

УДК 544.47, 544.473-039.63, 66.074.331

DOI: 10.15372/KhUR20170205

## **Окисление CO на катализаторах Pd/MeO<sub>x</sub>/M, в которых носитель MeO<sub>x</sub>/M приготовлен плазменным на- пылением (MeO<sub>x</sub> = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MnO<sub>2</sub>; M = Ni–Al/нержавеющая сталь)\***

В. А. БОРИСОВ<sup>1,2</sup>, С. С. СИГАЕВА<sup>1,3</sup>, Г. И. СУПРУНОВ<sup>4</sup>, Е. А. АНОШКИНА<sup>1</sup>, В. Л. ТЕМЕРЕВ<sup>1</sup>, А. Л. ИВАНОВ<sup>5</sup>,  
П. Г. ЦЫРУЛЬНИКОВ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН,  
Омск, Россия

E-mail: borisovtiger86@mail.ru

<sup>2</sup>Омский государственный технический университет,  
Омск, Россия

<sup>3</sup>Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского,  
Омск, Россия

<sup>4</sup>АО “Омский НИИ технологии и организации производства двигателей”,  
Омск, Россия

<sup>5</sup>Сибирская государственная автомобильно-дорожная академия,  
Омск, Россия

### **Аннотация**

Исследована активность в реакции окисления CO катализаторов MeO<sub>x</sub>/M и Pd/MeO<sub>x</sub>/Ni–Al/HC, в которых вторичный носитель MeO<sub>x</sub> (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MnO<sub>2</sub>) нанесен на Ni–Al/HC (сетки из нержавеющей стали с напыленным слоем Ni–Al). Для сопоставления также приготовлены образцы, в которых для напыления подслоя Ni–Al использованы сетки из фехрала и никрома. Показано, что промежуточное покрытие Ni–Al, обеспечивающее повышение адгезии оксидов к металлической подложке, само обладает каталитической активностью. По результатам каталитических испытаний определены наиболее активные образцы, активированные и не активированные палладием. Все катализаторы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. Наиболее активный образец Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni–Al/HC дополнительно исследован методом сканирующей электронной микроскопии с локальным микроанализом.

**Ключевые слова:** окисление CO, катализаторы, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MnO<sub>2</sub>, плазменное нанесение, [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, сканирующая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ

### **ВВЕДЕНИЕ**

Одна из самых важных экологических проблем в современном мире связана с загрязнением воздуха вследствие активного использования автотранспорта и развития химичес-

кой промышленности. Наибольший вклад в загрязнение воздуха населенных пунктов вносят выбросы выхлопных газов автомобилей. Проблема постоянно усугубляется из-за высоких темпов роста автомобильного парка при ограниченной пропускной способности городских автотрасс. В среднем по России вклад автотранспорта в загрязнение атмосферного воздуха составляет 40–45 %, а в крупных городах он достигает 90 % [1].

\* Материалы V Всероссийской научной молодежной школы-конференции “Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии”, 15–20 мая 2016 г., Чернолучье (Омская обл.).

Решением данной проблемы стало использование катализитических нейтрализаторов выхлопных газов автомобилей, широко применяемых в развитых странах с 1970-х годов [2]. Современный катализитический нейтрализатор представляет собой керамический или металлический сотовый блок, на внутреннюю поверхность которого нанесен катализитически активный слой. Массовые катализитические нейтрализаторы чаще всего изготавливают на основе керамических блоков, которые в результате локального перегрева, попадания воды или механического удара могут легко разрушиться. Металлические носители, благодаря высокой теплопроводности, термостойкости, механической прочности, стойкости к тепловым ударам и возможности легко придать им необходимую геометрическую форму, конкурируют с керамическими сотовыми блоками [3, 4]. Нанесенные пропиткой на металлические блоки вторичные носители на основе оксидов алюминия, кремния и цеолитов в результате термоударов при перегревах и при механических нагрузках постепенно теряют прочность сцепления с основным носителем и отслаиваются. Поэтому разработка и исследование способов приготовления нанесенных на металлические носители катализаторов с повышенной механической прочностью и термостабильностью и их исследование актуальны [5]. Одним из перспективных методов может быть плазменное нанесение катализитических покрытий [6]. Технология плазменного напыления различных покрытий хорошо отработана [7], и основная задача исследования состоит в том, чтобы путем подбора подходящих предшественников катализитически активных веществ и условий их нанесения определить, какие факторы (природа и свойства предшественников, условия плазмохимического напыления) влияют на активность синтезированных катализаторов.

В нашем случае выбор носителей сделан на основании литературных данных и результатов собственных работ. Так, в [8–12] использованы фехраль и нержавеющие стали (НС) марок X15Ю5 и X20Н10Т.

