

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,  
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.653.1:66.097

СИЛИКАТНЫЕ АНОДНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА АЛЮМИНИИ,  
СОДЕРЖАЩИЕ ОКСИДЫ КОБАЛЬТА И/ИЛИ МЕДИ И/ИЛИ ЦЕРИЯ,  
И ИХ АКТИВНОСТЬ В ОКИСЛЕНИИ СО

© 2015 г. Л. М. Тырина<sup>1</sup>, В. С. Руднев<sup>1,2</sup>, И. В. Лукиянчук<sup>1</sup>, А. Ю. Устинов<sup>1,2</sup>,  
П. М. Недозоров<sup>1</sup>, М. С. Васильева<sup>1,2</sup>, Н. С. Каминский<sup>3</sup>, В. В. Пермяков<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,  
690022 Владивосток, пр-т 100-летия Владивостока, 159

<sup>2</sup>Дальневосточный федеральный университет, 690950 Владивосток, ул., Суханова, 8

<sup>3</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего  
профессионального образования Владивостокский государственный университет экономики  
и сервиса, 690014, Владивосток, ул. Гоголя, 41

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

Поступила в редакцию 26.11.2014 г.

Сочетанием методов плазменно-электролитического оксидирования и пропитки с последующим отжигом на сплаве алюминия получены покрытия, содержащие один или несколько кристаллических оксидов кобальта, меди и церия, нанесенных в различной последовательности. Установлено, что состав поверхностных слоев и каталитическая активность композитов зависят от порядка нанесения активных компонентов на носитель. В поверхностном и приповерхностном слое присутствуют  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ . Все исследованные композиты обладают каталитической активностью в реакции окисления СО в  $\text{CO}_2$ . Из изученных наиболее активными являются композиты:  $\text{Ce}_x\text{O}_y/\text{CuO}/\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ ;  $\text{Ce}_x\text{O}_y/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  и  $\text{Ce}_x\text{O}_y/\text{CuO}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ .

DOI: 10.7868/S0044185615050265

ВВЕДЕНИЕ

Катализаторы на основе оксидов переходных металлов и редкоземельных элементов (РЗЭ) находят широкое применение в реакциях окисления-восстановления [1–5], при этом оксиды РЗЭ выполняют роль как аккумулятора кислорода [6], так и текстурного промотора [7]. Обычно на практике применяют многокомпонентные оксидные катализаторы [4, 5, 8–10].

Как правило, нанесение каталитически активной массы на носитель осуществляют методом пропитки в водных растворах солей, отжиг которых приводит к образованию соответствующих оксидов. При этом используют как последовательную пропитку, так и однократную пропитку в многокомпонентном растворе. В работах Г.К. Бореского [11, 12] показано, что последовательная пропитка позволяет получать более активные оксидные катализаторы. Это положение было подтверждено и применительно к оксидным катализаторам на металлических подложках, полученным сочетанием методов плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) и пропитки с последующим отжигом [13, 14]. В этом случае ПЭО – электрохимическое анодирование вентильных металлов в условиях электрических и дуговых разрядов –

обеспечивает создание на поверхности металла оксидного слоя (вторичного носителя) на основе компонентов обрабатываемого металла и электролита, обладающего хорошим сцеплением с металлическим субстратом. Пропитка этого слоя с последующим отжигом позволяет получить на его поверхности каталитически активные соединения на основе продуктов термического разложения соответствующих солей либо в виде сплошного слоя, либо в виде отдельно расположенных участков (“островков”). Отметим, что интерес к катализаторам на металлических субстратах связан с возможностью получения на их основе различных простых и сложных форм, например, сотовых структур с тонкими стенками и высокой скоростью теплопередачи, в том числе, для применения в микроканальных реакторах для проведения сопряженных реакций [15–17].

В работе [14] было установлено, что последовательное введение кислородных соединений Ni(II), Cu(II), Mn(II), Co(II) и Ce(III) в плазменно-электролитические оксидные слои  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  на сплаве алюминия Д16 методом пропитки с последующим отжигом сопровождается последовательным снижением температуры полуконверсии СО в  $\text{CO}_2$ , т.е. повышением каталитической активности фор-

мируемых катализаторов (рис. 1). В то же время, согласно данным рентгеноэлектронной спектроскопии, на поверхности таких образцов присутствуют в основном кислородные соединения меди, кобальта и церия. Можно предположить, что исключение стадии пропитки в растворах солей никеля и марганца не снизит каталитической активности композитов. С другой стороны, возникает вопрос о влиянии последовательности пропитки разными солями на активность формируемого катализатора.

Поэтому представляет интерес выяснить влияние каждого из компонентов и последовательности их введения на состав, строение и каталитическую активность тройных оксидных систем из ряда  $\text{CuO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Ce}_x\text{O}_y$ , нанесенных на композиты  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ , предварительно сформированные методом ПЭО.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксидные слои формировали на образцах из сплава Д16 (вес. % – 3.8–4.9 Cu, 1.2–1.8 Mg, 0.3–0.9 Mn, остальное Al) размерами:  $22 \times 22 \times 1$  мм – для определения фазового состава, и  $25 \times 5 \times 1$  мм – для определения элементного состава, изучения морфологии поверхности и проведения каталитических испытаний.

Для стандартизации поверхности перед нанесением покрытий образцы подвергали механическому шлифованию и химическому полированию. Полирование проводили 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 промежуточным промыванием водой [18], после чего промывали вначале проточной водопроводной, затем дистиллированной водой и сушили при  $70^\circ\text{C}$  на воздухе.

