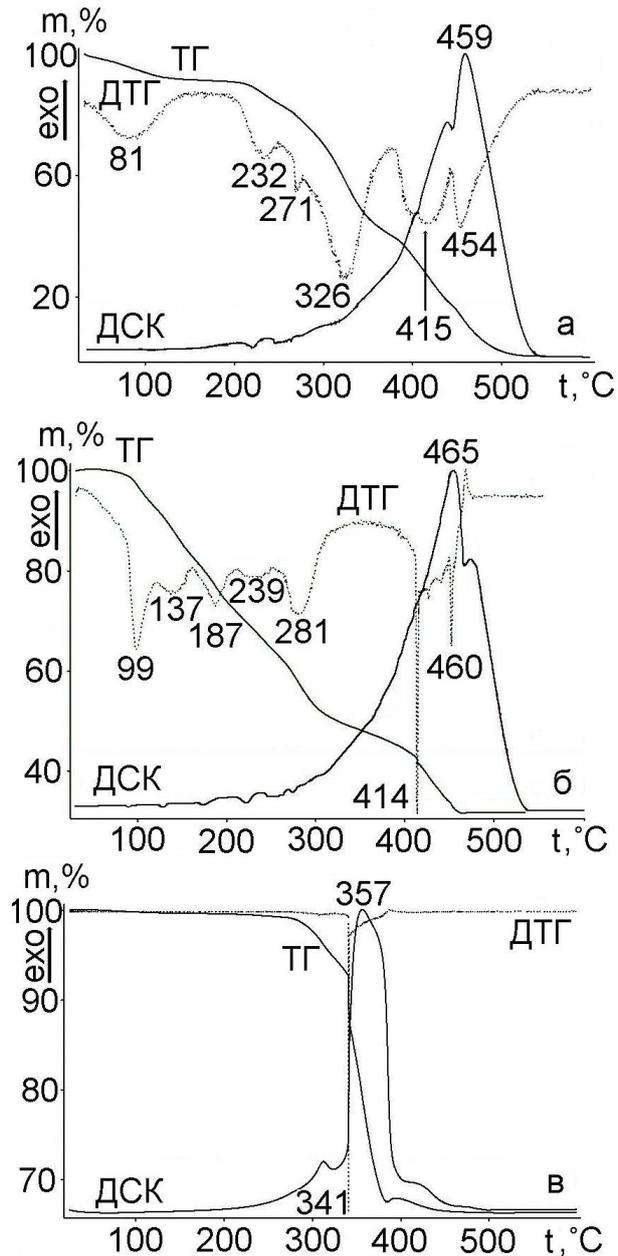


Рисунок 3.1 – Термическое разложение плёнок: ПВС (а), композиции ПВС с солями Cu и Mo (б), композиции ПВС с солями Cu и Mo после нагрева при 200 °C 4 часа (в)

Разложение нитрата меди и парамолибдата аммония относятся к достаточно хорошо исследованным процессам [159, 160]. Удаление кристаллизационной воды из структуры $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в интервале от 100 до 250°C, сопровождается разложением до CuO , NO_2 , O_2 и HNO_3 . Выше 100°C от $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ отщепляется кристаллизационная вода, а далее по данным разных авторов [161, 162] могут протекать три стадии разложения через образование промежуточных фаз молибдатов аммония с меньшим содержанием молибдена в их составе.

Разложение до MoO_3 и NH_3 заканчивается при 360–375°C. Выделяющийся аммиак подвергается частичному каталитическому распаду на водород и азот, что может приводить к восстановлению оксида молибдена. Однако отмеченные выше эффекты, кроме удаления части кристаллизационной воды, не проявлены до 300°C на ТГ/ДТГ и ДСК кривых разложения полимерно-солевой композиции. Согласно данным [145, 162], при низких значениях pH раствора происходит образование молибдениловых катионов HMoO_3^+ и MoO_2^{2+} . Упаривание раствора сопровождается снижением концентрации азотной кислоты и разложением молибдениловых катионов до молибденовой кислоты и выше 115°C до MoO_3 .

Разложение ПВС в составе полимерно-солевой композиции наблюдается от 250 до 645°C, в области более высоких температур, чем исходного полимера. Следует отметить, что на конечном этапе процесса, после выгорания всех углеродных соединений в системе, наблюдается окисление частично восстановленных молибдатных фаз (рисунок 3.1в). Полученные данные можно объяснить стабилизацией неорганической и органической частей рассматриваемой системы за счёт образования достаточно прочных катионных комплексов между молекулами ПВС и катионами молибденила и меди. Образование подобных молекулярных комплексов между ионными формами металлов и различными полимерами отмечено несколькими исследователями [163-165].

Сдвиг в более высокотемпературную область термического разложения полимера в присутствии солей Cu и Mo приводит к одновременному прохождению нескольких процессов: образованию оксидов металлов и

молибдатных фаз, формированию полиацетилена, его замедленному выгоранию, и, кроме того, восстановлению оксидных соединений пиролитическим углеродом. Для полного удаления углерода в рассматриваемой системе необходим длительный режим пиролиза при температуре выше 400°C , что, как известно [166], может вызывать потери MoO_3 , обусловленные сублимационной возгонкой оксида. Масс-спектрометрические измерения состава газовой фазы выше 400°C показали, наряду с фрагментами H_2O^+ , CH_3^+ , CO_2 , присутствие молекул, масса которых соответствует димерам $(\text{MoO}_3)_2$. Согласно данным химического анализа потери молибдена, вызванные сублимационной возгонкой оксида в процессе пиролиза, составляют 5-7 мас. %.

Предварительная деструкция полимерно-солевой плёнки, проведённая до стабилизации массы образца, достигалась при изотермической выдержке при 200°C в течение 4 часов. Потеря массы при термическом разложении ПВС и солей Cu и Mo составляла 30-35 %.

На дифрактограмме продуктов отжига в области углов $2\theta \sim 15-30^{\circ}$ регистрируется выраженное гало, которое может быть вызвано наличием аморфного оксида молибдена, и интенсивные рефлексы фазы Cu_2O (рисунок 3.2а), что свидетельствует о полном разложении солей меди и молибдена. С увеличением температуры нагрева этого образца до 350°C в течении 30 минут фиксируются дифракционные пики CuO , $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ и CuMoO_4 (рисунок 3.2б). Отсутствие на дифрактограмме рефлексов MoO_3 и образование молибдата $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$, который формируется в системе CuO-MoO_3 при содержании CuO более 66 мол. %, свидетельствует о том, что взаимодействие оксидов происходит по мере кристаллизации MoO_3 и характеризуется очень высокой реакционной способностью. Отжиг при 550°C приводит к образованию только фазы CuMoO_4 , соответствующей по составу оксидных компонентов соотношению металлов в полимерно-солевой композиции (рисунок 3.2в). Соотношение Cu и Mo в продукте синтеза соответствовало исходному в пределах 2-5 мол. %, что указывает на отсутствие существенных потерь молибдена в процессе пиролиза.

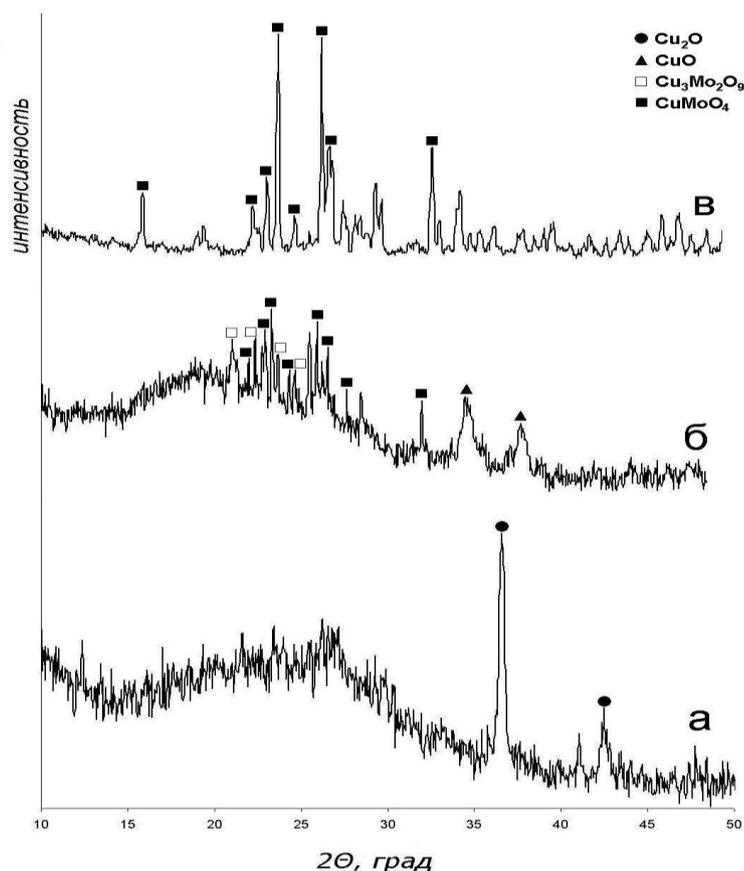


Рисунок 3.2 – Дифрактограммы продуктов пиролиза композиции ПВС с солями Cu и Mo после последовательного нагрева: при 200°C 4 часа (а), при 350°C 0.5 часа (б), при 550°C 1 час (в)

Микрофотография продуктов отжига при 550°C (рисунок 3.3) показывает, что фаза CuMoO_4 состоит из ограниченных кристаллитов размером 1-5 мкм. Результаты термического анализа после термообработки плёнки при 200°C показали (рисунок 3.1в), что сгорание углеродной части происходит с высокой скоростью от 340°C [155]. Согласно данным РФА, в процессе нагрева образца до этой температуры (рисунок 3.2б) формируются молибдатные фазы, способные, как известно [90, 91], стремительно катализировать горение углерода. На основании полученных результатов для синтеза молибдата меди при проведении дальнейших исследований был применён последовательный режим пиролиза полимерно-солевой плёнки: 2 часа при 200°C для разложения нитратов меди и аммония и обугливания ПВС, 4 часа при 350°C для выгорания пиролитического углерода, 4 часа при 550°C для формирования фазы CuMoO_4 .

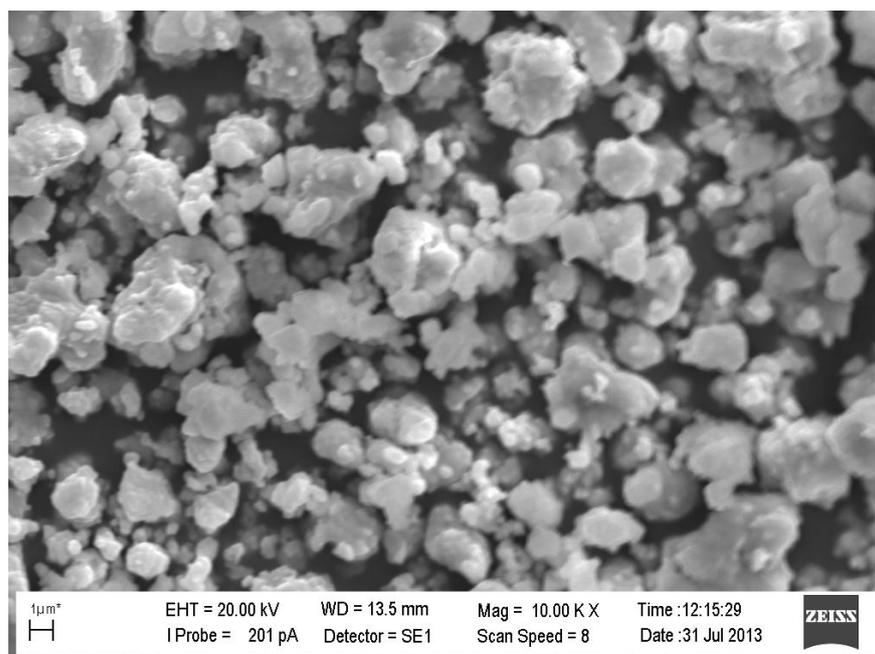


Рисунок 3.3 – Микрофотография образца CuMoO_4 , полученного ППСК методом

3.2. Параметры смачиваемости оксидов пропиточными растворами

Исследование особенностей нанесения молибдата меди ЭП и ППСК методами было выполнено с использованием оксидов SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , обладающих различными поверхностными свойствами и размерными характеристиками, и базальта в качестве алюмосиликатного материала. Оценка параметров смачивания смесью органических экстрактов металлов ($\sigma_{жс2} = 23.6$ мДж/м²) и полимерно-солевым гелем ($\sigma_{жс2} = 64.6$ мДж/м²) была выполнена с использованием плавленых образцов оксидов SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 и базальта, имеющих гладкие и однородные поверхности. Значения краевого угла смачивания θ , работы когезии (W_K), работы адгезии (W_a) и коэффициента растекания (f) представлены в таблице 3.1. По результатам десяти измерений погрешность в определении θ не превышала 5 %. Исходя из полученных характеристик, смесь органических экстрактов металлов обладает большим смачиванием по отношению к гидрофильной поверхности рассматриваемых оксидных носителей. Следует отметить, что значения краевого угла

смачиваемости оказались наименьшими для поверхностей Al_2O_3 и базальта, а для TiO_2 и SiO_2 – сопоставимыми.

Таблица 3.1 – Параметры смачивания поверхности оксидов пропиточными растворами

Образец	Пропиточный раствор					
	Смесь органических экстрактов Cu и Mo (2 масс. %), $W_K = 47.2 \text{ мДж/м}^2$			Водный раствор ПВС (8 масс. %) + соли Cu и Mo (2 масс. %), $W_K = 129.2 \text{ мДж/м}^2$		
	θ , град	W_a , мДж/м ²	f , мДж/м ²	θ , град	W_a , мДж/м ²	f , мДж/м ²
Al_2O_3	5.4	47.1	-0.1	32.7	118.9	-10.3
SiO_2	10.2	46.8	-0.4	39.7	114.3	-14.9
TiO_2	11.6	46.7	-0.5	36.2	116.7	-12.8
БВ	3.2	47.2	0.0	38.3	115.3	-13.9

Известно, что при $f > 0$, жидкость неограниченно растекается по поверхности образца. Когда $f < 0$ возможно лишь частичное растекание жидкости, при соблюдении условия смачивания поверхности твёрдого тела ($\theta < 90^\circ$). Для смеси органических экстрактов Cu и Mo значения коэффициента f близки к нулю, что указывает на почти неограниченное растекание и возможность образования тонких плёнок пропиточного раствора на поверхности всех исследованных носителей. Водный раствор ПВС, включающий соединения Cu и Mo, напротив, характеризуется достаточно низкими значениями f , что определяет ограничения в возможности пропитки и закрепления геля на подложке, его толщину, степень однородности, а также адгезии получаемых покрытий. Параметры смачивания поверхности можно изменять различными методами, среди которых наиболее распространённые – введение поверхностно-активных веществ (ПАВ), снижение вязкости раствора, обработка поверхности подложки, повышение температуры при формировании адгезионного контакта.

Введение в полимерно-солевой гель органических спиртов в качестве ПАВ не вызывало существенных изменений поверхностного натяжения раствора и

краевых углов смачивания исследуемых оксидных подложек. Поливиниловый спирт сам относится к высокомолекулярным неионным ПАВ. Согласно данным [156], при введении дополнительных ПАВ в раствор полимера происходит ассоциация их молекул вплоть до образования мицеллярных структур. По этой причине при увеличении концентрации ПАВ его активность не возрастала, и поверхностное натяжение оставалось постоянным.

Высокая вязкость раствора оказывает негативное влияние на реологические характеристики процесса пропитки подложки, что способствует формированию на границе раздела жидкости и твёрдого тела незаполненных пор, пустот и других дефектов. В результате уменьшается площадь поверхности, заполненной катализатором. К тому же, концентрация напряжений около воздушных полостей на границе раздела, и большая толщина формируемого покрытия снижают его механическую стойкость. Вязкость исходного полимерно-солевого геля, включающего 8 мас. % ПВС и 2 мас. % Си и Мо, составляла 2.35 мПа·с. Снижение вязкости достигалось уменьшением концентрации ПВС от 8 до 1 мас. %, при этом подбор остальных компонентов проводился с учётом сохранения устойчивости гелевой структуры пропиточного раствора. Однако достигнутое снижение вязкости раствора составило всего 2.33 мПа·с, что не обеспечивало необходимого результата текучести геля.

Таким образом, опробованные возможности регулирования параметров смачивания оксидных подложек полимерно-солевым раствором путём изменения его состава не привели к желаемым результатам. Поэтому в последующих экспериментах был использован наиболее устойчивый гель, включающий 4 мас. % ПВС.

3.3 Состав и структура композиций, полученных ЭП методом

Модельные эксперименты, позволяющие выявить особенности нанесения медно-молибдатного катализатора на поверхность SiO_2 , TiO_2 и Al_2O_3 , проведены на оксидах, обладающих наноразмерными характеристиками. Наноразмерные

оксиды SiO_2 и TiO_2 и Al_2O_3 получены с использованием органических соединений кремния, титана и алюминия [149, 150], описание методик приведено в Главе 2 диссертации. Как следует из рассмотрения ПЭМ изображений (рисунок 3.4), диаметр сферических частиц SiO_2 составлял от 40 до 100 нм ($S_{\text{уд}} = 360 \text{ м}^2/\text{г}$), наночастиц TiO_2 – от 50 до 80 нм ($S_{\text{уд}} = 64 \text{ м}^2/\text{г}$), Al_2O_3 – от 30 до 60 нм ($S_{\text{уд}} = 283 \text{ м}^2/\text{г}$), что соответствовало ожидаемым результатам в рамках применённых методик. Согласно данным ПЭМ и РФА, оксид титана кристаллизуется в модификации анатаза, фазы оксидов кремния и алюминия – аморфные.

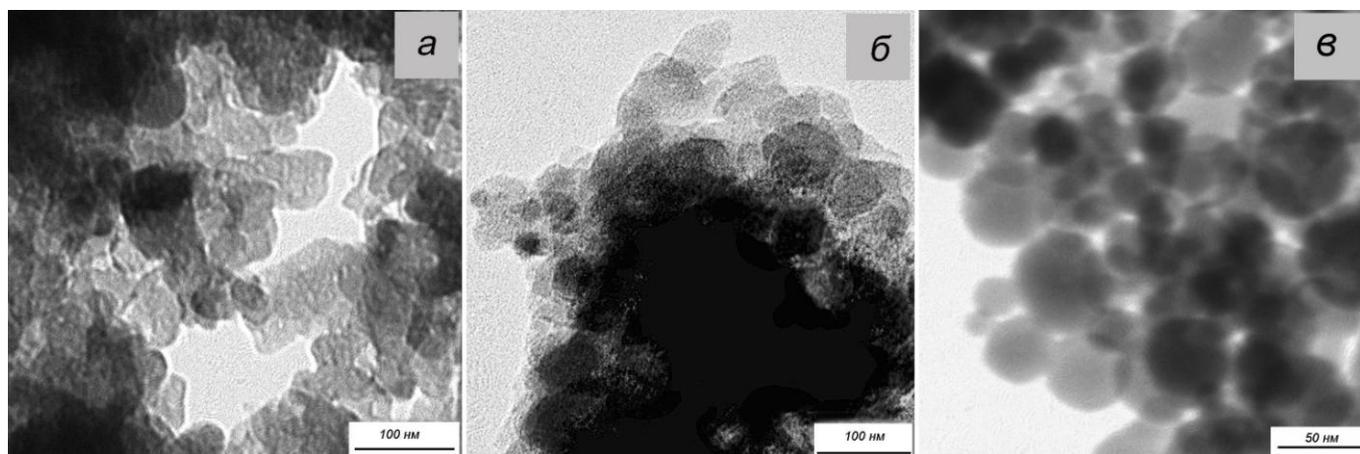


Рисунок 3.4 – Наночастицы SiO_2 (а), TiO_2 (б) и Al_2O_3 (в)

При получении композиций предположительного состава $\text{CuMoO}_4/\text{SiO}_2$, $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2$ и $\text{CuMoO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ в органический раствор экстрактов металлов (ЭП метод) или водный раствор полимерных комплексов металлов (ППСК метод), содержащих эквимолярное соотношение Cu и Mo , вводили нанопорошки оксидов в количествах, рассчитанных на содержание 2, 5 и 10 мас. % CuMoO_4 в составе композиций. Далее образцы помещали в печь и осуществляли последовательный нагрев на воздухе до 550°C (согласно методике в Главе 2). В фазовом составе композиций $\text{CuMoO}_4/\text{SiO}_2$ и $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2$, полученных ЭП методом [167], наряду с исходными оксидами и CuMoO_4 , обнаружено присутствие $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ (рисунок 3.5). Большая интенсивность рефлексов этой фазы по отношению к рефлексам мономолибдата меди наблюдается для композиции с аморфным SiO_2 ,

обладающим высокой удельной поверхностью, и заметно снижается в случае с TiO_2 . Отклонение соотношения Cu и Mo от исходного может быть обусловлено наличием на поверхности оксидных частиц основных гидроксогрупп, что определяет их способность связывать молибдат-ионы с образованием интермедиатных структур [118]. Возникающая при этом избыточная концентрация меди приводит к кристаллизации фазы $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$.

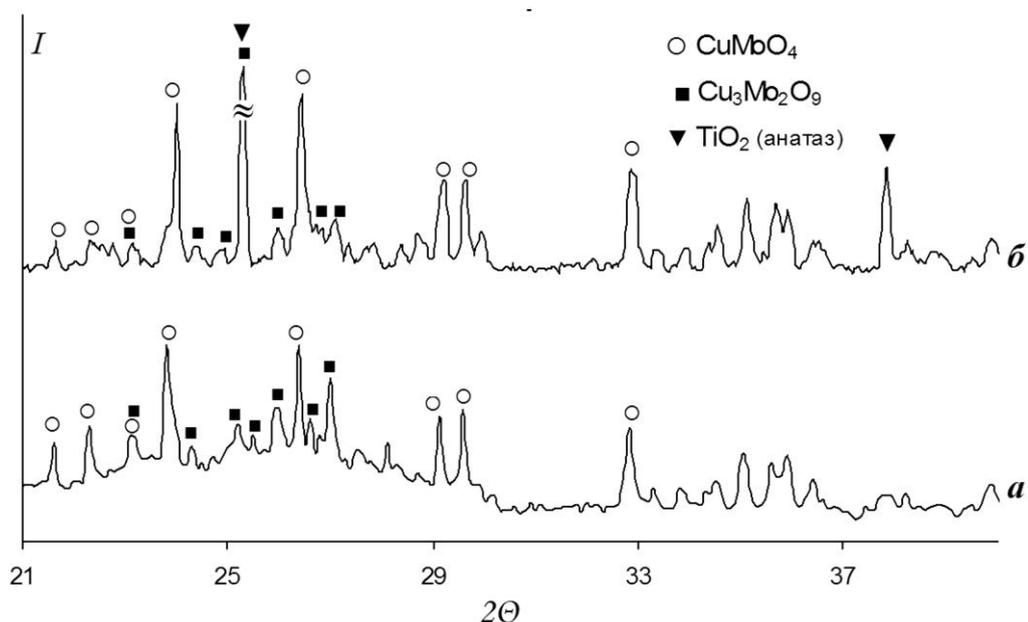


Рисунок 3.5 – Дифрактограммы композиций, полученных нанесением 5 мас. % медно-молибдатной фазы на наносферы SiO_2 (а) и TiO_2 (б)

Согласно СЭМ, размер частиц нанопорошков SiO_2 , TiO_2 после процедуры нанесения 5 мас. % катализатора ЭП методом существенно не изменяется. Структура композиции $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2$ (рисунок 3.6а) сформирована скоплениями округлых частиц диаметром до 0.1 мкм. Незначительное отклонение концентрации Cu и Mo в элементном составе (Ti – 22.2÷19.71 ат. %, Mo – 1.02÷1.39 ат. %, Cu – 1.08÷1.43 ат. %, остальное – кислород) при сканировании нескольких фрагментов образца свидетельствует о равномерном распределении по поверхности TiO_2 медно-молибдатной фазы, близкой по составу к CuMoO_4 .

