

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,  
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.653.1:66.097

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПЕРЕХОДНЫМИ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ  
МЕТАЛЛАМИ ОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА АЛЮМИНИИ  
И ИХ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО

© 2014 г. Л. М. Тырина<sup>1</sup>, В. С. Руднев<sup>1, 2</sup>, А. Ю. Устинов<sup>1, 2</sup>, И. В. Лукиянчук<sup>1</sup>,  
П. М. Недозоров<sup>1</sup>, И. В. Черных<sup>1</sup>, Е. Э. Дмитриева<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток

<sup>2</sup>Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток

e-mail: tyrinalm@ich.dvo.ru; rudnevvs@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 04.12.2013 г.

Сочетанием методов плазменно-электролитического оксидирования и импрегнирования с последующим отжигом на алюминиевом сплаве Д16 получены оксидные катализаторы, содержащие, кроме оксидов  $Al_2O_3 + SiO_2$ , от одного (Ni) до четырех оксидов или соединений переходных металлов (Ni, Cu, Mn, Co) и оксиды или соединения редкоземельных элементов (Ce, La). Сформированные композиты начинают катализировать реакцию окисления СО в области температур от 100 до 300°С. Согласно убывающей каталитической активности нанесенные катализаторы можно расположить в ряд Ni–Cu–Mn–Co–Ce > Ni–Cu–Mn–Co–Ce–La ≈ Ni–Cu–Mn–Co > Ni–Cu–Mn > Ni–Cu > Ni. Для наиболее активного катализатора Ni–Cu–Mn–Co–Ce на поверхности и в приповерхностном слое общей толщиной ~6 нм установлено наличие кислородных соединений  $Cu^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{4+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$  и  $Ce^{4+}$ , которые, по-видимому, и определяют каталитические свойства исследованных оксидных систем.

DOI: 10.7868/S0044185614040172

ВВЕДЕНИЕ

Катализаторы на металлических носителях характеризуются высокой теплопроводностью и механической прочностью. В связи с этим, все большее распространение находят носители на основе алюминия с оксидным слоем на поверхности [1–4]. Композиции алюминий/оксидный слой получают различными способами [1], в том числе традиционным анодным окислением в растворах кислот [2–3], а также оксидированием алюминия при напряжениях искровых и дуговых электрических разрядов, действующих на границе раздела растущее оксидное покрытие/электролит (анодно-искровое осаждение, микродуговое или плазменно-электролитическое оксидирование, далее по тексту ПЭО) [4–6]. Традиционное анодирование, в большинстве случаев, приводит к получению поверхностных слоев, состоящих из оксида обрабатываемого металла. Метод ПЭО позволяет получать как слои из оксида обрабатываемого металла обычно в высокотемпературных фазовых модификациях, например,  $\gamma$ - и  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , так и многокомпонентные оксидные системы, включающие в состав, под действием электрических разрядов, соединения на основе компонентов раствора [7–12]. Метод ПЭО технологичен в исполнении, при этом в качестве электролитов

обычно используют экологически приемлемые водные растворы неорганических солей [7, 12]. Этот подход применяют для формирования как вторичных оксидных носителей, так и каталитически активных оксидных слоев на металлических основах [6, 8–11]. Изменение условий проведения процесса, в числе которых электрические и временные параметры формирования, температура и состав электролита, позволяет получать покрытия, различающиеся по составу, толщине, пористости и другим физико-химическим характеристикам [6, 7, 11].

Многокомпонентные композиции, обладающие каталитической активностью, также получают пропиткой ПЭО-слоев определенного состава и строения в растворах солей переходных или благородных металлов с последующим отжигом [6, 13–15]. В качестве основы для нанесения активных компонентов методом пропитки и отжига (далее по тексту импрегнирование) перспективно применение оксидных ПЭО-слоев, формируемых в силикатных электролитах [6, 14–16]. Такие покрытия обладают развитой поверхностью и повышенным влагопоглощением [6].

В настоящее время заметное внимание уделяют исследованию каталитических систем на основе оксидов переходных металлов (Mn, Ni, Co и

др.), в том числе, нанесенных на различные носители [17, 18]. Такие композиции широко используют в качестве гетерогенных катализаторов в химической, нефтеперерабатывающей промышленности, а также при очистке газообразных отходов промышленных предприятий и автотранспорта [19]. Переходные металлы способны находиться в различных степенях окисления, что обуславливает высокую каталитическую активность их кислородных соединений во многих окислительно-восстановительных реакциях [20].