Для формирования покрытий использовали электролит, содержащий по 0.05 моль/л  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и NaOH, приготовленный на основе дистиллированной воды и коммерческих реактивов марки “ХЧ”  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и NaOH.

Анодные ПЭО-покрытия формировали гальваностатически при эффективной плотности тока  $i = 0.05 \text{ A/cm}^2$  в течение 20 мин, 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 полой трубки коррозионно-стойкой стали марки 12Х18Н10Т, и магнитной мешалки. Температура раствора в ходе процесса не превышала  $50^\circ\text{C}$ . После плазменно-электролитической обработки образцы промыва-

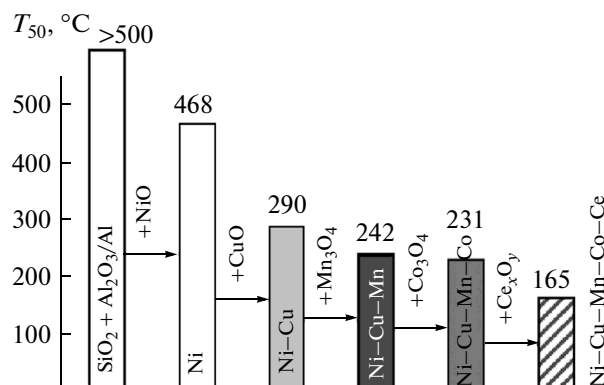


Рис. 1. Влияние последовательной пропитки на температуру полуконверсии CO по данным [14].

ли вначале проточной водой, затем дистиллированной, после сушили на воздухе.

Полученный на сплаве алюминия оксидный слой последовательно пропитывали в течение 3 мин 2 М растворами нитратов  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Co(II)}$  и 0.5 М раствором ацетата  $\text{Ce(III)}$ . Использовали те же концентрации, что и в работе [14]. Пропиточные растворы готовили на основе дистиллированной воды и коммерческих реактивов  $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce(CH}_3\text{COO)}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  марки “ХЧ”. В зависимости от цели исследования, проводили от одной до трех пропиток с промежуточной сушкой и прокаливанием образцов в течение 4 ч при температуре  $500^\circ\text{C}$ . Обозначения образцов в зависимости от условий (кратности и последовательности) пропитки представлены в табл. 1.

Фазовый состав оксидных слоев определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Для анализа рентгенограмм использовали поисковую программу EVA с банком данных PDF-2.

Данные об усредненном по объему элементном составе покрытий при сканировании площадок  $300 \times 200$  мкм на глубину до 5 мкм получали на рентгеноспектральном микроанализаторе JXA 8100 (Япония), дополнительно оснащенном энергодисперсионной (рентгеноспектральной) приставкой INCA (Англия). Для предотвращения зарядки поверхности предварительно на образцы напыляли углерод.

Для анализа состава поверхности был применен метод рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС). Рентгеноэлектронные (РЭ) спектры измерены на образцах размерами  $0.7 \times 1.3$  см с помощью сверхвысоковакуумной установки фирмы Specs (Германия) с использованием 150-мм электростатического полусферического анализатора. Анализировали участки поверхности диаметром  $\sim 5$  мм, глубина анализа составляла около 3 нм. Для ионизации

**Таблица 1.** Обозначение образцов в зависимости от природы пропиточного раствора, числа и последовательности пропиток

№ п/п	Обозначение образца*	Пропиточный раствор и последовательность пропиток		
		1	2	3
1	Исходный композит $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$	–	–	–
2	<b>Ce</b>	Ацетат Ce(III)	–	–
3	<b>Cu</b>	Нитрат Cu(II)	–	–
4	<b>Co</b>	Нитрат Co(II)	–	–
5	<b>Cu–Ce</b>	Нитрат Cu(II)	Ацетат Ce(III)	–
6	<b>Cu–Co</b>	Нитрат Cu(II)	Нитрат Co(II)	–
7	<b>Co–Cu</b>	Нитрат Co(II)	Нитрат Cu(II)	–
8	<b>Co–Ce</b>	Нитрат Co(II)	Ацетат Ce(III)	–
9	<b>Ce–Co</b>	Ацетат Ce(III)	Нитрат Co(II)	–
10	<b>Ce–Cu</b>	Ацетат Ce(III)	Нитрат Cu(II)	–
11	<b>Ce–Cu–Co</b>	Ацетат Ce(III)	Нитрат Cu(II)	Нитрат Co(II)
12	<b>Ce–Co–Cu</b>	Ацетат Ce(III)	Нитрат Co(II)	Нитрат Cu(II)
13	<b>Cu–Co–Ce</b>	Нитрат Cu(II)	Нитрат Co(II)	Ацетат Ce(III)
14	<b>Cu–Ce–Co</b>	Нитрат Cu(II)	Ацетат Ce(III)	Нитрат Co(II)
15	<b>Co–Cu–Ce</b>	Нитрат Co(II)	Нитрат Cu(II)	Ацетат Ce(III)
16	<b>Co–Ce–Cu</b>	Нитрат Co(II)	Ацетат Ce(III)	Нитрат Cu(II)

\* Образцы получены путем пропитки с последующим отжигом композитов  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ , сформированных методом ПЭО на сплаве алюминия Д16. Образец **Ce** – это композиция  $\text{Ce}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ , образец **Co–Ce–Cu** – это композиция  $\text{CuO}/\text{Ce}_x\text{O}_y/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ , аналогично для других образцов.

применялось  $\text{MgK}\alpha$ -излучение. Рабочий вакуум составлял  $5 \times 10^{-7}$  Па. Калибровка спектров проводилась по C1s-линиям углеводородов, энергия которых полагалась равной 285.0 эВ. Для сопоставления состава поверхности и более глубоких слоев проводили травление поверхности бомбардировкой ионами аргона с энергией 5000 эВ в течение 5 мин. В результате удалялся поверхностный слой толщиной ~3 нм.

