

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.653.1:66.097

КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ КОБАЛЬТМЕДНЫЕ
ОКСИДНЫЕ СЛОИ НА АЛЮМИНИИ И ТИТАНЕ

© 2014 г. И. В. Лукиянчук¹, И. В. Черных¹, В. С. Руднев^{1,2}, А. Ю. Устинов^{1,2},
Л. М. Тырина¹, П. М. Недозоров¹, Е. Э. Дмитриева¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии ДВО РАН, Владивосток

²Дальневосточный федеральный университет, Владивосток

e-mail: lukiyanchuk@ich.dvo.ru, rudnevvs@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 09.04.2013 г.

Сочетанием методов плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) в силикатных и цирконатных электролитах и пропитки в нитратных растворах с последующим отжигом (импрегнирование) получены оксидные покрытия на титане и алюминии, модифицированные оксидами кобальта и меди. Изучено влияние характеристик ПЭО-покрытий, предварительно сформированных в различных электролитах на алюминии и титане, на состав, морфологию поверхности кобальтмедных оксидных композиций и их активность в окислении СО. Установлено, что максимальная суммарная концентрация кобальта и меди характерна для композиции на основе $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, а минимальная – на основе $\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$, то есть, для ПЭО слоев с наибольшим и наименьшим влагопоглощением. По влиянию на каталитическую активность кобальтмедных оксидных катализаторов оксидные покрытия, сформированные методом ПЭО, можно расположить в ряд: $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti} > \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al} > \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti} > \text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$.

DOI: 10.7868/S0044185614020107

ВВЕДЕНИЕ

Возрастающая потребность промышленности и автотранспорта в катализаторах очистки газовых выбросов от СО и углеводородов требует создания катализаторов, не содержащих дефицитных и дорогих благородных металлов. Заменить их способны каталитические системы на основе оксидов переходных металлов, в частности шпинельные структуры. В ряду шпинелей одними из наиболее активных являются кобальтиты меди [1–3], что, по мнению авторов [3], может быть связано с образованием нестехиометрического твердого раствора шпинельной структуры $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{--Co}_3\text{O}_4$.

Нанесение кобальтмедных оксидных слоев на металлические носители в виде сеток, гофрированных металлических лент, пористых блоков и др. способствует снижению газодинамического сопротивления и повышению теплопроводности композиций [4, 5]. При этом необходимо использовать “подслой”, или вторичный носитель, который улучшает сцепление каталитически активных компонентов с металлической основой, придает катализатору более высокую по сравнению с металлом удельную поверхность, позволяет создать высокую степень дисперсности активной фазы.

Такой оксидный “подслой” на вентильном металле может быть сформирован методом плазмен-

но-электрохимического оксидирования (ПЭО), который представляет собой анодную или анодно-катодную обработку металлов в электролитах в условиях действия искровых или микродуговых электрических пробоев в приэлектродной области [6–8]. Особенности процесса позволяют синтезировать поверхностные слои, состоящие как из оксидов обрабатываемого металла в различных фазовых модификациях, так и из химических соединений, включающих в свой состав элементы обрабатываемого металла и электролита или преимущественно элементы электролита [9].

Ранее показана перспективность применения ПЭО для получения как носителей каталитически активных структур [10, 11], так и собственно катализаторов [12, 13]. В работах [14, 15] установлено, что Со-содержащие оксидные слои на титане, сформированные сочетанием методов ПЭО и импрегнирования (пропиткой ПЭО-слоев с последующим отжигом), активнее, чем аналогичные слои, полученные одностадийным методом ПЭО при введении прекурсоров каталитически активных соединений непосредственно в электролит анодирования. Дополнительное введение оксида меди в состав Со-содержащих покрытий должно способствовать формированию более активных композиций. При этом результат пропитки будет зависеть от состава и характеристик предварительно сформированного ПЭО слоя, как

показано в работе [16] на примере Ni-, Cu-содержащих композиций. Роль вторичного носителя, в данном случае, предварительно сформированного ПЭО-слоя, заключается в формировании поверхности определенного химического состава и нужной морфологии, обеспечении стабильной и прочной связи каталитически активных компонентов с металлом основы, увеличении их дисперсности.

Цель работы – изучить влияние характеристик оксидных покрытий на алюминии и титане, предварительно сформированных методом ПЭО в различных электролитах, на состав, морфологию поверхности и каталитическую активность кобальтмедных оксидных композиций, полученных на их основе методом импрегнирования.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Со-, Cu-содержащие композиты формировали сочетанием методов ПЭО и импрегнирования с последующим отжигом. В качестве ПЭО-слоев, пригодных для нанесения оксидов кобальта и меди, были выбраны Zr-содержащие и Се-, Zr-содержащие слои на титане и силикатные слои на алюминии и титане. Их применение для формирования каталитически активных композиций, содержащих переходные металлы, показано ранее [14–17].

