

УДК 544.47, 544.473-039.63, 66.074.331

DOI: 10.15372/KhUR20160101

Окисление СО на палладиевых катализаторах на носителях (ZrO₂, CeO₂, ZrO₂–CeO₂, CeO₂–CuO)/нержавеющая сталь, приготовленных методом плазменного нанесения

В. А. БОРИСОВ^{1,2}, С. С. СИГАЕВА¹, Г. И. СУПРУНОВ³, Е. А. АНОШКИНА¹, В. Л. ТЕМЕРЕВ¹, П. Г. ЦЫРУЛЬНИКОВ¹¹Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, ул. Нефтезаводская, 54, Омск 644040 (Россия)

E-mail: borisovtiger86@mail.ru

²Омский государственный технический университет, проспект Мира, 11, Омск 644040 (Россия)³ОАО Омский НИИ технологии и организации производства двигателей, ул. Богдана Хмельницкого, 283, Омск 644021 (Россия)

Аннотация

Рассмотрено влияние природы и содержания вторичного носителя, а также содержания и природы предшественника палладия на каталитическую активность в реакции окисления СО катализаторов Pd/MeO_x/Ni–Al/НС, где НС – нержавеющая сталь. Показано, что покрытие Ni–Al, используемое для повышения адгезии оксидов к металлической подложке, может служить катализатором и вторичным носителем для палладия. Определено, что лучшим предшественником палладия является [Pd(NH₃)₄](NO₃)₂. По результатам каталитических испытаний выявлены наиболее активные образцы, активированные и не активированные палладием. Все катализаторы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. Наиболее активный образец Pd/CeO₂–ZrO₂/Ni–Al/НС дополнительно исследован методом сканирующей электронной микроскопии с локальным микроанализом.

Ключевые слова: окисление СО; катализаторы, приготовленные плазменным методом; [Pd(NH₃)₄](NO₃)₂; ZrO₂–CeO₂; сканирующая электронная микроскопия; рентгенофазовый анализ

ВВЕДЕНИЕ

Одну из самых важных экологических проблем в современном мире представляет загрязнение воздуха, связанное с активным использованием автотранспорта и развитием химической промышленности. Выбросы выхлопных газов автомобилей вносят наибольший вклад в загрязнение воздуха населенных пунктов. Проблема усугубляется высокими темпами роста автомобильного парка при ограни-

ченной 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].

Решение данной проблемы связано с использованием каталитических нейтрализаторов выхлопных газов автомобилей, широко применяемых в развитых странах с 1970-х годов [2]. Современный каталитический нейтрализатор представляет собой керамический или металлический сотовый блок, на внутреннюю поверхность которого нанесен каталитически активный слой. Массовые каталитические нейтрализаторы чаще всего изготавливают на основе керамических блоков, кото-

* Материалы V Семинара памяти профессора Ю. И. Ермакова “Молекулярный дизайн катализаторов для процессов переработки углеводородов и полимеризации: от фундаментальных исследований к практическим приложениям”, 5–9 июля 2015 г., Республика Алтай

рые в результате локального перегрева, попадания воды или механического удара легко разрушаются. Благодаря высокой теплопроводности, термостойкости, механической прочности, стойкости к тепловым ударам и возможности легко задавать необходимую геометрическую форму, металлические носители конкурируют с керамическими сотовыми блоками [3, 4]. Однако вторичные носители на основе оксидов алюминия, кремния и цеолитов, нанесенные пропиткой на металлические блоки, в результате термоударов при перегревах и при механических нагрузках постепенно утрачивают прочность сцепления с основным носителем и отслаиваются. В этой связи актуальны разработка и исследование способов приготовления нанесенных на металлические носители катализаторов с повышенной механической прочностью и термостабильностью [5]. Одним из перспективных методов может стать плазменное нанесение каталитических покрытий [6]. Технология плазменного напыления покрытий хорошо отработана [7], и основная задача исследования состоит в том, чтобы путем подбора подходящих предшественников каталитически активных веществ и условий их нанесения определить факторы, влияющие на активность синтезированных катализаторов: природа и свойства предшественников, условия плазмохимического напыления.

В нашем случае выбор носителей и исходных оксидов для плазмохимического нанесения активного слоя на термостабильные сплавы основан на литературных данных и результатах собственных исследований. Так, в работах [8–12] в качестве носителей использованы фехраль и нержавеющие стали (НС) марок Х15Ю5У и Х20Н10Т, а исходные носители выбраны в соответствии с данными [10, 11, 13].

Например, покрытия на металлическом ленточном носителе, использованные в [11], содержат Al, Al₂O₃, Cr₂O₃, WO₃, CuO и сумму оксидов редкоземельных элементов. При этом активность катализаторов, полученных плазмохимическим методом, сопоставима с активностью образцов, приготовленных традиционным пропиточным способом [14].