Выбор исходных оксидов для плазмохимического нанесения активного слоя на термостабильные сплавы также сделан на основа-

нии литературных данных и результатов собственных работ [10, 11, 13].

Покрытия на металлическом ленточном носителе, использованные в [11], содержат Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, CuO и сумму оксидов редкоземельных элементов. При этом активность катализаторов, полученных плазмохимическим методом, сопоставима с активностью образцов, полученных традиционным пропиточным способом [14].

Цель работы – исследование катализитических свойств оксидных образцов, синтезированных плазменным напылением на сетки из НС, и этих же катализаторов, активированных палладием. Катализитические свойства образцов определяли в модельной реакции окисления CO. Ранее [15, 16] аналогичные катализаторы были испытаны в реакции глубокого окисления метана и окисления CO.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Приготовление катализаторов

Приготовление катализаторов включало несколько этапов. Сетки из НС марки 12Х18Н10Т и из фехрала и никрома подвергали абразивно-струйной обработке порошком карбida кремния. Для лучшего сцепления оксидного покрытия с сеткой из НС на нее предварительно наносили подслой из термореагирующего порошка ПТ-Ю10Н (90 % Ni, 10 % Al), толщина подслоя примерно 30 мкм. Поверхность НС после покрытия порошком ПТ-Ю10Н шероховатая, обладает большей адгезией по отношению к порошкам оксидов, чем поверхность НС без подслоя. Покрытия из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MnO<sub>2</sub> наносили плазменным методом из соответствующих порошков оксидов и механических смесей индивидуальных оксидов в три прохода плазмотрона с каждой стороны. Для нанесения покрытий использовали фракции порошков с размерами частиц оксидов 30–50 мкм, оптимальными для плазменного нанесения. В качестве плазмообразующего газа использовали аргон с 5 % водорода. Температура в плазме, согласно литературным данным, составляла примерно 10 000 °C [17]. После нанесения палладия, при последующих обработках образцов для перевода палладия в активную

форму ( $\text{PdO}$ ), нанесенный подслой  $\text{Ni-Al}$  может окисляться до активного при глубоком окислении  $\text{NiO}$  [18]. По этой причине мы также исследовали каталитическую активность образцов  $\text{Ni-Al}/\text{HC}$  и  $\text{Pd}/\text{Ni-Al}/\text{HC}$ .

Палладий наносили пропиточным методом из раствора  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ . После пропитки образцы сушили в течение 2 ч при  $110^\circ\text{C}$  и затем прокаливали на воздухе в течение 3 ч при  $500^\circ\text{C}$ .

### Каталитические испытания

Каталитические характеристики образцов в реакции окисления CO определяли на установке проточного типа с использованием исходной газовой смеси состава: 1 % CO + 99 % воздуха. Навеска катализатора для испытаний составляла  $(3.40 \pm 0.03)$  г, объем примерно равен  $2 \text{ см}^3$ . Трубчатый реактор с внутренним диаметром 10 мм изготовлен из стекла “пирекс”. Расход газовой смеси составлял 300 мл/мин. Время контакта примерно 0.4 с, интервал температур  $50$ – $500^\circ\text{C}$ . Концентрацию CO до и после реакции определяли хроматографически с разделением смеси на насадочной колонке, заполненной цеолитом CaA (3 м), и с помощью детектора по теплопроводности. В качестве внутреннего стандарта использовали азот, входящий в состав реакционной смеси.

После выхода каталитической активности на стационар, т. е. получения близких по соотношению  $P_{\text{ИРС}}^{\text{CO}} / P_{\text{ИРС}}^{\text{N}_2}$  трех хроматограмм для исходной реакционной смеси (ИРС) и смеси после реактора (СПР) при одной и той же температуре, рассчитывали степени превращения CO  $X_{\text{CO}}$ :

$$X_{\text{CO}} = \frac{(P_{\text{ИРС}}^{\text{CO}} / P_{\text{ИРС}}^{\text{N}_2}) - (P_{\text{СПР}}^{\text{CO}} / P_{\text{СПР}}^{\text{N}_2})}{P_{\text{ИРС}}^{\text{CO}} / P_{\text{ИРС}}^{\text{N}_2}}$$

где  $P_{\text{ИРС}}^{\text{CO}}$  – площадь пика CO в исходной реакционной смеси;  $P_{\text{ИРС}}^{\text{N}_2}$  – площадь пика  $\text{N}_2$  в исходной реакционной смеси;  $P_{\text{СПР}}^{\text{CO}}$  – площадь пика CO в смеси после реактора;  $P_{\text{СПР}}^{\text{N}_2}$  – площадь пика  $\text{N}_2$  в смеси после реактора.