В работе использовали плоские образцы из листового титана марки ВТ1-0 и сплава алюминия АМг5 размерами $2.2 \times 2.2 \times 0.1$ см и $0.7 \times 1.4 \times 0.1$ см, а также образцы, выполненные в виде скрученных в спирали титановой и алюминиевой проволок сечением 1.2 и 1.5 мм, соответственно. Плоские образцы использовали для определения элементного и фазового состава поверхности и измерения толщины покрытий, скрученные в спирали – для проведения каталитических испытаний.

Для снятия поверхностного слоя металла и стандартизации поверхности перед анодированием титановые образцы полировали в смеси плавиковой и азотной кислот $\text{HF} : \text{HNO}_3 = 1 : 3$ при 70°C в течение 2–3 с [18]. Алюминиевые образцы полировали в смеси концентрированных кислот $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 1 : 2 : 4$ (по объему) при температуре $100\text{--}120^\circ\text{C}$ с выдержкой по 0.5 мин 5–6 раз с промежуточным промыванием водой до образования зеркальной поверхности [19]. После химического полирования образцы промывали сначала проточной, затем дистиллированной водой и сушили на воздухе при 70°C .

Растворы для плазменно-электролитического оксидирования готовили на основе дистиллированной воды и коммерческих реактивов: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ марки “ЧДА”, NaOH и $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ марки “ХЧ”, $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ (ALORICH). Для анодирования титана

использовали три основных раствора: 0.1 моль/л $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ (I), 0.05 моль/л $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 + 0.025$ моль/л $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ (II), 0.05 моль/л $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 0.05$ моль/л NaOH (III), для плазменно-электролитической обработки алюминия – только силикатный щелочной электролит (III).

ПЭО-слои формировали гальваностатически при анодной поляризации (режимы приведены в табл. 1), используя управляемый компьютером многофункциональный источник тока, созданный в ООО “Флерон” (г. Владивосток, Россия) на базе серийного тиристорного агрегата “ТЕР-4/460Н” (Россия). Электрохимическая ячейка для анодирования состояла из стеклянного стакана объемом 1 л, катода, выполненного в виде змеевика из поллой трубки коррозионно-стойкой стали марки 12Х18Н10Т, и магнитной мешалки. Температура раствора в ходе процесса не превышала 50°C .

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

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

Рентгенограммы снимали на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker, Германия) в $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении. При выполнении рентгенофазового анализа (РФА) использована программа поиска “EVA” с банком данных “PDF-2”.

Для анализа состава поверхности был применен метод рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС). Рентгеноэлектронные (РЭ) спектры измерены на сверхвысоковакуумной установке фирмы Specs (Германия) с использованием 150-мм электростатического полусферического анализатора. Для ионизации применялось $\text{Mg } K_\alpha$ -излучение. Рабочий вакуум составлял 2×10^{-7} Па. Калибровка спектров проводилась по C1s-линиям углеродородов, энергия которых полагалась равной 285.0 эВ.

Толщину слоев определяли вихретоковым толщиномером ВТ-201, шероховатость покрытий – с помощью конфокального лазерного сканирующего микроскопа Olympus LEXT.

Влагопоглощение оксидных пленок на титане определяли весовым методом. С этой целью каждый образец предварительно взвешивали на ана-

Таблица 1. Условия формирования и характеристики ПЭО-слоев на титане и сплаве алюминия

Композиция “оксидное покрытие/Ti(Al)”	Условия получения					Характеристика покрытий					
	электролит, C, моль/л	i , А/с м ²	t , мин	U_k , В	h , мкм	R_a , мкм	B , %	фазовый состав	C, ат %	T_{50} °С	
										1	2
ZrO_2+TiO_2 Ti	0.1 $Zr(SO_4)_2$	0.2	20	240	14	0.44	0.4	ZrO_2 (к) $ZrTiO_4$ TiO_2 (р)	6.3 Zr 24.8 Ti 68.9 O	–	–
$Ce_2O_3+ZrO_2+TiO_2$ Ti	0.05 $Zr(SO_4)_2$ + 0.025 $Ce_2(SO_4)_3$	0.2	20	209	20	0.37	1.0	Ce_2O_3 , ZrO_2 $ZrTiO_4$ TiO_2 (р)	2.2 Ce 7.8 Zr 21.9 Ti 68.1 O	–	–
SiO_2+TiO_2 Ti	0.05 Na_2SiO_3 + 0.05 NaOH	0.1	10	250	13	1.42	1.3	TiO_2 (р), TiO_2 (а)	0.4 Na 17.1 Si 10.4 Ti 72.1 O	483 448	483 448
$SiO_2+Al_2O_3$ Al	0.05 Na_2SiO_3 + 0.05 NaOH	0.1	10	360	9	1.03	3.4	$\gamma-Al_2O_3$	0.9 Na 13.1 Si 23.8 Al 1.5 Mg 60.7 O	491 451	491 451

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

литических весах, затем помещали в стеклянный сосуд объемом 100 мл с дистиллированной водой на 1 ч, после чего образец вынимали, аккуратно снимали капли воды фильтровальной бумагой и взвешивали. Влагопоглощение определяли по формуле:

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

где m и m_s – масса образца до и после пропитки водой.

