

## КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СТРУКТУРЫ НА МЕТАЛЛАХ

*В.С. Руднев, \* Н.Б. Кондриков, Л.М. Тырина, Д.Л. Богута, \*  
М.С. Васильева, И.В. Лукиянчук*

Институт химии Дальневосточного отделения РАН,

\*Дальневосточный государственный университет, г. Владивосток

В работе обсуждается применение метода плазменно-электролитического оксидирования для формирования каталитически активных слоев на вентильных металлах. Приведены данные по синтезу и составу вольфрам-, марганец-, никельсодержащих слоев на алюминии и титане и их каталитической активности в реакции окисления CO.

*Ключевые слова:* алюминий, титан, каталитически активные слои.

In the present work the application of the plasma electrolytic oxidation method for the formation of catalytically active layers on valve metals is discussed. The data about synthesis and composition of tungsten, manganese and nickel containing layers on aluminum and titanium and their catalytic activity in CO→CO<sub>2</sub> reaction are presented.

*Key words:* aluminum, titanium, catalytic activity layers.

Разработка подходов к формированию на металлах и сплавах поверхностных структур, содержащих в определенном соотношении соединения двух-, трех-, поливалентных металлов, включающих в состав благородные металлы, имеет значение для создания новых функциональных материалов, в том числе для применения в катализе. Например, для процессов, где требуется высокая теплопроводность, для нанесения на цилиндры и поршни двигателей внутреннего сгорания с целью повышения степени сгорания топлива.

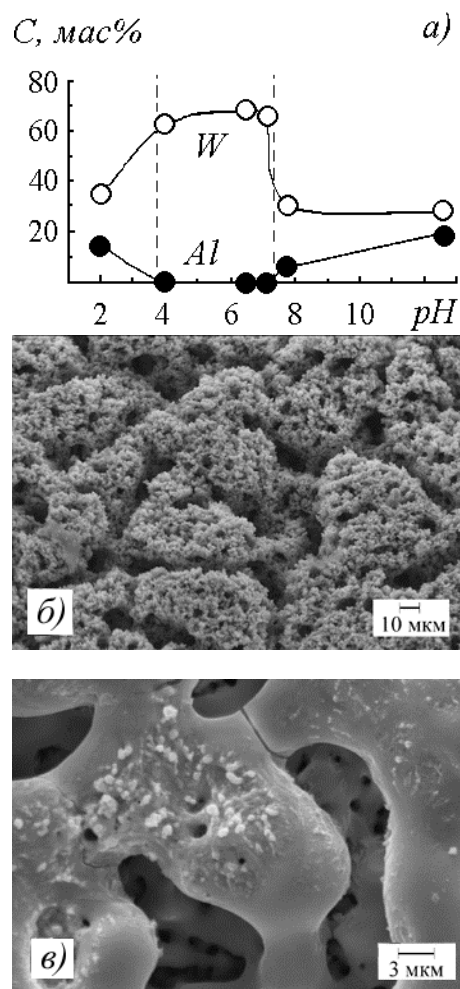
Одним из методов, позволяющих формировать сложные оксидные поверхностные слои, является анодная или переменноточковая анодно-катодная поляризация металлов в электролитах и при напряжениях, создающих условия для возникновения ансамбля короткоживущих ис-

кровых или дуговых электрических разрядов на границе раздела металл/электролит. В литературе этот метод называют анодно-искровым, микроплазменным, микродуговым или плазменно-электролитическим оксидированием или осаждением (далее по тексту ПЭО). Химический состав, структуру и свойства слоев определяют природа обрабатываемого металла, параметры процесса и компоненты электролита, попавшие в зону действия разряда. Вблизи каналов разрядов имеют место высокотемпературные взаимодействия, термопревращения электролитического осадка. Метод близок к методу растворной керамики. Высокотемпературный обжиг локальных участков поверхности обеспечивают многочисленные мигрирующие электрические разряды. С практической точки зрения важно, что ПЭО-метод: а) осуществляется обычно при

нормальном давлении и температуре электролита не более  $100^{\circ}\text{C}$ ; б) дает возможность формировать слои на изделиях сложной формы; в) позволяет получать слои с высокотемпературными соединениями на легкоплавких металлах и сплавах, например, на алюминии и магнии.