В работе [14] показано, что бинарные оксидные композиции  $\text{CuO} + \text{M}_x\text{O}_y$ , где  $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ , полученные методом импрегнирования на основе ПЭО-покрытий, перспективны как катализаторы окисления  $\text{CO}$ . Поскольку введение второго и третьего оксидного компонента в ПЭО-покрытия зачастую увеличивает активность оксидного катализатора [4, 5, 14, 17, 18], то представляет интерес выяснить влияние последовательного введения в ПЭО-слои ряда переходных металлов в результате импрегнирования на состав, строение и каталитическую активность формируемых систем.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ранее было показано [21], что состав сплава алюминия сказывается на каталитических свойствах композиций Ni- и Cu-содержащее ПЭО-покрытие/сплав алюминия. В случае окисления  $\text{CO}$  в  $\text{CO}_2$  наиболее активными были композиции на алюминиевом сплаве Д16 (вес. % – 3.8–4.9 Cu, 1.2–1.8 Mg, 0.3–0.9 Mn, остальное Al). Исходя из этих данных, оксидные слои получали на образцах из сплава Д16 размерами:  $22 \times 22 \times 1 \text{ мм}^3$  – для определения фазового состава, и  $25 \times 5 \times 1 \text{ мм}^3$  – для определения элементного анализа и проведения каталитических испытаний.

Для стандартизации поверхности образцов перед нанесением покрытий проводили химическое полирование до зеркального блеска (8–9 класс чистоты) в смеси концентрированных кислот (по объему) –  $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3 = 4 : 2 : 1$  при  $110^\circ\text{C}$  с последующим промыванием дистиллированной водой и сушкой при  $70^\circ\text{C}$  на воздухе.

Анодные ПЭО-покрытия формировали гальваностатически действием электрических искровых и дуговых разрядов. Источник тока – управляемый компьютером тиристорный агрегат ТЕР4-100/460-2 (Россия), работающий в однополярном режиме. Эффективная плотность тока  $i = 0.05 \text{ А см}^{-2}$ , длительность формирования – 20 мин.

Процесс вели в стеклянном стакане объемом 1 л. Противоеlectродом (катодом) служил змеевик, выполненный из полой (диаметр 0.5 см) трубки из нержавеющей стали. Для охлаждения электролита через полый змеевик пропускали холодную

водопроводную воду. Электролит перемешивали при помощи магнитной мешалки. Температура раствора в ходе процесса не превышала  $50^\circ\text{C}$ . После ПЭО-обработки образцы промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе. Использовали электролит, содержащий, моль  $\text{л}^{-1}$ :  $0.05 \text{ Na}_2\text{SiO}_3$  и  $0.05 \text{ NaOH}$ , приготовленный на основе дистиллированной воды и коммерческих реактивов марки “хч”  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaOH}$ .

Полученный на сплаве алюминия оксидный слой последовательно пропитывали в течение 3 мин растворами 2 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$  нитратов Ni(II), Cu(II), Mn(II), Co(II) и 0.5 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$  растворами ацетатов Ce(III) и La(III). После каждой операции пропитки проводили отжиг и исследование состава, морфологии, толщины и активности в окислении  $\text{CO}$  модифицированного покрытия. Использовали коммерческие реактивы  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  марки “хч”. Концентрации солей и длительность пропитки были подобраны экспериментально, с тем, чтобы растворы не оказывали заметного травящего действия на образец с покрытием. Кроме того, для сравнения, нанесение каталитически активной массы на полученные образцы с ПЭО-покрытием проводили путем их погружения в многокомпонентный водный раствор, содержащий по  $0.33 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$   $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ,  $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  и выдержкой в этом растворе в течение 3 мин. Во всех случаях пропитанные образцы сушили при  $120^\circ\text{C}$ , а затем прокаливали в течение 4 часов в муфельной печи на воздухе при  $500^\circ\text{C}$ .

Выбор для модифицирования указанных выше солей обусловлен тем, что образующиеся при их отжиге оксиды металлов каталитически активны в окислительно-восстановительных реакциях, в том числе, в реакции окисления  $\text{CO}$  [3, 4, 10, 13, 14, 17, 19, 21].

Массовая доля покрытий на металле, рассчитанная на основании взвешивания образцов до и после ПЭО-обработки и модифицирования, составляла от 1 до 3%.

Толщину и шероховатость покрытий измеряли с помощью конфокального лазерного сканирующего микроскопа LEXT 3100 (разрешение  $0.01 \text{ мкм}$ , увеличение до  $\times 14400$ ) (Япония). Толщину рассчитывали как среднее 30 измерений на сколах покрытий. Величину шероховатости измеряли в 6 случайно выбранных с обеих сторон образцов областях размером  $640 \times 480 \text{ мкм}$  и рассчитывали как среднее; среднеквадратичное отклонение результатов измерений не превышало 25%.

Фазовый состав определяли на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (Германия), используя  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение. Для анализа рентгено-

**Таблица 1.** Изменение элементного и фазового составов поверхностной части оксидных слоев в результате последовательного модифицирования оксидами переходных и редкоземельных металлов методом импрегнирования