Для проведения каталитических испытаний использовали универсальную установку проточного типа *VI-CATflow4.2(A)* (ИК СО РАН). В активную зону диаметром 0.9 см и высотой 3 см трубчатого кварцевого реактора помещали 4 образца ( $0.5 \times 2.5 \times 0.1$  см), которые пересыпали кварцевым наполнителем. Исходная реакционная смесь содержала 5% СО + воздух. Скорость потока газа составляла 50 мл/мин. Концентрацию СО и  $\text{CO}_2$  на выходе определяли, используя ИК-газоанализатор “ПЭМ-2”. Интервал исследуемых температур – 20–500°С. Образец нагревали до заданной температуры с шагом 25–50°С со скоростью 20°/мин и выдерживали при этой температуре до установления постоянного состава конечной реакционной смеси (15–20 мин).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Элементный и фазовый составы изучаемых композитов до (образец 1) и после модифицирования (образцы 2–16) представлены в табл. 2. Исходные ПЭО-покрытия, кроме алюминия и кислорода, содержат кремний и натрий – элементы электролита. Из кристаллических фаз в составе покрытия присутствует  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Поскольку содержание кремния в составе покрытий довольно велико (~9 ат. %), можно предположить наличие в составе оксидного слоя аморфного кремнезема. Поэтому состав композитов обозначен как  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ .

Однократные пропитки композитов  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  в растворах нитратов Cu(II), Co(II) и ацетата Ce(III) с последующим термическим разложением солей приводят к кристаллизации в поверхностных слоях индивидуальных оксидов CuO,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CeO}_2$  (№ 2–4, табл. 2). Те же кристаллические фазы регистрируются в бинарных (№ 5–10) и трехкомпонентных системах (№ 11–16).

По данным микронзондового анализа полученный в результате однократной пропитки образец **Ce** содержит в верхнем слое толщиной 2–5 мкм в

Таблица 2. Фазовый и элементный состав модифицированных покрытий

№	Образец	Фазовый состав	Элементный состав*, ат. %							$T_{50}$ , °C	
			O	Al	Si	Co	Cu	Ce	Na	Нагрев.	Охл.
1	SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60.0	29.8	9.2	—	—	—	0.8	—	—
2	Ce	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CeO <sub>2</sub>	59.6	28.6	7.8	—	—	3.4	0.6	353	342
3	Cu	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuO	57.0	28.2	9.1	—	5.3	—	—	260	241
4	Co	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	56.4	25.2	8.6	8.9	—	—	1.0	235	208
5	Cu—Ce	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuO, CeO <sub>2</sub>	54.2	23.6	7.7	—	12.6	1.9	—	173	168
6	Cu—Co	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuO, Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	54.1	16.4	6.6	10.8	12.1	—	—	216	220
7	Co—Cu	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , CuO	53.6	9.3	4.1	16.3	16.7	—	—	221	226
8	Co—Ce	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , CeO <sub>2</sub>	53.9	23.0	9.1	11.3	—	1.9	0.8	231	230
9	Ce—Co	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , CeO <sub>2</sub>	57.6	22.6	7.6	7.9	—	3.8	0.4	219	210
10	Ce—Cu	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CeO <sub>2</sub> , CuO	55.1	21.2	7.6	—	12.8	3.3	—	235	225
11	Ce—Cu—Co	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuO, CeO <sub>2</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	55.1	18.6	6.4	5.9	11.7	2.3	—	176	170
12	Ce—Co—Cu	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CeO <sub>2</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , CuO	54.7	10.1	4.7	13.9	13.6	3.0	—	193	190
13	Cu—Co—Ce	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuO, CeO <sub>2</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	56.6	12.8	5.0	14.9	8.5	2.3	—	161	147
14	Cu—Ce—Co	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuO, CeO <sub>2</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	54.8	15.4	6.3	9.9	11.9	1.7	—	181	170
15	Co—Cu—Ce	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , CuO, CeO <sub>2</sub>	56.5	9.9	4.4	10.5	15.8	2.9	—	150	165
16	Co—Ce—Cu	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , CuO, CeO <sub>2</sub>	54.7	15.4	6.3	9.9	12.0	1.6	—	182	179
17	Ni—Cu—Mn—Co—Ce**	—	53.2	14.0	5.5	8.4	7.6	0.8	—	165	—

\* Элементный состав приведен по данным рентгеноспектрального микрозондового анализа, усреднение на глубину 2–5 мкм.

\*\* Приведены данные работы [14], в составе усредненного поверхностного слоя образца дополнительно содержится 5.9 ат. % Ni и 4.6 ат. % Mn.

среднем ~3 ат. % церия, образец **Co** — ~9 ат. % кобальта, а образец **Cu** — ~5 ат. % меди (№ 2–4, табл. 2). Более высокая концентрация кобальта в анализируемых **Co**-образцах согласуется с литературными данными по более высокой пропиточной способности нитрата кобальта, чем меди [19]. Меньшее значение при встраивании в покрытие церия обусловлено, по-видимому, более низкой концентрацией самого пропиточного раствора (0.5 моль/л Ce(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>).