В данной работе представлены результаты по синтезу плазменным напылением и исследованы характеристики нанесенных оксид-

ных и модифицированных палладием катализаторов на сетках из НС. Каталитические свойства образцов определяли в модельной реакции окисления СО. Ранее [15] эти катализаторы были испытаны в реакции глубокого окисления метана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Приготовление катализаторов включало несколько этапов. Сетки из НС марки 12Х18Н10Т подвергали абразивно-струйной обработке карбидом кремния. Покрытия из ZrO₂, CeO₂, ZrO₂-CeO₂ и CeO₂-CuO наносили плазменным методом из соответствующих порошков оксидов и механических смесей оксидов. Использовали фракции порошков с размерами частиц оксидов 30–50 мкм, оптимальными для плазменного нанесения. Плазмообразующий газ – аргон с 5 % водорода. Температура в плазме, согласно [16], достигает примерно 10 000 °С [16]. Для лучшего сцепления керамического покрытия с сеткой из НС на нее предварительно наносили подслои из терморреагирующего порошка ПТ-Ю10Н (90 % Ni, 10 % Al) толщиной почти 30 мкм. Поверхность НС после покрытия порошком ПТ-Ю10Н шероховатая, обладает большей адгезией по отношению к порошкам оксидов по сравнению с поверхностью без подслоя. После нанесения палладия при последующих обработках образцов для перевода палладия в активную форму (PdO) нанесенный подслой может окисляться до активного в глубоком окислении NiO [17], поэтому мы также исследовали каталитическую активность образцов Ni-Al/НС и Pd/Ni-Al/НС.

Для исследования влияния концентрации палладия на степень превращения СО палладий наносили пропиточным методом из раствора Pd(NO₃)₂. При исследовании влияния предшественника Pd на каталитическую активность пропитку проводили с использованием растворов Pd(NO₃)₂, H₂PdCl₂, [Pd(NH₃)₄](NO₃)₂ и [Pd(NH₃)₄]Cl₂. При использовании в качестве предшественников палладия H₂PdCl₂ и [Pd(NH₃)₄]Cl₂ перед прокаливанием на воздухе образцы предварительно восстанавливали в водороде для удале-

ния хлора в следующих условиях: расход H_2 60 мл/мин, 3 ч, 500 °С. При исследовании влияния содержания и природы оксида на каталитическую активность Pd наносили из раствора $[Pd(NH_3)_4](NO_3)_2$. После пропитки образцы сушили в течение 2 ч при 110 °С и затем прокаливали на воздухе в течение 3 ч при 500 °С.

Каталитические испытания

Каталитические свойства образцов в реакции окисления СО определяли на установке проточного типа с использованием исходной газовой смеси (1 % СО + 99 % воздуха). Навеска катализатора для испытаний составляла (3.40 ± 0.03) г, объем примерно равен 2 см³. Трубчатый реактор с внутренним диаметром 10 мм изготовлен из стекла “пирекс”. Расход газовой смеси составлял 300 мл/мин. В качестве внутреннего стандарта использовали азот, входящий в состав реакционной смеси. Время контакта примерно равно 0.4 с, интервал температур 50–500 °С. Концентрацию СО до и после реакции определяли хроматографически с разделением смеси на насадочной колонке (длина 3 м), заполненной цеолитом СаА, и с использованием детектора по теплопроводности.

После выхода каталитической активности на стационар, т. е. получения близких по значению P^{CO}/P^{N_2} трех хроматограмм для исходной реакционной смеси (ИРС) и смеси после реактора (СПР) при одной и той же температуре рассчитывали степень превращения СО (X_{CO}):

$$X_{CO} = \frac{P_{ИРС}^{CO} / P_{ИРС}^{N_2} - P_{СПР}^{CO} / P_{СПР}^{N_2}}{P_{ИРС}^{CO} / P_{ИРС}^{N_2}} \cdot 100 \%$$

где $P_{ИРС}^{CO}$ – площадь пика СО в исходной реакционной смеси; $P_{ИРС}^{N_2}$ – площадь пика N_2 в ИРС; $P_{СПР}^{CO}$ – площадь пика СО в СПР; $P_{СПР}^{N_2}$ – площадь пика N_2 в СПР.

Активность оценивали по температурам достижения 50 % степени превращения (T_{50}) и по степени превращения при 500 °С.

Характеризация образцов

Содержание палладия в полученных растворах определяли с помощью атомно-абсорб-

ционного спектрометра AAS-6300 Shimadzu. Содержание палладия менее 0.01 мас. % определяли с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой Varian-710-ES Agilent Technologies.

Фазовый состав оксидных носителей определяли методом порошковой дифрактометрии с использованием дифрактометра D8 Advance (Bruker): CuK_{α} -излучение меди с шагом 0.05° и временем накопления сигнала 2 с, напряжение 40 кВт, сила тока накала 40 мА. Регистрация дифрагированного излучения осуществлялась с использованием позиционно-чувствительного детектора Lynxeye (Bruker).

Для исследования нанесенный оксидный слой удаляли с сетки из НС, растирали в агатовой ступке и наносили на аморфную подложку. Расшифровку полученных дифрактограмм проводили с использованием базы данных по порошковой дифракции ICDD PDF-2 2006 г. Расчет размеров ОКР выполнен с использованием программы TOPAS 4.2 (Bruker) по методу 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 Ni–Al подслоя и оксидов определяли взвешиванием образцов после абразивно-струйной обработки исходной сетки из НС, нанесения подслоя и нанесения оксидов (табл. 1).

Подслоем на НС напыляется равномерно, процент нанесения на различные фрагменты сетки колеблется в пределах 18–22 %, в среднем 19 %, за исключением образца № 6 (12.3 %).