№ образца	Пропитка	РФА	Элементный состав, ат %											
			O	Na	Al	Si	Ni	Cu	Mn	Co	Ce	La		
1	нет	$\gamma$ - $A_2O_3$	60.1	0.7	29.5	9.7								
2	+Ni	$\gamma$ - $A_2O_3$ , NiO	57.7	0.6	28.0	9.0	4.7							
3	+Cu	$\gamma$ - $A_2O_3$ , NiO, CuO,	53.7		24.2	8.3	5.9	7.9						
4	+Mn	$\gamma$ - $A_2O_3$ , NiO, CuO	50.7		13.8	6.6	7.3	14.4	7.2					
5	+Co	$\gamma$ - $A_2O_3$ , ?NiO, ?CuO, ?(Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> или MnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ), ?Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	52.8		14.0	5.5	7.5	6.0	6.7	7.5				
6	+Ce	н	53.2		14.0	5.5	5.9	7.6	4.6	8.4	0.8			
7	+La	$\gamma$ - $A_2O_3$ , ?NiO, ?CuO, ?(Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> или MnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ), ?Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	53.7		11.5	4.7	8.5	7.4	3.8	7.0	2.3	1.1		
8	$\Sigma$	$\gamma$ - $A_2O_3$	58.6		29.0	7.9	0.8	0.9	0.7	0.80	0.7	0.6		

Примечание. РФА – рентгенофазовый анализ; элементный состав определен с помощью рентгеноспектрального микрозондового анализа (глубина анализируемого слоя ~2–5 мкм); ? – возможно наличие фазы; н – не определяли;  $\Sigma$  – пропитка в смеси солей.

грамм использовали поисковую программу EVA с банком данных PDF-2.

Морфологию поверхности и элементный состав изучали с помощью электронного рентгеноспектрального микроанализатора JXA-8100 (Япония, глубина анализа ~2–5 мкм). Предварительно на пленки напыляли графит для предотвращения зарядки поверхности. Прибор позволяет получать электронно-микроскопические снимки поверхности в режимах амплитудного и фазового контрастов (фазовое представление – плоское изображение с разной интенсивностью окраски участков различного химического состава) на основе регистрации отраженных под разными углами электронов различных энергий.

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  $MgK_{\alpha}$ -излучение. Рабочий вакуум составлял  $2 \times 10^{-7}$  Па. Калибровка спектров проводилась по C1s-линиям углеводородов, энергия которых полагалась равной 285.0 эВ.

Лабораторные каталитические испытания проводили на универсальной установке проточного типа VI-CATflow4.2(A) (Россия, ИК СО РАН). В активную зону (диаметром 0.9 см и высотой 3 см) трубчатого кварцевого реактора помещали 4 плоские пластинки из алюминиевого сплава ( $0.5 \times 2.5 \times 0.1$  см) с ПЭО-слоем, которые пересыпали кварцевым наполнителем. Исходная реакционная смесь содержала 5% CO и воздух. Скорость потока газа –  $50 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Концентрацию CO и CO<sub>2</sub> на выходе определяли при помощи ИК-

газоанализатора ПЭМ-2 (Россия). Каталитические испытания проводили в изотермическом режиме. Образец нагревали до заданной температуры с шагом 25–50 град со скоростью 20 град/мин и выдерживали при этой температуре до установления постоянного состава конечной реакционной смеси (10–14 мин). Интервал исследуемых температур – 20–500°C.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Элементный и фазовый составы ПЭО-слоев до (образец 1) и после каждой стадии последовательного модифицирования (образцы 2–7) представлены в табл. 1 и на рис. 1. Исходные ПЭО-покрытия (образец 1), кроме алюминия и кислорода, содержат кремний и натрий – элементы электролита. Из кристаллических фаз в составе покрытия присутствует  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Поскольку содержание кремния в составе покрытий довольно велико (~10 ат. %), можно предположить наличие в составе оксидного слоя аморфного кремнезема.

После первой пропитки в растворе нитрата Ni(II) и отжига при 500°C в поверхностных слоях композита кристаллизуется оксид никеля (II), содержание никеля составляет 4.7 ат. % (образец 2).

После следующей пропитки в растворе нитрата Cu(II) в поверхностном слое кроме NiO появляется кристаллический CuO, концентрация меди составляет 7.9 ат. % (образец 3). Последующие последовательные пропитки солями Mn(II) и Co(II) и отжига приводят к дополнительному встраиванию в поверхностный слой 7.2 и 7.5 ат. % марганца и кобальта, соответственно. При этом покрытия становятся все менее окристаллизованными. Возможно, это результат многократ-

ных отжигов, приводящий к образованию на основе простых оксидов более сложных соединений или диффузии элементов в глубину слоев. По слабым пикам можно предположить наличие в покрытиях кристаллических соединений NiO, CuO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> или MnAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рефлексы совпадают). Последнее соединение может образоваться в результате взаимодействия при отжиге оксида марганца с материалом подложки – алюминием или его оксидом [22]. На рентгенограммах присутствует слабо выраженное гало, характеризующее наличие в поверхностных слоях аморфных фаз. Отметим, что слабые рефлексы на рентгенограммах, которые можно отнести к марганецсодержащим фазам, проявляются не сразу после введения в оксидную композицию марганца, а на стадиях последующих пропиток и отжигов (табл. 1).

Последующие пропитки растворами солей редкоземельных металлов – ацетатов Ce(III) и La(III) приводят к встраиванию по ~1 ат. % церия и лантана, соответственно.

Композит, полученный пропиткой в многокомпонентном растворе (образец 8 в табл. 1), в анализируемом микронзондовым методом поверхностном слое содержит по ~1 ат. % Ni, Cu, Mn, Co, Ce и La, то есть встраивание переходных и редкоземельных металлов в этом случае происходит пропорционально их содержанию в пропиточном растворе.