После вторичного модифицирования (образцы № 5–10, табл. 2) количество активных компонентов зависит как от их природы, так и от последовательности пропитки. Так, при нанесении на **Cu**-образец дополнительно оксида церия или кобальта, концентрация меди в анализируемом поверхностном слое возрастает в ~2.5 раза (сравнить № 3 и 5, 6), то есть при втором отжиге в образцах **Cu—Ce**, **Cu—Co** происходит диффузия меди в поверхностный слой. Аналогичный эффект (концентрирование меди на поверхности) наблюдали при дополнительном нанесении оксида марганца на Ni-, Cu-содержащее оксидное покрытие на композите SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al [14]. Похожий эффект наблюдается при нанесении дополнительных оксидов на поверхность покрытий, содержащих оксид кобальта. В этом случае в поверхностном слое кон-

центрируется кобальт (сравни образцы № 4 и 7, 8). В результате после второго и третьего модифицирования суммарная концентрация активных элементов в анализируемом поверхностном слое композитов

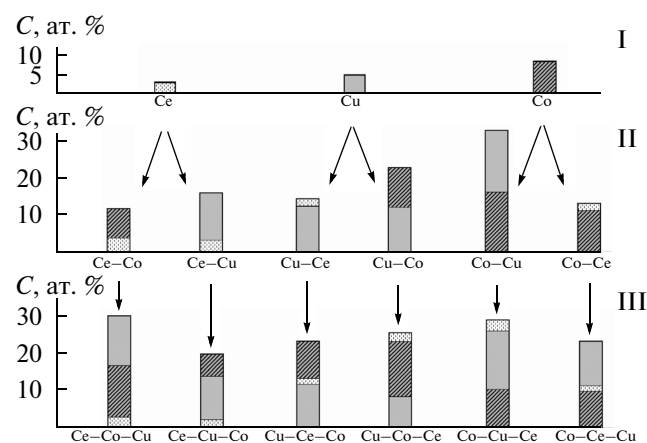


Рис. 2. Влияние последовательности пропитки на концентрацию активных элементов (переходных и редкоземельных металлов). Обозначения образцов как в табл. 1 и 2. I, II, III — соответственно одно-, двух-, и трехкратные модифицирования. Общая высота каждого столбика соответствует суммарной концентрации активных элементов в композите.

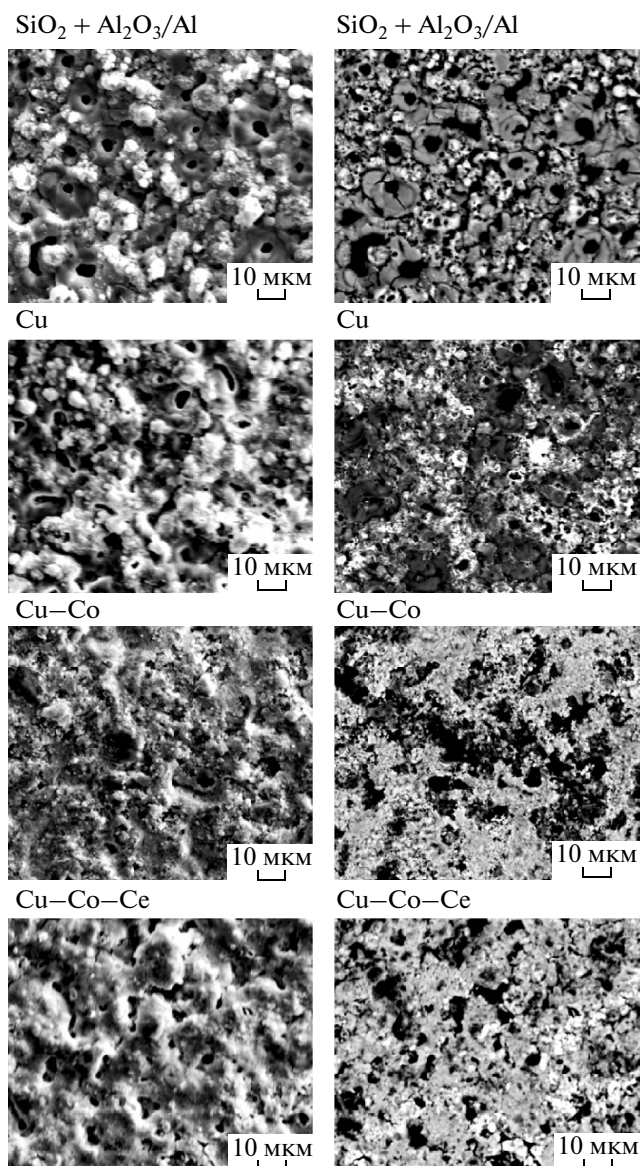


Рис. 3. ЭСМ-изображения поверхности композитов  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  и образцов **Сu**, **Сu–Сo**, **Сu–Сo–Сe** на их основе. Слева приведены амплитудные, справа – фазовые изображения.

заметно возрастает (табл. 2, рис. 2), то есть проявляется синергетический эффект, инициируется выход активных элементов из глубинных слоев на поверхность.

Состав нанесенных на композиты  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  тройных оксидных систем также зависит от последовательности их нанесения (табл. 2, рис. 2). Основные закономерности распределения активных элементов такие же, как и при двукратном модифицировании за исключением церия. Его концентрация в анализируемом поверхностном слое после третьего модифицирования уменьшается, что особенно заметно в тех случаях,

когда нанесение оксида церия является промежуточной операцией (сравнить № 2 и 14, 16), то есть в этих случаях, в отличие от меди и кобальта, церий при отжиге диффундирует в глубину покрытий, а не на поверхность.

Влияние последовательности пропиток на концентрацию встраиваемых элементов также может быть связано с различной селективной адсорбцией катионов металлов на оксидном носителе и нанесенном слое активного компонента, что отмечается в работах [20, 21].