Активность оценивали по температурам достижения 50 % степени превращения ( $T_{50\%}$ ) и по степени превращения при  $500^\circ\text{C}$ .

### Характеризация образцов

Фазовый состав оксидных носителей определяли методом порошковой дифрактометрии на дифрактометре D8 Advance (Bruker) с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения с шагом  $0.05^\circ$  и временем накопления сигнала 2 с, напряжение 40 кВ, сила тока 40 мА. Регистрация дифрагированного излучения осуществлялась позиционно-чувствительным детектором LynxEye (Bruker).

Для исследования нанесенный оксидный слой удаляли с сетки из HC. Полученный порошок растирали в агатовой ступке и наносили на аморфную подложку ( $\text{SiO}_2$ ). Расшифровку полученных дифрактограмм проводили с использованием базы данных по порошковой дифракции ICDD PDF-2 2006 г. Расчет размеров ОКР выполняли в программе TOPAS 4.2 (Bruker). При расчетах использовали метод фундаментальных параметров (FP).

Исследование морфологии и состава поверхности образцов проведено с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM-6610LV Jeol, оснащенного спектрометром рентгеновского микроанализа INCAx-Act Oxford Instruments.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### Характеристика образцов

Массу наносимых подслоя  $\text{Ni-Al}$  и оксидов определяли взвешиванием образцов после абразивно-струйной обработки исходной сетки из HC, нанесения подслоя и нанесения оксидов (табл. 1).

Для исследования взяты образцы HC, для сравнения – образцы никрома и фехраля, с содержанием напыленного подслоя от ~6 до 22 мас. %.

В зависимости от природы оксида (смеси оксидов) и металлической матрицы наблюдается следующее (см. табл. 1). Оксид алюминия на систему “подслой/металлическая сетка” наносится с высоким коэффициентом прилипания: привес составляет 29.2, 30.2 и 43.8 мас. % на HC, никроме и фехрале соответственно.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{CeO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{MnO}_2$  наносятся гораздо хуже:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{CeO}_2$  дает привес всего в 10.0 % (75 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 25 %  $\text{CeO}_2$ ),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –

ТАБЛИЦА 1

Характеристики образцов после нанесения подслоя и оксидов на металлические носители

Номер образца	Образцы	Доля нанесенного подслоя Ni-Al*, мас. %	Доля нанесенного слоя $\text{MeO}_x$ , мас. %
1	Ni-Al/HC	21.7	—
2	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-Al}/\text{HC}$	19.0	29.2
3	$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CeO}_2/\text{Ni-Al}/\text{HC}$	17.6	10.0
4	$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MnO}_2/\text{Ni-Al}/\text{HC}$	17.5	7.2
5	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-Al}/\text{нихром}$	8.8	30.2
6	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-Al}/\text{фехраль}$	5.7	43.8

\* От массы всего образца.

$\text{MnO}_2$  – 7.2 % (75 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 25 %  $\text{MnO}_2$ ). Низкую степень нанесения смесей оксидов можно объяснить разной температурой плавления оксидов и разной динамикой их нагрева в плазме.

### Катализическая активность

На рис. 1, а и в табл. 2 представлены результаты определения активности катализаторов  $\text{MeO}_x/\text{Ni-Al}/\text{HC}$ .

Как следует из данных табл. 2, приготовленные методом плазменного нанесения оксидные катализаторы и сама сетка из HC, не содержащие палладий, малоактивны в реакции окисления CO. По степени превращения X при 500 °C катализаторы на (Ni-Al)/HC в окислении CO образуют следующий ряд: Ni-Al (85 %) >  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CeO}_2$  (76 %) >  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MnO}_2$  (74 %) >  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (64 %) > HC (2 %). Величина  $T_{50\%}$  для образца с максимальным значением X ( $\text{Ni-Al}/\text{HC}$ ) составляет 420 °C. Невысокую активность катализаторов, полученных плазменным способом, можно объяснить малой удельной поверхностью нанесенного слоя. Этую проблему можно решить путем развития поверхности нанесенных оксидов различными термохимическими обработками. Так, образец Ni-Al/HC активен как за счет