Каталитические испытания проводили на универсальной установке проточного типа *VICATflow 4.2(A)* (ИК СО РАН). В активную зону ($\varnothing 0.9$ см, $h=3$ см) трубчатого кварцевого реактора помещали образцы из проволоки с ПЭО-покрытием (геометрическая площадь поверхности покрытия 20 см²), нарезанные на кусочки размером 4–7 мм. Исходная реакционная смесь содержала 5% СО и воздух. Расход газа – 50 мл/мин. Концентрацию СО и СО₂ на выходе определяли, используя ИК-газоанализатор “ПЭМ-2”. Интервал исследуемых температур – 20–500°С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Условия формирования, фазовый и элементный состав ПЭО покрытий на титане и сплаве алюминия, а также их толщина, шероховатость, влагопоглощение приведены в табл. 1. Отметим,

что в слабокислых сульфатных растворах процесс вели в более жестких условиях (большее время формирования и выше плотность тока), чем в щелочных силикатных. При этом наиболее толстые покрытия на титане (~20 мкм) были сформированы в Се-, Zr-содержащем электролите, а самые тонкие (~9 мкм) – в силикатном.

Наибольшей шероховатостью обладают силикатные покрытия на титане, что согласуется с данными электронной сканирующей микроскопии (ЭСМ). На снимках, приведенных на рис. 1. видно, что наибольшие фрагменты рельефа (выступы, поры) характерны именно для покрытий на алюминии и титане, сформированных в растворе 0.05 М Na_2SiO_3 + 0.05 М NaOH, в то время как для покрытий на титане, сформированных в Zr-содержащих электролитах характерна мелкопористая структура с порами диаметром 1–3 мкм.

Максимальное влагопоглощение характерно для силикатных покрытий на алюминии. Низкое влагопоглощение, обнаруженное для цирконатных покрытий на титане, еще раз подтверждает их гидрофобность, установленную ранее в работе [20] по величине краевого угла смачивания (~90°).

Согласно РФА (табл. 1), в составе всех покрытий присутствуют оксиды обрабатываемых металлов – титана или алюминия. В составе Zr-содержащих покрытий, кроме оксидов титана (в модификации