Традиционная область применения ПЭО - получение защитных, износостойких и декоративных слоев [1]. Накоплены определенные знания и опыт применения метода для получения на алюминии оксидных ПЭО-структур как носителей дополнительно наносимой, с последующим отжигом, каталитически активной массы [2]. В последние годы стали уделять больше внимания особенностям применения метода для формирования на вентильных металлах слоев сложного состава и различного назначения. Например, синтезу на титане пленок, содержащих титанаты бария, свинца, кадмия, стронция, исследованию их состава, свойств, применения в сенсорах [3]. Исследуют закономерности получения на титане слоев с гидроксоапатитом для применения в медицине [4].

В последние годы направление исследований коллектива авторов данного сообщения - развитие физико-химических основ формирования на металлах и сплавах неорганических слоев с заданным составом и функциональными свойствами ПЭО-методом. Установлены основные закономерности формирования ПЭО-слоев на алюминии и титане в электролитах с полифосфатными комплексами М и фторкомплексами переходных металлов [5-7]. Определены условия, позволяющие получать слои, включающие в состав оксиды циркония, ниобия, гафния, ортофосфаты, пирофосфаты или полифосфаты М(II) и М(III). Ведутся исследования закономерностей формирования слоев из электролитов с гетерополиоксоанионами (ГПА). Показано [8], что в области рН 4-7 в электролитах с вольфрамоборатными и вольфрамфосфатными ГПА внешняя часть ПЭО-слоев на алюминии и титане содержит продукты термолитиза ГПА - оксиды вольфрама и/или вольфрамовые бронзы, рис. 1. При  $\text{pH} > 7,5$  разложение ГПА и повышение содержания в электролитах гидроксоалюминатионов приводят к образованию на поверхности оксида алюминия нитевидных или сетчатых структур, содержащих вольфрамат алюминия. Начаты исследования особенностей формиро-



**Рис. 1.** а) Зависимость содержания элементов в ПЭО-слоях от рН вольфрамфосфатного электролита ( $0.0083 \text{ M}$  раствора  $\text{Na}_2\text{H}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ ). (б, в) – ЭСМ-изображения ПЭО-слоев, содержащих  $\text{WO}_3$  (рН 4-7, б) и  $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$  (рН  $> 7,5$ , в).

вания ПЭО-слоев в электролитах, содержащих одновременно ГПА и полифосфатные комплексы М, в электролитах, выделяющих осадки [9,10]. Получены пленки, содержащие одновременно соединения ванадия и никеля [9]. В электролите, выделяющем в осадок гидроксид марганца, получены слои, включающие в состав продукты отжига осадка, например, оксиды марганца  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  [10]. Установленные закономерности позволяют направленно подходить к синтезу слоев, включающих в состав, наряду с оксидами обрабатываемого металла, соединения М(II), М(III), М(IV) и переходных металлов.

Накопленные к настоящему времени, в том числе в нашем коллективе, знания и опыт закономерно ставят вопрос о рассмотрении возмож-

ностей применения ПЭО-метода для получения каталитически активных композиций на металлах. Можно выделить следующие направления исследований в области формирования ПЭО-структур, перспективных для применения в катализе: 1) формирование носителей катализаторов; 2) синтез слоев, содержащих кислородные соединения никеля, марганца, кобальта, олова, железа, меди, ванадия, вольфрама, молибдена, циркония, церия и др.; 3) модификация слоев благородными металлами; 4) получение смешанных, сложных по составу оксидных и оксидно-фосфатных поверхностных структур.

Нами начаты исследования каталитической активности ряда синтезированных поверхностных слоев на титане и алюминии в реакции окисления СО в СО<sub>2</sub>. Для определения каталитической активности образцов использовали универсальную проточную каталитическую установку «VI-CATflow 4.1» (производство Института катализа СО РАН). В активную зону (Ø 0,9, h = 3 см) трубчатого кварцевого реактора помещали мелко нарезанные образцы (~1×1×0,8 мм) с общей площадью до нарезки 16 см<sup>2</sup>, рис. 2. Скорость потока газа составляла 50 мл/мин. Исходная реакционная смесь 75% Ar, 20% O<sub>2</sub>, 5% СО. Концентрацию СО на выходе реактора определяли на хроматографе с детектором по теплопроводности.

Оксиды марганца – одни из наиболее активных оксидных катализаторов окисления СО. Формирование композиций Ti/TiO<sub>2</sub>/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> на титане проводили из водного электролита комнатной температуры, содержащего тетраборат натрия и соли марганца (II). Варьирование концентраций солей марганца и режима формирования позволило изменять как фазовый состав

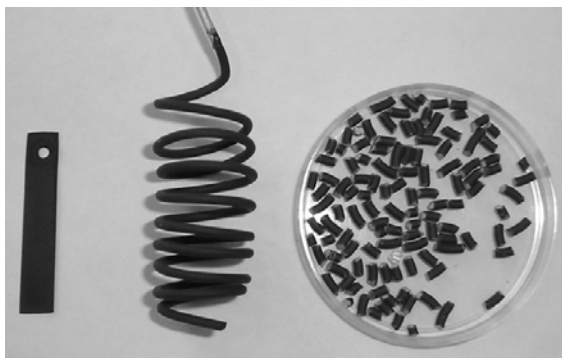


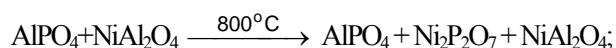
Рис. 2. Внешний вид образцов: исходных и подготовленных для исследования каталитической активности.