На рис. 2. приведены примеры снимков электронной сканирующей микроскопии (ЭСМ) поверхности исследуемых образцов после ПЭО и модифицирования. Поверхность исходных ПЭО-слоев (рис. 2а, 2б) покрыта чередующимися протяженными поднятиями и “долинами”, на которых хаотически располагаются поры. Согласно фазовым снимкам, рис. 2б, кремний на поверхности (светлые участки) располагается в виде “орнамента”, по-видимому, концентрируется на поднятиях. Отметим, что на валиках, непосредственно окружающих поры (каналы пробоев), он отсутствует, вставки на рис. 2а, б.

После импрегнирования и отжигов, согласно снимкам, происходит изменение морфологии поверхности. Внешне поверхность выглядит сглаженной, происходит заполнение пор и пространств между поднятиями соединениями на основе компонентов пропиточных растворов, рис. 2в, 2г. Заключение о заполнении пор и пространств между поднятиями подтверждает неизменность измеряемой средней толщины формируемых поверхностных структур. Ее величина составляет  $8 \pm 2$  мкм как для исходных покрытий, так и подвергнутых последовательным циклам пропитки и отжига. В то же время, как следует из анализа снимков, после модифицирования на поверхности присутствуют как участки, не закрытые компонентами пропиточных растворов, так и участки, где компоненты

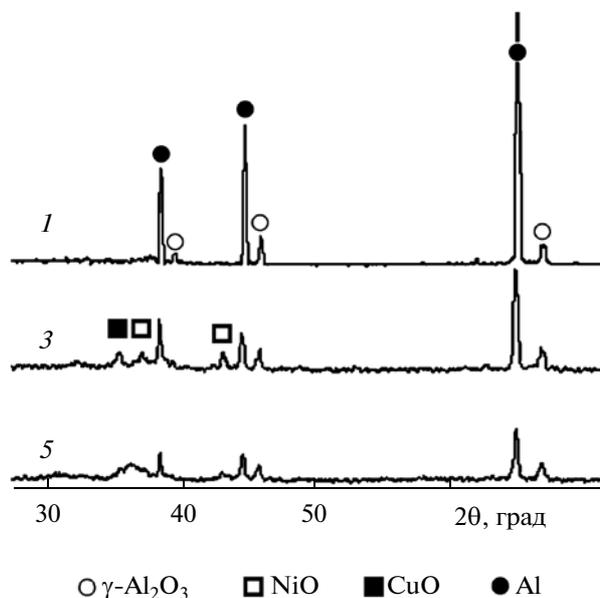
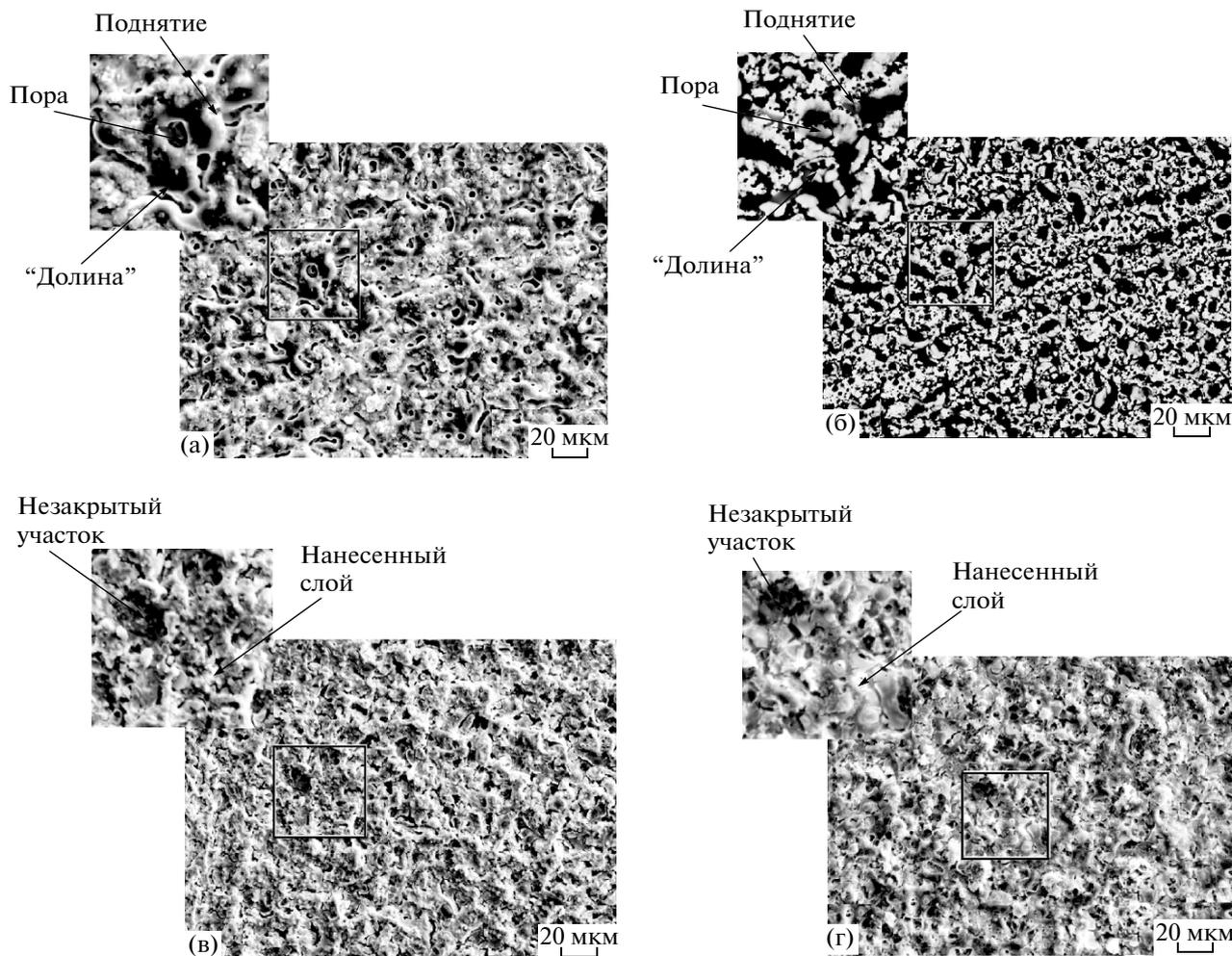