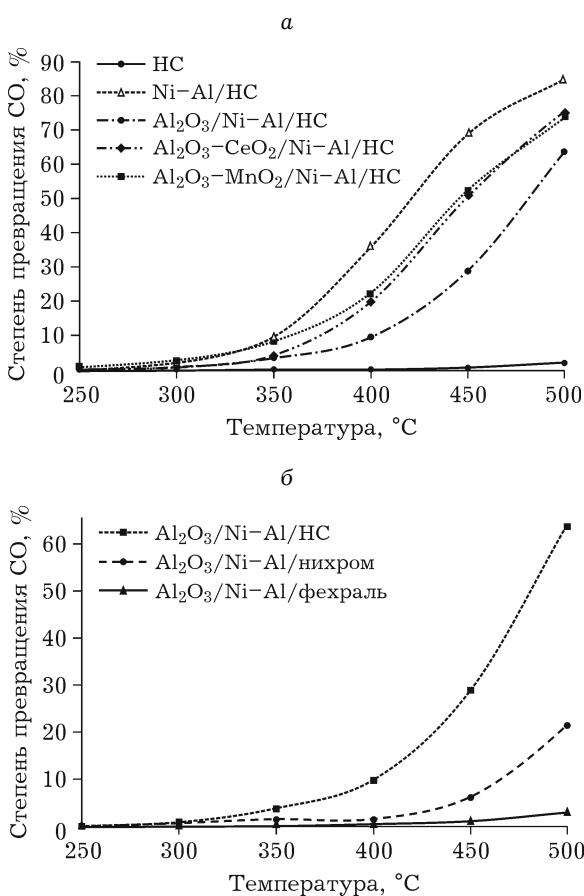


Рис. 1. Влияние природы вторичного оксидного (а) и металлического (б) носителей на катализическую активность не активированных палладием образцов в реакции окисления CO.

ТАБЛИЦА 2

Катализические характеристики оксидных катализаторов, приготовленных плазменным нанесением на HC

Катализаторы	$T_{50\%}$ , °C	X, %
HC	—	2
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-Al}/\text{HC}$	478	64
$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CeO}_2/\text{Ni-Al}/\text{HC}$	447	76
$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MnO}_2/\text{Ni-Al}/\text{HC}$	445	74
Ni-Al/HC	420	85

Примечание.  $T_{50\%}$  – температура достижения полупревращения, X – степень превращения при 500 °C.

диспергирования сплава Ni-Al при плазменном нанесении, так и за счет окисления никеля до NiO. Оксид NiO – третий (после  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{CuO}$ ) по активности в окислении CO в ряду активности оксидов переходных металлов IV периода [19]. Относительно высокая активность сплава Ni-Al также может быть связана с тем, что при окислении на воздухе при прокаливании ( $500^\circ\text{C}$ ) образуется система  $\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  и шпинель  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  [20].

На рис. 1, б представлены результаты исследования влияния материала сетки на степень превращения CO.

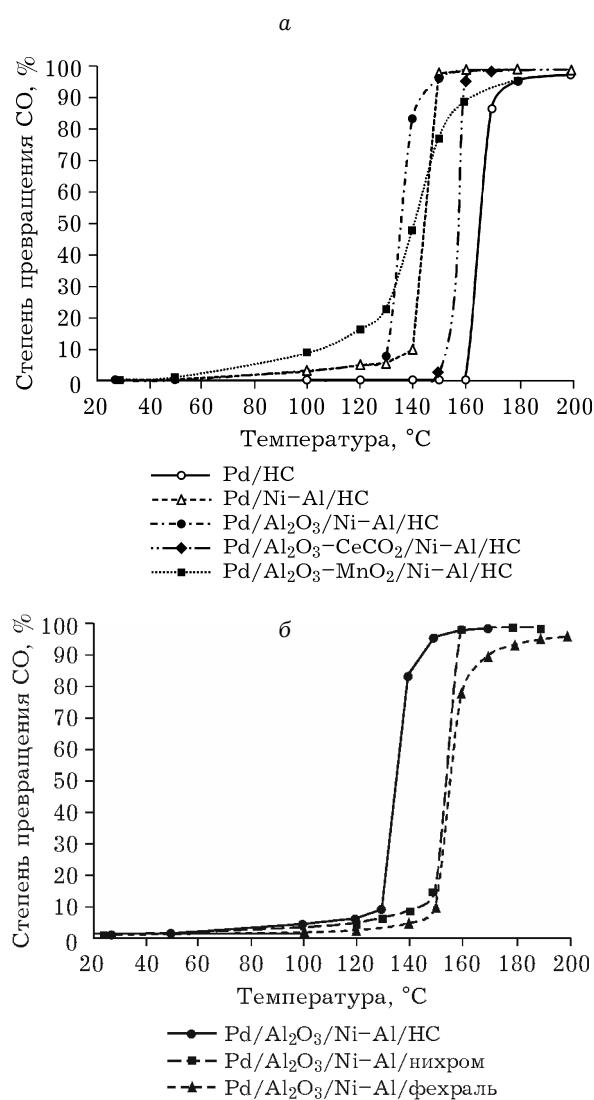


Рис. 2. Влияние природы вторичного оксидного (а) и металлического (б) носителей на катализическую активность палладийсодержащих образцов (содержание Pd 0.25 %) в реакции окисления CO.