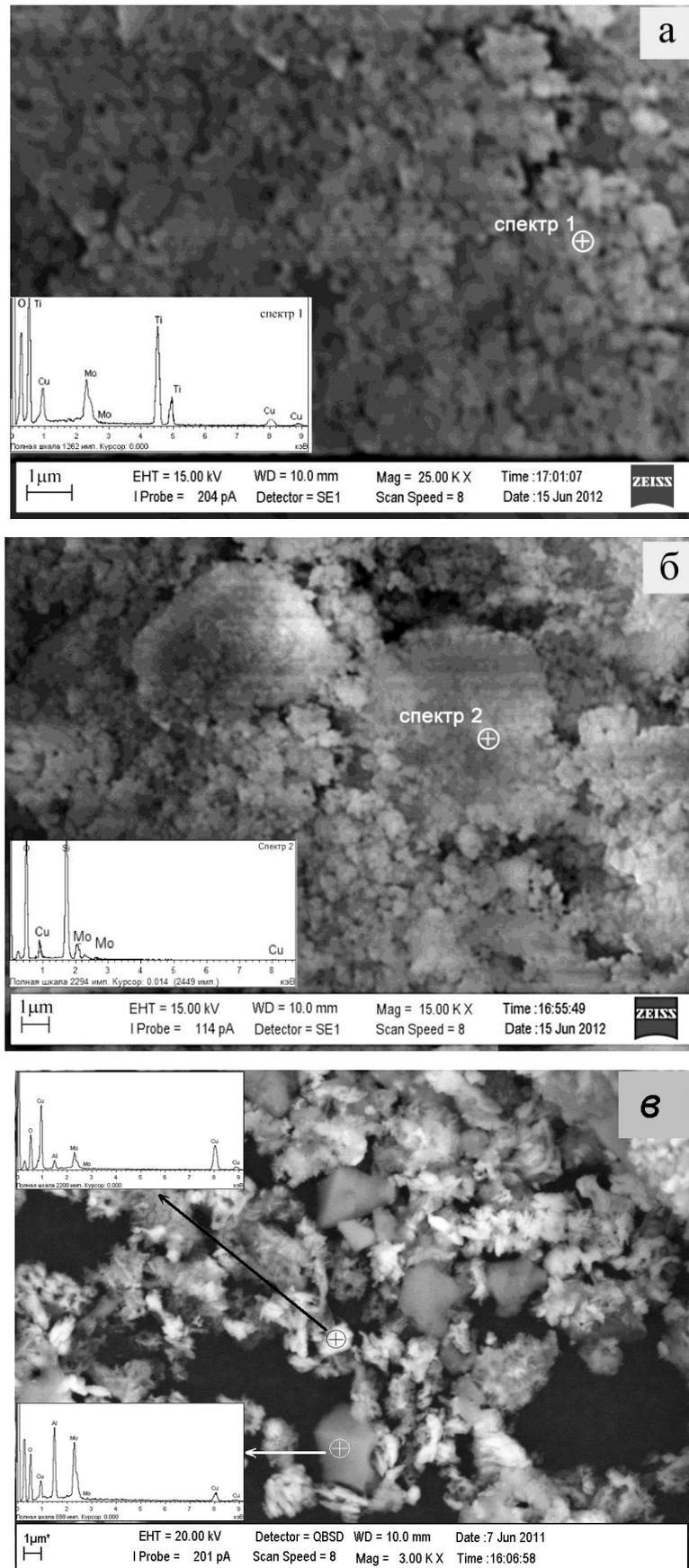


Рисунок 3.6 – СЭМ изображения и микроэлементный анализ (вставки к рисункам) композиций, полученных ЭП нанесением 5 мас. % медно-молибдатной фазы на наносферы TiO_2 (а), SiO_2 (б), Al_2O_3 (в)

В оксидокремниевой композиции (рисунок 3.6б) частицы диаметром до 0.1 мкм преимущественно агломерированы в структуры, поперечный размер которых достигает 10 мкм [1, 3]. Формирование таких крупных агломератов после удаления растворителя из смеси экстрактов металлов, вероятно, вызвано коалесценцией частиц оксида кремния, обладающих высокой поверхностной энергией, что также подтверждается значительным снижением после синтеза композиций удельной поверхности SiO_2 (таблица 3.2). По данным микроэлементного анализа в различных точках образца соотношение $\text{Cu}:\text{Mo}$ изменяется от 1.02 до 1.56 ($\text{Si} - 19.1 \div 20.1$ ат. %, $\text{Mo} - 1.02 \div 0.8$ ат. %, $\text{Cu} - 1.08 \div 1.25$ ат. %, остальное – кислород), что, с учётом результатов РФА, свидетельствует о присутствии соединений CuMoO_4 и $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ в составе медно-молибдатного слоя, покрывающего частицы оксида кремния [168].

В случае с оксидом алюминия, после нанесения катализатора на дифрактограмме образца фиксируются рефлексы кристаллического $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, молибдатов $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, CuMoO_4 , $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ и CuO (рисунок 3.7). На СЭМ-изображении композиции (рисунок 3.6в) видны отдельно расположенные кристаллиты, достигающие размера 3-5 мкм, и частицы мелкокристаллической фазы.

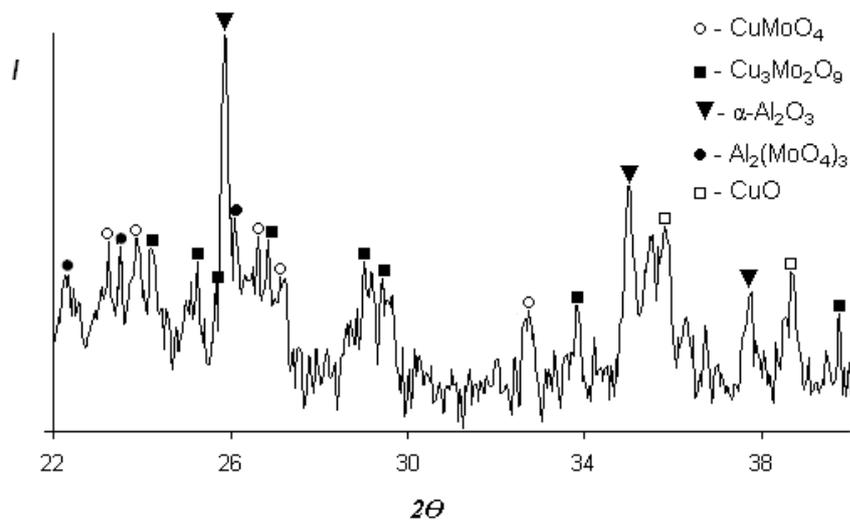


Рисунок 3.7 – Дифрактограмма композиции, полученной нанесением 5 мас. % медно-молибдатной фазы на наночастицы Al_2O_3

По данным элементного анализа кристаллиты образованы агломерированными частицами Al_2O_3 , и молибдатными фазами ($\text{Al} - 24.9$ ат. %, $\text{Cu} - 2.5$ ат.%, $\text{Mo} - 4.5$ ат. %, остальное – кислород). Присутствие почти двукратного избытка молибдена по отношению к меди указывает на наличие в составе рассматриваемых частиц фазы $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, обнаруженной методом РФА. В спектре мелкокристаллической фазы, напротив, фиксируется значительное количество меди ($\text{Al} - 4.6$ ат. %, $\text{Cu} - 26.7$ ат.%, $\text{Mo} - 4.3$ ат. %, остальное – кислород), что, вероятно, соответствует фазам CuO и $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$. По-видимому, на поверхности аморфного Al_2O_3 из органического раствора преимущественно адсорбируется соединение молибдена с изоамиловым спиртом. При агломерации наночастиц оксида алюминия адсорбированный слой оказывается внутри объема формирующихся кристаллитов. Таким образом, в пропиточном растворе происходит разделение Cu и Mo , что препятствует формированию однородного медно-молибдатного покрытия требуемого состава на поверхности частиц оксида алюминия.

3.4 Состав и структура композиций, полученных ППСК методом

Отмеченные выше особенности состава и микроструктуры композиций, полученных ЭП методом, также проявлены при использовании для их формирования ППСК метода. В фазовом составе композиций после процедуры пропитки наноксидов SiO_2 и Al_2O_3 полимерно-солевым гелем с последующим пиролизом РФА методом, наряду с CuMoO_4 , обнаружено значительное количество $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$. В случае с Al_2O_3 , кроме того, присутствуют интенсивные рефлексы фаз $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ и CuO (рисунок 3.8в). Композиция $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2$ (рисунок 3.8а) обладает однородной структурой, сформированной округлыми частицами оксидной фазы размером 0.1–0.5 мкм. Элементный состав частиц ($\text{Ti} - 7 \div 9$ ат.%, $\text{Mo} - 6 \div 9$ ат. %, $\text{Cu} - 6 \div 11$ ат. %, остальное кислород) свидетельствует о равномерном распределении по поверхности TiO_2 медно-молибдатного слоя, близкого по составу к CuMoO_4 .

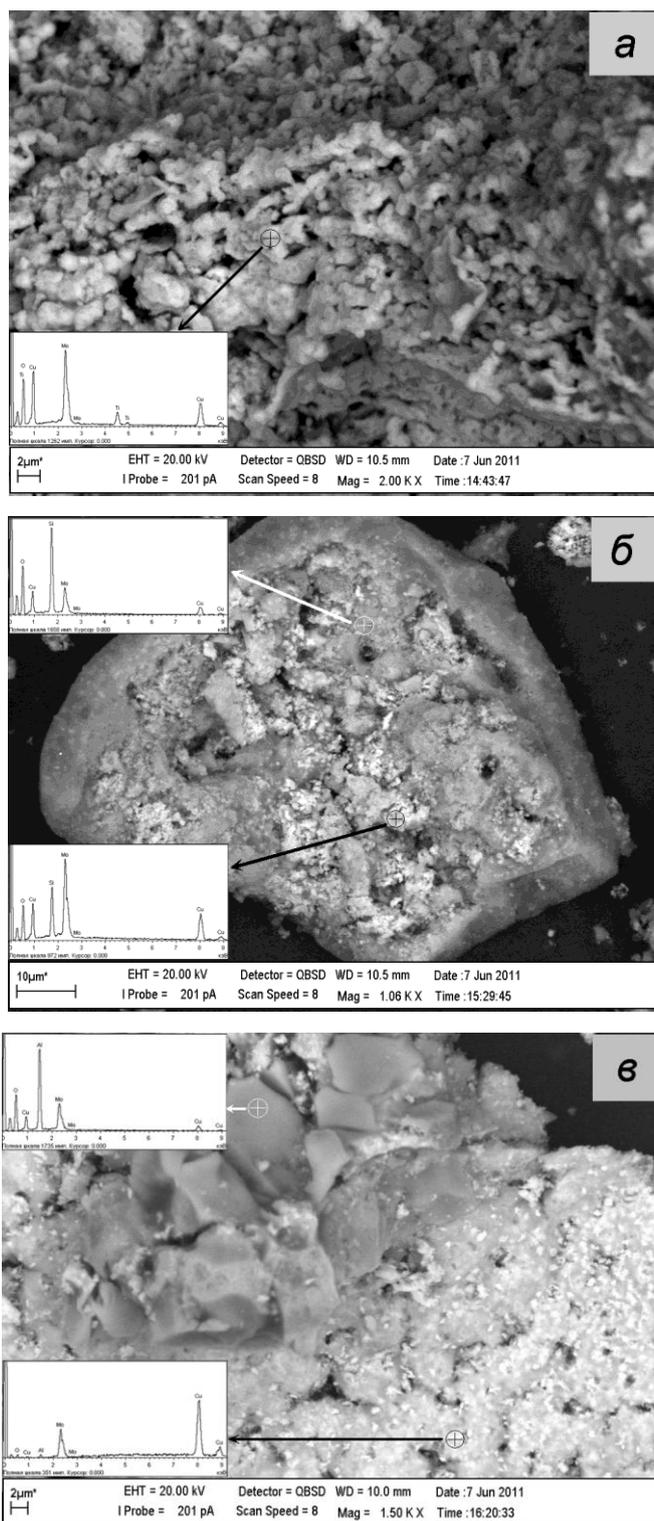


Рисунок 3.8 – СЭМ изображения и микроэлементный анализ (вставки к рисункам) композиций, полученных нанесением методом ППСК 5 мас. % медно-молибдатной фазы на наносферы TiO₂ (а), SiO₂ (б), Al₂O₃ (в)

Однако композиция CuMoO₄/SiO₂ состоит из кристаллитных агломератов, поперечный размер которых достигает 70 мкм. Изображение, полученное во

вторичных электронах, позволяет обнаружить неоднородность их фазового состава (рисунок 3.8б). На тёмном фоне крупных кристаллитов (элементы с меньшей молекулярной массой) наблюдаются отдельные вкрапления частиц от 0.1 до 1 мкм, имеющих более светлую окраску (элементы с большей молекулярной массой). По данным микроэлементного анализа крупные кристаллиты состоят из оксида кремния и медно-молибдатной фазы, причём с избытком молибдена по отношению к меди (Si – 27.5 ат. %, Mo – 7.3 ат. %, Cu – 5.6 ат. %, остальное – кислород). В составе вкраплённых частиц, количество оксида кремния существенно ниже, а соотношение катионов в медно-молибдатной фазе близко к более богатому медью молибдату $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ (Si – 11.1 ат. %, Mo – 12.2 ат. %, Cu – 15.7 ат. %, остальное – кислород), что хорошо согласуется с данными РФА. Известно [104], что соединения кремния относятся к активным гелеобразователям, способным создавать каркасные структуры, пустоты в которых заполнены дисперсионной средой. Формированием такой структуры из наносфер SiO_2 , гидратированных в растворе комплексных соединений меди и молибдена, можно объяснить как образование крупных агломератов, обусловленное коагуляцией частиц оксида в процессе упаривания раствора, так и присутствие в их структуре отдельных включений медно-молибдатной фазы.

Структура медно-молибдатной композиции на Al_2O_3 (рисунок 3.8в) представлена двумя отдельно расположенными кристаллическими фазами. Аналогичные ЭП методу результаты РФА (рисунок 3.7) и данные элементного состава позволяют полагать, что оксид алюминия кристаллизуется в огранённые частицы корунда размером до 10 мкм, на поверхности которых присутствуют молибдаты $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ и CuMoO_4 (Al – 22.4 ат. %, Cu – 3.9 ат.%, Mo – 5.7 ат. %, остальное – кислород). Мелкокристаллическая фаза состоит из Cu, CuO и $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ (Al – 2.4 ат. %, Cu – 33.9 ат.%, Mo – 10.7 ат. %, остальное – кислород). Известно [169], что оксид алюминия, приготовленный из гидрозоля, в зависимости от условий высушивания может содержать от нескольких десятых процента до 5 мас. % воды в виде гидроксидов или хемосорбированных молекул.

Оксид алюминия является типичным представителем амфолитоидных сорбентов, у которых заряд поверхности и сорбционную способность определяет рН среды. В кислой среде полимерного геля его поверхность протонирована, имеет положительный заряд, что способствует замещению гидроксильных групп OH^- на молибдатные радикалы.

Таким образом, при использовании методов ЭП и ППСК, а также всех оксидных наноразмерных носителей пиролиз органических прекурсоров протекает с образованием CuMoO_4 и более богатой медью фазой $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$, что может быть следствием избирательной адсорбции молибдат-ионов на поверхности оксидных частиц. В составе нанесённых слоёв отклонение соотношения Cu и Mo от исходного проявляется в меньшей мере для композиций с TiO_2 по сравнению с аморфными оксидами SiO_2 и Al_2O_3 . В случае с Al_2O_3 , применение обоих методов приводит к разделению компонентов пропиточных смесей: образованию молибдатов $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ и CuMoO_4 на частицах корунда и отдельной от носителя кристаллизации соединений богатых медью (Cu, CuO , $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$).

3.5 Каталитические свойства композиций

Для сравнения каталитических свойств в исследование были включены микроразмерные порошки оксидов, в качестве которых использовались химические реактивы марки «х.ч.»: аморфные порошки SiO_2 , Al_2O_3 , и TiO_2 в модификации рутила. Характеристики полученных каталитических композиций, оксидов и молибдатов, входящих в их состав, представлены в таблице 3.2. Реакция окисления углерода в присутствии нано- и микроразмерного оксида Al_2O_3 протекает с максимумами экзоэффектов (t_{max}) 635 и 637°C, соответственно, что сопоставимо с горением сажи в отсутствие катализатора. Оксиды SiO_2 и TiO_2 обладают слабой каталитической способностью к окислению углерода. Однако наноразмерные образцы обеспечивают снижение t_{max} при сгорании сажи примерно на 70-80 градусов по сравнению с микроразмерными. После нагрева нанопорошка

TiO₂ до 1000°C, происходит фиксируемое РФА полиморфное превращение анатаза в рутил. Изменение структуры TiO₂ почти не сказывается на характеристиках горения сажи, относительно небольшое повышение t_{\max} от 550°C (анатаз) до 582°C (рутил), может быть, обусловлено частичной агрегацией частиц в процессе высокотемпературной обработки образца.

Таблица 3.2– Характеристики оксидных фаз и каталитических композиций

Катализатор	Оксиды в составе каталитических композиций					
	Наноразмерные			Микроразмерные		
	d, нм	S, м ² /г	t _{max} , °C	d _{ср} , МКМ	S, м ² /г	t _{max} , °C
SiO ₂	50-100	360 ± 3.8	498	49	182 ± 4.5	572
TiO ₂	50-70	64 ± 1.9	550	31	19 ± 1.5	630
Al ₂ O ₃	30-60	283 ± 6.5	635	16	57 ± 1.1	637
CuMoO ₄				3.1	1.3 ± 0.2	405
Cu ₃ Mo ₂ O ₉				2.6	1.0 ± 0.1	382
Al ₂ (MoO ₄) ₃				1.9	1.8 ± 0.2	474
CuO				6.3	4.1 ± 0.3	426
ЭП метод						
(2 мас. %)CuMoO ₄ /SiO ₂		106 ± 1.1	462		146 ± 3.1	481
(2 мас. %)CuMoO ₄ /TiO ₂		30 ± 2.1	401		3.9 ± 0.4	497
(2 мас. %)CuMoO ₄ /Al ₂ O ₃		61 ± 2.5	590		55 ± 2.6	550
ППСК метод						
(2 мас. %)CuMoO ₄ /SiO ₂		36 ± 5.5	449		20 ± 1.8	530
(2 мас. %)CuMoO ₄ /TiO ₂		28 ± 0.9	434		4.6 ± 0.3	450
(2 мас. %)CuMoO ₄ /Al ₂ O ₃		55 ± 3.5	610		49 ± 1.5	590

Исследование массивных образцов катализаторов показало, что фаза с высоким содержанием меди Cu₃Mo₂O₉, оказывает более существенное влияние на t_{\max} сгорания сажи по сравнению с CuMoO₄ (таблица 3.2). Ранее было показано [90, 170], что горение сажи в присутствии CuMoO₄ сопровождается реакциями восстановления и реокисления катализатора. Контактное взаимодействие CuMoO₄ и сажи от 340°C приводит к восстановлению Cu²⁺ до Cu⁺ с образованием соединений, при окислении которых формируется активная фаза Cu_{4-x}Mo₃O₁₂, инициирующая реакцию каталитического горения углерода. При более высоком, по сравнению с CuMoO₄, содержании меди в составе фазы Cu₃Mo₂O₉ достигается

и более интенсивное формирование восстановленных форм [170], что определяет значительное ускорение уже на начальной стадии каталитического процесса. Следует отметить, что соединение $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ разлагается в процессе каталитического горения углерода до CuMoO_4 и CuO [170]. Известно, что оксид CuO существенно снижает температурный интервал реакции окисления углерода [96, 97], однако, согласно полученным данным, уступает по активности медно-молибдатным соединениям. Тестирование молибдата $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, обнаруженного на частицах корунда (рисунок 3.8в), показало весьма слабую способность этого соединения катализировать сгорание сажи (таблица 3.2). Таким образом, наличие рассмотренных малоактивных фаз в составе покрытий, сформированных на частицах Al_2O_3 , объясняет их низкую каталитическую способность в процессе сгорания сажи.

Зависимости влияния концентрации активного компонента в составе композиций на температуру окисления сажи представлены на рисунке 3.9. Для композиций, полученных с использованием микроразмерных оксидов титана, кремния и алюминия, при увеличении массовой доли катализатора от 2 до 10 % наблюдается значительный рост активности. Параметры окисления сажи наиболее интенсивно снижаются при содержании 2 мас. % медно-молибдатной фазы (рисунок 3.9). Причём при использовании ЭП метода значения t_{\max} сопоставимы при одинаковой концентрации активного компонента в образцах с SiO_2 и TiO_2 и заметно отличаются в случае с Al_2O_3 . Для ППСК метода лучшие результаты показывают каталитические покрытия, нанесённые на оксид титана, несмотря на то, что, состав композиций на оксиде кремния, наряду с CuMoO_4 , включает значительное количество более активной в реакции окисления сажи фазы $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$.

Необычные закономерности наблюдаются для композиций, сформированных на наноразмерных носителях [167]. Каталитическая активность медно-молибдатного катализатора, нанесённого на TiO_2 ЭП методом, гораздо выше, чем нанесённого на SiO_2 (рисунок 3.9). Кроме того, присутствие катализатора в составе композиций на наноразмерном SiO_2 оказывает слабое влияние на t_{\max}

сгорания сажи при всех рассмотренных концентрациях. Такой результат может быть следствием отмеченной ранее агломерации частиц SiO_2 , поверхность которых покрыта смесью экстрактов Cu и Mo. В итоге, после синтеза композиций большая часть катализатора оказывается заключённой в объёме оксидокремниевых агломератов и не участвует в каталитическом процессе. В случае с TiO_2 , при нанесении 2 мас. % медно-молибдатной фазы температура сгорания сажи падает настолько резко ($t_{\text{max}}=401^\circ\text{C}$), что становится сопоставимой с массивным образцом CuMoO_4 ($t_{\text{max}}=405^\circ\text{C}$), однако по мере увеличения количества активного компонента постепенно возрастает. Структура композиции (2 мас. %) $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2$ была более детально исследована методами просвечивающей электронной микроскопии [3].

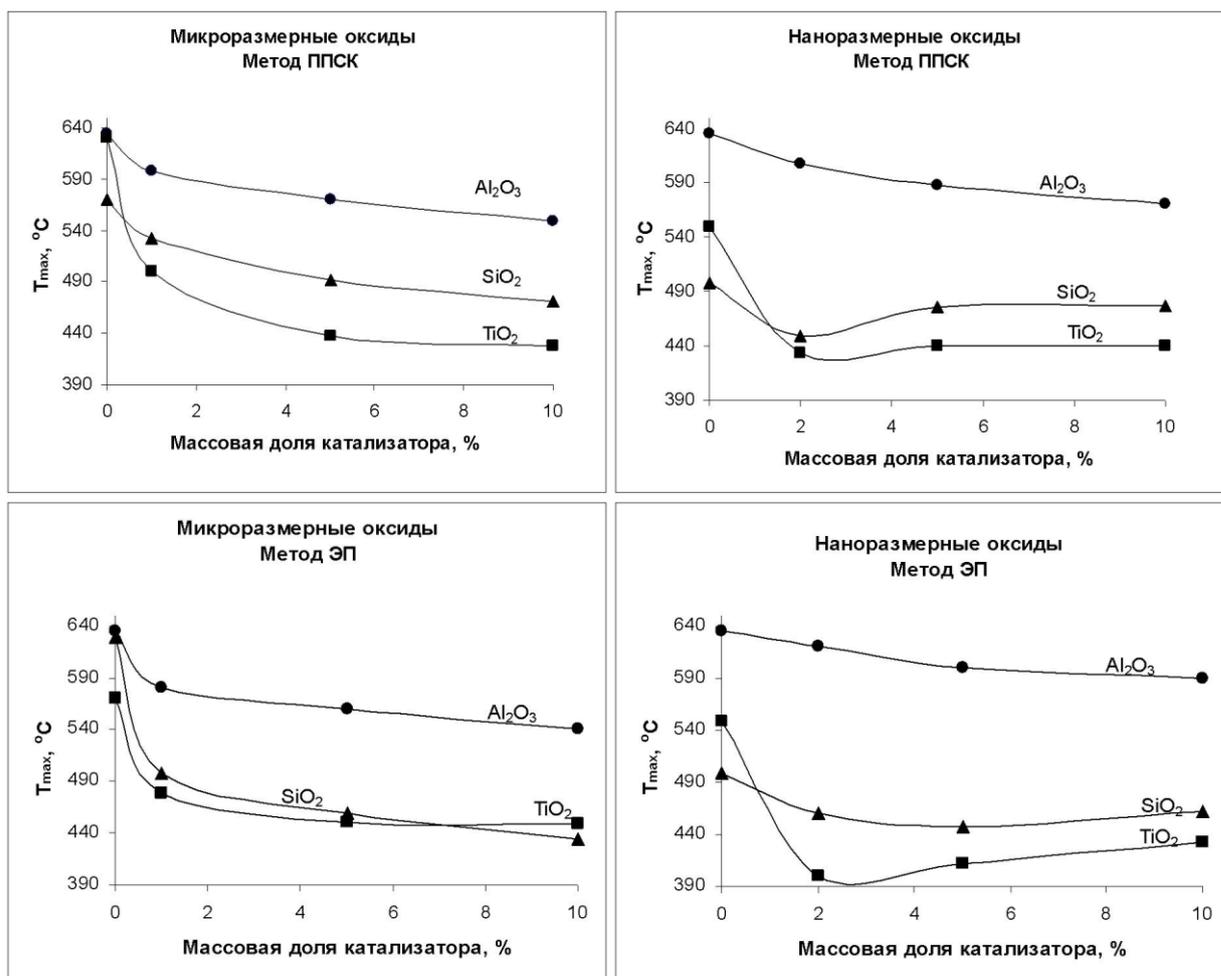


Рисунок 3.9 – Влияние массовой доли катализатора в составе медно-молибдатных композиций на температуру каталитического горения сажи

На рисунке 3.10 (а) видны наночастицы размером 50-100 нм, электронная дифракция от которых (вставка к рисунку 3.10б) представляет собой наложение колец и точечных рефлексов. Как показал анализ межплоскостных расстояний, положение колец соответствует диоксиду титана, а точечных рефлексов – наночастицам CuMoO_4 . Визуализация точечного рефлекса в режиме темного поля показывает распределение частиц катализатора на носителе (рисунок 3.10б). На основании полученных результатов, можно полагать, что высокая каталитическая активность композиций $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2$, при концентрации катализатора 2 мас. % в их составе, обусловлена формированием наночастиц CuMoO_4 на наночастицах носителя TiO_2 .