Рис. 1. Рентгенограммы образцов с исходными ПЭО покрытиями (1), после модифицирования соединениями Ni–Cu (3) и Ni–Cu–Mn–Co (5). Цифры на рентгенограммах соответствуют номерам образцов в табл. 1.

на основе пропиточных растворов в виде плоских “чешуек” ориентированы относительно друг друга под разными углами, рис. 2в, г. По-видимому, последние обстоятельства (открытые участки, ориентация “чешуек”) приводят к монотонному возрастанию величины шероховатости покрытий после последовательных пропиток и отжигов, рис. 3в.

Зависимость конверсии CO от температуры для некоторых образцов с ПЭО-покрытиями, модифицированными оксидами переходных и редкоземельных металлов, приведена на рис. 4. Наличие петли гистерезиса “против часовой стрелки”, а также увеличение конверсии CO в последующих циклах (нагрев–охлаждение) каталитических испытаний свидетельствует об активации образцов при высокотемпературном взаимодействии с реакционной газовой смесью, в которой в качестве активатора может выступать CO. Это может быть обусловлено также и изменением состояния активных центров в ходе реакции [23], в том числе связанных с процессами десорбции паров воды. Отметим, что с увеличением числа пропиток и, соответственно, отжигов разница в конверсии при нагревании и охлаждении постепенно нивелируется.

О каталитической активности полученных композитов судили по температуре 50% конверсии CO –  $T_{50}$ , рис. 3а. Введение оксидов меди в никельсодержащее покрытие приводит как к повышению каталитической активности –  $T_{50}$  сни-

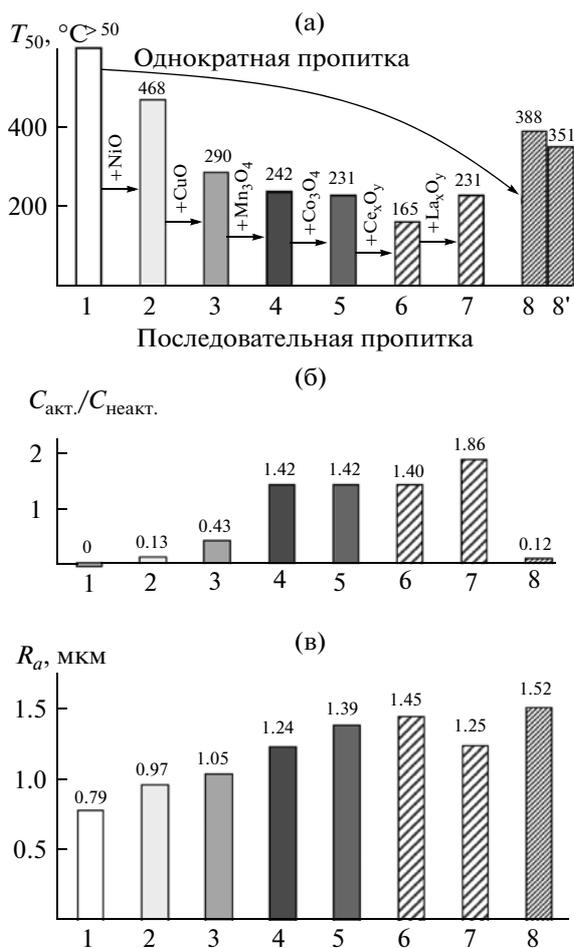


**Рис. 2.** Примеры снимков электронной сканирующей микроскопии поверхности исследуемых образцов после ПЭО (а, б) и модифицирования, образец 7 (в) и 8 (г). Снимки (а, в, г) – амплитудное и (б) – фазовое изображение.