Согласно данным электронной сканирующей микроскопии в процессе нанесения оксидных систем происходит незначительное изменение морфологии поверхности, которое для последовательного нанесения оксидов меди, кобальта и церия на композит  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  показано на рис. 3. Сам композит имеет развитую поверхность, пронизанную порами, с большим числом выступов и впадин. В процессе модифицирования оксиды металлов в первую очередь заполняют участки поверхности вокруг пор. В то же время даже после трехкратного нанесения остаются незакрытые участки поверхности.

Все полученные композиты были протестированы в модельной реакции окисления  $\text{CO}$  в  $\text{CO}_2$ . Зависимости конверсии от температуры для некоторых из них приведены на рис. 4. На основании полученных зависимостей для всех образцов определены температуры 50% конверсии  $\text{CO}$  –  $T_{50}$  (табл. 2, рис. 5).

Исходный композит  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  не обладает каталитической активностью: при температуре  $500^\circ\text{C}$  степень превращения  $\text{CO}$  составляет всего ~5 % (рис. 4а). Согласно полученным данным (табл. 2, рис. 4а и рис. 5), самым активным среди нанесенных индивидуальных оксидных катализаторов является **Сo**-образец: температура полуконверсии  $T_{50} = 236^\circ\text{C}$ . Каталитическая активность **Сu**-образца несколько ниже:  $T_{50} = 260^\circ\text{C}$ . Температура полуконверсии для **Сe**-образца составляет  $354^\circ\text{C}$ . Ряд активности композитов на основе  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  с нанесенными индивидуальными оксидными слоями выглядит следующим образом: **Сo** > **Сu** > **Сe**. Более высокая активность **Сo**-образца по сравнению с **Сu**-образцом не противоречит литературным данным [22]. Согласно убыви удельной каталитической активности оксиды металлов 4-периода располагаются в ряд:  $\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{MnO}_2 > \text{NiO} > \text{CuO} > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{ZnO} > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{TiO}_2$ .

Активность **Сe**-образца ( $\text{Ce}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ ) сопоставима с активностью, приведенной в работе [23] для нанопорошков диоксида церия с размерами частиц 7 нм. Несмотря на то, что собственная каталитическая активность у оксидов церия невысока, они широко применяются в качестве промотора для базовых автомобильных ка-

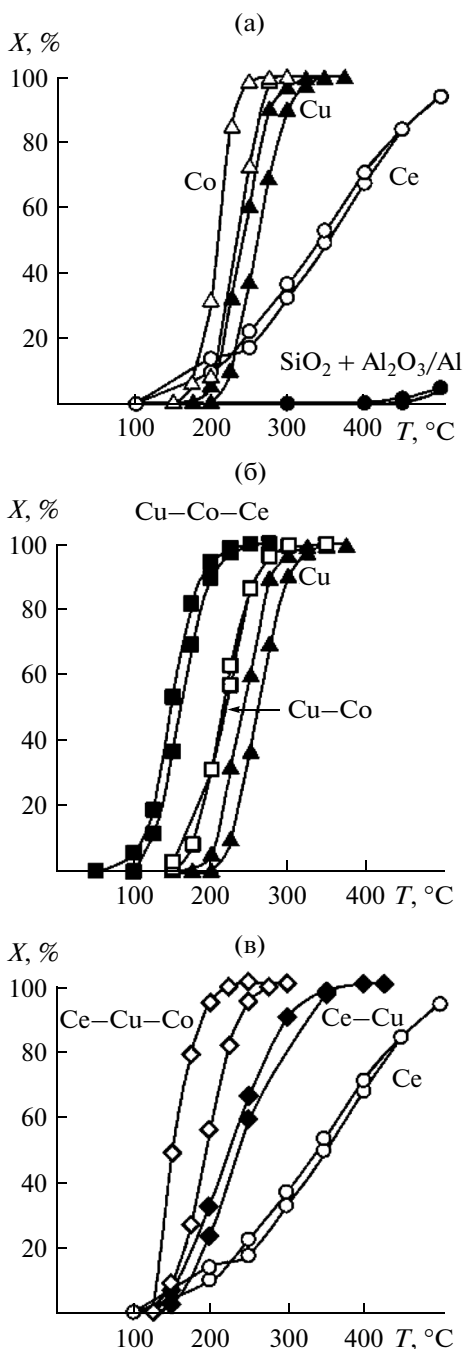


Рис. 4. Температурные зависимости конверсии СО для композитов SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al до и после первого модифицирования (а), для образцов Cu, Cu-Co и Cu-Co-Ce (б), Ce, Ce-Cu и Ce-Cu-Co (в).

тализаторов [24, 25], поскольку благодаря низкому редокс-потенциалу система Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> способна легко поставлять, либо поглощать O<sub>2</sub> при изменении соотношения воздух/топливо в реальных условиях эксплуатации автомобиля. Кроме того, добавка оксида церия повышает термиче-

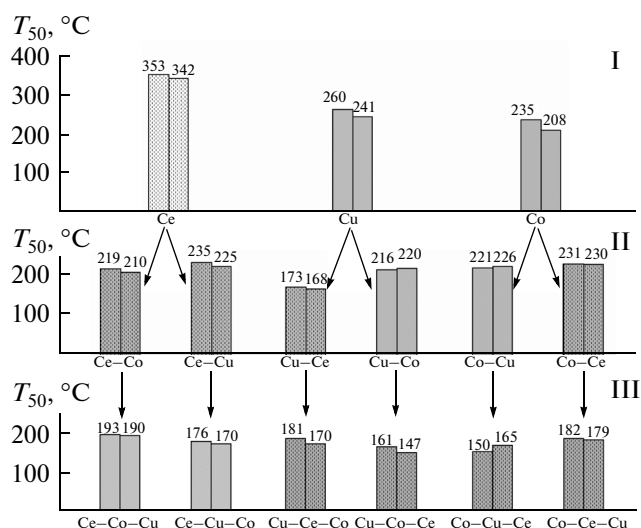


Рис. 5. Влияние последовательности пропитки композитов SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al на температуру полуконверсии СО. Обозначения образцов как в табл. 1 и 2.