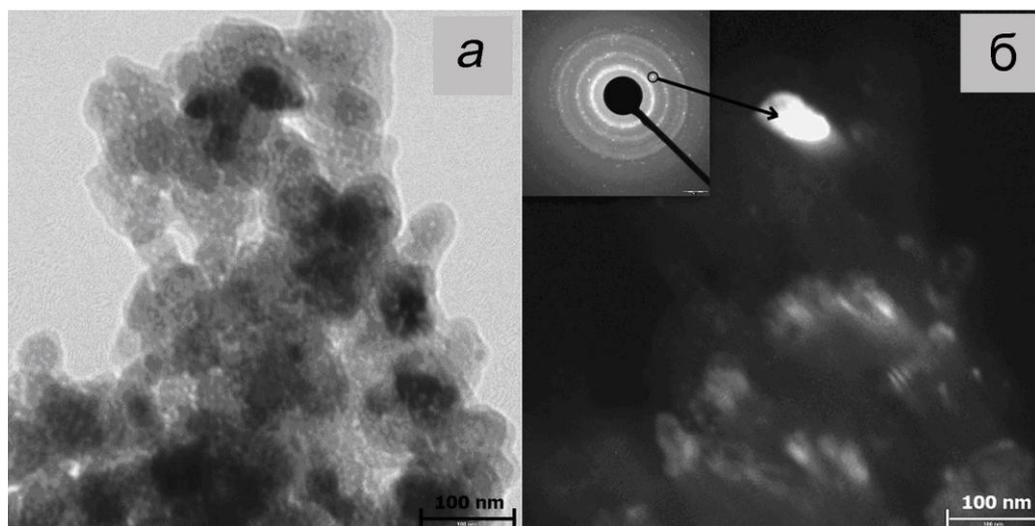


Рисунок 3.10 – Изображение просвечивающей электронной микроскопии композиции (2 мас. %) $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2$: а) в режиме на просвет; б) в режиме темного поля; на вставке – электронограмма

С учётом вышеизложенных данных гораздо меньшую каталитическую активность композиций, полученных с применением метода ППСК для нанесения медно-молибдатного слоя на оксиды, можно объяснить отмеченной агрегацией частиц носителей и формированием более крупных частиц катализатора. Для всех приготовленных образцов $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2$ с массовой долей катализатора, достигающей более 2 мас. %, значения t_{max} горения углерода близки и лежат в

температурном диапазоне 430–445°C. Можно предположить, что при увеличении концентрации катализатора возникает его избыток, который присутствует в смеси в виде порошка и обуславливает характерную температуру процесса. Однако температура сгорания сажи в присутствии нанесенного катализатора ниже, чем для образцов, полученных механическим смешиванием TiO_2 с 5 мас. % CuMoO_4 или $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$, t_{max} 462 и 459°C, соответственно. Наблюдаемый эффект можно объяснить различием в дисперсности каталитического покрытия, поскольку средний размер частиц молибдатов меди достигает 3 мкм, в то время как размер кристаллитов медно-молибдатного слоя, покрывающего поверхность оксида титана, не превышает 0.5 мкм (рисунок 3.6). Результаты проведенных исследований позволяют выделить TiO_2 в качестве оптимального носителя медно-молибдатного катализатора, способного обеспечить достижение однородности фазового состава и морфологического строения нанесенного слоя, а также высокую активность в реакции окисления сажи.

Выводы

1. Исследован процесс пиролиза полимерно-солевой плёнки, включающей соединения Cu и Mo. Разложение и окисление поливинилового спирта протекает в широком температурном интервале от ~ 200 до 520°C, что сопровождается сублимационной возгонкой до 5-7 мас. % MoO₃.
2. Показано, что термообработка полимерно-солевой плёнки при 200°C приводит к обугливанию полимера и разложению солей Cu и Mo до активных оксидных фаз, способных катализировать выгорание пиролитического углерода с высокой скоростью при 340°C. Последовательный режим пиролиза при 200, 350 и 550°C обеспечивает отсутствие потерь молибдена и гомогенный состав фазы CuMoO₄.
3. Исследованы параметры смачиваемости пропиточными растворами оксидных подложек (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, базальт). По сравнению с полимерно-солевым гелем ($\theta = 32.7\text{--}39.7^\circ$) смесь органических экстрактов металлов обладает более низкими значениями краевого угла смачиваемости ($\theta = 3.2\text{--}11.6^\circ$), и неограниченным растеканием по поверхности носителей.
4. Показано, что однородный фазовый состав катализатора CuMoO₄ достигается при использовании в качестве носителя наночастиц TiO₂ модификации анатаз. В составе композиций, полученных на аморфных наноксидах SiO₂ и Al₂O₃, избирательная адсорбция молибдат-ионов на их поверхности приводит к разделению компонентов пропиточных растворов и образованию Cu₃Mo₂O₉ и Al₂(MoO₄)₃, CuO, соответственно.
5. Отмечено, что наиболее высокая активность каталитических композиций, полученных на наноксидах SiO₂, TiO₂, достигается при использовании ЭП метода нанесения 2 мас. % медно-молибдатной фазы. В случае с Al₂O₃, слабая способность катализировать сгорание сажи объясняется образованием малоактивного соединения Al₂(MoO₄)₃ на частицах носителя.
6. Показано, что при концентрации катализатора 2 мас. % в составе композиции CuMoO₄/TiO₂, полученной ЭП методом, формируется структура из

наночастиц CuMoO_4 , расположенных на наноразмерном носителе, что обеспечивает активность композиции при окислении сажи ($t_{\text{max}}=401^\circ\text{C}$), сопоставимую с активностью массивного катализатора CuMoO_4 ($t_{\text{max}}=405^\circ\text{C}$).

ГЛАВА 4 Исследование особенностей формирования медно-молибдатных покрытий на базальтовом волокне, их строение и свойства

4.1 Особенности формирования композиций ЭП и ППСК методами

Определённые перспективы, с точки зрения стоимости и доступности сырья, имеет использование в качестве керамического носителя природных алюмосиликатных материалов, обладающих дисперсно-волокнуистой структурой. Например, базальтовые волокна (БВ), образованные стеклообразными нитями длиной от 4,5 до 7 см, в диаметре 1.5-6 мкм (рисунок 4.1а), отличаются термической стойкостью к плавлению до 950°C, сохранением устойчивости к механическим деформациям до 700°C, химической стабильностью к действию агрессивных газовых сред [171, 172]. Стекловолокнуистые материалы имеют невысокую удельную поверхность, однако наличие в химическом составе базальта широкого спектра катионов может обеспечить взаимодействие носителя и катализатора с образованием промежуточного слоя, обладающего достаточно высокой адгезией. Базальтовое волокно, как исходный материал, применяется для производства тканей, сеток с различными размерами ячеек, мягких и жестких картонов, которые успешно используют при изготовлении адсорбционно-активных фильтров очистки воздуха и отходящих газов на металлургических и химических предприятиях [173].

Получение композиций $\text{CuMoO}_4/\text{БВ}$ было проведено с использованием ЭП и ППСК методов [174]. Базальтовую вату (1.0 г) погружали в пропиточные растворы (2.5 мл), в которых концентрация металлов соответствовала композициям, включающим 1, 5 и 10 % катализатора CuMoO_4 от массы носителя [175], и далее проводили термообработку в тех же температурных режимах, что и синтез медно-молибдатных соединений (Глава 2 диссертации). СЭМ-изображения полученных на БВ медно-молибдатных покрытий представлены на рисунке 4.1.

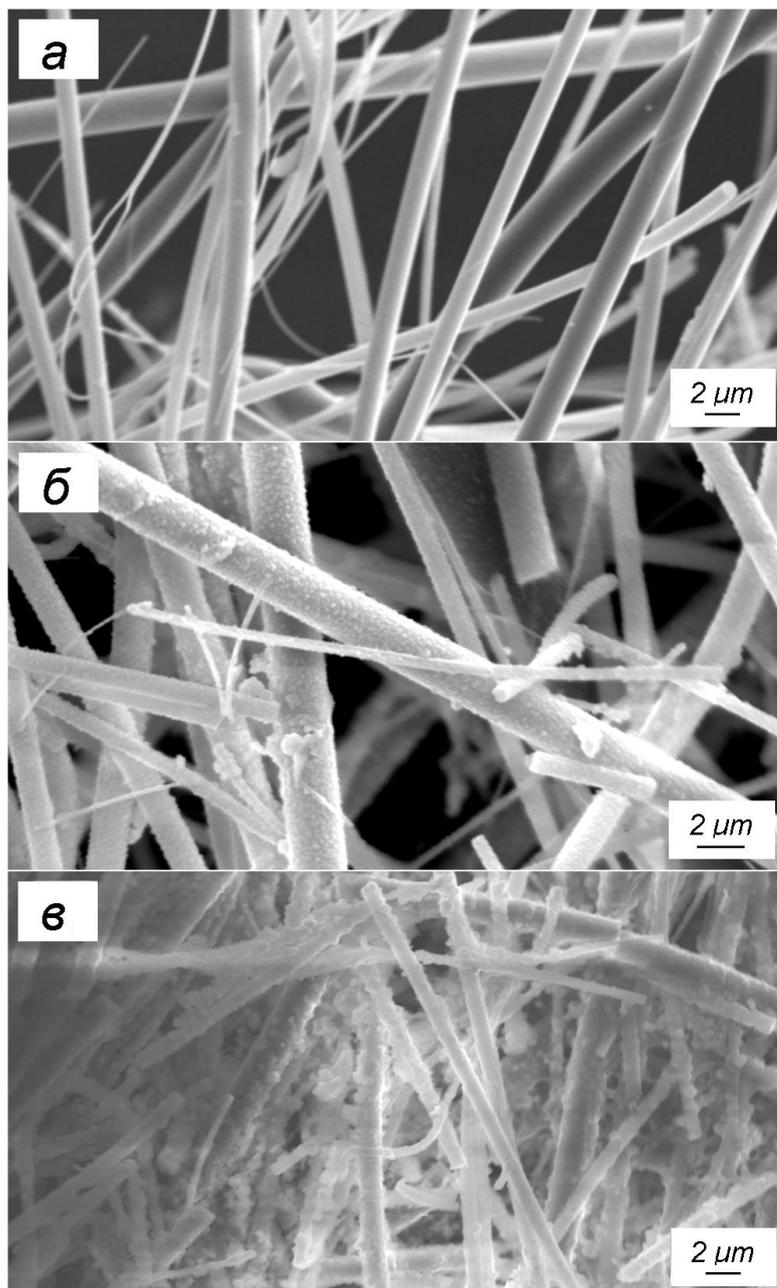


Рисунок 4.1 – СЭМ изображения: а – исходного БВ; композиций (5 мас. %) $\text{CuMoO}_4/\text{БВ}$: б – ЭП метод, в – ППСК метод

Морфология БВ после нанесения катализатора химическими методами не претерпевает существенных изменений [174, 175]. Медно-молибдатная фаза покрывает волокна тонкой плёнкой неоднородной текстуры. На поверхности этой плёнки находятся скопления кристаллитов размером 0.1-0.5 мкм (рисунки 4.2, 4.3). Согласно данным РФА и микрозондового элементного анализа, после ЭП обработки состав нанесённого слоя соответствует CuMoO_4 (рисунок 4.2, спектр 1:

Cu – 1.2 ат. %, Mo – 1.1 ат. %; спектр 2: Cu – 4.1 ат. %, Mo – 3.8 ат. %). Содержание других элементов (Si, Al, Fe, Ti, Mg, Ca, Na) близко к исходному составу базальта.

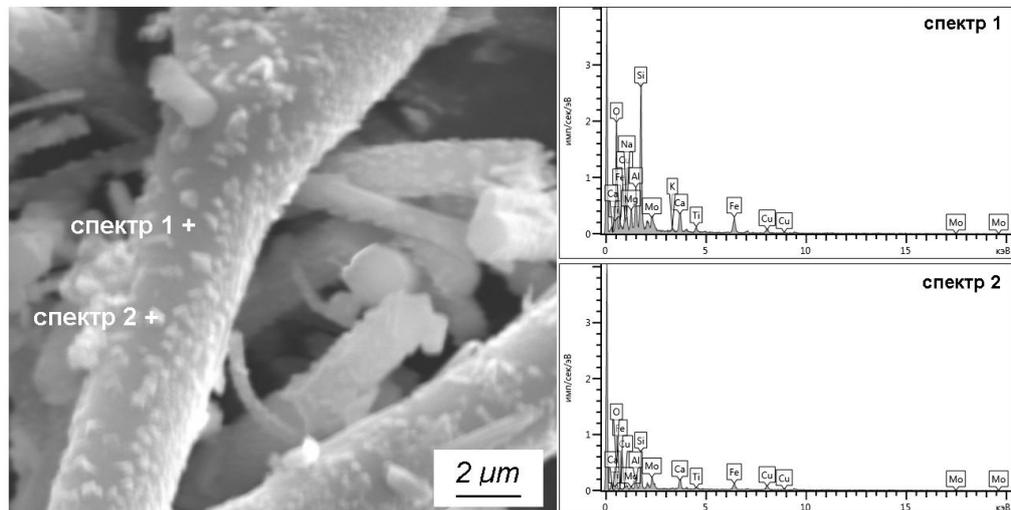


Рисунок 4.2 – СЭМ изображение и микрозондовый анализ различных участков композиции (5 мас. %)CuMoO₄/БВ, полученной ЭП-методом

В случае использования ППСК метода [174], в составе тонкой плёнки на поверхности волокон (рисунок 4.3а, спектр 1: Cu – 1.2 ат. %, Mo – 2.9 ат. %) фиксируется более чем двукратный избыток молибдена по отношению к меди. В скоплениях кристаллитов соотношение этих металлов (рисунок 4.3б, спектр 2: Cu – 22.9 ат. %, Mo – 17.0 ат. %), напротив, указывает на присутствие более богатого медью молибдата Cu₃Mo₂O₉. Следует также отметить повышенную по отношению к другим элементам, входящим в состав базальта, концентрацию железа в этой части покрытия (Fe – 2.92 ат. %). В составе образцов с содержанием катализатора более 5 мас. % присутствует некоторое количество агломерированных частиц медно-молибдатной фазы, катионный состав которой близок к CuMoO₄ (рисунок 4.3в, спектр 3: Cu – 16.68 ат. %, Mo – 16.87 ат. %, остальное – кислород). По данным РФА, слой, нанесённый ППСК методом, состоит из нескольких молибдатных фаз: CuMoO₄, Cu₃Mo₂O₉ и FeO–Cu₃Mo₂O₉. На дифрактограмме исходного базальтового волокна (рисунок 4.4а) в области малых углов спектра

просматривается гало, характерное для стеклообразного состояния силикатов. После нанесения катализатора (рисунок 4.4б) регистрируются рентгеновские линии, соответствующие CuMoO_4 и $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$, и дополнительные рефлексы, отличающиеся сдвигом от спектра $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ в область больших углов на $\Delta 2\Theta = 0.05 \div 0.43^\circ$. С учётом результатов элементного анализа, эти рефлексы могут быть отнесены к фазе $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$, модифицированной внедрением катионов железа в её структуру.

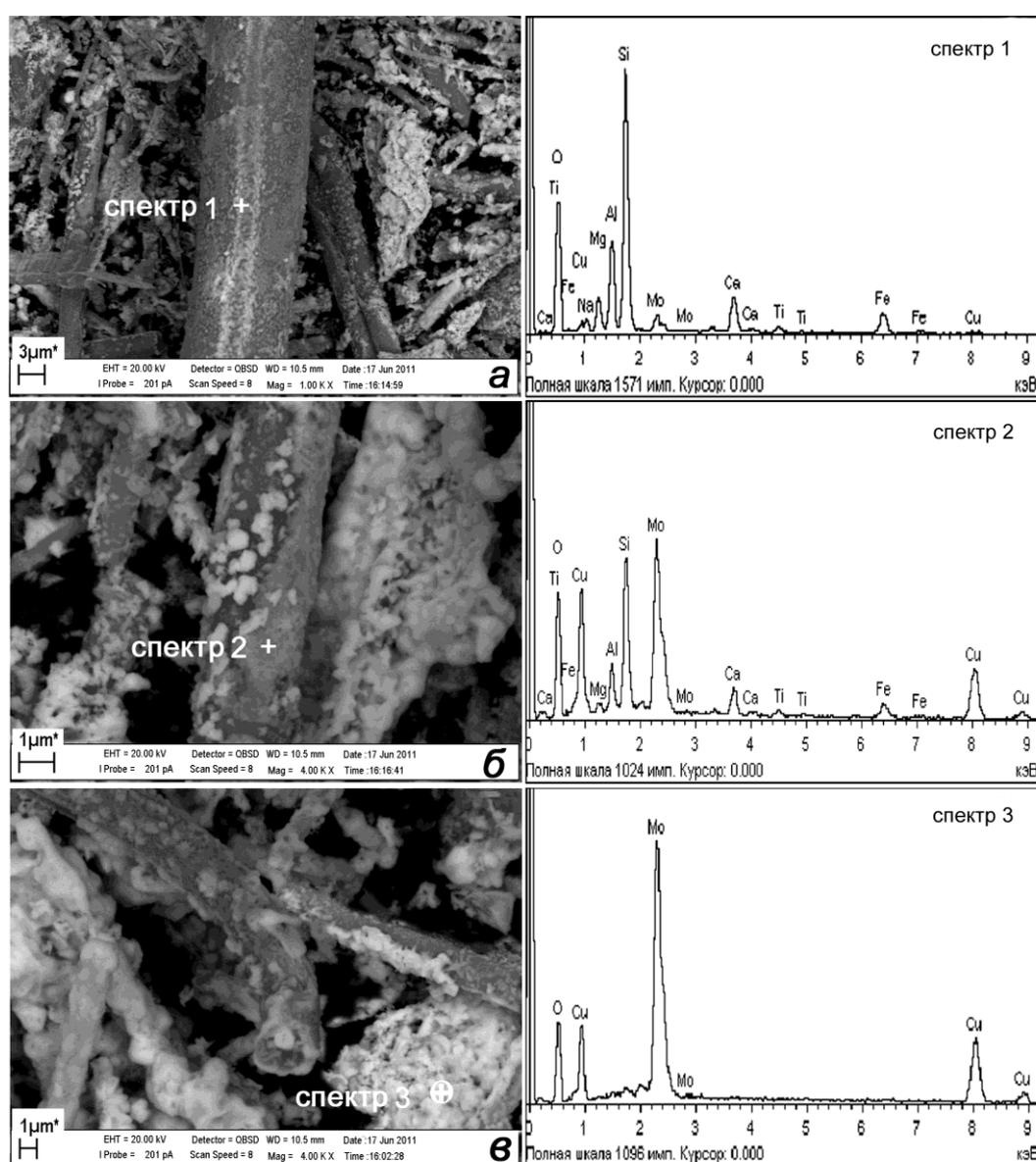


Рисунок 4.3 – СЭМ изображения и микрозондовый анализ различных участков композиции (5 мас. %) CuMoO_4/BV , полученной ППСК методом

Для проверки этого предположения был проведён синтез образца с добавкой железа, рассчитанной в соответствии с данными спектра 3 (рисунок 4.3в) на замещение 9 ат. % меди в составе $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ [174]. РФА показал идентичность дифрактограммы полученной молибдатной фазы $\text{FeO-Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ и дополнительных рефлексов, наблюдаемых у композиции $\text{CuMoO}_4/\text{БВ}$ (рисунки 4.4б, в).

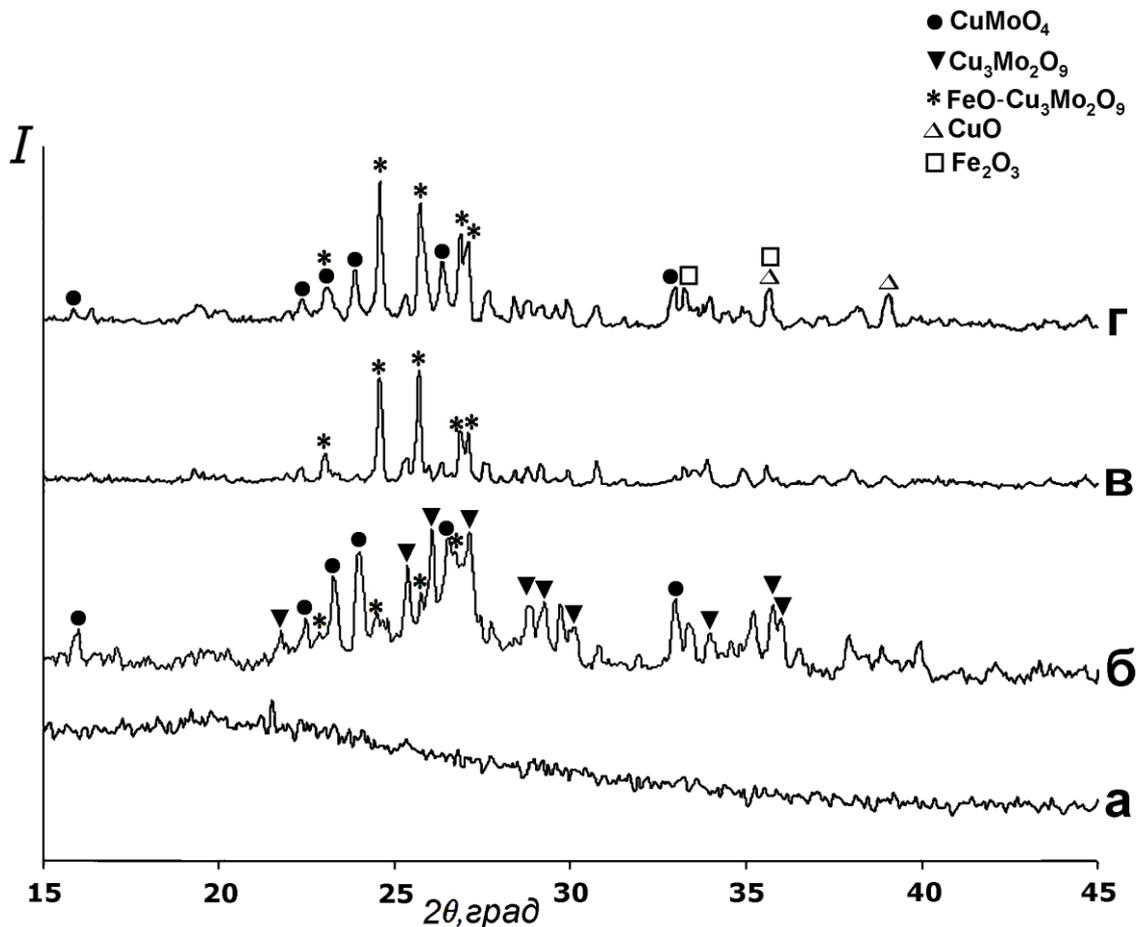


Рисунок 4.4 – Дифрактограммы БВ (а), композиции (10 мас. %) $\text{CuMoO}_4/\text{БВ}$ (б), фазы (9 ат. %) $\text{FeO-Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ (в), продуктов разложения фазы (9 ат. %) $\text{FeO-Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ после двух циклов каталитического сгорания сажи (г)

Сопоставление данных РФА и элементного анализа позволяет полагать, что железо, входящее в состав базальта, участвует в формировании каталитического слоя на поверхности БВ. По-видимому, при нанесении кислого полимерного геля на поверхность волокон происходит частичное выщелачивание железа из структуры базальта. Подобные процессы при обработке базальта различными

реагентами описаны в публикации [176]. Тогда, более высокую по сравнению с медью концентрацию молибдена в составе плёнки, примыкающей к поверхности волокна, можно объяснить образованием молибдатов железа. Возникающий при этом избыток меди приводит к кристаллизации молибдата $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ и модифицированной катионами железа фазы $\text{FeO}-\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$. Весьма вероятно, что формирование железо-молибдатного промежуточного слоя обеспечивает закрепление катализатора на поверхности базальтоволоконного носителя.