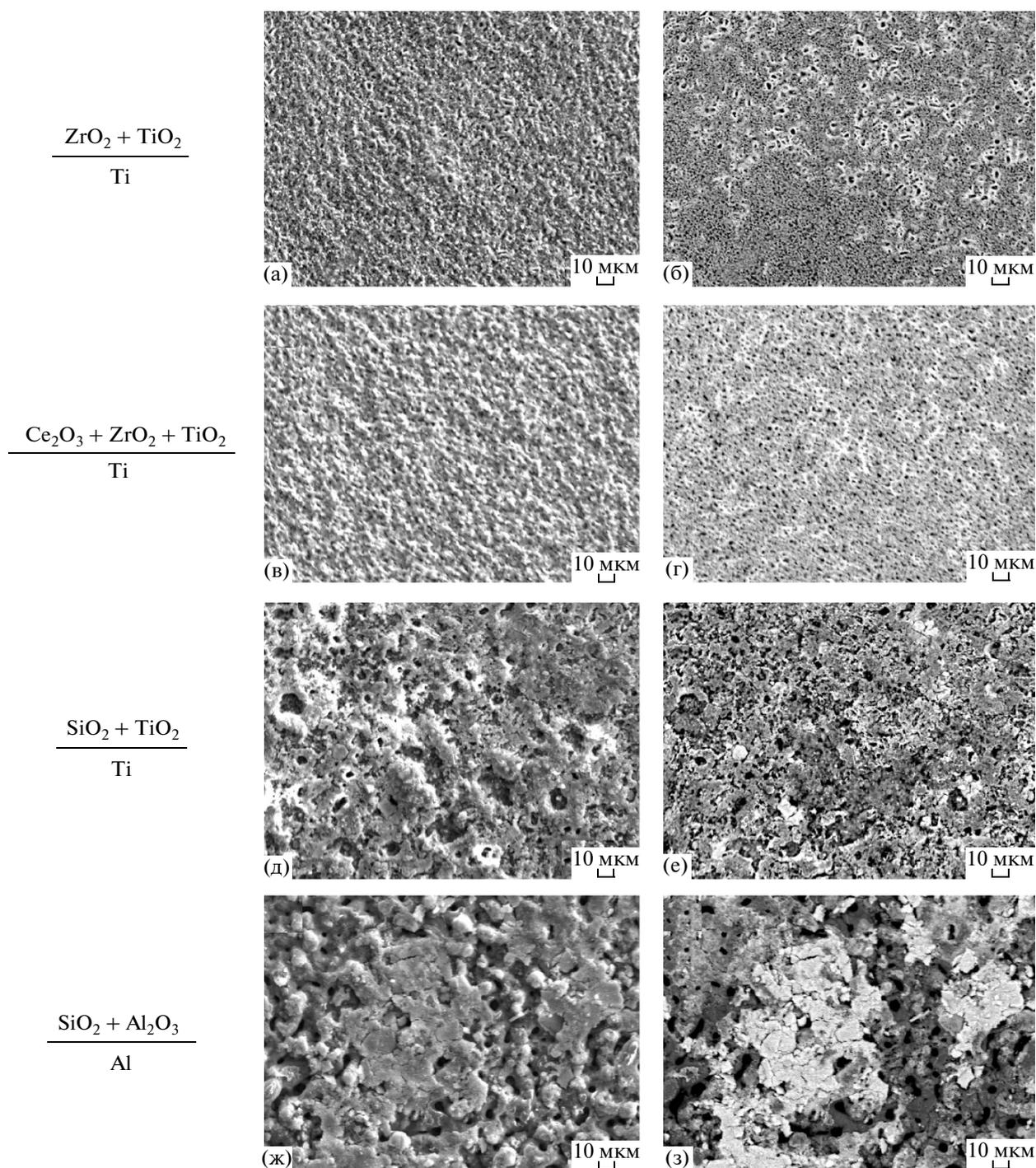


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности ПЭО-покрытий, сформированных на титане (а–е) и алюминии (ж, з) в растворах электролитов: (а, б) 0,05 М $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$, (в, г) 0,05 М $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ + 0,025 М $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, (д–з) 0,05 М Na_2SiO_3 + 0,05 М NaOH . Снимки получены в режиме рельефного (а, в, д, ж) и фазового (б, г, е, з) контраста.

рутил), присутствуют кристаллические оксид и титанат циркония. В составе Ce-, Zr-содержащих покрытий дополнительно кристаллизуется оксид трехвалентного церия. В то же время, несмотря на высокое содержание кремния в ПЭО-покрытиях, сформированных на алюминии и титане в силикат-

ном электролите (13–17 ат. % по данным рентгено-спектрального микрозондового анализа (РСА)), методом РФА оксид кремния не обнаружен. По-видимому, кремний в составе покрытий находится в виде аморфного кремнезема (на рентгенограммах присутствует аморфное гало, характерное для SiO_2).

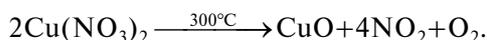
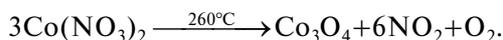
Таблица 2. Характеристики Co-, Cu-содержащих композиций, нанесенных на ПЭО-слои различного состава

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

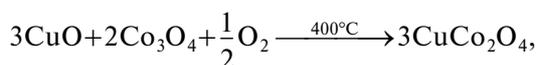
Пропитка в растворе нитратов кобальта и меди с последующим отжигом незначительно сказывается на толщине покрытий, табл. 2. Происходит некоторое уменьшение толщины импрегнированных Zr-содержащих покрытий (по сравнению с исходными) и увеличение толщины модифицированных силикатных покрытий на алюминии.

По данным РФА (табл. 2.), модифицирование приводит к появлению в составе покрытий кристаллических оксидов кобальта и меди (Co₃O₄ не обнаруживается только в составе Zr-содержащих покрытий), что согласуется с литературными данными [21].

При термическом разложении нитратов кобальта (II) и меди (II) протекают следующие реакции [21]:



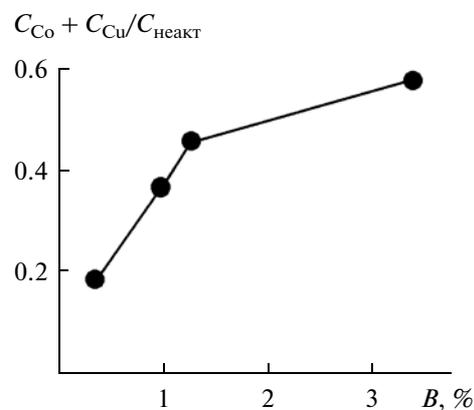
При 400°C возможно взаимодействие между оксидами кобальта и меди с образованием шпинели [2]:



а при 500°C происходит ее разложение на исходные оксиды. Рентгенограммы Co₃O₄ и CuCo₂O₄ близки [2], поэтому в нашем случае, наряду с Co₃O₄, не исключено образование CuCo₂O₄. Состав активного слоя может выглядеть следующим образом: CuO + Co₃O₄ + CuCo₂O₄.