ТАБЛИЦА 3

Катализитические характеристики оксидных катализаторов, активированных палладием (0.25 мас. %)

Катализаторы	$T_{50\%}$ , $^\circ\text{C}$	X при $200^\circ\text{C}$ , %
Pd/HC	164	98
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ni-Al/HC	135	100
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeCO <sub>2</sub> /Ni-Al/HC	156	100
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MnO <sub>2</sub> /Ni-Al/HC	141	98
Pd/Ni-Al/HC	147	100

По степени превращения X при  $500^\circ\text{C}$  катализаторы  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-Al}/\text{металлическая сетка}$  в окислении CO составляют ряд:  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-Al}/\text{HC}$  (64 %) >  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-Al}/\text{HX}$  (21 %) >  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-Al}/\text{ФХР}$  (3 %). Такую зависимость можно объяснить, главным образом, меньшим количеством нанесенного подслоя Ni-Al на никромовом и фехральевом носителях (см. табл. 1).

Активация палладием оксидных образцов на НС значительно повышает их активность. На рис. 2, а и в табл. 3 представлены результаты испытаний в реакции окисления CO активированных палладием образцов  $\text{Pd}/\text{MeO}_x/\text{Ni-Al}/\text{HC}$ . Видно, что оксидные катализаторы и сама сетка из НС, модифицированные палладием, активны в реакции окисления CO. По температуре полупревращения  $T_{50\%}$  катализаторы, модифицированные палладием, составляют ряд:  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-Al}/\text{HC}$  ( $135^\circ\text{C}$ ) >  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MnO}_2/\text{Ni-Al}/\text{HC}$  ( $141^\circ\text{C}$ ) >  $\text{Pd}/\text{Ni-Al}/\text{HC}$  ( $147^\circ\text{C}$ ) >  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CeCO}_2/\text{Ni-Al}/\text{HC}$  ( $156^\circ\text{C}$ ) >  $\text{Pd}/\text{HC}$  ( $164^\circ\text{C}$ ). Высокую катализическую активность катализатора  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-Al}/\text{HC}$  можно объяснить тем, что содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в этом образце выше (29.2 %), чем в других катализаторах. Согласно литературным данным, именно нанесение Pd на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  обеспечивает наибольшую активность катализаторов в глубоком окислении.

По температуре полупревращения  $T_{50\%}$  катализаторы, модифицированные палладием,  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-Al}/\text{металлическая сетка}$ , в окислении CO составляют ряд:  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-Al}/\text{HC}$  ( $135^\circ\text{C}$ ) >  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-Al}/\text{нихром}$  ( $152^\circ\text{C}$ ) >  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-Al}/\text{фехраль}$  ( $155^\circ\text{C}$ ) (см. рис. 2, б).

ТАБЛИЦА 4

Фазовый состав и размеры областей когерентного рассеяния обнаруженных фаз

Образцы	Фазовый состав	ОКР, нм
$\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CeO}_2/\text{Ni-Al/HC}$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	>100
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	23±1
	$\text{CeO}_2$ кубический	90±10
	Ni кубический	36±2
$\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-Al/HC}$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	>100
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	17±2
	Ni кубический	34±3
$\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_2/\text{Ni-Al/HC}$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	>100
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	22±1
	Ni кубический	37±1
$\text{Pd}/\text{Ni-Al/HC}$	$\text{Ni}_5\text{Al}_3$ орторомбический	27±1
	Ni кубический	20±1

#### Исследование катализаторов физическими методами

В табл. 4 приведены данные, полученные методом рентгенофазового анализа покрытий, удаленных с поверхности HC.

Рентгенофазовый анализ порошков, полученных из механически удаленных оксидных покрытий, показал, что совместные смешанные фазы – шпинели или твердые растворы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  – не обнаружены. Тем не менее совместное плазменное напыление смесей оксидов влияет на структуру наносимых фаз и размеры областей когерентного рассеяния (ОКР). Так, плазменное нанесение индивидуального  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приводит к образованию на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  наряду с корундом, причем размер ОКР для последнего равен 17 нм. При нанесении смеси  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  рентгеновский размер частиц  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  близок к 23 нм. Следует заметить, что во всех образцах обнаруживается никель или его интерметаллиды с алюминием. Образовавшиеся фазы имеют сравнительно небольшие размеры ОКР. Но, судя по активности, удельная поверхность этих фаз низкая, что свидетельствует об агломерировании (образовании сростков частиц). Интересно, что небольшая часть  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в виде  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с относительно небольшими размерами ОКР присутствует в катализаторах, полученных при плазменном нанесении корунда. Вероятно, в струю