Проведённые дополнительные исследования [174] показали, что степень выщелачивания железа из базальта оказывает значительное влияние на изменение его поверхностных свойств (рисунок 4.5а). Образцы БВ были погружены при комнатной температуре в полимерный гель (рН ~ 1), выдержаны с различной длительностью, промыты водой и высушены при 110°C . Концентрацию железа, извлечённого из базальта в гель, определяли фотометрическим методом. Удельная поверхность образцов за 2 часа выдержки в геле последовательно возрастала от 0.9 (исходное волокно) до $11.8 \text{ м}^2/\text{г}$, что указывает на формирование пористой структуры волокон. Ход зависимости $S_{\text{уд}} - t$ соответствовал изменению интенсивности выщелачивания железа из структуры базальта (рисунок 4.5б).

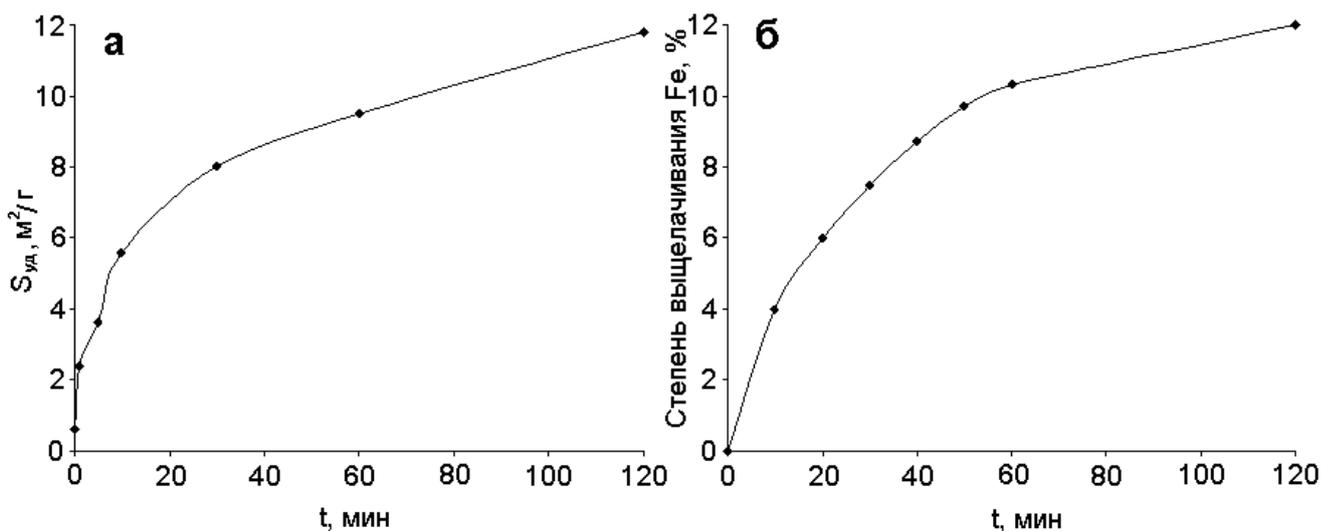


Рисунок 4.5 – Зависимости удельной поверхности БВ (а) и степени выщелачивания Fe из базальта (б) от длительности выдержки в полимерном геле

Таким образом, варьированием условий обработки исходных БВ в пропиточном растворе можно модифицировать структуру их поверхности, что открывает возможности влияния на состав и адгезию нанесённого каталитического слоя.

4.2 Каталитические свойства композиций

Результаты исследования [175] процесса каталитического горения сажи в присутствии композиций $\text{CuMoO}_4/\text{БВ}$ и медно-молибдатных соединений, обнаруженных в их составе, представлены в таблице 4.1 и на рисунке 4.6. Установленные значения удельной площади поверхности $S_{\text{уд}} - 1.1 \div 1.6 \text{ м}^2/\text{г}$ сопоставимы для всех рассматриваемых катализаторов (таблица 4.1). Полученные данные свидетельствуют о том, что базальтоволоконный носитель обладает собственной слабой каталитической способностью к окислению сажи. Процесс, катализируемый БВ, отличается от горения сажи в присутствии рассмотренных медно-молибдатных соединений низкой скоростью (V_{max}) и протяжённостью от 381 до 512°C. При нанесении 1 мас. % катализатора на волокно его активность почти не изменяется, однако заметно возрастает с увеличением массовой доли катализатора до 5 %. При этом параметры сгорания сажи отличаются от образцов, полученных механическим смешиванием волокна с 5 мас. % CuMoO_4 и $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$. Наблюдаемый эффект можно объяснить различием в дисперсности каталитического покрытия: средний размер частиц молибдатных фаз достигает 3 мкм, в то время как размер кристаллитов молибдатного слоя, покрывающего поверхность волокон, не превышает 0.5 мкм. Каталитические свойства композиций почти не изменяются с увеличением доли катализатора от 5 до 10 мас. %. Однако образцы, полученные ЭП методом, отличаются более низкой температурой начала горения сажи (t_0), а при ППСК нанесении катализатора – высокой скоростью процесса. Как следует из рассмотрения рисунков 4.2 и 4.3, использование экстрактов обеспечивает формирование более равномерного каталитического слоя, включающего частицы преимущественного размера 0.2

мкм. Как известно [170], контактное взаимодействие CuMoO_4 с углеродом является начальным этапом каталитического процесса, и дисперсность катализатора оказывает существенное влияние на его реакционную способность.

Таблица 4.1 – Параметры горения сажи в присутствии композиций $\text{CuMoO}_4/\text{БВ}$

Катализатор	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{Г}$	$t_0, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	$V_{\text{max}}, \text{ \%}/\text{мин}$	$\eta(\text{CO}_2), \text{ об. \%}$
Базальтовое волокно (БВ)	0.9	381	471	4.3	85.1
(1 мас. %) $\text{CuMoO}_4/\text{БВ}$ (ЭП)	1.1	312	444	22.2	93.2
(5 мас. %) $\text{CuMoO}_4/\text{БВ}$ (ЭП)	1.2	305	412	14.8	96.4
(10 мас. %) $\text{CuMoO}_4/\text{БВ}$ (ЭП)	1.2	309	412	18.5	96.2
(1 мас. %) $\text{CuMoO}_4/\text{БВ}$ (ППСК)	1.1	376	468	23.0	94.6
(5 мас. %) $\text{CuMoO}_4/\text{БВ}$ (ППСК)	1.2	353	404	44.8	98.6
(10 мас. %) $\text{CuMoO}_4/\text{БВ}$ (ППСК)	1.2	351	400	51.2	98.7
(5 мас. %) $\text{CuMoO}_4+\text{БВ}^*$		370	430	14.7	96.2
(5 мас. %) $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9+\text{БВ}^*$		348	428	11.1	98.0
CuMoO_4	1.1	340	403	17.4	97.8
$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$	1.3	346	382	81.2	99.9
(9 ат. %) $\text{FeO}-\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$	1.6	340	377	88.9	99.9

*образцы получены механическим смешиванием молибдатов с БВ

Исследование в качестве катализатора соединения $\text{FeO}-\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ [175] показало, что его свойства соответствуют $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ и оказывают более существенное влияние на снижение температурного интервала сгорания сажи и селективности реакции по CO_2 ($\eta(\text{CO}_2)$), по сравнению с CuMoO_4 (таблица 4.1). Кроме того, в отличие от плавного изменения скорости окисления сажи, катализируемого CuMoO_4 , в случае как с $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ (рисунок 4.6), так и с $\text{FeO}-\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$, на ДТГ кривых наблюдается участок резкого возрастания скорости процесса. Подобным образом горение сажи протекает и в присутствии полученных композиций, полученных ППСК методом (рисунок 4.6), что также

обусловлено наличием в их составе фаз $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{FeO}-\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$. Однако после использования композиций в двух циклах каталитического процесса их свойства ($t_{\text{max}}=410^\circ\text{C}$, $V_{\text{max}}=0.5\text{мг/мин}$, $\eta(\text{CO}_2)=97.4\text{ об. \%}$) становятся сопоставимыми со свойствами массивного катализатора CuMoO_4 ($t_{\text{max}}=403^\circ\text{C}$, $V_{\text{max}}=0.8\text{ мг/мин}$, $\eta(\text{CO}_2)=97.8\text{ об. \%}$), и далее с увеличением количества циклов сгорания сажи не изменяются.

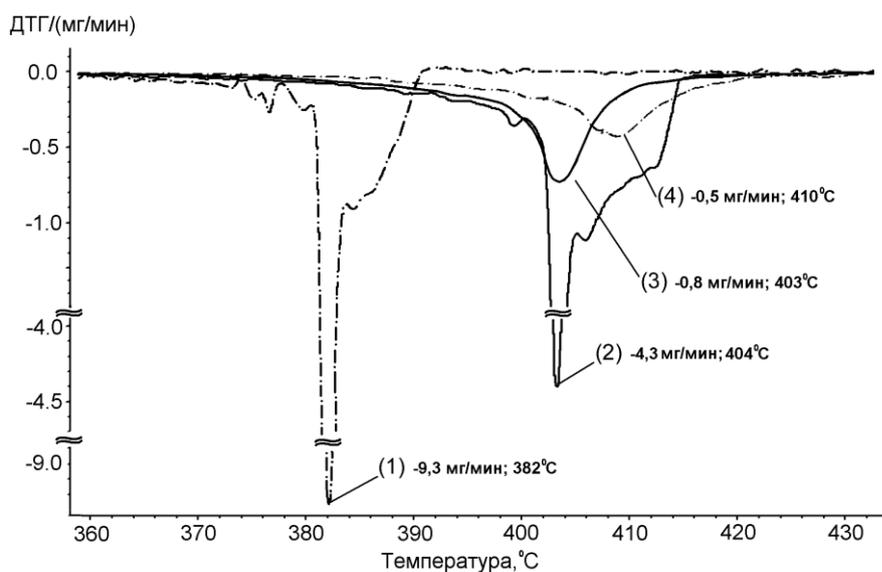


Рисунок 4.6 – ДТГ кривые каталитического горения сажи, смешанной с массивными образцами: 1 – $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$, 3 – CuMoO_4 ; композицией (5 мас.%) $\text{CuMoO}_4/\text{БВ}$: 2 – исходной, 4 – после использования в двух циклах сгорания сажи

Как уже было отмечено, соединение $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ разлагается в процессе каталитического горения углерода до CuMoO_4 и CuO [170]. По данным РФА (рисунок 4.4г), подобным образом, с образованием CuMoO_4 и оксидов CuO , Fe_2O_3 , происходит разложение фазы $\text{FeO}-\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ при протекании каталитической реакции. Известно, что оксиды меди и железа по сравнению с медно-молибдатными соединениями показывают гораздо меньший эффект снижения температуры окисления углерода [9, 42, 55, 93]. Таким образом, наблюдаемая активность полученных композиций и стабильность параметров каталитического процесса после двух циклов каталитического сгорания сажи обусловлены

образованием CuMoO_4 в составе медно-молибдатного слоя, нанесённого на поверхность базальта.

4.3 Механическая и термическая стабильность композиций

Серьезную опасность для прочности нанесённых покрытий представляют механические нагрузки, источником которых являются вибрация, тряска и удары, характерные для условий эксплуатации всех узлов выхлопной системы автомобиля. Испытания механической стойкости полученных композиционных покрытий проведены посредством УЗ воздействия в воде (Глава 2 диссертации). Согласно данным СЭМ, после УЗ обработки в течение 30 минут полученных ППСК методом композиций существенных морфологических изменений медно-молибдатного слоя не выявлено (рисунок 4.7а). При избыточном содержании катализатора (10 мас. % CuMoO_4) происходило только удаление молибдатных частиц, находящихся в неплотном прилегании к волокнам и в пустотах между ними. Напротив, каталитическое покрытие, нанесённое ЭП методом, полностью отслаивается уже после 10 минут ультразвукового воздействия, и вид поверхности волокон (рисунки 4.7б) становится идентичным исходному БВ (рисунок 4.1а). Слабая адгезия покрытий, по-видимому, обусловлена гладким рельефом и низкой удельной поверхностью БВ.

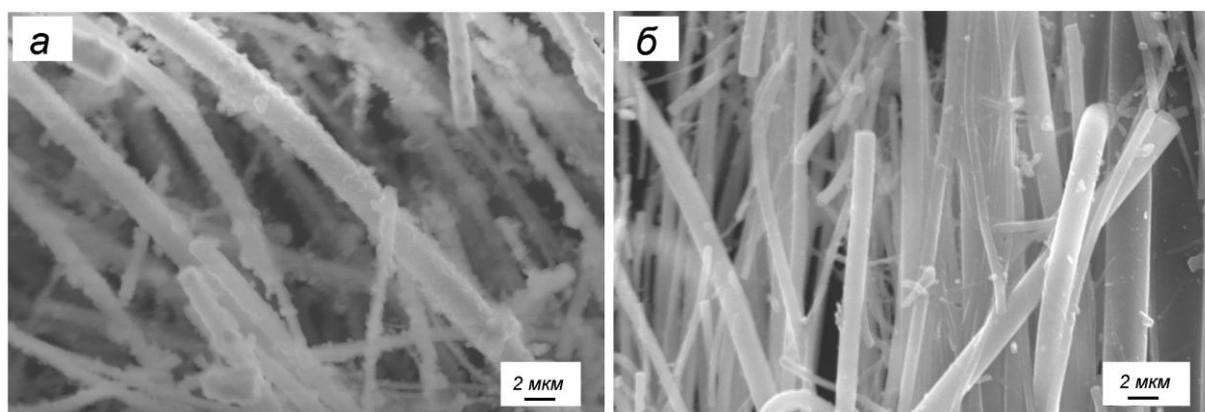


Рисунок 4.7 – СЭМ изображения композиций (5 мас.%) CuMoO_4 /БВ, после ультразвуковой обработки, полученных ППСК- (а) и ЭП- (б) методами

Совокупность полученных результатов позволяет полагать, что при нанесении полимерно-солевого геля частичное выщелачивание железа из базальта приводит к формированию пористой структуры волокон и образованию молибдата железа-меди, что способствует закреплению катализатора на поверхности носителя. Использование ЭП метода оказалось неэффективным для создания прочного адгезионного контакта между медно-молибдатным каталитическим слоем и поверхностью БВ [174].

Стабильность каталитических свойств композиций (5 мас.%) $\text{CuMoO}_4/\text{БВ}$, была исследована [174] на образцах, подвергнутых УЗ воздействию, после использования в пяти циклах сгорания сажи до 600°C , а также после проведения испытаний к воздействию газа SO_2 и паров воды при 400°C (рисунок 4.8).

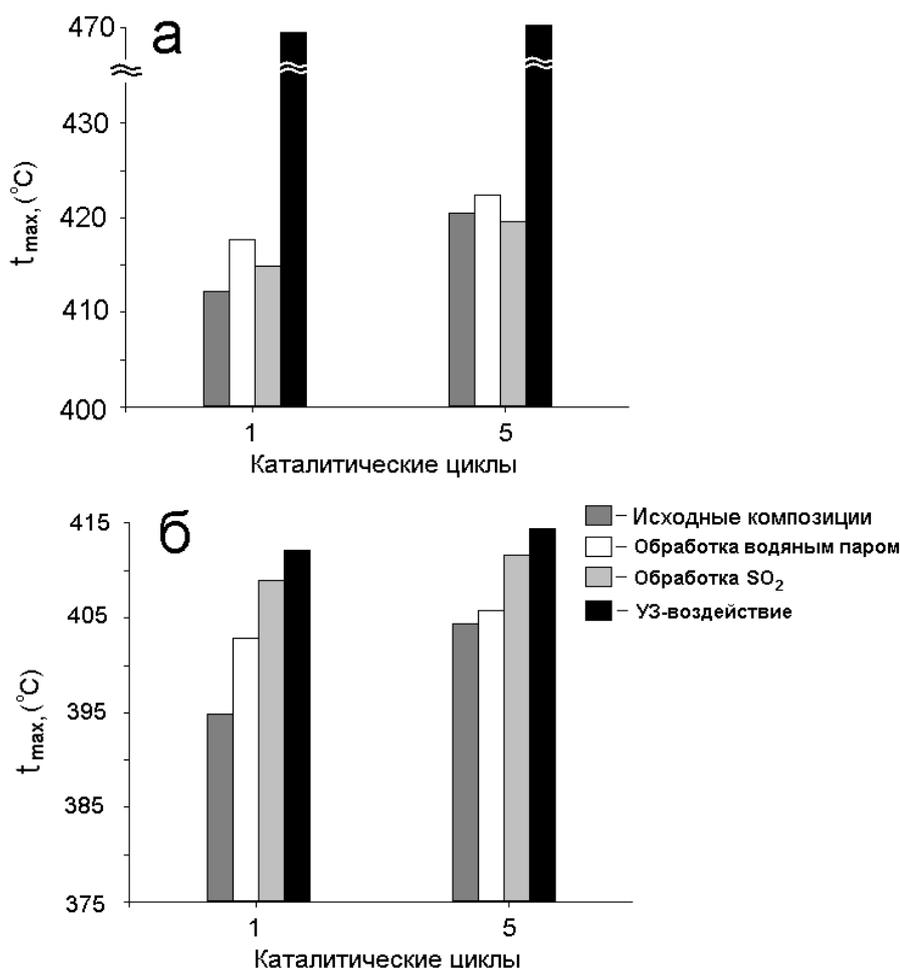


Рисунок 4.8 – Активность каталитических композиций (5 мас.%) $\text{CuMoO}_4/\text{БВ}$ после испытаний: а – ЭП метод, б – ППСК метод

После проведённых экспериментов не выявлено изменений фазового состава, микроструктуры образцов, полученных ППСК методом, а также существенного снижения их каталитической активности к окислению сажи.

Выводы

1. Показана возможность использования БВ в качестве носителя медно-молибдатного катализатора окисления сажи.
2. После ЭП обработки смесью экстрактов БВ покрыты равномерной тонкой плёнкой, на поверхности которой находится слой из скоплений частиц размером до 0,2 мкм, состав каталитического покрытия соответствует CuMoO_4 .
3. Обнаружена неоднородность медно-молибдатного покрытия, сформированного ППСК методом на поверхности БВ. Показано, что нанесение полимерно-солевого геля сопровождается выщелачиванием железа из структуры базальта, что приводит к формированию железо-молибдатного промежуточного слоя и скоплений частиц размером до 0.5 мкм, образованных фазами с высоким содержанием меди $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{FeO-Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$.
4. Установлено, что медно-молибдатное покрытие, полученное ЭП методом, характеризуется слабой адгезией к поверхности волокон. В случае ППСК метода, закрепление катализатора обеспечивает взаимодействие носителя и пропиточного раствора, протекающее с образованием пористой структуры волокон и железо-молибдатного промежуточного слоя.
5. Фазы $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{FeO-Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$, по сравнению с CuMoO_4 , оказывают более существенное влияние на температурный интервал и скорость сгорания сажи, однако при протекании каталитического процесса разлагаются с образованием CuMoO_4 , и соответствующих оксидов CuO , Fe_2O_3 .
5. Композиции $\text{CuMoO}_4/\text{БВ}$ после испытаний в пяти циклах сгорания сажи до 600°C , а также в потоках газа SO_2 и паров воды при 400°C обеспечивают стабильные параметры сгорания сажи, сопоставимые с активностью массивного образца CuMoO_4 .

ГЛАВА 5 Разработка способов получения медно-молибдатных композиций на оксидированной поверхности титана

5.1 Формирование медно-молибдатных покрытий ЭП методом

5.1.1 Структура композиций $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$

Толщина ПЭО-покрытий, сформированных в силикатном электролите на поверхности титана, составляет 10-12 мкм. СЭМ-изображение ПЭО-покрытия представлено на рисунке 5.1. Очевидно, что поверхность довольно шероховатая, имеются выступы и поры – следы электрических пробоев и выходов газовых пузырей. По данным рентгеноспектрального микрозондового анализа в составе оксидных кристаллитов присутствуют элементы (средняя концентрация, ат. %): 66.4 O, 18.0 Si, 15.1 Ti, 0.5 Na. Причём повышенное содержание кремния фиксируется в поверхностном слое покрытия (рисунок 5.1, спектр1: Si – 20.2 ат. %, Ti– 7.5 ат. %; спектр 2: Si – 11.1 ат. %, Ti– 18.7 ат. %). Согласно данным РФА, ПЭО-покрытия состоят из оксида титана в модификациях рутил и анатаз, кристаллических кремнийсодержащих фаз не обнаружено. Вероятно, кремний находится в виде аморфного кремнезема.

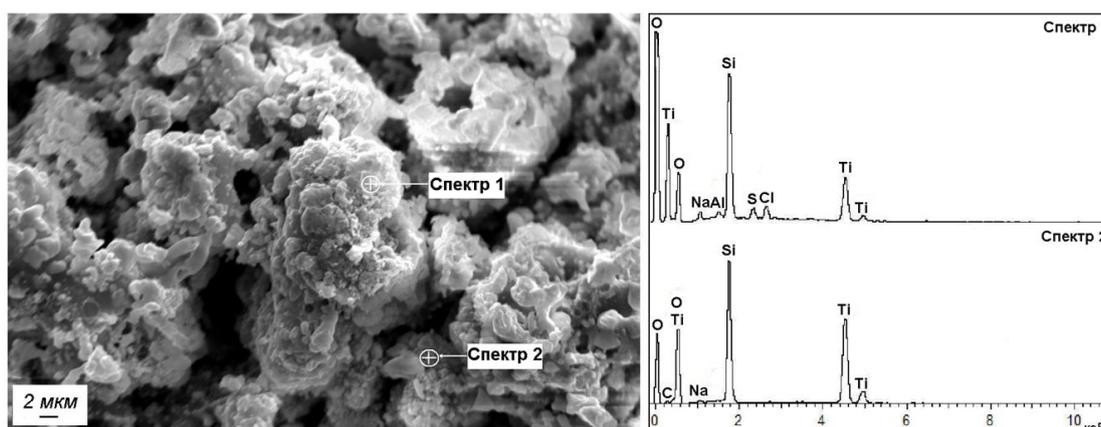


Рисунок 5.1 – СЭМ-изображение и микроэлементный анализ ПЭО-покрытия на титане

Смесь экстрактов Cu (II) и Mo (VI) мгновенно пропитывает оксидную плёнку на титане, что согласуется с установленными параметрами смачивания

поверхности оксидов (Глава 3 диссертации). После пропитки оксидированных титановых образцов смесью экстрактов Cu и Mo и последующим пиролизом при 550°C наблюдалось изменение их окраски от светло-серого до оттенков жёлтого цвета, характерного для CuMoO_4 . Количество нанесённого катализатора составляло ~0.03 мас. %. Интенсивность окрашивания возрастала до 3-4 циклов нанесения медно-молибдатных покрытий и далее не изменялась. По-видимому, с этого момента образуется сплошной слой CuMoO_4 на поверхности оксидной пленки. На дифрактограмме покрытия (рисунок 5.2), полученного на оксидированном титане после ЭП обработки [139], присутствуют рефлексы титана, оксида титана, а также молибдата CuMoO_4 . В области малых углов просматривается гало, которое, вероятно, даёт аморфный оксид кремния.