Обнаружено, что с увеличением количества слоев масса оксида циркония растет равномерно, эта зависимость практически пропорциональная. Оксид циркония на подслое наносится с высоким коэффициентом прилипания: три и четыре слоя оксида циркония дают увеличение массы на 18.3 и 32.4 мас. %

ТАБЛИЦА 1

Характеристики образцов после нанесения подслоя и оксидов на металлические носители

Номер п/п	Образцы*	Нанесения подслоя, %	Нанесение слоя, %
1	Ni-Al/HC	21.7	–
2	1-ZrO ₂ /Ni-Al/HC	18.5	7.7
3	3-ZrO ₂ /Ni-Al/HC	20.4	18.3
4	4-ZrO ₂ /Ni-Al/HC	21.9	32.4
5	3-ZrO ₂ -CeO ₂ /Ni-Al/HC	19.3	7.0
6	3-CeO ₂ -CuO/Ni-Al/HC	12.3	3.8
7	3-CeO ₂ /Ni-Al/HC	19.3	2.8

* Цифры в шифре образцов означают количество нанесенных слоев оксидов на Ni-Al/HC.

соответственно. Оксид церия CeO₂ и его смеси с другими оксидами наносятся гораздо хуже: три слоя CeO₂ дают привес всего в 2.8 %, смесь ZrO₂-CeO₂ – 5.8 % (75 % ZrO₂ и 25 % CeO₂), CuO-CeO₂ – 3.8 % (75 % CeO₂ и 25 % CuO). Низкую степень нанесения смесей оксидов можно объяснить различиями в температуре плавления оксидов и в динамике их нагрева в плазме.

Каталитическая активность

На рис. 1 и в табл. 2 представлены результаты определения активности катализаторов MeOx/Ni-Al/HC. Видно, что каталитическая активность образцов с оксидными покрытиями невысокая: для лучшего образца CeO₂-CuO/Ni-Al/HC T₅₀ = 340 °C, степень превращения при 500 °C составляет 93 %.

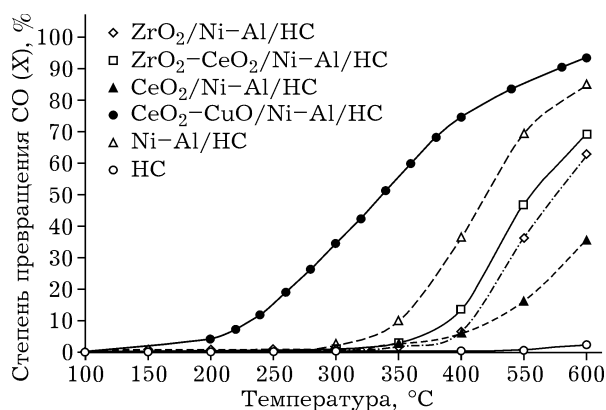


Рис. 1. Влияние природы вторичного оксидного носителя на каталитическую активность не активированных палладием образцов в реакции окисления СО.

В ходе исследования обнаружено, что приготовленные методом плазменного нанесения оксидные катализаторы и сама сетка из HC, не содержащие палладий, малоактивны в реакции окисления СО. По степени превращения X при 500 °C оксидные катализаторы на (Ni-Al)/HC в окислении СО образуют следующий ряд: CeO₂-CuO (93 %) > Ni-Al (85 %) > ZrO₂-CeO₂ (69 %) > ZrO₂ (59 %) > CeO₂ (35 %) > HC (2 %). В образце с оксидным слоем CeO₂-CuO более высокая активность обусловлена, в первую очередь, присутствием CuO – второго (после Co₃O₄) по активности оксида из ряда активности оксидов переходных металлов IV периода [18]. Современные катализаторы на основе наноструктурированных оксидов Ce и Cu характеризуются очень высокой каталитической активностью и достигают 100 % степени превращения СО при 220–250 °C [19], а на основе Zr, Ce и Cu – при 95–110 °C [20]. Невысокую активность катализаторов, полученных плазменным способом, можно объяснить малой удельной поверхностью нанесенного слоя. Эта проблема может быть решена путем раз-

ТАБЛИЦА 2

Каталитические характеристики оксидных катализаторов, приготовленных плазменным нанесением

Катализаторы	T ₅₀ , °C	X _{CO} (T = 500 °C), %
HC	–	2
CeO ₂ /Ni-Al/HC	–	35
ZrO ₂ /Ni-Al/HC	485	59
ZrO ₂ -CeO ₂ /Ni-Al/HC	460	69
Ni-Al/HC	420	85
CeO ₂ -CuO/Ni-Al/HC	340	93