По данным РСА, по убыли суммарной концентрации переходных металлов в составе покрытий, вторичные слои можно расположить в ряд: SiO₂ + Al₂O₃/Al > Ce₂O₃ + ZrO₂ + TiO₂/Ti >

> SiO₂ + TiO₂/Ti > ZrO₂ + TiO₂/Ti, в котором максимальное и минимальное встраивание Co + Cu характерно для слоев с наибольшим и наименьшим влагопоглощением B, соответственно (сравнить данные табл. 1 и табл. 2). Если же отнести суммарную концентрацию кобальта и меди к суммарной концентрации неактивных элементов подложки (без учета кислорода и углерода), то ряд уменьшения такой приведенной суммарной концентрации Co + Cu/Si + Al + Mg = 0.57 > Co + Cu/Si + Ti = 0.46 > Co + Cu/Ce + Zr + Ti = 0.36 > Co + Cu/Zr + Ti = 0.18 (табл. 2) совпадает с рядом уменьшения влагопоглощения пленок (табл. 1, рис. 2). Следует также отметить бóльшую концентрацию меди, чем кобальта, в Ce-, Zr-содержащих композициях на титане.

**Рис. 2.** Корреляция между влагопоглощением ПЭО-слоев и приведенной концентрацией активных компонентов в Co-, Cu-содержащих покрытиях.

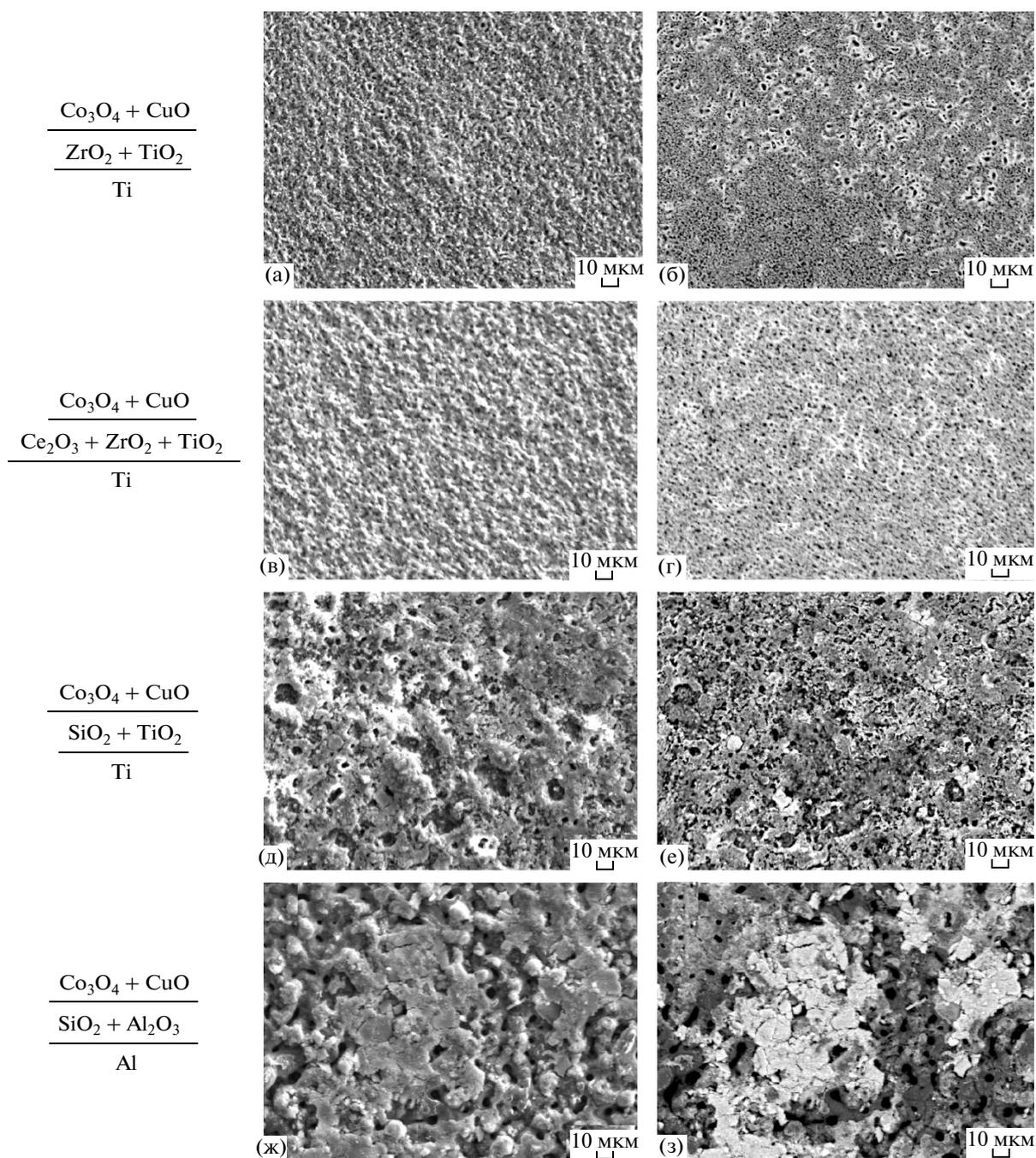


Рис. 3. СЭМ-изображения поверхности кобальт-медных оксидных композиций: рельефное (левый столбик) и фазовое (правый столбик) представления.