и содержание марганца в покрытиях от нескольких единиц до 40 ат%, так и структуру поверхностных слоев. Каталитическая активность таких структур в реакции окисления СО зависит от концентрации марганца. Модификация серебром приводит к снижению температуры конверсии СО (T<sub>100</sub>), т.е. к увеличению каталитической активности полученных образцов, рис. 3.

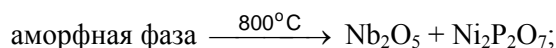
Для катализа реакции окисления СО широко применяют никель-алюминиевые катализаторы. Используя развиваемые подходы, мы получили на алюминии ПЭО-слои с никелем и начали исследования их состава, строения и каталитической активности в реакции окисления СО. Никельсодержащие структуры на алюминиевом сплаве АМг5 формировали в электролитах, выделяющих в осадок гидроксид никеля, и в электролитах с полифосфатными комплексами Ni(II). В первом случае в качестве базового использовали трехкомпонентный, ранее апробированный электролит, содержащий ортофосфат и тетраборат натрия с добавкой в качестве пассиватора вольфрамвокислого натрия (далее РВW) [6]. Во втором – водный раствор гексаметафосфата натрия (Na<sub>6</sub>P<sub>6</sub>O<sub>18</sub>, 30 г/л). В базовые растворы дополнительно вводили ацетат никеля. Толщина сформированных слоев находится в пределах 5 – 30 мкм.

Элементный, фазовый составы и организация поверхности формируемых поверхностных слоев в электролите с полифосфатными комплексами Ni(II) зависят от величины мольного отношения  $n = [\text{полифосфат}]/[\text{Ni(II)}]$  в электролите. Кроме того, отметим, что отжиг на воздухе приводит к кристаллизации в слоях новых фаз, например, при  $n = 1$ :

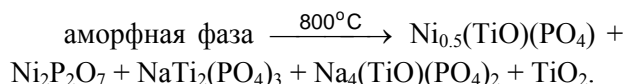
на алюминии



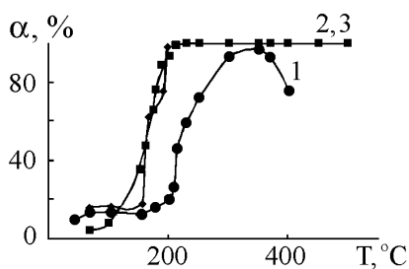
на ниобии



на титане

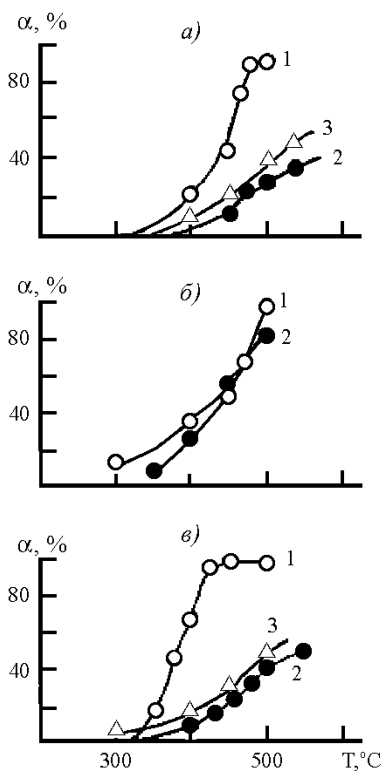


В таблице приведены составы поверхностных структур, исследованных на каталитическую активность. Все изученные образцы показывают удовлетворительную (учитывая загрузку в реактор объемом 3 см<sup>3</sup> образцов с геомет-



**Рис. 3.** Степень конверсии CO  $\alpha_{CO}$  (%) как функция температуры реакции в присутствии  $Ti/TiO_2/MnO_x$  Ag структур. Содержание серебра  $C_{Ag}$ , ат%: 1 - 0; 2 - 4.6; 3 - 7.1.