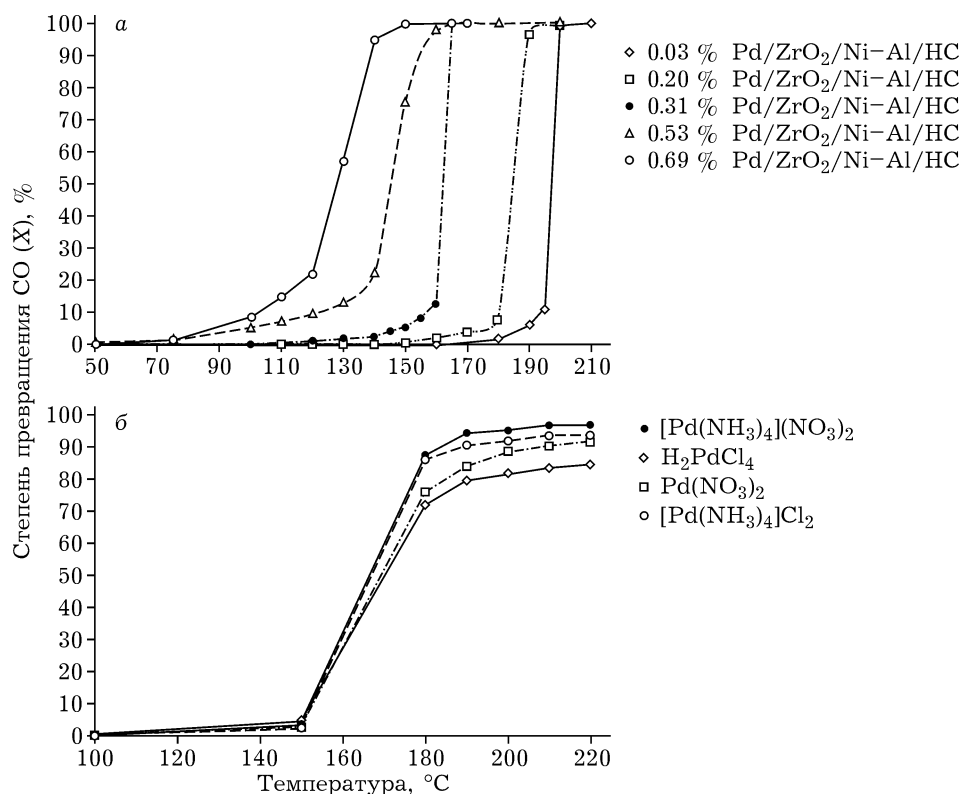


Рис. 2. Влияние содержания палладия в образцах Pd/ZrO₂/Ni-Al/HC (а) и природы предшественника палладия в образцах 0.25 % Pd/18.3 % ZrO₂/Ni-Al/HC (б) на каталитическую активность в реакции окисления СО.

вития поверхности нанесенных оксидов за счет различных термохимических обработок. Так, образец Ni-Al/HC активен как за счет диспергирования сплава Ni-Al при плазменном нанесении, так и за счет окисления никеля до NiO. Относительно высокая активность сплава Ni-Al также может быть обусловлена образованием при окислении на воздухе и прокаливании при 500 °C системы NiO-Al₂O₃ и шпинели NiAl₂O₄ [21].

Активация палладием оксидных образцов на HC значительно повышает их активность. На рис. 2 представлены результаты испытаний в реакции окисления СО активированных палладием образцов ZrO₂/Ni-Al/HC, различающихся по содержанию палладия и по предшественнику палладия при приготовлении катализатора. Видно (см. рис. 2, а), что с увеличением содержания палладия, нанесенного из раствора Pd(NO₃)₂, пропорционально уменьшается температура полупревращения СО со 196 °C для образца 0.03 % Pd/ZrO₂/Ni-Al/HC до 128 °C для 0.69 % Pd/ZrO₂/Ni-Al/HC. Для лучшего образца 0.69 % Pd/

ZrO₂/Ni-Al/HC 100 % степень превращения СО достигается при 150 °C.

Из данных рис. 2, б следует, что лучшими предшественниками палладия для приготовления катализаторов окисления СО в нашем случае являются аммиачные комплексы [Pd(NH₃)₄](NO₃)₂ ($T_{50} = 167$ °C, $X = 96$ %, $T = 220$ °C) и [Pd(NH₃)₄]Cl₂ ($T_{50} = 167$ °C, $X = 94$ %, $T = 220$ °C). Предшественники с pH < 7 – Pd(NO₃)₂ ($T_{50} = 170$ °C, $X = 92$ %, $T = 220$ °C) и H₂PdCl₄ ($T_{50} = 170$ °C, $X = 86$ %, $T = 220$ °C) – окисляют СО несколько хуже. Кроме того, в парах Pd(NH₃)₄](NO₃)₂ – [Pd(NH₃)₄]Cl₂ и Pd(NO₃)₂ – H₂PdCl₄ предшествуют, не содержащие хлориды, позволяют получить более активные катализаторы, поскольку хлорид-ионы являются ядами для катализаторов дожигания. Их можно удалить путем предварительного восстановления нанесенного хлоридного предшественника в водороде либо длительного прокаливании при высокой температуре, либо за счет высокотемпературной реакции окисления. Следует отметить, что хлорид-ионы влияют на обра-