жается на  $178^{\circ}\text{C}$ , так и к ее стабилизации при хранении и отжиге [24, 25]. Данный композит проявляет более высокую каталитическую активность, чем полученные ранее сочетанием методов ПЭО и однократной пропитки Ni-, Cu-содержащие оксидные катализаторы на алюминиевой подложке [25], для которых при содержании в покрытиях 10 ат. % Ni и 5.5 ат. % Cu  $T_{50}$  составляла  $310\text{--}320^{\circ}\text{C}$ . Т.е. последовательные пропитки с отжигами в нитратах Ni(II) и Cu(II) позволяют формировать более активные системы, чем однократная пропитка в растворе, содержащем одновременно эти компоненты с последующим отжигом. Отметим, что по данным [26] применение никель-медьсодержащей композиции для окислительного превращения метана показало значительное повышение конверсии метана и практически полную селективность по CO.

В работе [17] было показано, что трехкомпонентные оксидные катализаторы, особенно Mn-содержащие, наиболее активны в реакции полно-

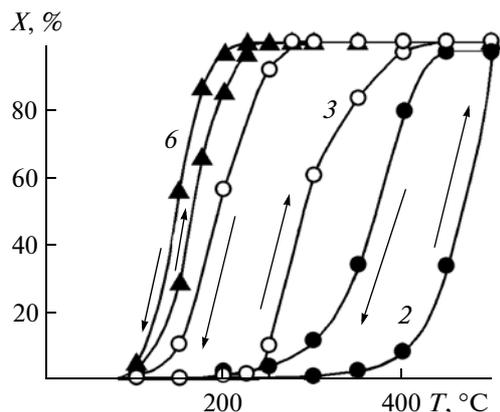
го окисления этанола. И в нашем случае при окислении CO введение третьего компонента – оксида марганца – в каталитически активный слой приводит к увеличению активности композитов:  $T_{50}$  снижается еще на  $48^{\circ}\text{C}$ . Следует отметить, что в этом случае суммарная концентрация активных компонентов (Ni + Cu + Mn) в анализируемом слое (28.9 ат. %) (табл. 1) превышает суммарную концентрацию неактивных элементов вторичного носителя (Al + Si) (20.4 ат. %) в 1.4 раза, рис. 3б. Это соотношение сохраняется при четвертой и пятой пропитках и отжигам. Высокую каталитическую активность медно-марганцевых катализаторов, нанесенных на оксид алюминия, в реакции окисления бензилового спирта авторы [27] связывают с образованием микрокристаллической фазы  $\text{Mn}_{1.5}\text{Cu}_{1.5}\text{O}_4$ . Однако в этом случае отжиг при температуре выше  $300^{\circ}\text{C}$  приводит к потере каталитической активности. Многокомпонентные катализаторы на основе оксидов металлов переменной валентности и их смесей, на-



**Рис. 3.** Влияние однократной (образец 8) и последовательной многократной пропитки в однокомпонентных растворах (образцы 2–7) на: (а) температуру полуконверсии СО  $T_{50}$ ; (б) относительную концентрацию активных компонентов ( $C_{акт.}/C_{неакт.}$ ) и (в) шероховатость покрытий  $R_a$ . Номера на оси абсцисс соответствуют номерам катализаторов в табл. 1. Образец 1 – исходное немодифицированное покрытие.  $T_{50}$  приведена для второго цикла каталитических испытаний при нагревании, а для образца 8 – дополнительно и для 5 цикла (8').  $C_{акт.} = \Sigma(\text{Ni, Cu, Mn, Co, Ce, La})$  и  $C_{неакт.} = \Sigma(\text{Al, Si, Na})$  по данным табл. 1.

несенных на полимерную матрицу, были использованы в реакции окисления сульфида натрия [18]. Наибольшую активность проявила смесь, состоящая из четырех оксидных катализаторов: MnO<sub>2</sub>, CuO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO. По мнению авторов, это подтверждает возможность протекания одноэлектронного переноса между катионами металлов переменной валентности в смеси однофазных оксидов.

Последующее нанесение оксидов кобальта на образец 4 приводит к незначительному увеличению активности:  $T_{50}$  составляет 231°C.



**Рис. 4.** Зависимость конверсии  $X$  (%) СО для оксидных слоев во втором цикле каталитических испытаний от температуры  $T$  (°C). Цифры у кривых – номера образцов в табл. 1. Стрелки указывают направление изменения температуры (повышение и понижение).

Введение оксида церия приводит к увеличению каталитической активности композита: при его концентрации в покрытии 0.8 ат. %  $T_{50}$  составляет 165°C, что на 66°C ниже предыдущего значения, рис. 3а. Полное окисление СО на этом катализаторе происходит при 275°C.

Известно, что оксиды церия широко используются в промышленных катализаторах дожигания выхлопных газов автотранспорта, поскольку благодаря низкому редокс-потенциалу системы  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ , она способна легко поставлять, либо поглощать O<sub>2</sub> при изменении соотношения воздух/топливо в реальных условиях эксплуатации автомобиля [28, 29]. Количество кислорода в решетке многокомпонентного оксида, участвующего в таком процессе, определяет емкость системы по кислороду, которая связана с содержанием церия в оксиде. CeO<sub>2</sub> является аккумулятором кислорода и, наряду с оксидами переходных металлов [30], способен создавать новые активные центры или модифицировать существующие.