скую устойчивость пористой структуры покрытия из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [8].

Второе модифицирование (табл. 2, рис. 4 и 5), как правило, приводит к заметному увеличению каталитической активности образцов в реакции окисления СО. В большинстве случаев температура полуконверсии для двойных систем укладывается в диапазон 210–235°C (рис. 5), а ряд каталитической активности имеет вид:

$$\text{Cu-Ce} > \text{Cu-Co} \approx \text{Ce-Co} > \text{Co-Cu} > > \text{Co-Ce} \geq \text{Ce-Cu}.$$

Исключение составляют образцы Cu-Ce, для которых T<sub>50</sub> = 173°C. При обратном порядке пропитки (Ce-Cu) температура полуконверсии значительно выше T<sub>50</sub> = 235°C. В остальных случаях порядок пропитки незначительно сказывается на активности образцов. В литературе высокая активность медноцериевых катализаторов в окислении СО объясняется синергетическим эффектом, вызванным взаимодействием Cu-Ce, при котором оба компонента легче восстанавливаются и окисляются, чем по отдельности [2, 26, 27], энергия активации процессов восстановления и реокисления, полученная на оксидных катализаторах, содержащих оба оксида меди и церия, на 20 кДж/моль ниже, чем на катализаторах с индивидуальными оксидами меди или церия [28].

В остальных случаях синергетический эффект также наблюдается, однако порядок пропитки уже не играет такого значения. Так, если для образца Co-Cu температура полуконверсии составляет 221°C, то для образца Cu-Co T<sub>50</sub> = 216°C. В случае кобальтмедных оксидных систем, высокую активность которых отмечают в работах [29–32], си-

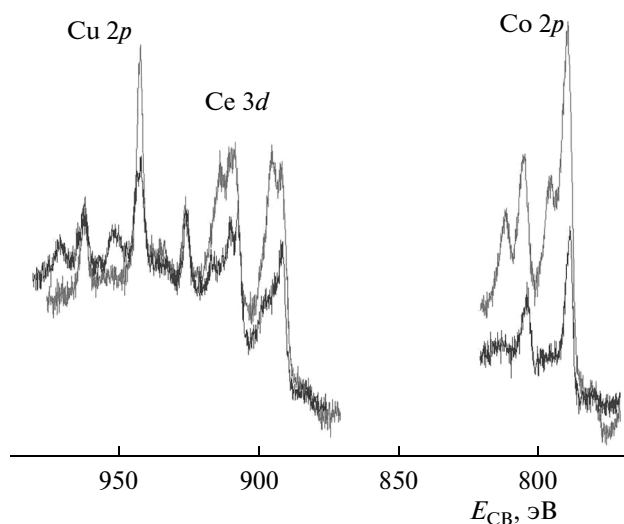
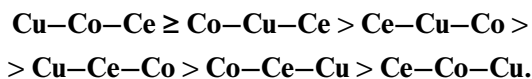


Рис. 6. Рентгеноэлектронные спектры поверхностного (нижний спектр) и приповерхностного (верхний спектр) слоев композита **Cu–Co–Ce**.

нергический эффект может быть связан с частичным образованием нестехиометрического твердого раствора шпинельной структуры  $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{--Co}_3\text{O}_4$ . Шпинель отличается от индивидуальных оксидов кобальта и меди легкостью перестройки структуры, наличием в ней дефектов и особым механизмом электронного обмена — “перескоком” между соседними ионами.

Для всех исследуемых трехкомпонентных оксидных структур каталитическая активность (табл. 2, рис. 4 и 5) выше, чем для индивидуальных и бинарных (за исключением **Cu–Ce**), а  $T_{50}$  составляет от 147–193°C. На основании полученных результатов можно заключить, что каталитическая активность тройных оксидных структур уменьшается в следующем порядке:



Наибольшую активность проявляют катализаторы **Cu–Co–Ce** и **Co–Cu–Ce**, полученные в результате нанесения слоя оксида церия на **Co–Cu** и **Cu–Co** образцы. Температура полуконверсии CO на композитах **Cu–Co–Ce** и **Co–Cu–Ce** (161/147 и 150/165°C соответственно) почти такая же, что и на полученном ранее сочетанием методов ПЭО и многократной последовательной пропиткой **Ni–Cu–Mn–Co–Ce**-катализаторе на алюминиевой подложке, содержащем, ат. %: 5.9 Ni, 7.6 Cu, 4.6 Mn, 8.4 Co, 0.8 Ce ( $T_{50} = 165^\circ\text{C}$  (табл. 2)). Следовательно, стадии пропитки нитратами никеля и марганца с последующими отжигами можно исключить без существенной потери активности.

Более высокая активность тройных оксидных структур в (табл. 2, рис. 5) согласуется с литера-

турными данными [33, 34]. Так, в работе [34] показано, что высокая активность катализаторов **CuO/CoO/CeO<sub>2</sub>** (в реакции селективного окисления CO) обусловлена сильным взаимодействием нанесенных оксидов меди и кобальта с диоксидом церия с образованием на поверхности кластеров **Cu–Co–Ce–O**. При адсорбции CO на поверхности таких катализаторов образуются комплексы  $\text{Co}^{\delta+}\text{--CO}$  и  $\text{Cu}^+\text{--CO}$ , а окисление карбонильной группы в этих комплексах кислородом кластеров **Cu–Co–Ce–O** происходит при 140–160°C. В работе [20] отмечается, что **CeO<sub>2</sub>** способствует образованию активных фаз, формирующих каталитически активные участки на поверхности образцов **CeO<sub>2</sub> + CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, **CeO<sub>2</sub> + CoO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** и **CeO<sub>2</sub> + CuCoO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**.