плазмообразующего газа (5 %  $\text{H}_2$  в Ar) происходит инжектирование воздуха с образованием паров воды, способных взаимодействовать с расплавленным корундом и частично образовывать  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с малыми размерами ОКР. Неясно, почему при этом не возрастает удельная поверхность нанесенного слоя, но можно предположить, что это происходит за счет сращивания (агломерирования) первичных частиц  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Процесс плазменного нанесения оксидов на сетки характеризуется тем, что в дуге частицы оксидов расплавляются и, ударяясь об элементы сетки, покрытые подслоем Ni-Al, вызывают локальное подплавление подслоя и его взаимодействие с частицей. Одновременно происходит и диспергирование капель расплава. При этом образуются макропоры размером в несколько микрометров (шероховатость), но поры нанометрового диапазона за счет расплавления частицы исчезают. В результате, если образец оксида был пористым, то его поверхность после плазменного нанесения резко падает. Отсюда следует, что воздействие плазмы на характеристики наносимого оксида во многом определяется его природой. Наличие макропор в нанесенных оксидах можно объяснить тем, что после удара и диспергирования расплавленной частицы о поверхность подслоя или об уже нанесенную частицу оксида между частицами остаются промежутки. Происходит диспергирование больших частиц и образу-

ются более мелкие (1–5 мкм), что заметно на СЭМ-изображениях.

#### Электронно-микроскопическое исследование образцов

Методом СЭМ определено строение оксидных слоев и подслоя Ni-Al (рис. 3). Оксид алюминия (см. рис. 3, а) образует наиболее равномерное покрытие, которое состоит из засыпанных частиц расплава  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и содержит небольшое количество пор. В результате столкновения частиц расплавленного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с подложкой происходит растекание и образование сплющенных частиц с диаметрами 70–100 мкм (при исходных размерах частиц 30–50 мкм), а также образуются сферические частицы с размерами 1–5 мкм. Аналогичное покрытие формируется при напылении  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$  (см. рис. 3, г): оно упорядоченное,

однако пор в нем больше, чем в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , среди которых имеются более мелкие поры (1–3 мкм) и значительно больше частиц с размерами 1–10 мкм. Наличие большого количества мелких частиц и пор, вероятно, обусловлено различием в температурах плавления (2044 °C для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 2400 °C для  $\text{CeO}_2$ ) и возможностью перехода  $\text{CeO}_2$  в  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  в восстановительной плазме. Покрытие  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MnO}_2$  (см. рис. 3, б) образуется с трещинами, вероятно, в результате различия в коэффициентах линейного расширения (сжатия) при застывании компонентов системы. Никель-алюминиевый подслой образует сплошное мелкозернистое покрытие с небольшим количеством пор, но шероховатое, поэтому на нем хорошо держатся оксидные слои.

Картирование элементов на поверхности при увеличении в 10 000 раз (рис. 4) показывает, что расположение кислорода и алюми-