Последующее введение в активный слой оксида лантана (образец 7) приводит к снижению активности в реакции окисления СО:  $T_{50}$  для этого композита составляет 231°C, такое же значение, как и для образца 5, т.е. до введения церия. Возможно, оксиды лантана конкурируют с оксидами церия или блокируют активность последних, например, преимущественно осаждаются на оксиды церия.

Таким образом, последовательное введение в систему оксидов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub> на сплаве алюминия Д16 оксидов и соединений Ni(II), Cu(II), Mn(II), Co(II) и Ce(III) сопровождается последовательным снижением температуры полуконверсии  $T_{50}$ , т.е. повышением каталитической активности формиру-

**Таблица 2.** Энергия связи и элементный состав поверхностного и приповерхностного слоя покрытий, модифицированных кислородными соединениями Ni–Cu–Mn–Co–Ce (образец 6) по данным рентгеноэлектронной спектроскопии

Элемент	$E_{cb}$ , эВ		С, ат. %	
	поверхность	после травления (на глубине ~3 нм)	поверхность	после травления (на глубине ~3 нм)
Cu	934.5	933.3	7.9	6.3
Mn	—	641.0	следы	0.8
Co	780.4	780.9	5.5	18.5
Ce	882.2	882.7	5.7	8.3
C	288.8	289.4	32.6	18.7
	285.0	285.0		
O	532.3	532.2	48.3	47.4
	531.0	531.1		
	530.1	529.8		

емых катализаторов в окислении CO в CO<sub>2</sub>. В то же время последующее введение La(III) начинает ингибировать активность исследуемых катализаторов.

Введение всех перечисленных компонентов в ходе одной пропитки (образец 8) приводит к формированию менее активных систем. Возможно, это связано с их меньшей концентрацией как в пропиточном растворе, так и, соответственно, в многокомпонентном оксидном слое. Поднять концентрацию нитратов и ацетатов в данном пропиточном растворе выше описанной в разделе “условия эксперимента” было невозможно, вследствие заметного травящего действия таких растворов на алюминий и его оксид.

Как видно из данных рис. 3, наблюдается определенная корреляция между отношением активных и неактивных элементов в оксидной системе, ее шероховатостью и каталитической активностью. По-видимому, оба фактора играют определенную роль в активности исследуемых катализаторов.

Для катализаторов гетерогенных процессов важен химический состав поверхности, контактирующей с газами. Для определения химического состава поверхности был применен метод рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС).

Согласно данным таблиц 1 и 2 состав поверхностного слоя толщиной ~3 нм, определенного методом РЭС, для наиболее активного Ce-содержащего образца 6 заметно отличается от состава (объемного), определенного рентгеноспектральным микрозондовым анализом (РСА), глубина анализа ~2–5 мкм. По данным РЭС на поверхности отсутствуют никель, марганец, кремний и алюминий. Значительно выше концентрации церия (примерно в 10 раз), и меди, близка к объемной концентрация кобальта. Кроме того, поверх-

ностные слои содержат значительное количество углерода. Отметим, что при РСА на поверхность перед измерениями специально напыляли углерод для стока с поверхности электрического заряда и поэтому содержание углерода не анализировали. После удаления аргонным травлением слоя толщиной ~3 нм по данным РЭС, табл. 2, снижаются концентрации углерода (в 1.7 раза), меди (в 1.3 раза), возрастает количественное содержание церия (в 1.5 раза). Значительно увеличивается в приповерхностном слое содержание кобальта – с 5.5 до 18.5 ат. %.

Углерод, как свидетельствуют спектры РЭС, и до травления, и после присутствует в двух формах: в виде алифатического углерода (связи C–C или C–H), которая преобладает, и в виде окисленного углерода (C–O). В максимальном количестве алифатический углерод содержится в исходных образцах. Кислород в составе поверхностных слоев находится как минимум в трех видах – O–H, O–C ( $E_{cb}$  около 532 эВ), и в составе оксидов церия (531 эВ) и 3d-металлов (530 эВ) [31]. Соотношение между формами составляет примерно 1 : 3 : 6, соответственно, как для поверхностного, так и для приповерхностного слоя.

Некоторые заключения по данным РЭС можно сделать и о химическом состоянии компонентов покрытий, чем также определяются наблюдающиеся для них каталитические свойства.

В поверхностном слое исследуемых образцов присутствуют Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Ce<sup>4+</sup>. В приповерхностном слое (после удаления слоя ~3 нм) – выявляется Mn<sup>4+</sup>, медь находится в состоянии Cu<sup>+</sup>, наряду с Ce<sup>4+</sup> наблюдается и Ce<sup>3+</sup>, изменяется, судя по форме полос, состояние Co, вероятно, из диамагнитного в парамагнитное.