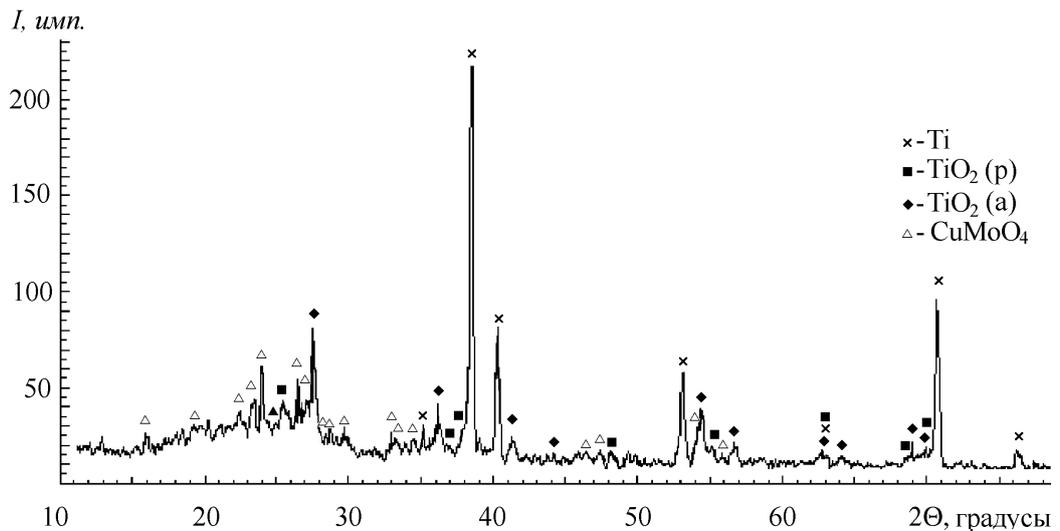


Рисунок 5.2 – Дифрактограмма композиции $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$

На рисунке 5.3 приведена атомно-силовая микрофотография поверхности титановой пластины после ПЭО и ЭП нанесения медно-молибдатного катализатора. Оксидная плёнка равномерно покрывает поверхность титана, состоит из кристаллитов размером до 3-10 мкм, обладает высокой пористостью, диаметр пор достигает 5-7 мкм (рисунок 5.3а). После однократной ЭП обработки (рисунок 5.3б) на поверхности оксидной плёнки наблюдаются зёрна молибдатной

фазы до 200 нм в диаметре. Последующая ЭП обработка приводит к значительному возрастанию размеров кристаллитов CuMoO_4 (рисунок 5.3в), до 7-10 мкм при четырёхкратном нанесении, и заполнению крупных пор в рельефе оксидного слоя [139].

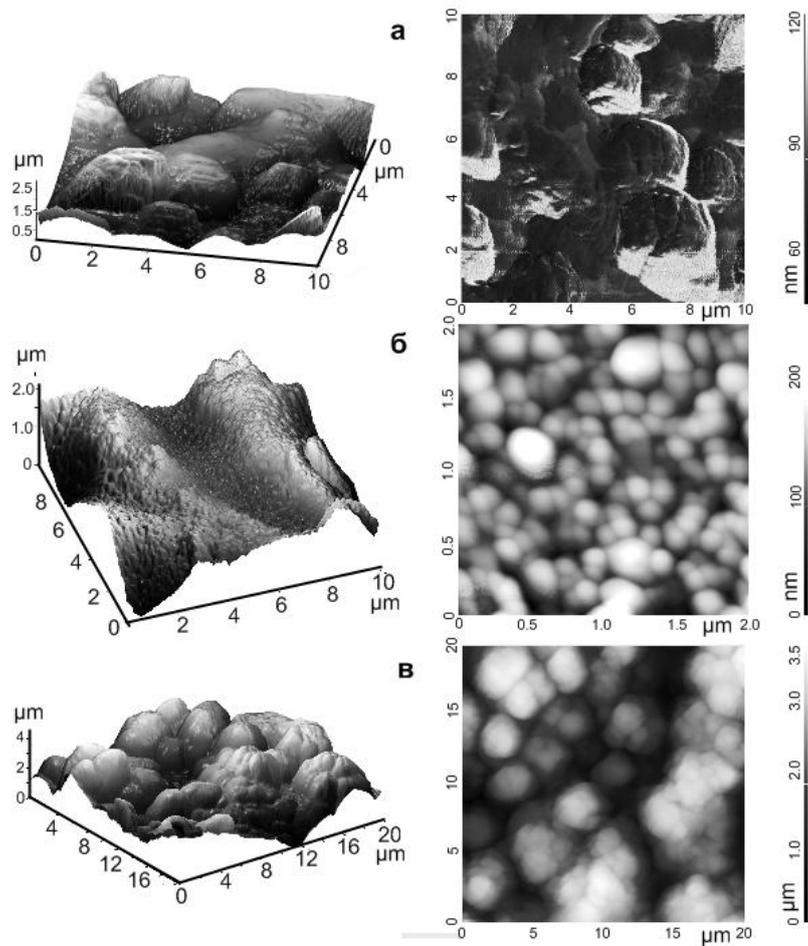


Рисунок 5.3 – АСМ-изображения поверхности титановой пластины, оксидированной методом ПЭО (а), после однократного (б) и четырехкратного (в) ЭП нанесения молибдата меди

5.1.2 Каталитические свойства композиций $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$

Термогравиметрические исследования [139] каталитического горения сажи, нанесённой на титановые проволоки при сгорании дизельного топлива до увеличения массы образца не менее чем на 0.2-0.4 мас. %, представлены на рисунке 5.4. Окисление сажи на образце оксидированного титана (кривая 1)

начинается от 420°C, t_{\max} – 483°C. Кривая имеет пологую форму и большой температурный интервал сгорания сажи, до 560°C. Каталитическая способность слоя, в сравнении с некаталитическим горением сажи, вероятно, обусловлена присутствием аморфного SiO_2 , который обладает более высокой активностью в реакции окисления углерода, чем TiO_2 (Глава 3 диссертации, таблица 3.2).

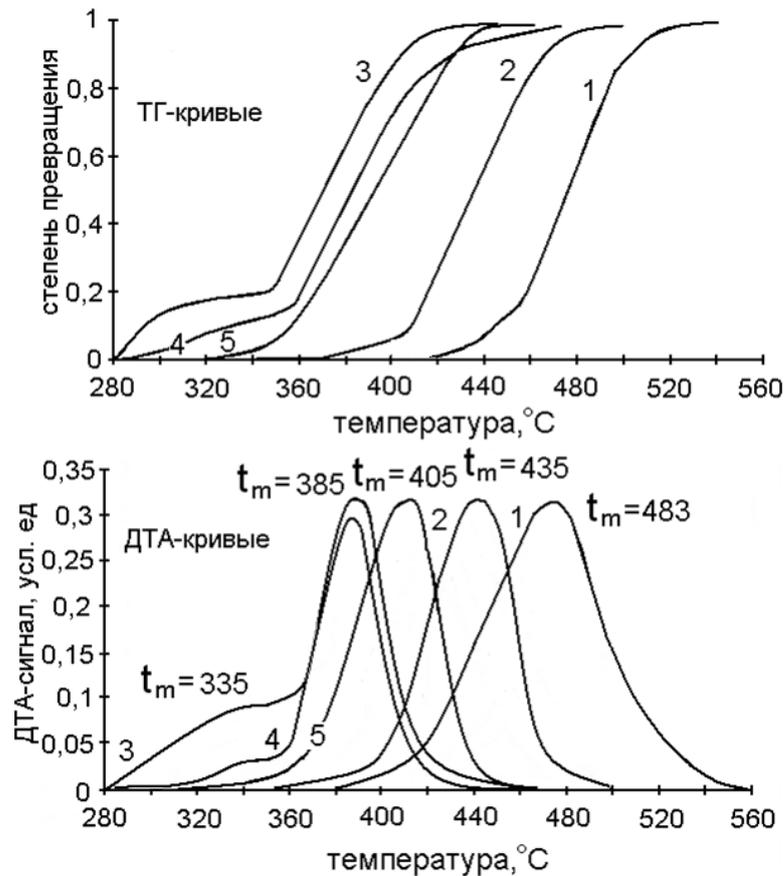


Рисунок 5.4 – ТГ и ДТА кривые горения дизельной сажи, нанесённой на титановую проволоку с ПЭО покрытием (1), после одно- (2), двух- (3), и четырёхкратным (4) нанесением CuMoO_4 ЭП методом, смешанной с массивным катализатором CuMoO_4 (5)

После однократного нанесения на оксидированную поверхность титана медно-молибдатного слоя (кривая 2) небольшое снижение температурного интервала горения сажи указывает на присутствие более активного катализатора, но, возможно, небольшое его содержание в составе поверхностного слоя. Окисление сажи после двух циклов нанесения катализатора начинается от 280°C

(кривая 3), причём на ТГ и ДТА-кривых присутствуют два этапа возрастания скорости процесса. Начальный этап протекает с t_{\max} при 335°C , значение второго максимума скорости ($t_{\max} = 383^{\circ}\text{C}$) соответствует горению сажи, смешанной с массивным катализатором CuMoO_4 (кривая 5). Селективность реакции окисления сажи $\eta(\text{CO}_2)$ в присутствии композиции $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$ равная 96.7 об. % также близка к значению, установленному для массивного образца CuMoO_4 – 97.6 об. %. Далее, с увеличением числа циклов пропитка-пиролиз (кривая 4) температура начала процесса не изменяется, но интенсивность первого максимума скорости последовательно снижается.

Согласно данным АСМ (рисунок 5.3), последовательное снижение скорости на начальном этапе окисления сажи от количества циклов ЭП обработки можно объяснить возрастанием размеров кристаллитов молибдатной фазы и, как следствие, заполнением открытых пор оксидной плёнки. Двухэтапное горение сажи, по-видимому, также связано с пористой структурой образца и может быть следствием локального возрастания температуры в пространстве пор за счет высокой экзотермичности реакции окисления углерода. Как следует из сравнения кривых 3 и 4 (рисунок 5.4), начальная стадия горения сажи фактически исчезает при заполнении крупных пор в рельефе оксидного слоя.

Результаты исследования процесса горения дизельной сажи указывают на значительно бóльший каталитический эффект молибдата меди, нанесённого на поверхность оксидированного титана, по сравнению с массивным катализатором CuMoO_4 [139]. Известно, что катализ в присутствии CuMoO_4 обусловлен восстановлением Cu^{2+} до Cu^+ , протекающим от 340°C при контактном взаимодействии поверхности частиц молибдата с твёрдым углеродом [170]. Наблюдаемое в случае с нанесённым медно-молибдатным слоем снижение температуры начала горения сажи до 280°C , может быть вызвано возрастанием реакционной способности CuMoO_4 с уменьшением размера кристаллитов от 3 мкм (в массивном образце катализатора) до 200 нм (в составе оксидной композиции).

5.2 Формирование медно-молибдатных покрытий ППСК методом

5.2.1 Структура композиции $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$

Получение композиций $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$ ППСК методом проводилось нанесением полимерно-солевого геля на титановые подложки при комнатной температуре, а также с использованием титановых образцов, предварительно разогретых в печи до 200°C [177]. Нанесение раствора на горячую подложку способствует снижению поверхностного натяжения, что должно улучшить его растекание на поверхности носителя. Выбор температуры для формирования каталитических покрытий основан на оптимизации условий разложения солей металлов и деструкции полимерно-солевой плёнки (раздел диссертации 3.1). Однако СЭМ исследования [177] показали, что после окислительного пиролиза полимерно-солевых комплексов меди, молибдена и ПВС, как на исходной, так и разогретой ПЭО-поверхности, формируется неравномерный слой частиц катализатора, достигающих размера 10-12 мкм (рисунок 5.5).

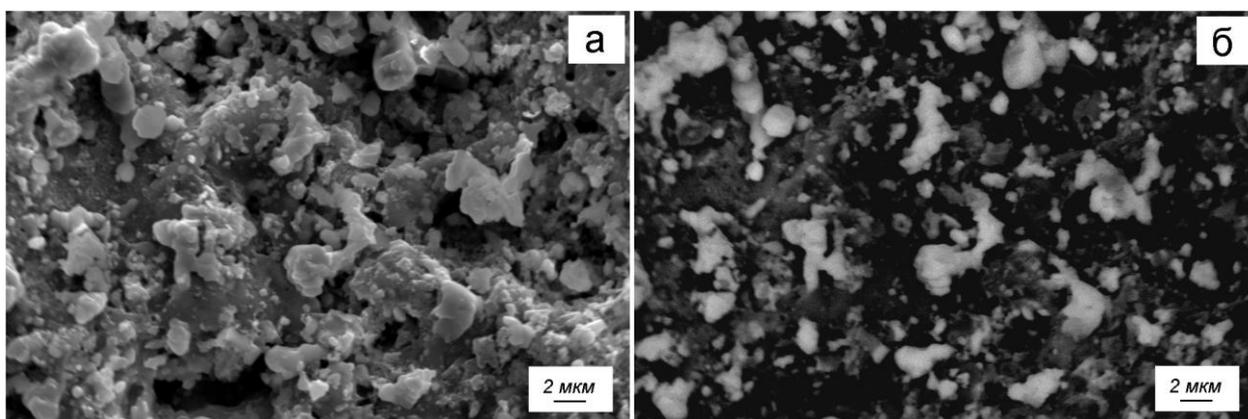


Рисунок 5.5 – СЭМ-изображения оксидированной поверхности титана после однократной обработки ППСК методом: (а) – рельефное, (б) – фазовое представление поверхности

Элементный состав медно-молибдатной фазы ($\text{Cu} - 13.9\div 14.1$ ат. %, $\text{Mo} - 13.0\div 14.6$ ат. %, $\text{Si} - 3.5\div 4.7$ ат. % $\text{Ti} - 1.2\div 1.5$ ат. %, остальное – кислород) указывают на её соответствие CuMoO_4 , а большее количество кремния по

отношению к титану – на расположение этих частиц на выступающих участках оксидного слоя. По-видимому, величина шероховатости поверхности оказывает сильное влияние на закрепление полимерного геля на вершинах рельефа оксидированной поверхности титана.

5.2.2 Структура композиций $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$

Изменение структуры оксидированной поверхности титана было проведено посредством её обработки коллоидной суспензией, включающей 22 мас. % наночастиц анатаза, приготовленной гидротермальным синтезом (Глава 2 диссертации). Суспензию, наносили на титановые образцы и последовательно нагревали по 2 часа при 120, 350 и 550°C. Приращение массы титановых образцов составило 0.8-0.9 мас. %. На дифрактограмме оксидного покрытия становятся явно выраженными рефлексы, относящиеся к структуре анатаза (рисунок 5.6). Как следует из рассмотрения СЭМ-изображений, поверхность оксидированного титана полностью покрыта слоем толщиной до ~2.5 мкм, обладающим структурой мозаичного типа (рисунок 5.7а). Слой разделен сеткой связанных поверхностных трещин шириной 2-4 мкм на отдельные участки размером 10-20 мкм, на поверхности которых находятся выступы мелкокристаллических образований. Данные элементного анализа показывают, что нанесенное покрытие состоит из TiO_2 , в составе мелкокристаллических образований на его поверхности присутствует также кремний в атомном соотношении Si:Ti близком к 1. По-видимому, суспензия наночастиц TiO_2 равномерно заполняет микропоры ПЭО-покрытия, что способствует формированию одноуровневого оксидтитанового слоя, на поверхности которого выступают вершины исходного рельефа носителя [177].

Изменение режима нагрева образцов на стадиях высушивания и пиролиза нанесенной суспензии показало, что растрескивание слоя вызвано его усадкой при удалении газообразных продуктов термического разложения органических реагентов. Наиболее интенсивное развитие и расширение трещин до 7-14 мкм

происходит с повышением температуры пиролиза от 350 до 550°C (рисунок 5.7б). Напротив, при использовании суспензии, трехкратно разведенной толуолом, наблюдалось снижение плотности трещин и их поперечного размера до 0.5-2.0 мкм (рисунок 5.7в), вплоть до их полного исчезновения при разведении суспензии в 5 раз (рисунок 5.7г).

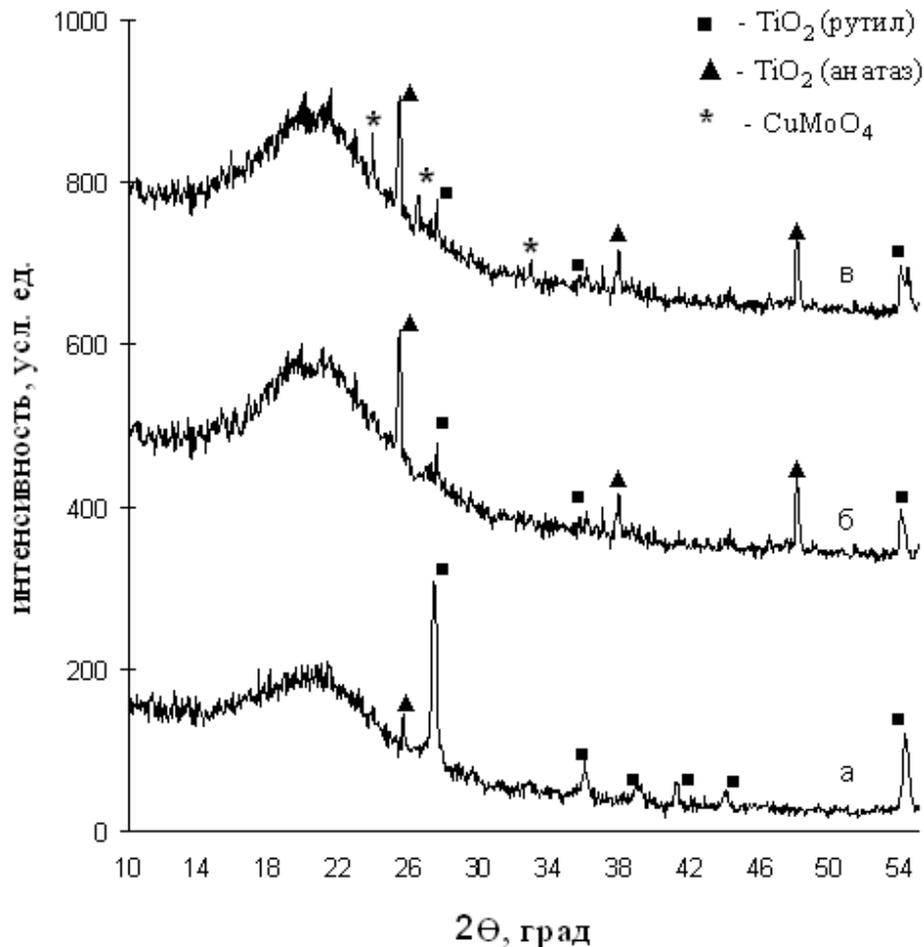


Рисунок 5.6 – Дифрактограммы покрытия, отделенного от титановой основы после последовательного оксидирования поверхности титана ПЭО методом (а), нанесения подслоя TiO₂ (б), нанесения медно-молибдатной фазы (в)

Следует отметить, что несмотря на почти полное закрытие шероховатостей исходного рельефа слоем TiO₂ удельная площадь поверхности проволочных образцов последовательно увеличивается до ~ 0.5-0.6 м²/г по мере возрастания объема трещин в подслое TiO₂ (~ 0.01-0.02 м²/г у исходных ПЭО-покрытий на

титане). Детальное исследование структуры отдельных фрагментов слоя, формирующегося после нанесения суспензии наночастиц TiO_2 и термообработки, представлено на рисунке 5.8.

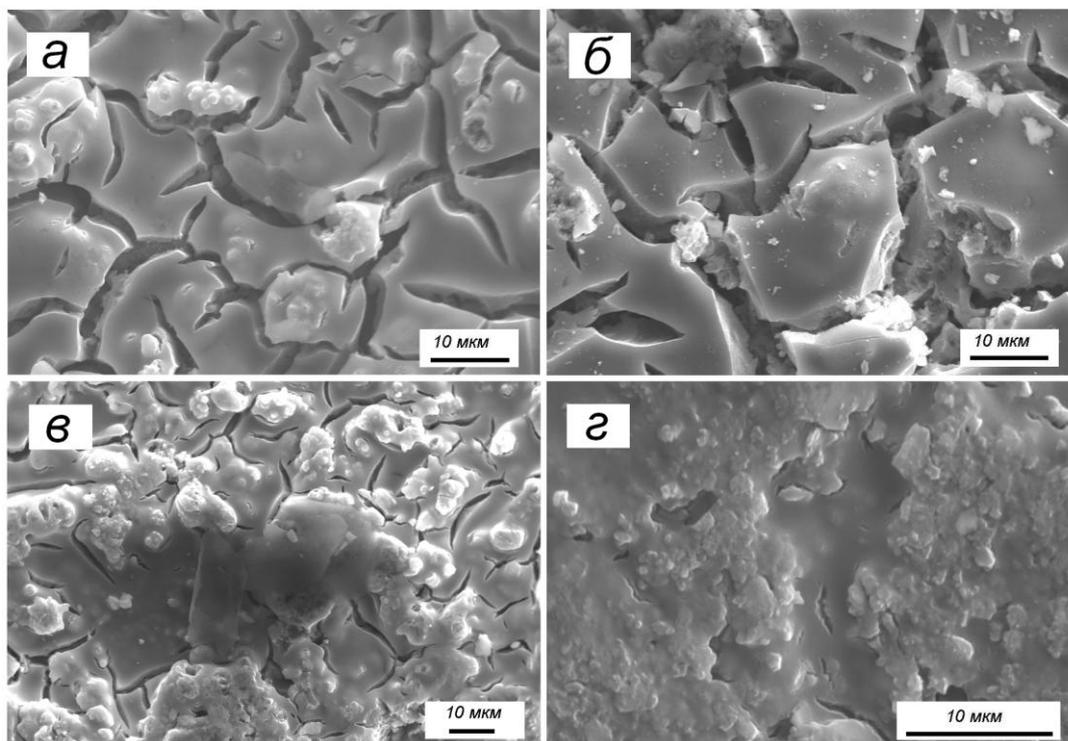


Рисунок 5.7 – СЭМ-изображения подслоя TiO_2 , нанесённого на ПЭО покрытия: а – пиролиз суспензии наночастиц TiO_2 при 350°C , б – пиролиз при 550°C , в, г – пропитка трёх- и пятикратно разведенной суспензией соответственно, пиролиз при 350°C

В отличие от гладкой внешней поверхности слоя, на которой частицы равномерно расположены в одной плоскости, сколы микротрещин обладают развитой высокопористой структурой (рисунки 5.8а, б). Слой имеет однородную сплошность и состоит из частиц размером 30-50 нм (рисунок 5.8в). На ПЭМ-изображении поверхности скола трещины (рисунок 5.8г) видны скопления кристаллов кубической формы с размером ребер, достигающим 50 нм. Электронная дифракция (вставка к рисунку 5.8г) представляет точечные рефлексы, межплоскостные расстояния которых относятся к фазе анатаза. Согласно представленным результатам [177], роста зерен оксида титана в

процессе высушивания и термического разложения суспензии не происходит. Наблюдаемые особенности структуры на сколах трещин позволяют отнести отмеченное увеличение величины удельной поверхности образцов к возрастанию числа и размеров поверхностных трещин оксидтитанового слоя.