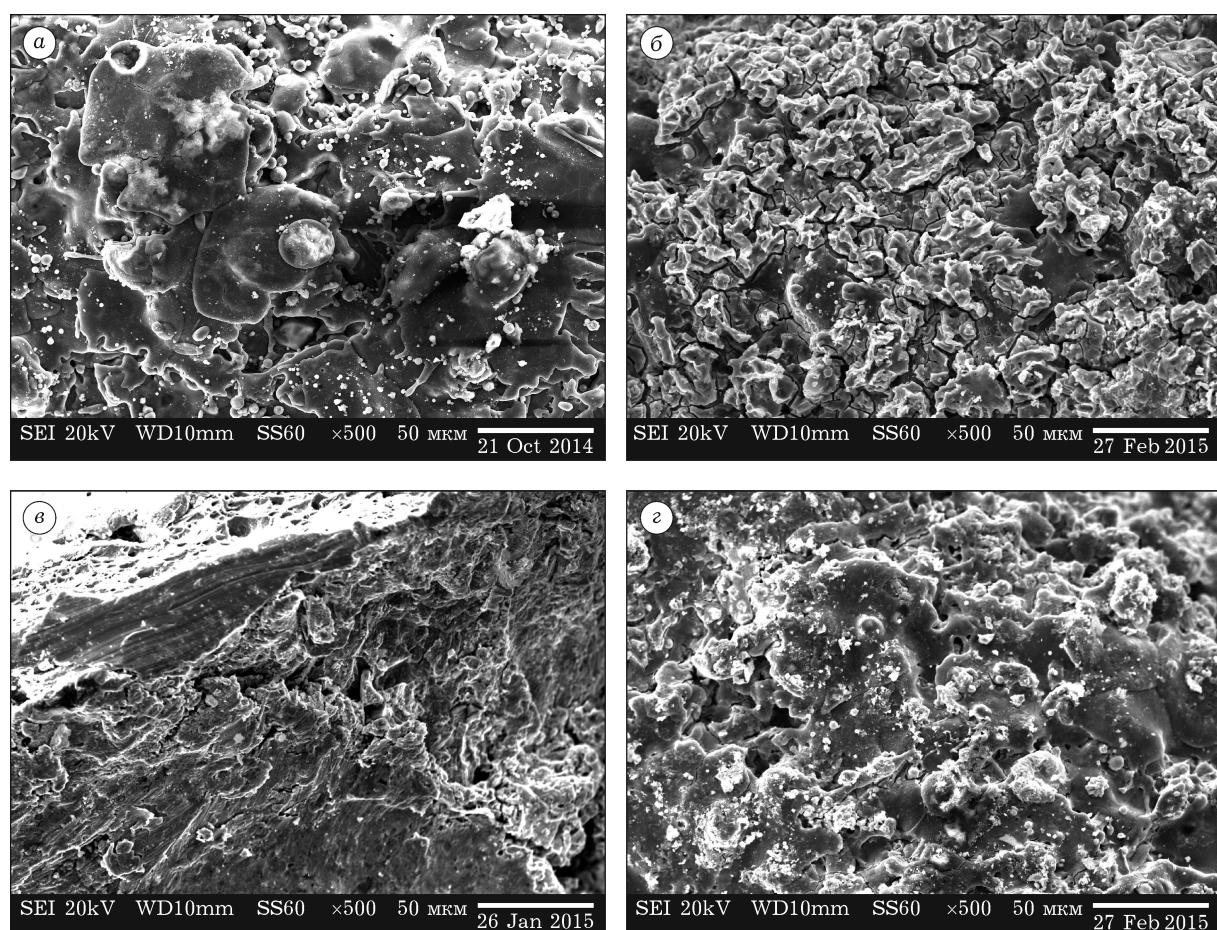


Рис. 3. Микрофотографии катализаторов  $\text{Pd}/\text{MeO}_x/\text{Ni-Al}/\text{HC}$ : а –  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-Al}/\text{HC}$ , б –  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MnO}_2/\text{Ni-Al}/\text{HC}$ , в –  $\text{Pd}/\text{Ni-Al}/\text{HC}$ , г –  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2/\text{Ni-Al}/\text{HC}$ . Ув. 500.

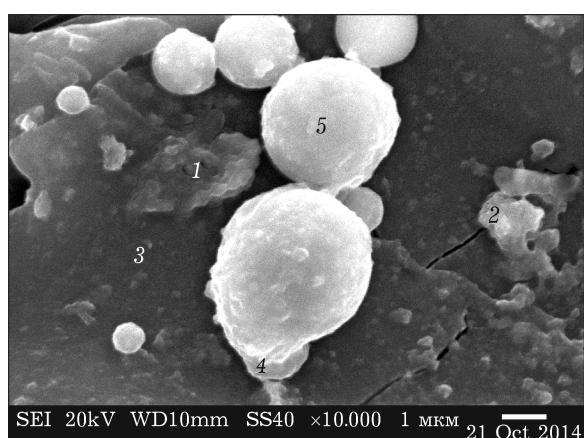


Рис. 4. Локальный состав образца Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni-Al сплав. Ув. 10 000.

Локальный микроанализ состава поверхности катализатора Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni-Al сплав, %

	O	Al	Ni	Pd
1	41	35	3	21
2	30	42	5	23
3	47	52	—	1
4	45	50	—	5
5	47	51	—	2

ния совпадает, причем соотношение этих элементов близко к их соотношению в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Концентрация палладия (4 %) на исследованном фрагменте намного превышает его среднюю концентрацию в катализаторе, поскольку ЭДС-анализ относит концентрацию палладия только к конкретному фрагменту поверхности слоя, а не ко всей массе катализатора.

На поверхности образца наблюдаются сферические частицы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с размерами 1–3 мкм, которые образуются при ударе капель расплава Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> о поверхность подслоя Ni-Al. Поверхность сфер шероховатая и наиболее дефектная на периферии, где концентрируется палладий. Кроме того, этот элемент концентрируется в областях, где имеются участки окисленного сплава Ni-Al. Так, количества кислорода, определенного в точке 1 (см. рис. 4), с избытком хватает для наличия в этой области Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и оксидов NiO и PdO. В точке 2 из расчета соотношений кислорода и металлов следует, что имеющегося в этой области количества кислорода не хватает даже на полное окисление алюминия, т. е. в этой точке при-

существуют Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, сплав Ni-Al, Ni<sup>0</sup> и Pd<sup>0</sup>. В точке 3 основу составляет Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с 1 % палладия.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Катализаторы, не активированные палладием, составляют следующий ряд по степени превращения CO при 500 °C: Ni-Al (85 %) > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CeO<sub>2</sub> (76 %) > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MnO<sub>2</sub> (74 %) > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (64 %) > HC (2 %).