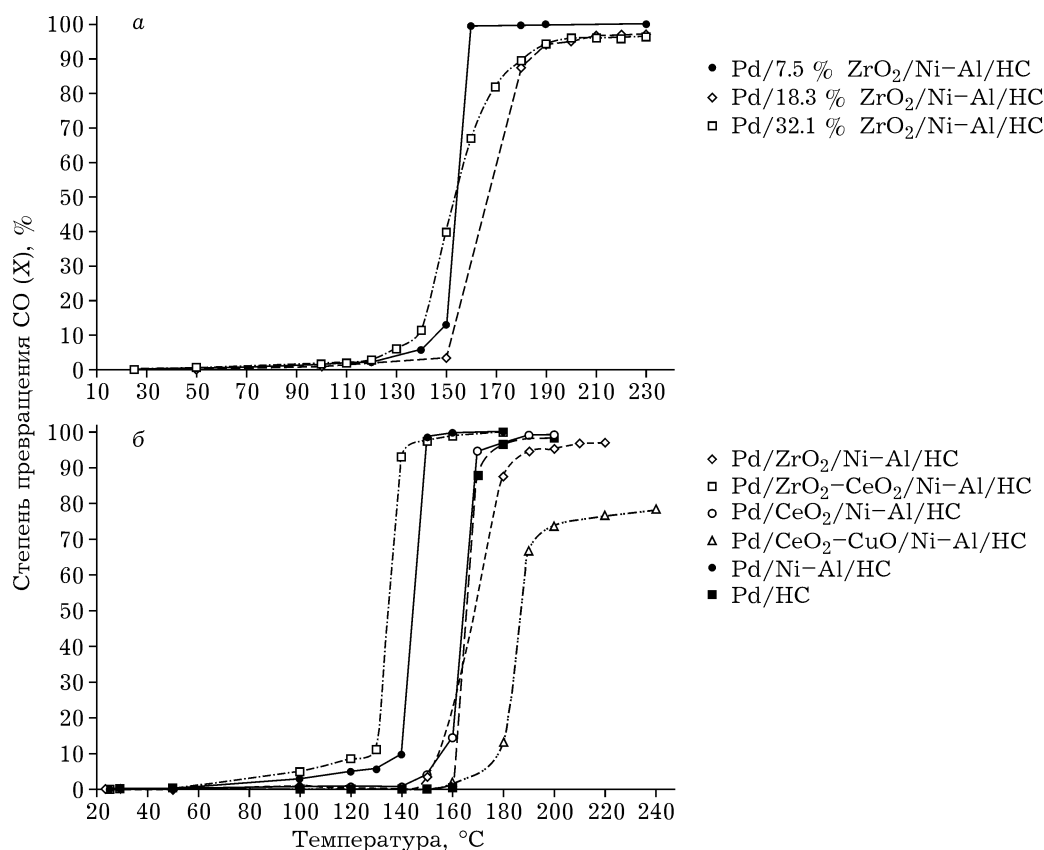


Рис. 3. Влияние содержания ZrO_2 в образцах 0.25 % Pd/ ZrO_2 /Ni-Al/HC (а) и природы вторичного носителя (б) на каталитическую активность в реакции окисления CO.

зование кислородных вакансий в кислородном буфере CeO_2 или CeO_2-ZrO_2 , изменяя окислительно-восстановительные свойства носителей на основе CeO_2 [22] и CeO_2-ZrO_2 [23]. Можно предположить, что в случае образца с ZrO_2 будет проявляться аналогичный эффект.

На рис. 3 представлены зависимости степени превращения CO от температуры для катализаторов с различным содержанием ZrO_2 , полученным за несколько нанесений на носитель (Ni-Al)/HC, а также для катализаторов с различными по природе оксидами. Содержание палладия, нанесенного из раствора $[Pd(NH_3)_4(NO_3)_2]$, составляет 0.25 мас. %. Видно, что с увеличением содержания ZrO_2 (т. е. количества слоев) сначала возрастает параметр T_{50} для катализатора 0.25 % Pd/ ZrO_2 /Ni-Al/HC: со 154 °C (при 7.5 мас. % ZrO_2) до 169 °C (при 18.3 мас. % ZrO_2). Это можно объяснить экранированием подслоя Ni-Al, на котором палладий проявляет более высокую активность по сравнению с ZrO_2 . Но при 32.1 мас. % ZrO_2 параметр T_{50} снижается до

154 °C, так как с увеличением содержания ZrO_2 растет его суммарная поверхность, представленная макропорами. Как следствие, увеличивается дисперсность нанесенного палладия. В табл. 3 представлены данные о каталитических характеристиках исследованных образцов, модифицированных палладием.

По температуре полупревращения T_{50} катализаторы, модифицированные палладием в окислении CO, образуют следующий ряд: Pd/ CeO_2-ZrO_2 /Ni-Al/HC (135 °C) > Pd/Ni-

ТАБЛИЦА 3

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

Катализаторы	T_{50} , °C	X_{CO} ($T = 220$ °C), %
Pd/HC	164	98
Pd/ CeO_2 /Ni-Al/HC	164	99
Pd/ ZrO_2 /Ni-Al/HC	169	97
Pd/ ZrO_2-CeO_2 /Ni-Al/HC	135	100
Pd/Ni-Al/HC	145	100
Pd/ CeO_2-CuO /Ni-Al/HC	187	76

Al/HC (145 °C) > Pd/CeO₂/Ni-Al/HC (164 °C) > Pd/HC (164 °C) > Pd/ZrO₂/Ni-Al/HC (169 °C) > Pd/CeO₂-CuO/Ni-Al/HC (187 °C).

Из данных рис. 3, б следует, что образцы Pd/CeO₂-ZrO₂/Ni-Al/HC и Pd/Ni-Al/HC наиболее активны. Вероятно, это связано с тем, что CeO₂-ZrO₂ является кислородным буфером. В каталитическом цикле окисленный Pd⁺² восстанавливается монооксидом углерода до Pd⁺¹, далее оксиды CeO₂ и ZrO₂ окисляют Pd⁺¹ до первоначального состояния Pd⁺² за счет быстрой отдачи своего кислорода. Образующаяся кислородная вакансия заполняется кислородом из газовой фазы. Действительно, повышение подвижности кислорода даже в стабильных оксидах (Al₂O₃ и SiO₂) на границах с частицами нанесенных металлов (Pt, Pd) теоретически обосновано в [24] и экспериментально доказано методом изотопного гетерообмена кислорода этих оксидов с CO₂¹⁸ [25].