Для катализаторов гетерогенных процессов важен химический состав поверхности, контактирующей с газами. Для определения химического состава поверхности был применен метод рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС). Пример РЭ-спектров поверхностного и приповерхностного слоев композита **Cu–Co–Ce** приведен на рис. 6.

По данным РЭС в составе поверхностных и приповерхностных слоев рассматриваемых образцов отсутствуют алюминий и кремний, т.е. слой покрытия толщиной ~6 нм состоит преимущественно из оксидов нанесенных металлов. Поверхностные слои содержат значительное количество углерода (табл. 3). После удаления слоя толщиной ~3 нм вследствие ионного травления концентрация углерода снижается, и, соответственно, возрастает содержание активных компонентов. При этом содержание каждого компонента зависит от последовательности нанесения слоев. Если в приповерхностном слое образца **Cu–Co** концентрация кобальта равна ~40 ат. %, то в **Co–Cu** — ~3 ат. %, а в **Co–Cu–Ce** — ~5 ат. %. Однако сумма всех активных компонентов меняется незначительно ~37–50 ат. %. Таким образом, при последовательном встраивании компонентов путем пропитки и отжига происходит нанесение следующего слоя на предыдущий, т.е. образуется “сэндвич”, компоненты которого взаимодействуют как между собой, так и с носителем и подложкой с образованием шпинелей или других структур. Кроме того, по мнению авторов [10] возможно протекание одноэлектронных переносов между катионами металлов переменной валентности в смеси однофазных оксидов.

Согласно данным РЭС (рис. 6), в поверхностном слое присутствуют  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ . В приповерхностном слое (после ионного травления), наряду с перечисленными выше компонентами, присутствуют медь в состоянии  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$ .

Таким образом, последовательное введение кислородных соединений **Cu(II)**, **Co(II)**, **Ce(III)** в

**Таблица 3.** Энергия связи и концентрация элементов в поверхностных (в числителе) и приповерхностных (в знаменателе) слоях некоторых из модифицированных покрытий

Активный компонент	Cu ( $2p_{3/2}$ )		Ce ( $3d_{5/2}$ )		Co ( $2p_{3/2}$ )		O 1s		C 1s	
	$E$ , эВ	$C$ , ат. %	$E$ , эВ	$C$ , ат. %	$E$ , эВ	$C$ , ат. %	$E$ , эВ	$C$ , ат. %	$E$ , эВ	$C$ , ат. %
Co					$\frac{780.5}{780.5}$	$\frac{18.1}{44.6}$	$\frac{530.3}{529.7}$	$\frac{39.0}{43.9}$	$\frac{285.0}{285.0}$	$\frac{42.9}{11.5}$
Cu–Co	$\frac{934.8}{933.2}$	$\frac{6.4}{5.7}$			$\frac{780.3}{780.7}$	$\frac{15.6}{39.7}$	$\frac{530.0}{529.8}$	$\frac{35.2}{38.8}$	$\frac{285.0}{285.0}$	$\frac{42.9}{15.8}$
Co–Cu	$\frac{934.4}{932.8}$	$\frac{13.5}{34.4}$			$\frac{780.6}{780.9}$	$\frac{1.8}{3.0}$	$\frac{530.2}{530.1}$	$\frac{30.7}{30.9}$	$\frac{285.0}{285.0}$	$\frac{54.1}{31.7}$
Co–Cu–Ce	$\frac{934.1}{933.1}$	$\frac{10.5}{19.6}$	$\frac{882.8}{883.0}$	$\frac{8.7}{15.5}$	$\frac{780.0}{781.0}$	$\frac{1.2}{5.0}$	$\frac{529.8}{530.0}$	$\frac{46.3}{50.6}$	$\frac{285.0}{285.0}$	$\frac{33.3}{9.3}$
Co–Ce–Cu	$\frac{934.2}{933.0}$	$\frac{17.7}{41.4}$	$\frac{883.0}{883.1}$	$\frac{1.7}{4.4}$	$\frac{780.2}{781.0}$	$\frac{2.2}{4.4}$	$\frac{530.0}{530.3}$	$\frac{38.9}{38.1}$	$\frac{285.0}{285.0}$	$\frac{39.6}{11.7}$
Cu–Co–Ce	$\frac{934.0}{933.4}$	$\frac{7.3}{7.5}$	$\frac{883.0}{883.0}$	$\frac{4.6}{9.0}$	$\frac{780.0}{780.7}$	$\frac{7.8}{25.2}$	$\frac{529.9}{529.8}$	$\frac{44.4}{50.8}$	$\frac{285.0}{285.0}$	$\frac{35.9}{7.5}$

оксидные слои  $Al_2O_3 + SiO_2$  на сплаве алюминия Д16 методом импрегнирования с последующим отжигом сопровождается снижением температуры полуконверсии CO в  $CO_2$ , т.е. повышением каталитической активности формируемых катализаторов. Величина температуры полуконверсии образца с тройной пропиткой **Cu–Co–Ce** оставляет  $161^\circ C$ . Каталитические свойства изученных систем в окислении CO воспроизводимы и стабильны во времени. Полученные образцы перспективны для испытаний в качестве катализаторов окисления других соединений, в том числе, содержащихся в отработанных газах автомобилей, а именно  $NO_x$  и  $C_xH_y$ .