рической площадью 16 см<sup>2</sup>) активность в катализе окисления CO в CO<sub>2</sub> при температуре более 300°C, рис. 4. Вместе с тем, каталитические свойства образцов меняются после предварительного отжига или времени хранения. Введение меди приводит к стабилизации каталитических свойств. По-видимому, изменение свойств связано с изменением фазового состава и состояния поверхности. Эти вопросы требуют дальнейших исследований.



**Рис. 4.** Зависимости степени конверсии CO от температуры для образцов с ПЭО-слоями, сформированными в электролитах  $PBW + Ni(Ac)_2$  (а),  $PBW + Ni(Ac)_2 + Cu(Ac)_2$  (б),  $Na_6P_6O_{18} + Ni(Ac)_2$  (в). 1- исходный, 2- после хранения в течение года и 3-оттоженные в течение 2-х часов при 500°C образцы.

В настоящее время оптимизируем состав пленочных катализаторов, исследуем, как повлияет на их свойства природа обрабатываемого сплава. Начаты исследования влияния на параметры дополнительного введения в слои платины. Эксперименты показали, что при ПЭО-обработке можно вводить до 6 мас % платины в поверхностные слои на титане и до 1 мас % – на алюминии, используя для доставки к поверхности анода  $H_2PtCl_6$ .

Таким образом, метод плазменно-электролитического окисления позволяет формировать на металлах при средней комнатной температуре электролита неорганические слои разнообразного состава, в том числе обладающие каталитической активностью. Безусловно, требуются дополнительные систематические исследования свойств таких систем, взаимосвязей между каталитическими свойствами слоев и их строением, составом, стабильностью во времени и при воздействии высоких температур и различных сред. Вместе с тем, уже имеющиеся данные показывают, что метод ПЭО перспективен для приготовления каталитически активных композиций металл/оксид, сложных сэндвичевых структур с целью дожигания CO, а в дальнейшем и топлива, например, в двигателях внутреннего сгорания.

### Литература

1. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Микродугового окисления (теория, технология, оборудование). М.: ЭКОМЕТ, 2005.- 368 с.
2. Tikhov S.F., Chernych G.V., Sadykov V.A., Salanov A.N., Alikina G.M., Tsybulya S.V., Lysov V.F. Honeycomb catalysts for clean-up of diesel exhausts based upon the anodic-spark oxidized aluminum foil // Catalysis Today. 1999. V 53. P. 639-646.
3. Agarwal S., Sharma G.L. Humidity sensing properties of (Ba, Sr) TiO<sub>3</sub> thin films grown by hydrothermal-electrochemical method // Sensors and Actuators. 2002. V.B85. P.205-211.
4. Fu T., Huang P., Zhang Y., Han Y., Xu K.-W. Preparation of microarc oxidation layers containing hydroxyapatite crystals on Ti6Al4V by hydrothermal synthesis // J. Mater. Sci. Letters. 2002. V.21. P.257-258.
5. Яровая Т.П., Гордиенко П.С., Руднев В.С., Недозоров П.М., Завидная А.Г. Электрохимический синтез на поверхности вентильных металлов тонких пленок, содержащих оксиды переходных металлов // Электрохимия. 1994. Т.30. № 11. С.1395-1396.

6. Гордиенко П.С., Руднев В.С. Электрохимическое формирование покрытий на алюминии и его сплавах при потенциалах искрения и пробоя.- Владивосток: Дальнаука, 1999. 233 с.
7. Rudnev V.S., Yarovaya T.P., Boguta D.L., Tyrina L.M., Nedozorov P.M., Gordienko P.S. Anodic spark deposition of P, Me(II) or Me(III) containing coating on aluminium and titanium alloys in electrolytes with polyphosphate complexes // J. Electroanal. Chem. 2001. V.497. № 1-2. P.150-158.
8. Lukiyanchuk I.V., Rudnev V.S., Kuryavyi V.G., Boguta D.L., Bulanova S.B., Gordienko P.S. Surface morphology, composition and thermal behavior of tungsten-containing anodic spark coatings on aluminium alloy // Thin Solid Films. 2004. V. 446, N 1. P. 54-60.
9. Руднев В.С., Морозова В.П., Кайдалова Т.А. Полианионы в электролите и состав анодно-искровых слоев // Коррозия: материалы, защита 2004. №4. С.23-28.
10. Руднев В.С., Васильева М.С., Тырина Л.М., Яровая Т.П., Курявый В.Г., Кондриков Н.Б., Гордиенко П.С. Марганецсодержащие анодные слои на титане // Ж. прикл. химии. 2003. Т.76, №7. С. 1092 – 1098.