Таким образом, последовательное введение кислородных соединений Ni(II), Cu(II), Mn(II), Co(II) и Ce(III) в оксидные слои  $Al_2O_3 + SiO_2$  на сплаве алюминия Д16 методом пропитки с последующим отжигом сопровождается последовательным снижением температуры полуконверсии CO в  $CO_2$ , т.е. повышением каталитической активности формируемых катализаторов. Величина температуры полуконверсии для образца, содержащего соединения перечисленных выше металлов, составляет  $165^\circ C$ . Каталитические свойства изученных систем в окислении CO воспроизводимы и стабильны во времени. Полученные образцы перспективны для испытаний в качестве катализаторов окисления-восстановления других соединений, в том числе, содержащихся в отработанных газах автомобилей, а именно  $NO_x$  и  $C_xH_y$ . В то же время, согласно данным РЭС, на поверхности и в приповерхностных слоях таких образцов присутствуют только кислородные соединения меди, марганца, кобальта и церия. Возникают вопросы о необходимости пропитки в растворе нитрата никеля, а также о влиянии порядка пропитки на состав поверхности и каталитические свойства. Эти вопросы будут предметом дальнейших исследований.

Авторы выражают благодарность сотруднику Института химии ДВО РАН к.х.н. Кайдаловой Т.А. за помощь в проведении рентгенофазового анализа.

Работа выполнена при частичной поддержке грантами Президиума ДВО РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meille V. // Appl. Catal. A: General. 2006. V. 315. P. 1.
2. Ganley J.C., Riechman K.L., Seebauer E.G., Masel R.I. // J. Catal. 2004. V. 227. № 1. P. 26.
3. Коновалова Н.Д., Фесенко А.В., Степаненко В.И., Огенко В.М. // Теорет. и эксперим. химия. 1993. Т. 29. № 4. С. 350.
4. Tikhov S.F., Chernykh G.V., Sadykov V.A. et al. // Catal. Today. 1999. V. 53. № 4. P. 639.
5. Черных Г.В., Тихов С.Ф., Садыков В.А., Лысов В.Ф. Патент № 2103057 РФ. 1998.
6. Васильева М.С., Руднев В.С., Склярченко О.Е., Тырина Л.М. и др. // Журн. общей химии. 2010. Т. 80. № 8. С. 1247.
7. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б. и др. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. М.: Техносфера, 2011. 464 с.
8. Миснянкин В.А. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Днепропетровск: Укр. гос. химико-технол. ун-т., 2006. 21 с.
9. Patcas F., Krysmann W. // Appl. Catalysis A: Gen. 2007. V. 316. P. 240.
10. Ведрь М.В., Сахненко Н.Д. // Коррозия: материалы, защита. 2007. № 10. С. 36.
11. Rudnev V.S., Vasilyeva M.S., Kondrikov N.B., Tyrina L.M. // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 252. № 5. P. 1211.
12. Руднев В.С. // Защита металлов. 2008. Т. 44. № 3. С. 283.
13. Vasilyeva M.S., Rudnev V.S., Ustinov A. Yu. et al. // Appl. Surf. Sci. 2010. V. 257. № 4. P. 1239.
14. Черных И.В., Лукиянчук И.В., Руднев В.С. и др. // Журн. прикл. химии. 2013. Т. 86. № 3. С. 345.
15. Lebukhova N.V., Rudnev V.S., Chigrin P.G. et al. // Surf. Coat. Technol. 2013. V. 231. P. 144.
16. Руднев В.С., Тырина Л.М., Зорин А.В., Пермьяков В.В. // Журн. прикл. химии. 2010. Т. 83. № 9. С. 1476.
17. Ludviková J., Jiráková K., Kovanda F. // Chem. Pap. 2012. V. 66. № 6. P. 589.
18. Ахмадуллин Р.М., Буй Д.Н., Ахмадуллина А.Г. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 32. № 11. С. 113.
19. Попова Н.М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. М.: Химия, 1991. 176 с.
20. Крылов О.В. Гетерогенный катализ: Уч. пособие для вузов. М.: ИКЦ "Академ книга", 2004. 679 с.
21. Лукиянчук И.В., Тырина Л.М., Руднев В.С. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 5. С. 527.
22. Иконников И.А., Воскобойников Т.В., Железнова А.А., Логинов А.Ю. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 11. С. 1975.
23. Олексенко Л.П. // Теорет. и эксперим. химия. 2004. Т. 40. № 5. С. 316.
24. Лукиянчук И.В., Тырина Л.М., Руднев В.С., Устинов А.Ю. и др. // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 3. С. 461.
25. Руднев В.С., Тырина Л.М., Устинов А.Ю. и др. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 2. С. 281.
26. Канцерова М.Р., Шашкова Т.К., Орлик С.Н. // Теорет. и эксперим. химия. 2006. Т. 42. № 3. С. 184.
27. Tang Q., Gong X., Zhao P. et al. // Appl. Catalysis A: Gen. 2010. V. 389. № 1–2. P. 101.
28. Kaspar J., Formasiero P., Hickey N. // Catal. Today. 2003. V. 77. № 4. P. 419.
29. Matsumoto S.I. // Catal. Today. 2004. V. 90. № 3–4. P. 183.
30. Туракулова А.О., Залетова Н.В., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 8. С. 1442.
31. Шутилова А.А., Зенковец Г.А., Крюкова Г.Н. и др. // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 2. С. 284.