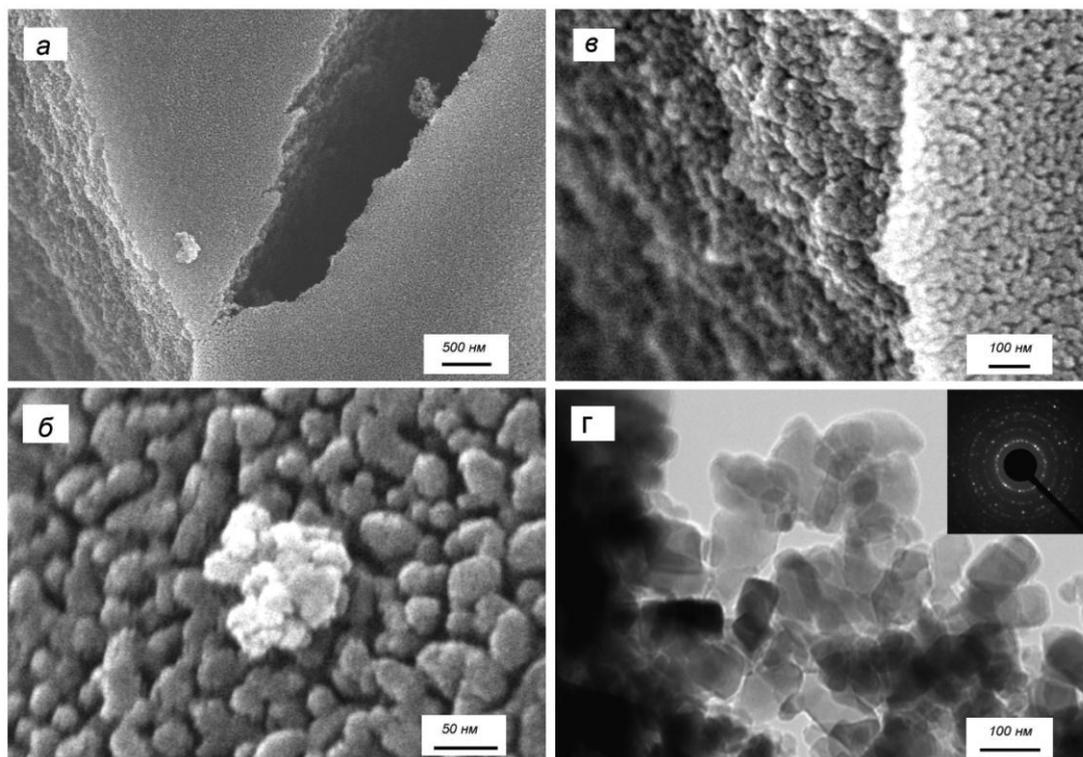


Рисунок 5.8 – СЭМ-изображения подслоя TiO_2 при различном увеличении (а-в). ПЭМ-изображение скола микротрещины (г), на вставке – электронограмма

Параметры смачивания пропиточным раствором полученных оксидных поверхностей представлены в таблице 5.1. Полимерно-солевой гель характеризуется низкими значениями f , что определяет ограничения пропитки и закрепления раствора на подложке, его толщину, степень однородности, а также адгезию получаемых покрытий. Наибольшее значение угла смачивания определено для ПЭО-покрытия $\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$, образованного скоплениями частиц, агломерированных в крупные кристаллиты (рисунок 5.1), как видно, форма пор в слое довольно сложная, присутствуют сужающиеся и расширяющиеся участки. При малом радиусе шейки расширяющейся поры капиллярное давление может

препятствовать движению жидкости и её проникновению в пору [178]. Вероятно, это явление проявляется в случае полимерно-солевого геля, обладающего достаточно высокими значениями поверхностного натяжения (64.6 мДж/м^2) и вязкости ($2.35 \text{ мПа}\cdot\text{с}$). Такой результат согласуется с установленным ранее формированием неравномерного слоя частиц медно-молибдатной фазы на ПЭО-покрытии ППСК методом, поры остаются незаполненными, а крупные агломераты CuMoO_4 , достигающие размера 10-12 мкм, расположены на вершинах рельефа покрытия (рисунок 5.5).

Таблица 5.1 – Параметры смачивания поверхности оксидных покрытий на титане полимерно-солевым гелем ($W_K = 129.2 \text{ мДж/м}^2$)

Образец	Режим пиролиза суспензии TiO_2	R_a , мкм	θ , град	W_a , мДж/м ²	f , мДж/м ²
$\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 / \text{Ti}$	-	3.5	42.2	112.5	-16.7
$\text{TiO}_2 / \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 / \text{Ti}$	350, 550 °C	1.7	26.0	121.5	-6.5
$\text{TiO}_2 / \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 / \text{Ti}$	550 °C	2.3	30.1	118.7	-8.7
$\text{TiO}_2 / \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 / \text{Ti}^*$	350, 550 °C	2.7	32.4	119.2	-10.1
$\text{TiO}_2 / \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 / \text{Ti}^{**}$	350, 550 °C	2.7	36.4	116.6	-12.6

* Трёхкратно разбавленная толуолом суспензия наночастиц TiO_2

** Пятикратно разбавленная толуолом суспензия наночастиц TiO_2

Лучшая смачиваемость поверхности наблюдается для наноструктурного оксидтитанового слоя в составе композиции $\text{TiO}_2 / \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 / \text{Ti}$, представляющего собой сеть сообщающихся друг с другом микротрещин размером 2–4 мкм. Под действием капиллярных сил жидкость будет перемещаться из капли вдоль трещин, в результате наблюдается уменьшение краевого угла смачивания. Поскольку течение жидкости вдоль микроканалов происходит быстрее, чем по гладкой поверхности, можно полагать, что с увеличением шероховатости поверхности будет снижаться краевой угол. Однако, согласно полученным данным (таблица 5.1), смачиваемость покрытия с более низкой шероховатостью (R_a) и меньшей шириной поверхностных трещин

(рисунок 5.7а), оказалась лучше, чем покрытия с более развитой поверхностью и шириной трещин 7-14 мкм (рисунок 5.7б). Такой результат можно объяснить известным эффектом возрастания скорости растекания жидкости при сужении угла продольной трещины [178].

Согласно уравнению Лапласа [152], при смачивании жидкостью поверхности эллипсоидной поры справедливо выражение:

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

где, D – малая ось эллипса, $E = D_1/D$ (D_1 – большая ось эллипса), P – давление газового пузырька (при равновесных условиях $P = P_{атм}$). Для рассматриваемых образцов (рисунки 5.7б, в, г) 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 эллипсоидную пору, соответствует 1.4-1.7 мкм. Полученный результат показывает, что полимерно-солевой гель будет заполнять все трещины слоя, приготовленного с использованием исходной суспензии наночастиц TiO_2 , а в случае разбавленной суспензии, часть трещин слоя останется незаполненной жидкостью. Действительно, для поверхности с узкими трещинами, либо при их отсутствии значение краевого угла возрастает (таблица 5.1). Сопоставление полученных данных таблицы 5.1 показывает, что наличие поверхностных продольных пор слоя TiO_2 и его наноразмерная структура оказывают сопоставимое влияние на смачивающую способность полимерно-солевого геля. Как известно [178], высокая химическая активность наночастиц обеспечивает увеличение количества адсорбируемых молекул на границе раздела фаз, что, в данном случае, может приводить к снижению поверхностного натяжения пропиточного раствора.

После нанесения и последующего пиролиза полимерно-солевого геля, включающего соединения Cu и Mo , увеличение массы образцов составляло 0.4-0.7 %. На дифрактограммах полученных композиций регистрируются рефлексы, характерные для фазы $CuMoO_4$ (рисунок 5.6в). Причём наблюдается определенная

корреляция между величиной коэффициента растекания пропиточного раствора и диаметром частиц нанесённого катализатора (рисунок 5.9). Так, при возрастании значения f от -12.6 до -6.5 размер частиц медно-молибдатной фазы снижается от ~370-980 нм до ~150-350 нм. Можно полагать, что образование более тонкого слоя пропиточного раствора на поверхности подложки приводит к уменьшению размера частиц нанесённого катализатора.

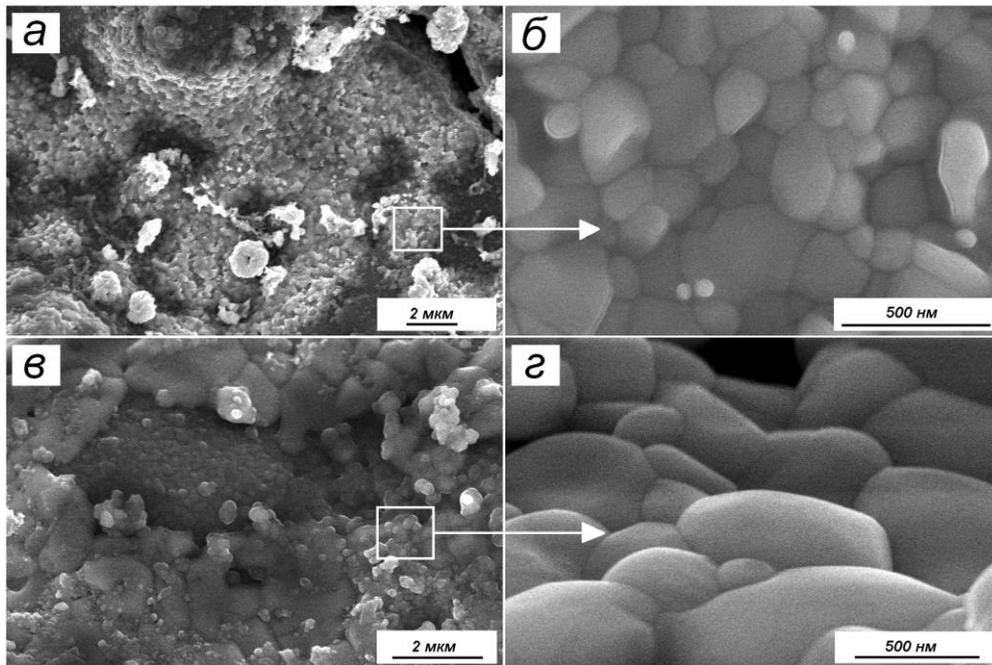


Рисунок 5.9 – СЭМ-изображения медно-молибдатного покрытия на слое TiO_2 (пиролиз при 350°C): а, б – исходная суспензия наночастиц анатаза; в, г – пятикратно разбавленная суспензия

5.2.3 Каталитические свойства композиций

$\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$

Исследование характеристик каталитического горения дизельной сажи в присутствии сложнооксидных композиций $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$ представлено на рисунке 5.10. Нанесение медно-молибдатного слоя на поверхность ПЭО покрытия не приводит к существенному росту каталитической активности композиции $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$ (кривая 2) по сравнению с

исходным ПЭО покрытием (рисунок 5.4); температуры начала и максимальной скорости горения сажи снижаются до 365 и 448°C, соответственно.

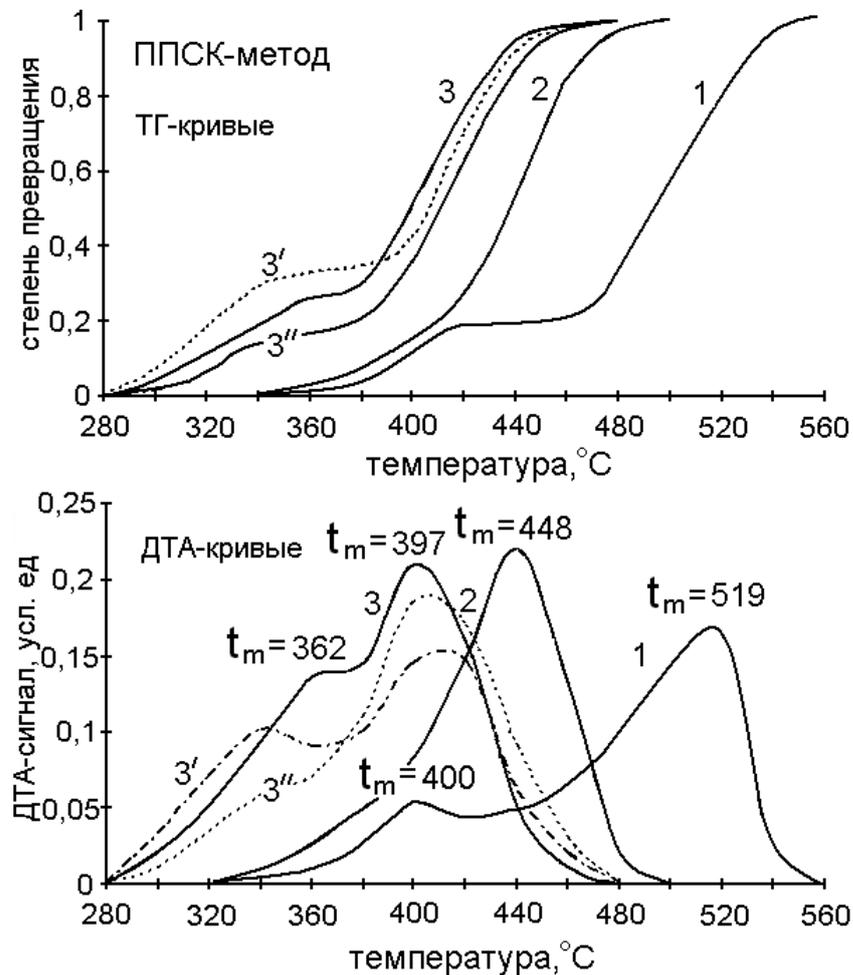


Рисунок 5.10 – ТГ и ДТА кривые горения дизельной сажи в присутствии композиций: 1 – TiO₂/TiO₂+SiO₂/Ti, 2 – CuMoO₄/TiO₂+SiO₂/Ti, 3, 3', 3'' – CuMoO₄/TiO₂/TiO₂+SiO₂/Ti (3, 3' – пропитка исходной суспензией наночастиц TiO₂, пиролиз при 350 и при 550°C; 3'' – пропитка трехкратно разведенной суспензией, пиролиз при 350°C)

Необычные закономерности наблюдаются после формирования на оксидированной поверхности титана наноструктурного подслоя TiO₂ (композиция TiO₂/TiO₂+SiO₂/Ti). На кинетических кривых присутствуют явно выраженные два этапа возрастания скорости сгорания сажи (кривая 1). Начальному этапу от 340 до 440°C соответствует максимум ДТА-сигнала при 400°C, далее протекание процесса смещается в более высокотемпературную область (t_{max} = 519°C).

Повышение температуры горения сажи, вероятно, вызвано покрытием оксидированной поверхности титана $\text{TiO}_2+\text{SiO}_2$ слоем оксида титана, обладающим более слабой активностью по сравнению с оксидом кремния.

Характеристики каталитического процесса в присутствии композиций $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$ исследованы на образцах, отличающихся условиями формирования наноструктурного подслоя TiO_2 , СЭМ-изображения которых представлены на рисунке 5.9. Для всех образцов с нанесенным медно-молибдатным покрытием от температуры 280°C также наблюдается двухэтапный ход кинетических кривых с наложением экзотермических эффектов, экстремумы которых проявлены на ДТА-кривых в температурных интервалах $340\text{--}362$ и $397\text{--}405^\circ\text{C}$ (кривые 3, 3', 3''). Такое интенсивное снижение температуры сгорания сажи, сопоставимое с результатом, полученным при использовании ЭП метода (рисунок 5.4), связано с формированием в структуре каталитического слоя зерен молибдатной фазы размером $150\text{--}350$ нм (рисунок 5.9). Интенсивность первого этапа сгорания сажи, регистрируемого на кинетических кривых в температурном интервале $280\text{--}370^\circ\text{C}$, растет с увеличением числа и размеров трещин оксидотитанового подслоя. Вклад этой стадии в общее тепловыделение процесса был определен путём разделения пиков ДТА-кривых и вычисления их площади (программа Peak separation, NETZSCH). Объём трещин подслоя рассчитан по измерениям их площади и среднего арифметического отклонения профиля поверхности покрытий. Полученная прямо пропорциональная зависимость (рисунок 5.11) позволяет полагать, что величину эффекта определяет количество сажи, находящейся в объёме трещин, а значительное увеличение скорости горения на начальном этапе процесса может быть следствием локального возрастания температуры в их пространстве за счет высокой экзотермичности реакции окисления углерода. Нельзя также исключить влияние на активность каталитического покрытия более развитой поверхности носителя на сколах трещин (рисунок 5.8в).

Таким образом, направленное модифицирование структуры оксидотитанового подслоя при варьировании условий его нанесения открывает

возможности влияния на параметры процесса горения сажи в присутствии формируемых каталитических композиций [177].

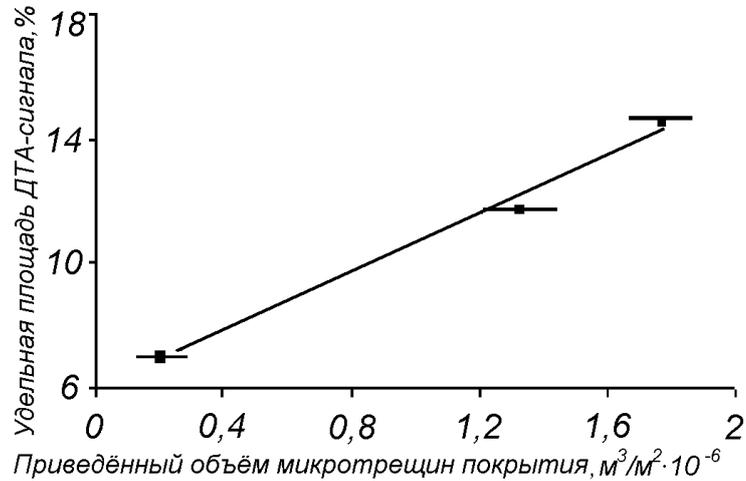


Рисунок 5.11 – Зависимость величины экзотермического эффекта начальной стадии горения сажи в присутствии каталитических композиций $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$ от объема микротрещин подслоя TiO_2

5.3 Механическая и термическая устойчивость композиций

5.3.1 Механические испытания

Оценка механической стойкости полученных композиционных покрытий проведена посредством УЗ обработки образцов в воде (Глава 2 диссертации). Зависимости изменения массы титановых образцов от времени УЗ воздействия представлены на рисунке 5.12. Основная потеря массы наблюдается за 5 минут ультразвуковой обработки и после этого периода остаётся постоянной. Исходные пластины, оксидированные ПЭО методом в силикатном электролите, обнаруживают хорошую устойчивость оксидного слоя $\text{TiO}_2+\text{SiO}_2$ на поверхности металла к механическим нагрузкам (изменение массы – 0,47 %). По данным ряда публикаций [126, 127, 153, 154], в которых описано применение данного метода тестирования покрытий, основные потери массы образцов после УЗ обработки (100 Вт) в течение 10 минут достигают 1,5-2,0 мас. %. Следует отметить

возрастание устойчивости композиций $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$ после нанесения медно-молибдатного слоя как ЭП методом (0.12 мас. %), так и ППСК методом (0.20 мас. %). Каталитическое горение сажи в присутствии композиций $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$, полученных ЭП методом, до и после их механической обработки проходило практически без изменений (рисунок 5.14а). Однако в случае полученного ППСК методом образца, наблюдалось возрастание t_{max} до 465°C . Такой результат указывает на слабый адгезионный контакт оксидного слоя и катализатора, и видимые изменения массы образца можно отнести к отрыву каталитического слоя от поверхности носителя.

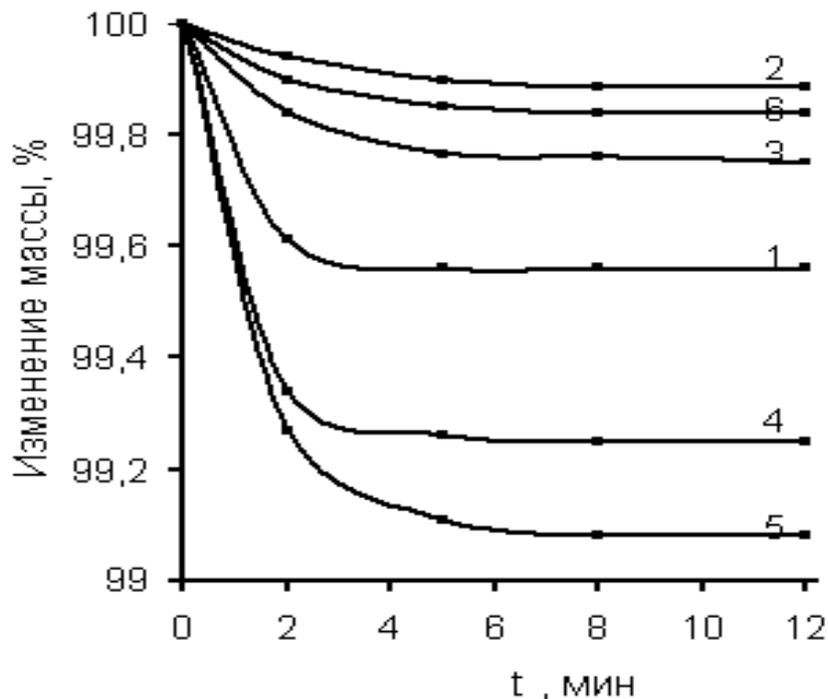


Рисунок 5.12 – Изменение массы композиций от времени обработки ультразвуком: 1 – $\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$; 2 – $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$ (ЭП); 3 – $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$ (ППСК); 4 – $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$; 5 – $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$ (ППСК, исходная суспензия TiO_2); 6 – $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$ (ППСК, трехкратно разведённая суспензия TiO_2)

Существенные потери массы образцов до 0.89 % происходят при испытании композиций, включающих наноструктурный подслой TiO_2 , фиксируемые

изменения массы соответствуют разрушению подслоя TiO_2 более чем на 60 %. Причём в этом случае, после формирования медно-молибдатного покрытия на поверхности оксидтитанового подслоя его прочность не изменяется. Механическое воздействие может оказывать влияние как на адгезионную стойкость покрытия, прилегающего к подложке, так и на разрыв массива самого покрытия. СЭМ-изображение композиции $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$ после ультразвуковой обработки (рисунок 5.13) свидетельствует о когезионном характере разрушения наноструктурного подслоя TiO_2 . Отрыва подслоя в местах адгезионного соединения, примыкающих к оксидной плёнке $\text{TiO}_2+\text{SiO}_2$, не происходит. Однако вид поверхности подслоя TiO_2 , по сравнению с исходным образцом (рисунок 5.7а), показывает, что частичное разрушение подслоя происходит преимущественно в местах микротрещин.

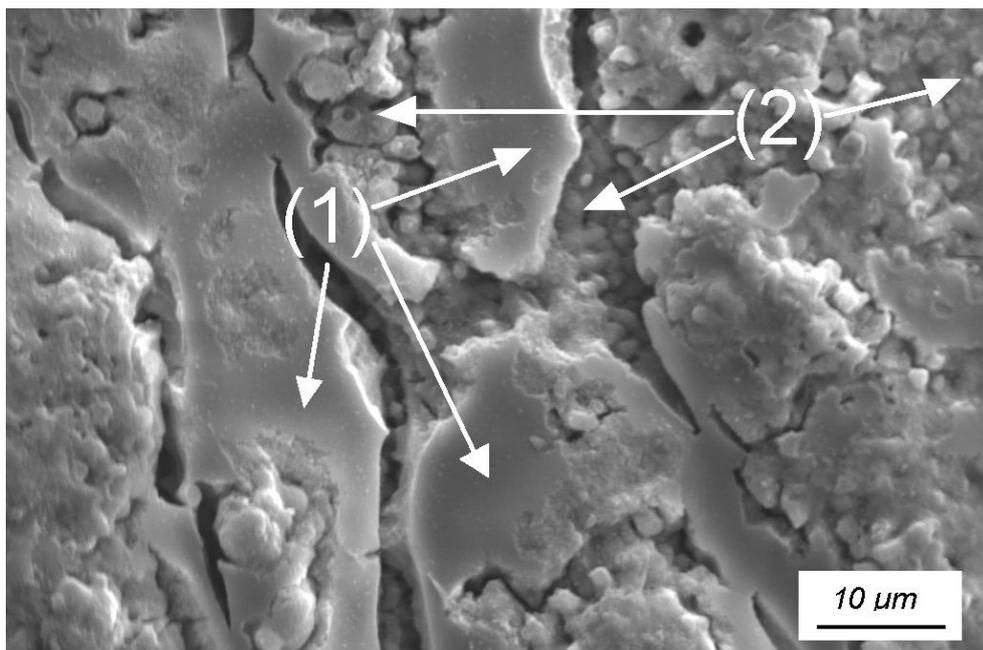


Рисунок 5.13 – СЭМ изображение композиции $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$ после УЗ обработки в течение 10 мин: 1 – плоские участки подслоя TiO_2 , 2 – когезионные разрушения микротрещин подслоя TiO_2

Известно, что пористые носители обеспечивают высокую степень сцепления поверхности и нанесённого слоя [153]. Как следует из рассмотрения рисунка 5.1 к такому типу можно отнести и поверхность титана, оксидированную

в силикатном электролите. Особенностью прочности покрытий является их зависимость от толщины нанесённого слоя. Как правило, с уменьшением толщины покрытий их прочность возрастает. Эта зависимость может быть объяснена суммарным эффектом действия нескольких факторов: снижением дефектности слоя, внутренних напряжений и деформационных процессов [153]. Действительно, испытания образца, полученного с использованием трехкратно разведенной толуолом суспензией наночастиц TiO_2 (рисунок 5.12, кривая 2) с последующим нанесением $CuMoO_4$ ППСК методом, показали его высокую устойчивость к механическому разрушению. Кроме того, после ультразвуковой обработки наблюдалось незначительное снижение каталитической активности композиции при окислении сажи (рисунок 5.14б), что свидетельствует о прочном адгезионном контакте наноструктурного TiO_2 и слоя катализатора [177].