Сравнение изображений сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на рис. 1 и рис. 3 показывает, что морфология поверхности предварительно нанесенного ПЭО-слоя сохраняется и после нанесения оксидов переходных металлов. При использовании в качестве вторичного носителя силикатных ПЭО-покрытий на алюминии и титане, “корка” из оксидов кобальта и меди за-

полняет неровности подложки и выравнивает рельеф поверхности.

Все полученные композиции “ПЭО-слой/Тi(Al)” и “ $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CuO}$ /ПЭО-слой/Тi(Al)” были протестированы в модельной реакции окисления CO в CO_2 . За меру каталитической активности принимали изменение степени превращения CO от температуры, рис. 4. Среди композиций, не содержа-

щих переходных металлов, только на силикатных покрытиях в условиях эксперимента достигается 50% конверсия CO (табл. 1, рис. 4а), при этом покрытия на титане активнее, чем на алюминии. Согласно убыви каталитической активности вторичные носители можно расположить в ряд:

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

После нанесения оксидов кобальта и меди температура полуконверсии для силикатных покрытий снизилась на 250–300°C. В первом цикле каталитических испытаний для всех кобальтмедных оксидных катализаторов характерно наличие петли гистерезиса “против часовой стрелки” (рис. 4б), что может свидетельствовать об их активации при контакте с реакционной газовой смесью [22], активатором в которой может выступать CO. Однако уже во втором цикле происходит стабилизация катализаторов (рис. 4в). В соответствии с графиками зависимости $X=f(T)$, согласно убывающей каталитической активности в первом цикле каталитических испытаний, нанесенные кобальтмедные оксидные катализаторы можно расположить в ряд:

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

(рис. 4б), который во втором цикле трансформируется в ряд:

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

(рис. 4в), прежде всего, за счет активации покрытий на алюминии. Можно сказать, что в данном случае нанесение каталитически активного слоя почти не нарушает порядок убыви каталитической активности носителей “ПЭО-слой/Тi(Al)”.

Отметим, что по данным [23], для реакции глубокого окисления метана применение диоксида циркония в качестве носителя оксидов кобальта и меди, напротив, позволяет повысить активность катализатора по сравнению с образцами на основе кремнеземных мезопористых молекулярных сит MCM-41 и SBA-15. В этой работе катализаторы получали пропиткой носителей формиатами кобальта и меди с последующим их термическим разложением. Авторы [23] полагают, что более высокая активность образца на основе диоксида циркония по сравнению с кремний-оксидными катализаторами может быть связана с некоторым вкладом активности индивидуального ZrO_2 наряду с активностью нанесенных оксидов 3d-металлов, в то время как мезопористый кремнезем широко используют в качестве носителя благодаря большей удельной поверхности.

Соотнесение результатов каталитических испытаний и СЭМ-изображений показывает, что как в случае вторичных носителей, так и при ис-

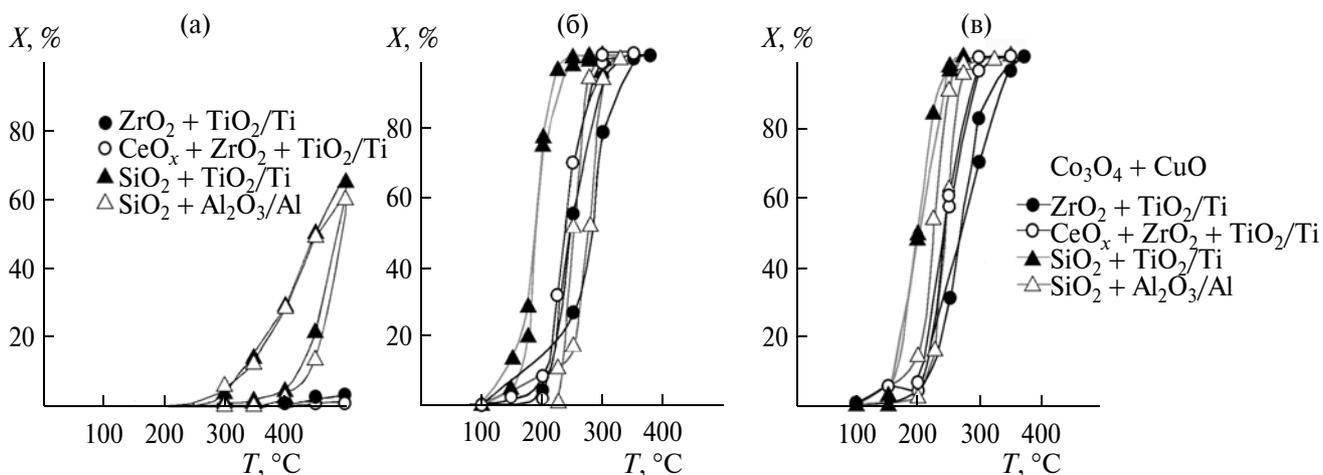


Рис. 4. Температурные зависимости конверсии для композиций ПЭО-слой/титан(сплав алюминия) до (а) и после (б, в) нанесения оксидов кобальта и меди в первом (а, б) и втором (в) циклах каталитических испытаний.