Оксид церия, нанесенный на сетку Ni-Al/HC плазменным методом, очень гидрофобен, поэтому пропитка такого образца раствором нитрата палладия не обеспечивает его равномерного распределения по поверхности. За счет этого дисперсность палладия на CeO₂, а следовательно, и каталитическая активность, низкие. По этой же причине низкую активность демонстрирует и образец Pd/CeO₂-CuO/Ni-Al/HC.

Исследование катализаторов физическими методами

В табл. 4 приведены данные РФА для удаленных с поверхности HC покрытий. Видно, что совместные смешанные фазы – твердые растворы ZrO₂-CeO₂ и CuO-CeO₂ – не обнаружены. Тем не менее совместное плазменное напыление смесей оксидов влияет на структуру наносимых фаз и размеры областей когерентного рассеяния (ОКР). Так, в случае плазменного нанесения индивидуального ZrO₂ образуются тетрагональный и моноклинный ZrO₂, причем размер ОКР для последнего равен (40±2) нм. При нанесении смеси ZrO₂-CeO₂ рентгеновский размер частиц моноклинного ZrO₂ составляет всего 2–3 нм. Размер ОКР для CeO₂ (56 нм) при этом существенно меньше по сравнению с таковым для этой же кубической фазы (126 нм) в случае нанесения индивидуального CeO₂ на HC с подсло-

ТАБЛИЦА 4

Фазовый состав и размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) обнаруженных фаз

Образцы	Фазовый состав	ОКР, нм
Pd/ZrO ₂ /Ni-Al/HC	ZrO ₂ тетрагональный	61±1
	ZrO ₂ моноклинный	40±2
	Ni кубический	36±9
Pd/ZrO ₂ -CeO ₂ /Ni-Al/HC	ZrO ₂ тетрагональный	61±3
	ZrO ₂ моноклинный	2–3
	CeO ₂ кубический	56±11
	Ni кубический	36±1
Pd/CeO ₂ /Ni-Al/HC	NiO кубический	–
	CeO ₂ кубический	126±6
	Ni ₃ Al кубический	13±2
	Ni ₃ Al ₃ орторомбический	–
Pd/CuO-CeO ₂ /Ni-Al/HC	Ni кубический	41±9
	CuO моноклинный	39±1
	CeO ₂ кубический	176±1
	Ni ₃ Al ₃ орторомбический	22±1
	Ni кубический	52±1

ем. В случае нанесения CeO₂ в смеси с CuO размер ОКР CeO₂ возрастает до 176 нм. Следует отметить, что во всех образцах обнаружены никель или его интерметаллиды с алюминием. Только в случае наиболее активного оксидного образца (Pd/ZrO₂-CeO₂/Ni-Al/HC) зафиксирован также оксид никеля. Образовавшиеся фазы имеют сравнительно небольшие размеры ОКР. Но, судя по активности, их удельная поверхность низкая, что свидетельствует об агломерировании (образовании сростков частиц).

На рис. 4 представлены снимки поверхности катализаторов Pd/CeO₂-ZrO₂/Ni-Al/HC, Pd/CeO₂/Ni-Al/HC, Pd/ZrO₂/Ni-Al/HC и Pd/CeO₂-CuO/Ni-Al/HC (ув. 500).

Видно, что морфология частиц, содержащих ZrO₂, отличается от морфологии CeO₂-содержащих образцов. Поверхность первых содержит много пор, т. е. более развита, что обусловлено как лучшей адгезией ZrO₂ к подслою, так и большим его нанесением. В случае покрытия CeO₂-ZrO₂ поверхность более развита за счет того, что оксид циркония хорошо наносится и его содержание в смеси составляет 75 %.