5.3.2 Термические испытания

Исследование влияния циклов сгорания сажи, а также воздействия газа SO_2 и паров воды на активность катализаторов проведены на композициях $CuMoO_4/TiO_2+SiO_2/Ti$ (ЭП метод) и $CuMoO_4/TiO_2/TiO_2+SiO_2/Ti$ (ППСК метод), показавшие лучшие результаты по совокупности каталитических свойств и устойчивости к механическим нагрузкам (рисунок 5.14). Исходные образцы катализаторов тестировали в неизотермическом режиме сгорания дизельной сажи и затем проверяли сохранение их активности после горения сажи до $600^\circ C$ и термообработки в среде сернистого газа и паров воды при $400^\circ C$ в течение 4 часов [179]. Результаты показывают, что после проведённых испытаний не происходит существенного изменения температуры максимума скорости сгорания дизельной сажи. Изменений фазового состава и микроструктуры композиционных покрытий также не выявлено. Перечисленные факты позволяют утверждать, что полученные катализаторы обладают высокой термической стабильностью и практически не подвержены ингибированию при воздействии газа SO_2 и паров

ВОДЫ.

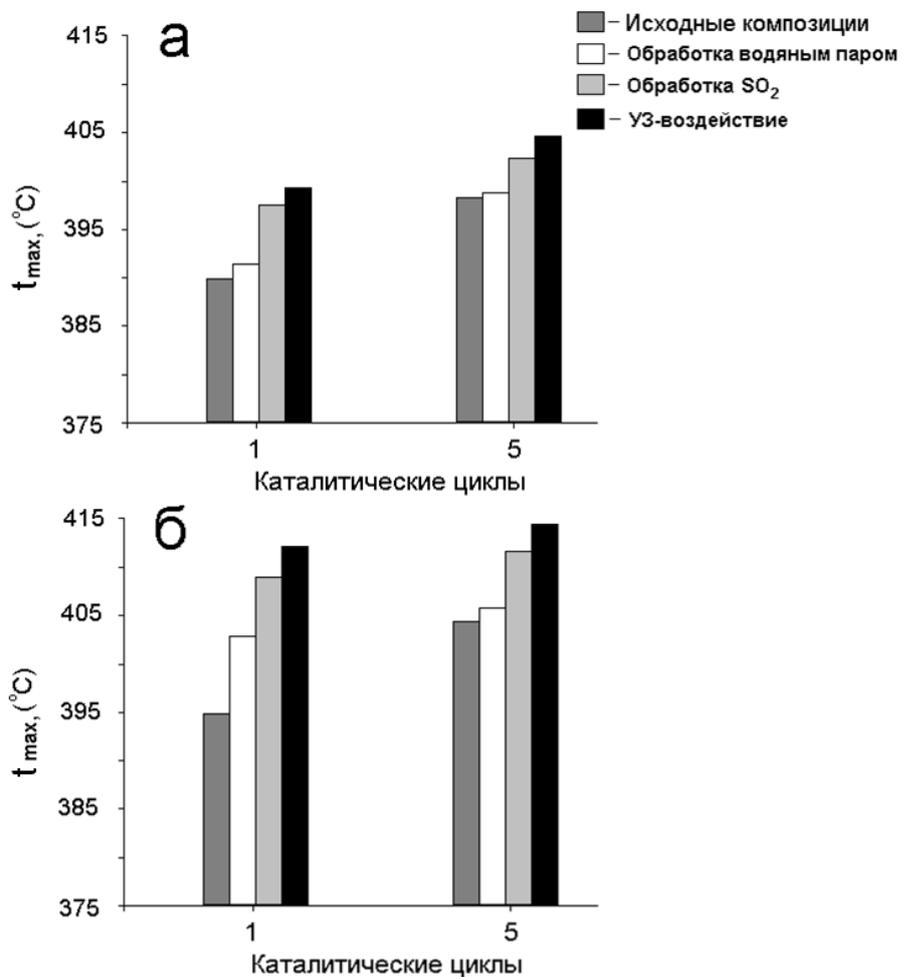


Рисунок 5.14 – Активность каталитических композиций после испытаний: а – $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$ (ЭП-метод), б – $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$ (ППСК метод)

Выводы

1. Показано, что после одно- и двукратной ЭП обработки оксидных покрытий на титане, полученных ПЭО методом в водном силикатном электролите, происходит формирование частиц CuMoO_4 размером до 200 нм, что обусловлено неограниченным растеканием смеси экстрактов Cu (II) и Mo (VI) на поверхности оксидного слоя. Трех-пятикратное число циклов пропитка-пиролиз приводит к укрупнению частиц катализатора до 7-12 мкм.
2. Полимерно-солевой гель, включающий соединения Cu и Mo (ППСК метод) обладает низкими параметрами смачивания ПЭО покрытия, что определяет формирование неравномерного слоя частиц медно-молибдатной фазы, достигающих размера 10-12 мкм. Значительное снижение краевого угла смачивания достигается при создании на ПЭО покрытии дополнительного наноструктурного слоя TiO_2 (частицы анатаза размером 30-50 нм), разделенного на отдельные гладкие участки сеткой связанных усадочных микротрещин, ширину которых можно изменять при варьировании условий нанесения слоя.
3. Обнаружена корреляция между коэффициентом растекания полимерно-солевого геля и размером частиц катализатора, нанесённого ППСК методом. Причём трещины слоя TiO_2 и его наноразмерная структура оказывают сопоставимое влияние на смачивающую способность геля. Оптимизированы условия формирования сложнооксидных композиций с размером частиц медно-молибдатной фазы ~150-350 нм.
4. Установлено, что в присутствии композиций $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$ (ЭП метод) и $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$ (ППСК метод) начало сгорания сажи от 270–280°C обусловлено размером частиц катализатора (150-300 нм), а двухэтапное развитие каталитического процесса вызвано сгоранием сажи в объеме микропор и микротрещин ($t_{\text{max}} - 340\text{--}362^\circ\text{C}$) и на плоских участках поверхности покрытия ($t_{\text{max}} - 397\text{--}405^\circ\text{C}$).
5. Показано, что сочетание ПЭО обработки титана и химических растворных методов (ЭП и ППСК) нанесения медно-молибдатного слоя улучшает адгезию

композиционных покрытий с поверхностью металла. Отсутствие когезионных разрушений наноструктурного слоя TiO_2 было достигнуто снижением его толщины при использовании трёхкратно разведённой толуолом исходной коллоидной суспензии.

б. Отмечена высокая термическая и химическая стойкость полученных композиций $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$ и $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$. После высокотемпературных испытаний в среде газа SO_2 и паров воды, а также в последовательных циклах сгорания сажи, не выявлено изменений фазового состава, микроструктуры и снижения каталитических свойств образцов.

Основные результаты и выводы

1. Разработан способ получения эффективного катализатора дожига 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 TiO₂, сформированных в структуру мозаичного типа сеткой связанных усадочных микротрещин шириной 2-4 мкм.
3. Показано, что в присутствии композиций CuMoO₄/TiO₂+SiO₂/Ti (ЭП метод) и CuMoO₄/TiO₂/TiO₂+SiO₂/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 ($t_{\max} - 340-362^{\circ}\text{C}$) и на плоских участках поверхности покрытия ($t_{\max} - 397-405^{\circ}\text{C}$).
4. Выявлены закономерности формирования на базальтовых волокнах медно-молибдатных каталитических покрытий, обладающих высокой активностью окисления сажи. Показано слабое сцепление CuMoO₄, 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 CuMoO₄, нанесённого растворными методами,

достигается при использовании в качестве носителя наночастиц TiO_2 (анатаз). В случае с аморфными SiO_2 и Al_2O_3 , интенсивное разделение компонентов пропиточных растворов, вызванное избирательной адсорбцией молибдат-ионов на поверхности данных оксидов, приводит к образованию $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, CuO , соответственно.

6. Оптимизированы условия низкотемпературного (550°C) синтеза CuMoO_4 ППСК методом, обеспечивающие получение продукта однородного химического и фазового состава. Применение предварительной деструкции высушенного полимерно-солевого геля при 200°C приводит к обугливанию полимера и разложению солей Cu и Mo до активных оксидных фаз, способных катализировать выгорание пиролизического 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.

Список литературы

1. Крылов О.В., Третьяков В.Ф. Каталитическая очистка выхлопных газов автомобильного транспорта // Катализ в промышленности. – 2007. – №4. С. – 44–49.
2. Сычев, А.Я. Каталитические реакции и охрана окружающей среды / А. Я. Сычев, С.О. Травин, Г.Г. Дука, Ю.И. Скурлатов. – Кишинёв : Штиинца, 1983. – 272 с.
3. Лазарев, Н.В. Вредные вещества в промышленности / Н.В. Лазарев, Э.Н. Левина – Л. : Химия, 1977. – 1824 с.
4. Анциферов, В.Н. Синтез, свойства и применение катализаторов окисления сажи на основе модифицированных высокопористых ячеистых материалов / В.Н. Анциферов, А.А. Остроушко, А.М. Макаров. – Екатеринбург : УрО РАН, 2007. – 64 с.
5. Rhead M.M., Pemberton R.D. Sources of Naphthalene in Diesel Exhaust Emissions // Energy and Fuels. – 1996. – V. 10. – P. 837–843.
6. Yu M.L., Hites R.A. Identification of Organic Compounds on Diesel Engine Soot // Analytical Chemistry. – 1981. – V. 53. – P. 951–954.
7. Zhang D., Zhang R. Laboratory Investigation of Heterogeneous Interaction of Sulfuric Acid with Soot // Environmental Science and Technology. – 2005. – V. 39. – P. 5722–5728.
8. Salmeen T.I., Pero A.M., Zator R., Schuetzle D., Riley T.L. Ames Assay Chromatograms and the Identification of Mutagens in Diesel Particle Extracts // Environmental Science and Technology. – 1984. – V.18. – P. 375–382.
9. Setten B.A.A.L., Makkee M., Moulijn J.A. Science and technology of catalytic diesel particulate filters // Catalysis reviews. – 2001. – V. 43. – P. 489–564.
10. Крылова А.В., Михайличенко А.И. Церийсодержащие платиновые и палладиевые катализаторы // Химическая технология. – 2003. – № 2. – С. 13–21.
11. Okuda T., Schauer J.J., Olson M.R., Shafer M.M., Rutter A.P., Walz K.A., Morschauer P.A. Effects of a Platinum-Cerium Bimetallic Fuel Additive on the

Chemical Composition of Diesel Engine Exhaust Particles // *Energy and Fuels*. – 2009. – V. 23. – P. 4974–4980.

12. Villani K., Vermandel W., Smets K., Liang D., Tendeloo G., Martens J.A. Platinum Particle Size and Support Effects in NO_x Mediated Carbon Oxidation over Platinum Catalysts // *Environmental Science and Technology*. – 2006. – V. 40. – P. 2727–2733.

13. Braun A., Huggins F.E., Kubátová A., Wirick S., Maricq M.M., Mun B.S., Donald J.D., Kelly K.E., Shah N., Huffman G.P. Toward Distinguishing Woodsmoke and Diesel Exhaust in Ambient Particulate Matter // *Environmental Science and Technology*. – 2008. – V. 42. – P. 374–380.

14. Ishiguro T., Takatori Y., Akihama K. Microstructure of Diesel Soot Particles Probed by Electron Microscopy: First Observation of Inner Core and Outer Shell // *Combustion and Flame*. – 1997. – V. 108. – P. 231–234.

15. Smith. O.I. Fundamentals of Soot Formation in Flames with Application to Diesel Engine Particulate Emissions // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 1981. – V. 7. – P. 275–291.

16. Miller J.O., Su D.S., Jentoft R.E., Wild U., Schlgl R. Diesel Engine Exhaust Emission: Oxidative Behavior and Microstructure of Black Smoke Soot Particulate // *Environmental Science and Technology*. – 2006. – V. 40. – P. 1231–1236.

17. Schneider J., Hock N., Weimer S., Borrmann S., Kirchner U., Vogt R., Scheer V. Nucleation Particles in Diesel Exhaust: Composition Inferred from In Situ Mass Spectrometric Analysis // *Environmental Science and Technology*. – 2005. – V. 39. – P. 6153–6161.

18. Luijk R., Akkerman D.M., Slot P., Olie K., Kapteijn F. Mechanism of Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in the Catalyzed Combustion of Carbon // *Environmental Science and Technology*. – 1994. – V. 28. – P. 312–321.

19. Clunies-Ross C., Stanmore B.R., Millar G.J. Dioxins in Diesel Exhaust Gas // *Nature*. – 1996. – V. 381, N 6581 – P. 379.

20. Hext P.M., Rogers K.O., Paddle G.M. The health effects of PM 2.5 (including ultrafine particles) // CONCAWE report. – 1999. – N. 99. – P. 60.

21. Леончук, Я.С. Анализ методов очистки газовых выбросов двигателями внутреннего сгорания / Я.С. Леончук, Ю.Н. Белогуров, А.В. Булавин. – Донецк: ДНТУ, 2005. – 9 с.
22. Большаков А.М. Автомобильные каталитические конверторы // Химическая технология. – 2000. – №1. – С. 2–11.
23. Чернецов Д.А., Капустин В.П. Способы нейтрализации отработавших газов в выпускной системе дизельных двигателей // Вопросы современной науки и практики. – 2010. – №10. – С. 71–74.
24. Walters G.E., Winterbottom F., Adams R., Airey R. Combined NO_x and Particulate Removal from Diesel Exhaust Using a Non-thermal Plasma. Proceedings of the 22nd CIMAC International Congress on Combustion Engines. – 1998. – V. 5. – P. 1157–1166.
25. Швидкий Н.И. Разработка и исследование некаталитического экспериментального образца нейтрализатора выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания // Збірник наукових праць. – 2008. – № 10. – С. 145–153.
26. Aubin D.G., Jonathan P.D. Abbatt. Interaction of NO₂ with Hydrocarbon Soot: Focus on HONO Yield, Surface Modification, and Mechanism // Journal of Physical Chemistry A. – 2007. – V. 111. – P. 6263–6273.
27. Messerer A., Rothe D., Pöschl U., Niessner R. Advances in the development of filterless soot deposition systems for the continuous removal of diesel particulate matter // Topics in Catalysis. – 2004. – V. 30/31. – P. 247–250.
28. Lizarraga L., Souentie S., Boreave A., George C., D'Anna B., Vernoux P. Effect of Diesel Oxidation Catalysts on the Diesel Particulate Filter Regeneration Process // Environmental Science and Technology. – 2011. – V. 45. – P. 10591–10597.
29. Martyn V., Twigg and James T.R. Fundamentals and Applications of Structured Ceramic Foam Catalysts // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2007. – V. 46, N. 12. – P. 4166–4177.
30. Fino D., Saracco G., Specchia V. Filtration and catalytic abatement of diesel particulate from stationary sources // Chemical Engineering Science. – 2002. – V. 57. – P. 4955–4966.

31. Fino D., Fino P., Saracco G., Specchia V. Innovative means for the catalytic regeneration of particulate traps for diesel exhaust cleaning // *Chemical Engineering Science*. – 2003. – V. 58. – P. 951–958.
32. Farrauto R.J., Voss K.E. Monolithic Diesel Oxidation Catalysts // *Applied Catalysis B*. – 1996. – V. 10. – P. 29–51.
33. Анциферов В.Н., Федоров А. А. Блочные носители и катализаторы сотовой структуры // Тезисы докладов I Всесоюзной научно технической конференции. Пермь: Институт органической химии УрО АН СССР, 1990. – 117 с.
34. Анциферов В.Н., Гилев В.Г. Особенности получения пористых нитридокремниевых материалов из тонкостенных элементов // *Порошковая металлургия*. – 1991. – № 8. – С. 44–47.
35. Анциферов, В.Н. Высокопористые проницаемые ячеистые материалы – перспективные носители катализаторов / В.Н. Анциферов, А.М. Макаров, А.А. Остроушко – Екатеринбург : УрО РАН, 2006. – 227 с.
36. Dhakad M. et al. Diesel soot oxidation on titania supported Ruthenia catalysts // *Current science*. – 2007. – V. 92, N. 8. – P. 1125–1129.
37. Марголис Л.Я., Фирсова А.А. Усовершенствование катализаторов окисления // *Успехи химии*. – 1990. – Т. 59, № 5. – С. 761–777.
38. Бокова М.Н., Пряхин А.Н., Лунин В.В., Декарн К., Аби-Аад Э., Абукаис А. Влияние озона на кинетику глубокого окисления сажи, катализируемого Cu-Ce-Zr-оксидами // *Катализ в промышленности*. – 2003. – № 6. – С. 36–41.
39. Залётова Н.В., Туракулова А.О., Куцев С.В., Лунин В.В. Влияние условий предобработки на каталитическую активность соосаждённого $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ в реакции окисления сажи // *Вестн. Моск. ун-та. сер. 2. Химия*. – 2009. – Т.50, № 1. – С. 3–8.
40. Krishna K., Bueno-Lopez A., Makkee M., Moulijn J.A. Potential rare earth modified CeO_2 catalysts for soot oxidation I. Characterisation and catalytic activity with O_2 // *Applied Catalysis B*. – 2007. – V. 75. – P. 189–200.

41. Carabineiro S.A., McKee D.W., Silva I. F. Uncatalysed and catalysed CO₂ reaction using metal catalysts and binary vanadium mixtures supported on activated carbon // Carbon. – 2001. – V. 39. – P. 462.
42. Sarbak Z., Surma K. DTA, TG studies of catalytic oxidation of carbon particles over M^{III}O₃ (M^{III}=Al, Cr, Fe, Ni) // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2003. – V. 72. – P. 159–163.
43. Chien C., Huang T. Effect of Copper Content on Pt-Pd-CuO/ γ -Alumina Catalysts for Motorcycle Soot Conversion // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 1995. – V. 34. – P. 1952–1959.
44. Гейтс, Б. Химия каталитических процессов / Б. Гейтс, Д. Кетцир, Г. Шуйт. – М. : Мир, 1981. – 551 с.
45. Порсин А.В., Аликин Е.А., Данченко Н.М., Рычков В.Н., Смирнов М.Ю., Бухтияров В.И. Исследование кислородной ёмкости церийсодержащих оксидов различного состава для катализаторов очистки выхлопных газов автомобилей // Катализ в промышленности. – 2007. – № 6. – С. 39–44.
46. Крылова А.В., Михайличенко А.И. Церийсодержащие оксидные катализаторы. Часть 1 // Химическая технология. – 2000. – № 9. – С. 2–16.
47. Jean E., Ristori A., Vonarb R. Catalytic Oxidation of a Diesel Soot Formed in the Presence of a Cerium Additive III. Microkinetic-Assisted Method for the Improvement of the Ignition Temperature // Energy and Fuels. – 2005. – V. 19. – P. 1453–1461.
48. Machida M., Murata Y., Kishikawa K., Zhang D., Ikeue K. On the Reasons for High Activity of CeO₂ Catalyst for Soot Oxidation // Chemistry of Materials. – 2008. – V. 20, N. 13. – P. 4489–4494.
49. Rao K.N., Venkataswamy P., Reddy B.M. Structural Characterization and Catalytic Evaluation of Supported Copper_Ceria Catalysts for Soot Oxidation // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2011. – V. 50. – P. 11960–11969.
50. Сааб Е., Ауад С., Аби-Аад Е., Бокова М.Н., Жилинская Е.А., Абукаис А. Механизм окисления сажи в условиях «тесного» и «слабого» контактов с катализаторами Al₂O₃ и CeO₂ // Кинетика и катализ. – 2007. – Т. 48, № 6. – С. 899–904.

51. Крылова А.В., Михайличенко А.И. Церийсодержащие оксидные катализаторы. Часть 3 // Химическая технология. – 2000. – № 12. – С. 19–24.
52. Wu X., Lee H., Liu S., Weng D. Regeneration of Sulfated $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Soot Oxidation Catalyst by Reduction with Hydrogen // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2013. – V. 52, N. 2. – P. 716–721.
53. Голодец, Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода / Г.И. Голодец – Киев : Наукова думка, 1977. – 360 с.
54. Танабе, К. Катализаторы и каталитические процессы / К. Танабе – М. : Мир, 1993. – 176 с.
55. Бокова, М.Н. Горение сажи в присутствии Cu-Ce-Al-O катализаторов. Роль озона как активирующего агента : автореф. дис. ...канд. хим. наук : 02.00.15 / Бокова Мария Николаевна. – М., 2004. – 23 с.
56. Campanati M., Fornasari G., Vaccari A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts // Catalysis Today. – 2003. – V. 77. – P. 299–311.
57. Чоркендорф, И. Современный катализ и химическая кинетика / И. Чоркендорф, Х. Наймантсведрайт. – Долгопрудный : Интеллект, 2010. – 504 с.
58. Денисов А.А., Шамрай А.А. Мягкий режим пропитки блочной керамики в технологии нанесённых катализаторов сотовой структуры // Катализ в промышленности. – 2008. – № 3. – С. 40–41.
59. Santhanam N., Conforti T.A., Spieker W., Regalbuto J.R. Nature of metal catalyst precursors adsorbed onto oxide supports // Catal. Today. – 1994. – V. 21. – P. 141–156.
60. Neef J.P.A. Catalytic oxidation of soot // Ph. D. thesis. 1995, Delft : Delft University of Technology. – P. 247
61. Neef J.P.A., Pruisen O.P., Makkee M., Moulijn J.A. Catalysts for the Oxidation of Soot from Diesel Exhaust Gases II. Contact Between Soot and Catalyst Under Practical Conditions // Applied Catalysis B. – 1997. – V. 12. – P. 21–31.
62. Setten B.A.A.L., Schouten J.M., Makkee M., Moulijn J.A. Realistic Contact for Soot with an Oxidation Catalyst for Laboratory Studies // Applied Catalysis B. – 2000. – V. 28. – P. 253–257.

63. Shimizu K., Kawachi H., Satsuma A. Study of active sites and mechanism for soot oxidation by silver-loaded ceria catalyst // *Applied Catalysis B.* – 2010. – V. 96. – P. 169–175.
64. Ciambelli P., Palma V., Russo P., Vaccaro S. Redox properties of a TiO₂ supported Cu-V-K-Cl catalyst in low temperature soot oxidation // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* – 2003. – V. 204–205 – P. 673–681.
65. Craenenbroeck J.V., Andreeva D., Tabakova T., Werde K.V., Mullens J., Verpoort F. Spectroscopic Analysis of Au-V-Based Catalysts and Their Activity in the Catalytic Removal of Diesel Soot Particulates // *Journal of Catalysis.* – 2002. – V. 209. – P. 515–527.
66. Preda G., Migani A., Neyman K.M., Bromley S.T., Illas F., Pacchioni G. Formation of Superoxide Anions on Ceria Nanoparticles by Interaction of Molecular Oxygen with Ce³⁺ Sites // *Journal of Physical Chemistry.* – 2011. – V. 115. – P. 5817–5822.
67. Sudarsanam P., Hillary B., Mallesham B., Rao B. G., Amin M. H., Nafady A., Alsalme A. M., Reddy B. M., Bhargava S. K. Designing CuO_x Nanoparticle-Decorated CeO₂ Nanocubes for Catalytic Soot Oxidation: Role of the Nanointerface in the Catalytic Performance of Heterostructured Nanomaterials // *Langmuir.* – 2016. – V. 32, N. 9. – P. 2208–2215.
68. Aneggi E., Llorca J., Leitenburg C., Dolcetti G., Trovarelli A. Soot combustion over silver-supported catalysts // *Applied Catalysis B.* – 2009. – V. 91. – P. 489–498.
69. Kayama T., Yamazaki K., Shinjoh H. Nanostructured Ceria-Silver Synthesized in a One-Pot Redox Reaction Catalyzes Carbon Oxidation // *Journal of the American Chemical Society.* – 2010. – V. 132. – P. 13154–13155.
70. Luches P., Pagliuca F., Valeri S., Illas F., Preda G., Pacchioni G. Nature of Ag Islands and Nanoparticles on the CeO₂ (111) Surface // *Journal of Physical Chemistry C.* – 2012. – V. 116. – P. 1122–1132.
71. Trovarelli, A. *Catalysis by Ceria and Related materials* / A. Trovarelli. – Singapore : World Scientific Publishing Company, 2002. – 528 p.