## ВЫВОДЫ

1. Сочетанием методов плазменно-электролитического оксидирования и пропитки с последующим отжигом на сплаве алюминия получены покрытия, содержащие один или несколько кристаллических оксидов кобальта, меди и церия, нанесенных в различной последовательности. Установлено, что состав поверхностных слоев и каталитическая активность композитов зависит от последовательности нанесения активных компонентов на носитель.

2. Методом рентгеноэлектронной спектроскопии показано, что при последовательном встраивании компонентов путем пропитки и последующего отжига, происходит нанесение следующего слоя на предыдущий, т.е. образуется так называемый “сэндвич”. В поверхностном слое присутствуют  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$ . В приповерхностном слое, на-

ряду с перечисленными выше компонентами, присутствуют  $Cu^+$ ,  $Co^{2+}$  и  $Ce^{3+}$ .

3. Установлено, что все исследованные композиты обладают каталитической активностью в реакции окисления CO в  $CO_2$ , при этом введение второго и третьего компонента повышает каталитическую активность образцов. Из изученных систем наиболее активными являются композиты  $Ce_xO_y/CuO/SiO_2 + Al_2O_3/Al$ ;  $Ce_xO_y/Co_3O_4/CuO/SiO_2 + Al_2O_3/Al$  и  $Ce_xO_y/CuO/Co_3O_4/SiO_2 + Al_2O_3/Al$ .

4. Полученные результаты показывают перспективность подхода, основанного на применении метода плазменно-электролитического оксидирования в силикатных электролитах в сочетании с методами пропитки с последующим отжигом, для получения промышленных катализаторов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Somekawa S., Hagiwara T., Fujii K. et al.* // Appl. Catal. A-Gen. 2011. V. 409–410. P. 209.
2. *Sager S.M., Kondarides D.I., Verykios X.E.* // Appl. Catal. B-Environ. 2011. V. 103. P. 275.
3. *Ludviková J., Jirátova K., Kovanda F.* // Chem. Pap. 2012. V. 66. P. 589.
4. *Черных Г.В., Тихов С.Ф., Садыков В.А., Лысов В.Ф.* Патент РФ 2103057. 1998.
5. *Kašpar J., Formasiero P., Hickey N.* // Catal. Today. 2003. V. 77. P. 419.
6. *Matsumoto S.* // Catal. Today. 2004. V. 90. P. 183.
7. *Соловьев С.А., Орлик С.Н.* // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. С. 734.
8. *Tikhov S.F., Chernykh G.V., Sadykov V.A. et al.* // Catal. Today. 1999. V. 53. P. 639.



9. Черных И.В., Лукьянчук И.В., Руднев В.С. и др. // Журн. прикл. химии. 2013. Т. 86. С. 345.
10. Ахмадуллин Р.М., Буй Д.Н., Ахмадулина А.Г. // Бутилеровские сообщения. 2012. Т. 32. № 11. С. 113.
11. Боресков Г.К. Катализ. Вопросы теории и практики. Изб. труды. Новосибирск: Наука, 1987. 536 с.
12. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М: Наука, 1988. 303 с.
13. Тырина Л.М., Руднев В.С., Зорин А.В. и др. // Журн. прикл. химии. 2013. Т. 86. С. 1691.
14. Тырина Л.М., Руднев В.С., Устинов А.Ю. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. С. 508.
15. Садыков В.А., Павлова С.Н., Бунина Р.В. и др. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. С. 243.
16. Фаррауто Р.Дж., Хек Р.М. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. С. 646.
17. Ganley J.C., Riechmann K.L., Seebauer E.G., Masel R.I. // J. Catal. 2004. V. 227. P. 26.
18. Ямпольский А.М. Травление металлов. М.: Металлургия, 1980. 168 с.
19. Дульнев А.В., Ефремов В.Н., Обысов М.А. и др. // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. С. 1501.
20. Spasova I., Velichkova N., Nihianova D., Kristova M. // J. Colloid Interface Sci. 2011. V. 354. P. 777.
21. Feltes T.E., Espinosa-Alonso L., de Smit E. et al. // J. Catal. 2010. V. 270. P. 95.
22. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. Уч. пособие для вузов. М.: ИКЦ "Академкнига", 2004. 679 с.
23. Лермонтов А.С., Иванов И.К., Якимова М.С. // Докл. АН. 2010. Т. 430. С. 54.
24. Meille V. // Appl. Catal. A-Gen. 2006. V. 315. P. 1.
25. Сааб Е., Ауд С., Аби-Аад Е. и др. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. С. 899.
26. Lenzion-Bielun Z., Bettahar M.M., Monteverdi S. et al. // Catal. Lett. 2010. V. 134. P. 196.
27. Ильичев А.Н., Фирсова А.А., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. С. 602.
28. Heynderickx P.M., Thybaut J.W., Poelman H. et al. // J. Catal. 2010. V. 272. P. 109.
29. Lukiyanchuk I.V., Rudnev V.S., Chernykh I.V. et al. // Surf. Coat. Technol. 2013. V. 231. P. 433.
30. El-Shobaky H.G. // Appl. Catal. A-Gen. 2004. V. 278. P. 1.
31. Завьялова У.Ф., Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н. и др. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. С. 795.
32. Колотилов С.В., Гавриленко К.С., Канцеров М.Р. и др. // Теорет. и эксперим. химия. 2005. Т. 41. С. 331.
33. Орлик С.Н., Канцеров М.Р., Шашкова Т.К. и др. // Теорет. и эксперим. химия. 2013. Т. 49. С. 20.
34. Фирсова А.А., Хоменко Т.И., Ильичев А.Н., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. С. 713.