На рис. 5 представлены данные СЭМ с EDAX-анализом в выбранных участках поверх-

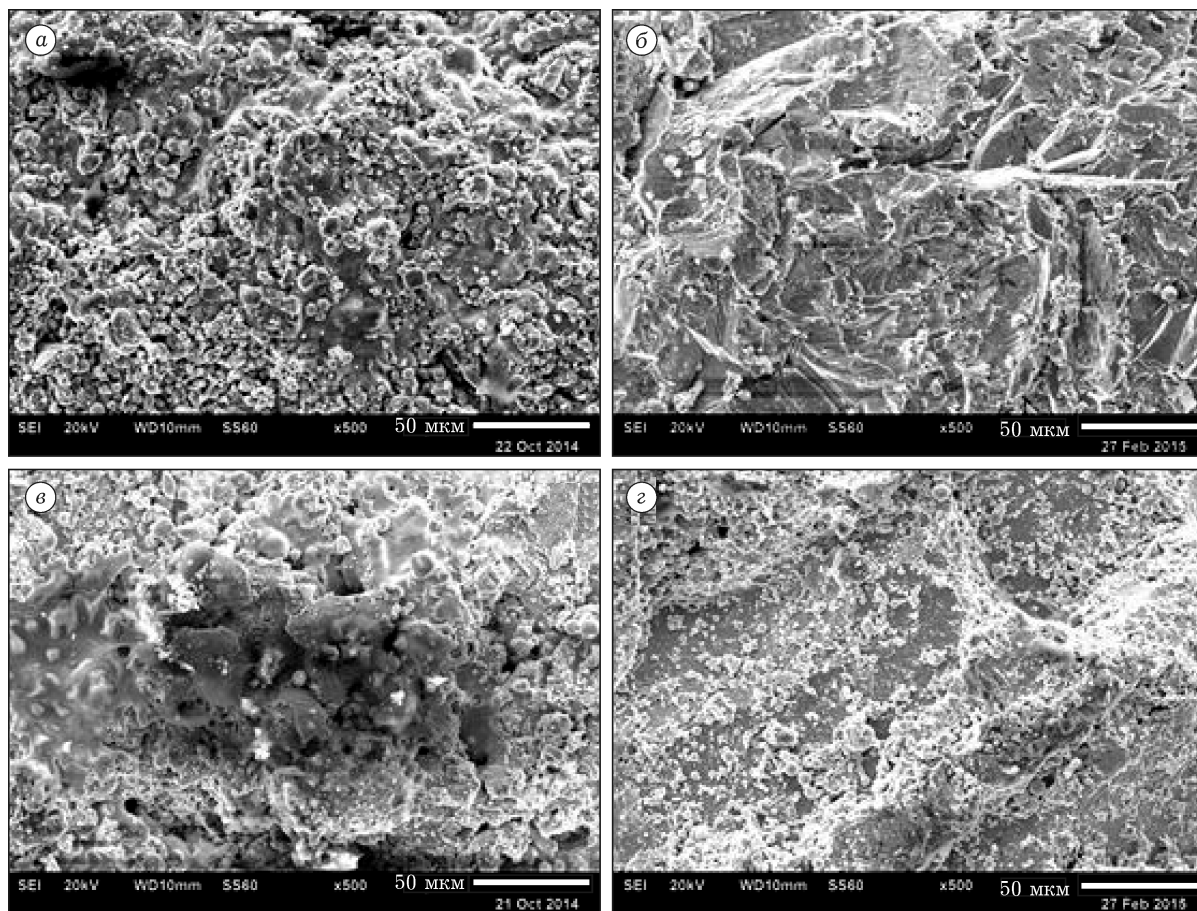
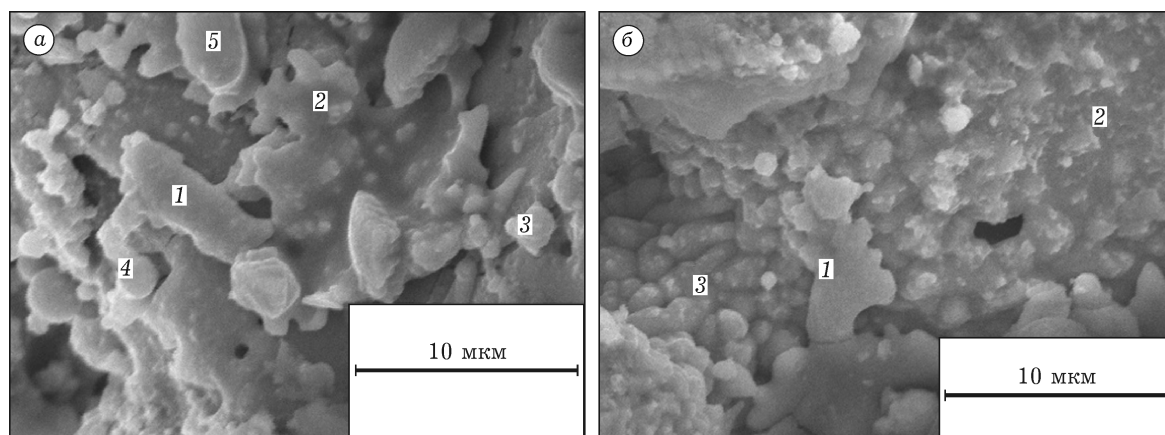


Рис. 4. СЭМ-изображения образцов: а – Pd/ZrO₂/Ni-Al/HC, б – Pd/CeO₂/Ni-Al/HC, в – Pd/ZrO₂-CeO₂/Ni-Al/HC, г – Pd/CeO₂-CuO/Ni-Al/HC. Ув. 500.



Номер точки	Содержание, %				
	O	Ni	Zr	Pd	Ce
1	27	2	60	3	8
2	15	3	69	4	9
3	22	4	54	8	12
4	21	3	58	88	10
5	21	2	66	5	6

Номер точки	Содержание, %				
	O	Ni	Zr	Pd	Ce
1	25	1	55	3	16
2	13	2	64	9	12
3	26	-	60	6	8

Рис. 5. СЭМ-изображения образца Pd/CeO₂-ZrO₂/Ni-Al/HC с высоким (а) и низким (б) содержанием никеля. Ув. 5000.