72. Cooper B.J., Roth S.A. Flow-Through Catalysts for Diesel Engine Emissions Control. Platinum Coated Monoliths Reduce Particulates // *Platinum Metals Review*. – 1991. – V. 35. – P. 178–187.
73. Попова, Н.М. Катализаторы очистки выхлопных газов автотранспорта / Н.М. Попова. – Алма-Ата: Наука, 1987. – 224 с.
74. Liu S., Wu X., Hui Luo., Weng D., Ran R. Pt/zeolite Catalysts for Soot Oxidation: Influence of Hydrothermal Ageing // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – V. 119, N. 30. – P. 17218–17227.
75. Yu X., Li J., Wei Y., Zhao Z., Liu J., Jin B., Duan A., Jiang G. Three-Dimensionally Ordered Macroporous $Mn_xCe_{1-x}O_\delta$ and $Pt/Mn_{0.5}Ce_{0.5}O_\delta$ Catalysts: Synthesis and Catalytic Performance for Soot Oxidation // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2014. – V. 53, N. 23. – P. 9653–9664.
76. Pena M.A., Fierro J.L.G. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides // *Chemical Reviews*. – 2001. – V. 101. – P. 1981–2017.
77. Peng X., Lin H., Shangguan W., Huang Z. Physicochemical and Catalytic Properties of $La_{0.8}K_{0.2}Cu_xMn_{1-x}O_3$ for Simultaneous Removal of NO_x and Soot: Effect of Cu Substitution Amount and Calcination Temperature // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2006. – V. 45, N. 26. – P. 8822–8828.
78. Liu J., Zhao Z., Xu C., Duan A., Jiang G. The Structures, Adsorption Characteristics of La-Rb-Cu-O Perovskite-like Complex Oxides, and Their Catalytic Performances for the Simultaneous Removal of Nitrogen Oxides and Diesel Soot // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – V. 112, N. 15. – P. 5930–5941.
79. Gong C., Song C., Pei Y., Lv G., Fan G. Synthesis of $La_{0.9}K_{0.1}CoO_3$ Fibers and the Catalytic Properties for Diesel Soot Removal // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2008. – V. 47, N. 13. – P. 4374–4378.
80. Megarajan S. K., Rayalu S. S., Nishibori M., Teraoka Y., Labhsetwar N. K. Effects of surface and bulk silver on $PrMnO_{3+\delta}$ perovskite for CO and soot oxidation: Experimental evidences for the chemical state of silver // *ACS Catalysis*. – 2015. – V. 5, N. 1. – P. 301–309.

81. Pecchi G., Dinamarca R., Campos C. M., Garcia X., Jimenez R., Fierro J. L.G. Soot Oxidation on Silver-Substituted $\text{LaMn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ Perovskites // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2014. – V. 53, N. 24. – P. 10090–10096.
82. Wang Q., Guo Z., Chung J.S. Molecular NO_2 induced $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ – $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Structure Switching in the Dry Gas Phase: Lattice Potassium Reactivity // *Chemical Communications*. – 2009. – V. 35. – P. 5284.
83. Wang Q., Chung J.S., Guo Z. Promoted Soot Oxidation by Doped $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ Catalysts and NO Oxidation Catalysts // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2011. – V. 50. – P. 8384–8388.
84. Xiuhong M., Yuan G., Qian W., Linhai D. Selective Oxidation of PM over Li Doped Potassium Titanate Catalysts // *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*. – 2012. – V. 14, N. 2. – P. 50–54.
85. Ciambelli P., Palma V., Vaccaro S. Low Temperature Carbon Particulate Oxidation on a Supported Cu/V/K Catalyst // *Catalysis Today*. – 1993. – V. 17. – P. 71–78.
86. Беспалов А.В., Бровкин А.Ю., Ванчурин В.И., Демин В.В., Бесков В.С. Термообработка блочного ванадиевого катализатора сотовой структуры для окисления диоксида серы // *Катализ в промышленности*. – 2001 – № 2. – С. 32–35.
87. Badini C., Saracco G., Russo N., Specchia V. A screening study on the activation energy of vanadate-based catalysts for diesel soot combustion // *Catalysis Letters*. – 2000. – V. 69. – P. 207–215.
88. Cauda E., Mescia D., Fino D., Saracco G., Specchia V. Diesel Particulate Filtration and Combustion in a Wall-Flow Trap Hosting a LiCrO_2 Catalyst // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2005. – V. 44, N. 25. – P. 9549–9555.
89. Cauda E., Hernandez S., Fino D., Saracco G., Specchia V. Emissions during Diesel Trap Regeneration // *Environmental Science and Technology*. – 2006. – V. 40, N. 17. – P. 5532–5537.
90. Лебухова Н.В., Чигрин П.Г., Устинов А.Ю. Структурные превращения CuMoO_4 в процессе каталитического окисления углерода // *Кинетика и катализ*. – 2013. – Т. 54, №1. – С. 79–84.

91. Макаревич К.С., Лебухова Н.В., Чигрин П.Г., Карпович Н.Ф. Каталитические свойства CuMoO_4 с добавками Co, Ni и Ag // Неорганические материалы. – 2010. – Т. 46, № 12. – С. 1494–1499.
92. Neeft J.P.A., Makkee M., Moulijn J.A. Catalysts for the oxidation of soot from diesel exhaust gases I. An exploratory study // Applied Catalysis B. – 1996. – V. 8. – P. 57–78.
93. Fua M., Yuea X., Daiqi Y., Ouyanga J., Huanga B., Wua J., Liang H. Soot oxidation via CuO doped CeO_2 catalysts prepared using coprecipitation and citrate acid complex-combustion synthesis // Catalysis Today. – 2010. – V. 153. – P. 125–132.
94. White B., Yin M., Hall A., Le D., Stolbov S., Rahman T., Turro N., O'Brien S. Complete CO Oxidation over Cu_2O Nanoparticles Supported on Silica Gel // Nano Letters. – 2006. – V. 6. – P. 2095–2098.
95. Yuan S., Meriaudeau P., Perrichon V. Catalytic Combustion of Diesel Soot Particles on Copper Catalysts Supported on TiO_2 . Effect of Potassium Promoter on the Activity // Applied Catalysis B. – 1994. – V. 3. – P. 319–333.
96. Pruvost C., Lamonier J.F., Courcot D., Abi-Aad E., Aboukaïs A. Effect of copper addition on the activity and selectivity of oxide catalysts in the combustion of carbon particulate. // Studies in Surface Science and Catalysis. – 2000. – V. 130. – P. 2159–2164.
97. McKee D.W. The copper-catalyzed oxidation of graphite. // Carbon. – 1970. – V. 8. – P. 131–136.
98. McKee D.W. Metal oxides as catalysts for the oxidation of graphite. // Carbon. – 1970. – V. 8. – P. 623–626.
99. Mori K., Iwata Y., Yamamoto M., Kimura N., Miyauchi A., Okamoto G., Toyoshima T., Yamashita H. An Efficient $\text{Cu/BaO/La}_2\text{O}_3$ Catalyst for the Simultaneous Removal of Carbon Soot and Nitrogen Oxides from Simulated Diesel Exhaust // Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – V. 118, N. 17. – P. 9078–9085.
100. Mul G., Kapteijn F., Moulijn J.A., Drifts A. Study of the interaction of alkali metal oxides with carbonaceous surfaces // Carbon. – 1999. – V. 37. – P. 401–410.

101. Kimura R., Wakabayashi J., Elangovan S.P., Ogura M., Okubo T. Nepheline from K_2CO_3 /Nanosized Sodalite as a Perspective Candidate for Diesel Soot Combustion // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – V. 130. – P. 12844–12845.
102. Kimura R., Elangovan S.P., Ogura M., Ushiyama H., Okubo T. Alkali Carbonate Stabilized on Aluminosilicate via Solid Ion Exchange as a Catalyst for Diesel Soot Combustion // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – V. 115. – P. 14892–14898.
103. Milt V.G., Querini C.A., Miro E.E. Thermal analysis of $K_{(x)}/La_2O_3$, active catalysts for the abatement of diesel exhaust contaminants // *Thermochimica Acta*. – 2003. – V. 404. – P. 177–186.
104. Стайлз, Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы / Э.Б. Стайлз – М.: Химия, 1991. – 240 с.
105. Боресков, Г.К. Катализ: Вопросы теории и практики / Г.К. Боресков – Новосибирск: Наука, 1987. – 420 с.
106. Doorn J., Varloud J., Moriaudeau P., Perrichon V. Effect of support material on the catalytic combustion of diesel soot particulates // *Applied Catalysis B*. – 1992. – V. 1. – P. 117–127.
107. Dario M.T., Bachiarrini A. Interaction of Some Pollutant Oxides on Durability of Silicon Carbide as a Material for Diesel Vehicle Filters // *Journal of Materials Science*. – 1998. – V. 33. – P. 39–145.
108. Kockrick E., Krawiec P., Petasch U., Martin H., Herrmann M., Kaskel S. Porous CeO_x/SiC Nanocomposites Prepared from Reverse Polycarbosilane-Based Microemulsions // *Chemistry of Materials*. – 2008. – V. 20, N. 1. – P. 77–83.
109. Scardi P., Sartori N., Giachello A., Demaestri P.P., Branda F., Vaccaro S. Thermal Stability of Cordierite Catalyst Supports Contaminated by Fe_2O_3 , ZnO and V_2O_5 // *Journal of the European Ceramic Society*. – 1994. – V. 13. – P. 275–282.
110. Lucchini E., Maschio S. Thermal Shock Resistance of Cordieritic Filter for Diesel Engines // *Materials Science and Technology*. – 1995. – V. 11. – P. 605–610.
111. Banus E.D., Milt V.G., Miro E.E., Ulla M.A. // Catalytic coating synthesized onto cordierite monolith walls. Its application to diesel soot combustion // *Applied Catalysis B*. – 2013. – V. 132–133. – P. 479–486.

112. Bachiarrini A. New Hypotheses on the Mechanism of the Deterioration of Cordierite Diesel Filters in the Presence of Metal Oxides // *Ceramics International*. – 1996. – V. 22. – P. 73–77.
113. Setten B.A.A.L., Bremmer J., Jelles S.J., Makkee M., Moulijn J.A. Ceramic Foam as a Potential Molten Salt Oxidation Catalyst Support in the Removal of Soot from Diesel Exhaust Gas // *Catalysis Today*. – 1999. – V. 53. – P. 613–621.
114. Saggio-Woyansky J., Scott C.E., Minnear W.P. Processing of Porous Ceramics // *American Ceramic Society Bulletin*. – 1992. – V. 71. – P. 1674–1682.
115. Lin C., Sheldon K.F. Soot Oxidation in Fibrous Filters. 1. Deposit Structure and Reaction Mechanisms // *Langmuir*. – 1988, N 4. – P. 891–898.
116. Lin C., Sheldon K.F. Soot Oxidation in Fibrous Filters. 2. Effects of Temperature, Oxygen Partial Pressure, and Sodium Additives // *Langmuir*. – 1988. – V. 4, N. 4. – P. 898–903.
117. Liu J., Zhao Z., Xu C., Duan A., Jiang G. Simultaneous Removal of Soot and NO_x over the (La_{1.7}Rb_{0.3}CuO₄)_x/nmCeO₂ Nanocomposite Catalysts // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2010. – V. 49, N. 7. – P. 3112–3119.
118. Radhakrishnan R., Reed C., Oyama S.T., Seman M., Kondo J.N., Domen K., Ohminami Y., Asakura K. Variability in the Structure of Supported MoO₃ Catalysts: Studies Using Raman and X-ray Absorption Spectroscopy with a Initio Calculations // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2001. – V. 105. – P. 8519–8530.
119. Tiernan M.J., Finlayson O.E. Effects of ceria on the combustion activity and surface properties of Pt/Al₂O₃ catalysts. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 1998. – V. 19. – P. 23–35.
120. Либерман Е.Ю., Михайличенко А.И., Рязанцев А.А., Конькова Т.В., Нефедова Н.В. Особенности синтеза твёрдого раствора Zr_{0.2}Ce_{0.8}O₂-компонента трёхфункциональных катализаторов // *Химическая технология*. – 2003. – № 11. – С. 5–7.
121. Крылова А.В., Михайличенко А.И. Церийсодержащие оксидные катализаторы. Часть 2 // *Химическая технология*. – 2000. – № 10. – С. 8–25.

122. Sun Y., Li J., Zhang Y., Hua B., Luo J. The Bifunctional Catalyst of Core-Shell Nanoparticles Socketed on Oxygen-Deficient Layered Perovskite for Soot Combustion: in-situ Observation of Synergistic Dual Active Sites // *ACS Catalysis*. – 2016. – V. 6, N. 4. – P. 2710–2714.
123. Kröcher O., Widmer M., Elsener M., Rothe D. Adsorption and Desorption of SO_x on Diesel Oxidation Catalysts // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2009. – V. 48, N. 22 – P. 9847–9857.
124. Крылов, О.В. Гетерогенный катализ / О.В. Крылов – М.: Академкнига, 2004. – 679 с.
125. Патрушева, Т.Н. Экстракционно-пиролитический метод получения функциональных оксидных материалов : дис. ...д-ра. техн. наук : 05.17.02 / Патрушева Тамара Николаевна – М., 2005. – 298 с.
126. Banus E.D., Milt V.G., Miro E.E., Ulla M.A. Co,Ba,K/ZrO₂ coated onto metallic foam (AISI 314) as a structured catalyst for soot combustion: Coating preparation and characterization // *Applied Catalysis A*. – 2011. – V. 393. – P. 9–16.
127. Banus E.D., Milt V.G., Miro E.E., Ulla M.A. Structured catalyst for the catalytic combustion of soot: Co,Ba,K/ZrO₂ supported on Al₂O₃ foam // *Applied Catalysis A*. – 2009. – V. 362. – P. 129–138.
128. Tarada N., Ihara H., Sputter J.M. Synthesis of YBaCuO as deposited superconducting thin films from stoichiometric target // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1988. – V. 27, N. 4. – P. 639–642.
129. Adachi Y., Uchikawa Y., Sefsune K. Preparation and properties of superconducting Bi-Ca-Sr-Cu-O thin films from stoichiometric target // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1988. – V. 27, N. 4. – P. 643–645.
130. Muhammad Y. Preparation of YBa₂Cu₃O₇ sthick films on alumina with cerium sublayer // *Solid State Ionics*. – 1998. – V. 113–115. – P. 421–423.
131. Huang M.Q., Chen L. New method of bicrystalline bond in YBa₂Cu₃O₇ preparation // *Physica C*. – 1997. – V. 292, N. 3–4. – P. 177–182.

132. Кондратьев С.Ю., Горынин В.И., Попов В.О. Оценка максимально допустимой глубины упрочненного слоя при лазерной обработке деталей // Технология машиностроения. – 2010. – № 10. – С. 35–38.
133. Perriere J., Defoumeau R., Laurent A., Morcrette M. Growth of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ films by laser ablation // *Physica C* – 1999. – V. 311, N. 3–4. – P. 231–238.
134. Neifeld R.A., Cunapala S., Liang S. Synthesis of thin films by eximer laser ablation // *Applied Physics Letters*. – 1988. – V. 53, N. 8. – P. 703–704.
135. Карпушенков, С.А. Микроплазменное электрохимическое формирование композиционных покрытий на поверхности металлов : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Карпушенков Сергей Александрович. – Минск, 2010. – 22 с.
136. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Крит Б.Л., Борисов А.М., Дунькин О.Н. Модификация поверхностей авиационных изделий в плазме // *Авиационная промышленность*. – 2002. – № 2. – С. 54-57.
137. Горынин, И.В. Титан в машиностроении / И.В Горынин, Б.Б Чечулин. – М. : Машиностроение, 1990. – 400 с.
138. Лайнер, В.И. Защитные покрытия металлов / В.И. Лайнер. – М. : Металлургия, 1974. – 559 с.
139. Lebukhova N.V., Rudnev V.S., Chigrin P.G., Lukiyanchuk I.V., Pugachevsky M.A., Ustinov A.Y., 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.
140. Васильева, М.С. Каталитически активные покрытия на титане, формируемые плазменно-электролитическим оксидированием : автореф. дис. ... д-ра хим. наук : 02.00.04 / Васильева Марина Сергеевна. – Владивосток, 2014. – 48 с.
141. Остроушко А.А., Могильников Ю.В., Остроушко И.П. Синтез сложных оксидов, включающих молибден и ванадий, из полимерно-солевых ассоциатов // *Неорганические материалы*. – 2000. – Т. 36, № 12. – С. 1490–1496.

142. Tikhomirov K., Kröcher O., Elsener M., Wokaun A. $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ mixed oxides for the low-temperature oxidation of diesel soot // *Applied Catalysis B.* – 2006. – V. 64. – P. 72–78.
143. Остроушко, А.А. Методы получения наноразмерных материалов / А.А. Остроушко. – Екатеринбург: УрГУ им. А. М. Горького, 2007. – 79 с.
144. Chajari N., Kompany A., Movlaroooy T., Roozban F., Majidiyan M. Synthesis, experimental and theoretical investigations of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ nanopowders // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 2013. – V. 325. – P. 42–46.
145. Получение сложнооксидных нано- и микро материалов методом пиролиза полимерно-солевых композиций : учебное пособие для студентов специальности «Химия» / А.А. Остроушко. – Екатеринбург : УрГУ им. А. М. Горького, 2008. – 213 с.
146. Sen A., Pramanik P. Low-temperature synthesis of nano-sized metal molybdate powders // *Materials Letters.* – 2001. – V. 50. – P. 287–294.
147. Sen A., Pramanik P. A chemical synthetic route for the preparation of fine-grained metal molybdate powders // *Materials Letters.* – 2002. – V. 52. – P. 140–146.
148. Холькин, А.И. Экстракционно-пиролитический метод. Получение функциональных оксидных материалов / А.И. Холькин, Т.Н. Патрушева – М. : КомКнига, 2006. – 288 с.
149. Inamura S., Miyamoto H., Imaida Y., Takagawa M., Hirota K., O. Yamaguchi. Formation and hot isostatic pressing of ZrO_2 solid solution in the system $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ // *Journal of Materials Science.* – 1994. – V. 281. – P. 4913–4917.
150. Chen X., Mao S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications // *Chemical Reviews* – 2007. – V. 107. – P. 2891–2959.
151. Цивилев, Р.П. Поверхностные явления / Р.П. Цивилев. – Ухта : УГТУ, 2007. – 29 с.
152. Сумм, Б. Д. Физико-химические основы смачивания и растекания / Б. Д. Сумм, Ю. В. Горюнов – М. : Химия, 1976. – 230 с.

153. Зимон, А.Д. Адгезия пленок и покрытий / А.Д. Зимон. – М. : Химия, 1977. – 352 с.
154. Cebollada P.A.R., Bordejé E.G. Optimisation of physical properties of alumina coating microreactors used for the growth of a carbon nanofiber layer // *Chemical Engineering Journal*. – 2009. – V. 149. – P. 447–454.
155. Кириченко Е.А., Лебухова Н.В., Чигрин П.Г. Синтез молибдата меди методом пиролиза полимерно-солевых композиций // *Химическая технология*. – 2015. – № 1. – С. 2–6.
156. Каргин, В.А. Энциклопедия полимеров: в 3 т / В.А. Каргин – М.: Советская энциклопедия, 1974. – 2 т. – 1032 с.
157. Мадорский, С.Л Термическое разложение органических полимеров / С.Л Мадорский – М.: Мир, 1967. – 328 с.
158. Просанов И.Ю. Исследование термического разложения поливинилового спирта с добавкой соединений металлов методом спектроскопии комбинационного рассеяния // *Физика твёрдого тела*. – 2011. – Т.53, № 4. – С. 824–827.
159. Некрасов, Б.В. Основы общей химии: в 2 т / Б.В. Некрасов – М.: Химия, 1973. – 2 т. – 688 с.
160. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия / Н.С. Ахметов. – М. : Высш. шк., 2001. – 743 с.
161. Остроушко А.А., Могильников Ю.В., Попов К.А. Особенности термодеструкции полимерно-солевых композиций, включающих d-металлы в форме кислородсодержащих анионов, при синтезе оксидных материалов // *Неорганические материалы*. – 2000. – Т.36, № 6. – С.730–739.
162. Мохосоев, М.В. Состояние ионов молибдена и вольфрама в водных растворах / М.В. Мохосоев, Н.А. Шевцова. – Улан-Удэ : Бурятск. книжн. изд-во, 1977. – 168 с.
163. Сафронов А.П., Габдрафикова Ю.М., Ухалина О.Л., Остроушко А.А. Энтальпия комплексообразования поливинилового спирта и

- поливинилпирролидона с ионами меди и кадмия в водном растворе // Высокомолекулярные соединения. – 2004. – Т.46, № 5. – С.867–874.
164. Остроушко А.А., Юшкова С.М., Коридзе Н.В. и др. Влияние комплексообразования на физико-химические свойства полимерно-солевых растворов // Журнал неорганической химии. – 1993. – Т. 38, № 6. – С. 1081–1084.
165. Бектуров, Е.А. Молекулярные комплексы полимеров / Е.А. Бектуров, Р.Э. Хамзамулина, З.Х. Бакауова. – Алма-Ата: Наука, 1988. – 176 с.
166. Бусев, А.И. Аналитическая химия молибдена / А.И Бусев – М. : Изд-во АН СССР, 1962. – 300 с.
167. Лебухова Н.В., Карпович Н.Ф., Кириченко Е.А, Макаревич К.С., Пугачевский М.А. Получение медно-молибдатных каталитических композиций на наноразмерных оксидах SiO_2 и TiO_2 // Вопросы материаловедения. – 2013. – № 1. – С. 88–94.
168. 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.
169. Печенюк С.И. Сорбция анионов на оксигидроксидах металлов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8, вып.3. – С. 380–429.
170. Чигрин, П.Г. Кинетика и механизм каталитического окисления углерода в присутствии медно-молибдатных систем : дис. ...канд. хим. наук :02.00.04 / Чигрин Павел Геннадьевич. – Владивосток, 2012. – 134 с.
171. Джигирис, Д.Д. Основы производства базальтовых волокон и изделий / Д.Д. Джигирис, М.Ф. Махова. – М. : Теплоэнергетик, 2002. – 416 с.
172. Макаревич К.С., Верхотуров А.Д., Косицына Н.П., Бруй В.Н., Лазькова И.В. Влияние минерального состава некоторых магматических пород на процесс получения из них базальтового волокна // Химическая технология. – 2006. – № 3. – С. 8–17.
173. Бекман И.Н. Диагностика базальтовых волокнистых адсорбентов // Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия. – 2003. – Т. 44, № 5. – С. 342–351.

174. Лебухова Н.В., Кириченко Е.А., Чигрин П.Г. Термохимическая стойкость и адгезионная прочность каталитических композиций CuMoO_4 /базальтовое волокно // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51. – № 5. – С. 516–521.
175. Макаревич К.С., Кириченко Е.А., Лебухова Н.В., Карпович Н.Ф. Особенности формирования композиций CuMoO_4 /базальтовое волокно для каталитического дожига сажи // Катализ в промышленности. – 2013. – № 2. – С. 33–38.
176. Рабинович Ф.Н., Зуева В.Н., Макеева Л.В. Стойкость базальтовых волокон в среде гидратирующих цементов // Стекло и керамика. – 2001. – № 12. – С. 12.
177. Lebukhova N.V., Rudnev V.S., Kirichenko E.A., Chigrin P.G., Lukiyanchuk I.V., Karpovich N.F., Pugachevsky M.A., Kurjavyj 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.
178. Андриевский, Р.А. Наноструктурные материалы / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля – М. : Академия, 2005. – 190 с.
179. 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.

Список сокращений и обозначений

- ЭП – экстракционно-пиролитический
- ППСК – пиролиз полимерно-солевых комплексов
- ПАВ – поверхностно активные вещества
- ПВС – поливиниловый спирт
- БВ – базальтовое волокно
- ПЭО – плазменно-электролитическое оксидирование
- ВПЯМ – высокопористые ячеистые материалы
- РФА – рентгенофазовый анализ
- PM – particulate matter
- SOC – solution organic compounds
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
- АСМ – атомная силовая микроскопия
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
- УЗ – ультразвук
- ТГ – термогравиметрия
- ДТГ – дифференциальная термогравиметрия
- ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия
- ДТА – дифференциальный термический анализ
- $S_{уд}$ – удельная площадь поверхности
- $\sigma_{жг}$ – поверхностное натяжение жидкость-газ
- f – коэффициент растекания
- t_0 – температура начала каталитического процесса
- t_{max} – температура максимальной скорости реакции
- v_{max} – максимальная скорость реакции
- η – селективность реакции окисления сажи по CO_2
- R_a – коэффициент шероховатости
- Θ – краевой угол смачивания