Таблица 3. Элементный состав (ат. %) поверхностных (в числителе) и приповерхностных (в знаменателе) слоев композиций $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CuO}/\text{ПЭО-слой}/\text{Ti(Al)}$ по данным рентгеноэлектронной спектроскопии

Композиция	Элементный состав, ат. %									Co/Cu
	Cu	Co	O	C	Ti (Al)	Zr	Si	S	Cu+Co	
$\frac{\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CuO}}{\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2}$	$\frac{17.9}{26.7}$	$\frac{13.9}{22.1}$	$\frac{48.9}{41.5}$	$\frac{14.8}{5.8}$	$\frac{1.0}{1.5}$	$\frac{1.5}{2.3}$	—	$\frac{1.9}{0}$	$\frac{31.8}{48.8}$	$\frac{0.78}{0.83}$
Ti										
$\frac{\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CuO}}{\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2}$	$\frac{20.1}{25.6}$	$\frac{14.5}{25.9}$	$\frac{46.7}{36.8}$	$\frac{15.8}{10.9}$	$\frac{0.4}{0}$	$\frac{0.5}{0.8}$	—	$\frac{2.0}{0}$	$\frac{34.6}{51.5}$	$\frac{0.72}{1.01}$
Ti										
$\frac{\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CuO}}{\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2}$	$\frac{13.4}{22.8}$	$\frac{13.1}{30.1}$	$\frac{40.2}{37.9}$	$\frac{33.4}{9.2}$	—	—	—	—	$\frac{26.5}{52.9}$	$\frac{0.98}{1.32}$
Ti										
$\frac{\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CuO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{17.6}{22.2}$	$\frac{16.7}{26.2}$	$\frac{44.2}{46.7}$	$\frac{21.4}{4.8}$	—	—	—	—	$\frac{34.3}{48.4}$	$\frac{0.95}{1.18}$
Al										

пользовании импрегнированных покрытий более активными являются композиции с более развитой поверхностью. Мелкие поры (1–3 мкм) Zr- и Ce-, Zr-содержащих ПЭО слоев могут ограничивать размер участков, содержащих оксиды кобальта и меди, и снижать их доступность, а более развитая поверхность силикатных покрытий способствует образованию протяженных участков (рис. 3д–3з), по-видимому, более активных в окислении CO. Это предположение косвенно подтверждается результатами работы [24], свидетельствующими о наличии связи каталитической активности с характером распределения ионов кобальта в нанесенных системах Co/SiO_2 и $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$; при изменении распределения кобальта от изолированных ионов до кластеров происходит увеличение активности Co-нанесенных систем.

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

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

Известно, что на каталитические свойства композиций влияет поверхностная концентрация активных компонентов (табл. 3). Рентгеноэлектронные спектры поверхностных слоев после травления аргоном приведены на рис. 5. Очевидно, что обзорные РЭ-спектры всех композиций практически идентичны. По данным РЭС (табл. 3), суммарная концентрация меди и кобальта в поверхностных слоях композиций составляет 26.5–34.6 ат. %, в приповерхностных – 48.4–52.9 ат. %, при этом в поверхностных слоях Zr-, и Ce-, Zr-содержащих композиций концентрация меди выше, чем кобальта, в то время как в поверхностных слоях Si-содержащих композиций наблюдается равенство концентраций меди и кобальта. В целом, наблюдается корреляция между отношением Co/Cu и каталитической активностью композиций: чем больше отношение Co/Cu (табл. 3) в приповерхностном слое, тем ниже температура полуконверсии (табл. 2), и, следовательно, выше активность композиций в окислении CO. Кроме того, в поверхностных слоях силикатных покрытий на алюминии и титане отсутствуют элементы ПЭО-слоя – кремний, алюминий и титан, что свидетельствует об образовании сплошной корки из оксидов кобальта и меди на поверхности. Наличие серы, обладающей отравляющим действием для катализаторов окис-

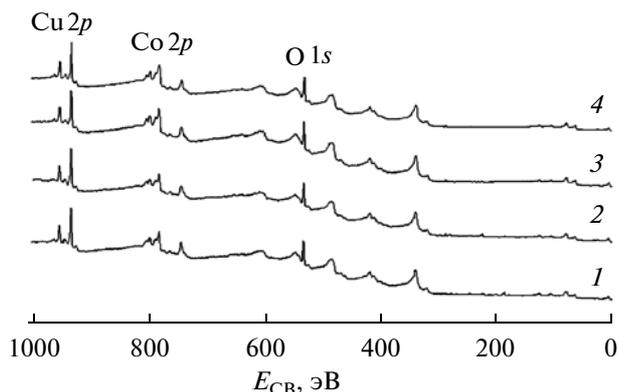
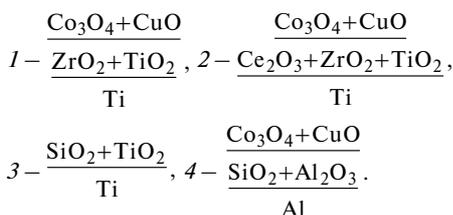
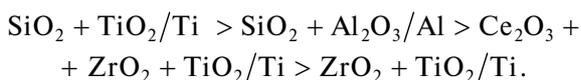