ности для наиболее активного образца – 0.25 % Pd/CeO₂-ZrO₂/Ni-Al/HC. Видно, что в нанесенном слое встречаются участки с различной дисперсностью и с различной морфологией частиц. Так, на рис. 5, а заметны крупные частицы размером 3–4 мкм, состоящие из слоев и представляющие, судя по анализу состава в точке 5, фазы ZrO₂ и CeO₂ с недостаточным по стехиометрии содержанием кислорода. Наличие дефектов по кислороду, по-видимому, обусловлено плазменным способом нанесения оксидов в присутствии плазмообразующего газа, содержащего водород. Наличие никеля в поверхностном слое также связано с плазменным напылением оксидов, в результате которого предварительно нанесенный подслои Ni-Al перемещивается с последующими оксидными слоями. Благодаря выходу никеля в поверхностный слой, его окислению и взаимодействию с фазами ZrO₂ и CeO₂ активность катализаторов может возрастать.

В целом можно заключить, что активность образцов обусловлена наличием палладия и его дисперсностью.

В нанесенном слое ZrO₂ и CeO₂ кислород и цирконий распределены относительно равномерно. Судя по результатам анализа, Pd и Ni практически во всех точках присутствуют вместе. Следовательно, никелевые включения в поверхностном слое могут быть центрами стабилизации палладия, и тем самым повышать его дисперсность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По степени превращения СО при 500 °С катализаторы, не активированные палладием, образуют следующий ряд: CeO₂-CuO (93 %) > Ni-Al (85 %) > ZrO₂-CeO₂ (69 %) > ZrO₂ (59 %) > CeO₂ (35 %) > HC (2 %).

Активированные палладием образцы составляют следующий ряд активности по величине T₅₀: Pd/CeO₂-ZrO₂/Ni-Al/HC (135 °С) > Pd/Ni-Al/HC (145 °С) > Pd/CeO₂/Ni-Al/HC (164 °С) > Pd/HC (164 °С) > Pd/ZrO₂/Ni-Al/HC (169 °С) > Pd/CeO₂-CuO/Ni-Al/HC (187 °С).

В случае наиболее активного катализатора Pd/ZrO₂-CeO₂/Ni-Al/HC, согласно данным СЭМ, палладий распределяется равномерно.

Согласно результатам РФА, во всех образцах присутствуют компоненты, которые содер-

жались в исходных порошках. Не обнаружены совместные фазы ZrO₂ и CeO₂, CuO и CeO₂, но обнаружены фазы Ni-Al интерметаллидов.

Полученные плазменным нанесением системы весьма сложны по фазовому и по химическому составу, поэтому трудно дать однозначное объяснение полученным фактам. По-видимому, на фазовые трансформации влияет комплекс причин: различие в фазовом и фракционном составе исходных для нанесения порошков, скорость потока плазмообразующего газа, его состав и взаимодействие с подслоем. В любом случае, изменяя факторы воздействия на систему, можно в широком интервале варьировать свойства покрытия, в том числе и каталитические.

Таким образом, развитие поверхности, в первую очередь подслоя, химическими методами (например, выщелачиванием) или изменение состава порошка перед плазменным напылением позволяет повысить активность катализаторов в реакции глубокого окисления.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 13-03-98067 p_сибирь_a).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Артюхов В. В., Мартынов А. С. Системная методология оценки устойчивости природно-антропогенных комплексов: теория, алгоритмы, количественные оценки. 2013. 142 с.
URL: <http://www.sci.aha.ru/ots/Metodology.pdf> (Дата обращения 07.02.2016)
- 2 Heck R. M., Farrauto R. J. Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology. 2nd ed. NY: John Wiley & Sons Inc, 2002.
- 3 Фаррауто Р. Дж., Жек 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., Цвинкельс 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., Tsyrunikov P. G. // *Proc. Eng.* 2015. Vol. 113. P. 124.
- 16 Соснин Н. А., Ермаков С. А., Тополянский П. А. Плазменные технологии. Сварка, нанесение покрытий, упрочнение. М.: Машиностроение, 2008. 406 с.
- 17 Боресков Г. К., Маршнева В. И. // *Докл. АН СССР.* 1973. Т. 213, № 1. С. 112.
- 18 Андрушкевич Т. В., Боресков Г. К., Поповский В. В. // *Кинетика и катализ.* 1965. Т. 6, № 5. 1965. С. 850.
- 19 Русских О. В. Формирование и физико-химические свойства сложнооксидных компонентов каталитических систем: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург, 2011.
- 20 Гуральский А. В., Космамбетова Г. Р., Гриценко В. И., Стрижак П. Е., Колько В. П., Мороз Э. М., Гуляев Р. В., Боронин А. И., Иващенко Т. С. // *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies.* 2009. Vol. 7, No. 1. P. 195.
- 21 Xanthopoulou G., Marinou A., Vekinis G., Lekatou A., Vardavoulias M. // *Coatings.* 2014. Vol. 4. P. 231.
- 22 Bernal S., Calvino J. J., Cifredo G. A., Gatica J. M., Perez Omil J. A., Laachir A., Perrichon V. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1995. Vol. 96. P. 275.
- 23 Fornasiero P., Hickey N., Kaspar J., Dossi C., Gava D., Graziani M. // *J. Catal.* 2000. Vol. 189. P. 326.
- 24 Винецкий В. Л., Кельман И. В., Сокольский Д. В. // *Журн. физ. химии.* 1977. Т. 51, № 7. С. 1686.
- 25 Ducarme V., Vadrine J. C. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1: Phys. Chem. in Condens. Phases.* 1978. Vol. 74. P. 506.