Активированные палладием образцы формируют следующий ряд активности по температуре полупревращения T<sub>50</sub>%: Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni-Al/HC (135 °C) > Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MnO<sub>2</sub>/Ni-Al/HC (141 °C) > Pd/Ni-Al/HC (147 °C) > Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CeO<sub>2</sub>/Ni-Al/HC (156 °C) > Pd/HC (164 °C).

Согласно РФА, во всех образцах имеются компоненты, которые находились в исходных порошках. Не обнаружены совместные фазы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MnO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CeO<sub>2</sub>, но фиксируются фазы никель–алюминиевых интерметаллидов.

Полученные плазменным нанесением системы весьма сложны и по фазовому, и по химическому составу, поэтому однозначно объяснить полученные факты сложно. По-видимому, на фазовые трансформации воздействует комплекс причин: и различие в фазовом и фракционном составе исходных для нанесения порошков, и скорость потока плазмообразующего газа, и его состав, и взаимодействие с подслоем. В любом случае, изменения факторы воздействия на систему, можно в широком интервале изменять свойства покрытия, в том числе и каталитические.

Полученные данные позволяют заключить, что развитие поверхности, в первую очередь подслоя, химическими методами (например, выщелачиванием) или изменение состава порошка перед плазменным напылением позволяет существенно повысить активность катализаторов в реакциях окисления CO и глубокого окисления углеводородов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 13-03-98067 р\_сибирь\_a).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Сулакшин С. С., Багдасарян В. Э., Вилисов М. В., Зачесова Ю. А., Пак Н. К., Середкина О. А., Чирва А. Н., Мешков Ю. Е. // Матер. Рос. науч. эконом. собрания.

- Москва, 19–20 октября 2007 г. М.: Научный эксперт, 2008. 1080 с.
- 2 Heck R. M., Farrauto R. J. Catal. Air Pollution Control: Commercial Technology. 2nd ed. NY: John Wiley & Sons Inc., 2002.
- 3 Фаррауто Р. Дж., Хек Р. М. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39, № 5. С. 646.
- 4 Тилус В., Забрецки Е., Глузек Й. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39, № 5. С. 686.
- 5 Менон П. Г., Цвinkelс М. Ф., Иохансон Е. М., Ярес С. Г. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. С. 670.
- 6 Пат. 2080179 РФ, 1994.
- 7 Донской А. В., Клубникин В. С. Электроплазменные процессы и установки в машиностроении. Л.: Машиностроение, 1979. 221 с.
- 8 Сигаева С. С., Слептерев А. А., Темерев В. Л., Цырульников П. Г. // Химия уст. разв. 2013. Т. 21, № 1. С. 91.
- 9 Сигаева С. С., Лихолобов В. А., Цырульников П. Г. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54, № 2. С. 208.
- 10 Пат. 2417841 РФ, 2009.
- 11 Пат. 2259879 РФ, 2003.
- 12 Павлов Г. И., Калиновский А. Е., Гармонов С. Ю., Егоров А. Е., Ахметшина А. И. // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2013. Т. 6, № 15. С. 123.
- 13 Чжу Д. П., Цырульников П. Г., Кудря Е. Н., Смоликов М. Д., Бубнов А. В., Борбат В. Ф. // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43, № 3. С. 410.
- 14 Luo J.-Y., Meng M., Li X., Li X.-G., Zha Y.-Q., Hu T.-D., Xie Y.-N., Zhang J. // J. Catal. 2008. Vol. 254, Issue 2. P. 310.
- 15 Borisov V. A., Nedosekov A. S., Sigayeva S. S., Suprunov G. I., Vershinin V. I., Tsyrul'nikov P. G. // Proc. Eng. 2015. Vol. 113. P. 124.
- 16 Борисов В. А., Сигаева С. С., Супрунов Г. И., Аношикина Е. А., Темерев В. Л., Цырульников П. Г. // Химия уст. разв. 2016. Т. 24, № 1. С. 1–10.
- 17 Соснин Н. А., Ермаков С. А., Тополянский П. А. Плазменные технологии. Сварка, нанесение покрытий, упрочнение. М.: Машиностроение, 2008. 406 с.
- 18 Боресков Г. К., Маршнева В. И. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 213, № 1. С. 112.
- 19 Андрушкевич Т. В., Боресков Г. К., Поповский В. В. // Кинетика и катализ. 1965. Т. 6, № 5. С. 850.
- 20 Xanthopoulou G., Marinou A., Vekinis G., Lekatou A., Vardavoulias M. // Coatings. 2014. Vol. 4. P. 231.