Рис. 5. Рентгеноэлектронные спектры кобальтмедных оксидных композиций после травления аргоном. Снизу вверх:



ления, в поверхностных слоях композиций на основе Zr- и Ce-, Zr-содержащих покрытий на титане обусловлено проведением ПЭО процесса в сульфатных электролитах. Большая активность композиций $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CuO}/\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$ может быть связана с наибольшим отношением Co/Cu в приповерхностном слое, с образованием сплошной “корки” оксидов кобальта и меди на поверхности и отсутствием отравляющих компонентов в их составе.

Таким образом, сочетанием методов плазменно-электролитического оксидирования в ряде электролитов и пропитки в водных растворах азотнокислых солей Co(II) и Cu(II) с последующим отжигом получены кобальтмедные оксидные композиции на алюминии и титане $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CuO}/\text{ПЭО-слой}/\text{Ti}(\text{Al})$. Установлено, что максимальная суммарная концентрация кобальта и меди характерна для композиции на основе $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, а минимальная – на основе $\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$, то есть, для ПЭО слоев с наибольшим и наименьшим влагопоглощением. Согласно влиянию на каталитическую активность кобальтмедных композиций, вторичные носители, сформированные методом ПЭО, можно расположить в ряд:



Установлено, что кобальтмедные оксидные катализаторы на основе силикатных ПЭО покрытий на титане являются наиболее перспективными для дальнейших исследований.

Авторы выражают признательность сотруднику Института химии ДВО РАН к.х.н. Кайдаловой Т.А. за проведение рентгенофазового анализа.

Исследования частично поддержаны грантом РФФИ и грантами Президиума ДВО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Водянкин А.Ю., Курина Л.Н., Шильева Л.П. // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 6. С. 1021.
2. El-Shobaky H.G. // Appl. Catal. A: Gen. 2004. V. 278. № 1. P. 1.
3. Завьялова У.Ф., Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н. и др. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 5. С. 795.
4. Попова Н.М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. М.: Химия, 1991. 176 с.
5. Avila P., Montes M., Miro E.E. // Chem. Eng. J. 2005. V. 109. № 1–3. P. 11.
6. Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A. et al. // Surf. Coat. Technol. 1999. V. 122. P. 73.
7. Walsh F.C., Low C.T.J., Wood R.J.K. et al. // Trans. Inst. Metal Finish. 2009. V. 87. № 3. P. 122.
8. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В. и др. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. В 2-х томах. М.: РИЦ “Техносфера”, 2011. Т. 1. 464 с.
9. Руднев В.С. // Защита металлов. 2008. Т. 44. № 3. С. 283.
10. Tikhov S.F., Chernykh G.V., Sadykov V.A. et al. / Catal. Today. 1999. V. 53. № 4. P. 639.
11. Jiang X., Zhang L., Wybornov S. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. V. 4. № 8. P. 4062.
12. Patcas F., Krysmann W. // Appl. Cat. A-Gen. 2007. V. 316. № 2. P. 240.
13. Ведь М.В., Сахненко Н.Д. // Коррозия: материалы, защита. 2007. № 10. С. 36.
14. Руднев В.С., Васильева М.С., Лукьянчук И.В., Черных И.В. // Журн. прикл. химии. 2012. Т. 85. № 6. С. 973.
15. Vasilyeva M.S., Rudnev V.S., Ustinov A.Y., et al. // Appl. Surf. Sci. 2010. V. 257. N 4. P. 1239.
16. Васильева М.С., Руднев В.С., Склярченко О.Е., и др. // Журнал общей химии. 2010. Т. 80. № 8. С. 1247.
17. Rudnev V.S., Tyrina L.M., Lukiyanchuk I.V. et al. // Surf. Coat. Technol. 2011. V. 206. № 2–3. P. 417.
18. Грилихес С.Я. Обезжиривание, травление и полирование металлов. Л.: Машиностроение, 1977. 112 с.
19. Ямпольский А.М. Травление металлов. М.: Металлургия, 1980. 168 с.
20. Руднев В.С., Килин К.Н., Малышев И.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 6. С. 634.
21. Дульнев А.В., Ефремов В.Н., Обысов М.А. и др. // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. № 9. С. 1501.
22. Yu Y., Takei T., Ohashi. et al. // J. Catal. 2009. V. 267. P. 121.
23. Колотилов С.В., Гавриленко К.С., Канцерова М.Р. и др. // Теоретическая и экспериментальная химия. 2005. Т. 41. № 6. С. 331.
24. Олексенко Л.П. // Теоретическая и экспериментальная химия. 2004. Т. 40. № 5. С. 316.