

# Электрохимическое формирование церийсодержащих каталитических материалов

В. В. Штефан, А. Ю. Смирнова

---

Предложен метод микродугового оксидирования (МДО) для формирования церийсодержащих оксидных слоев на сплавах титана для получения каталитических материалов. Исследованы морфология и каталитическая активность полученных покрытий в реакциях конверсии СО и беспламенного окисления бензола. Установлено, что каталитическая активность полученных покрытий сопоставима с активностью платины и других широко используемых каталитических материалов. Показана перспективность применения предложенного метода формирования покрытий в области создания новых каталитических материалов.

**Ключевые слова:** микродуговое оксидирование, оксид титана, оксид церия, каталитическая активность.

---

The article is devoted to working out new cerium oxide layers on the titan alloys for receiving catalytic materials. The method of formation on metals oxide layers of difficult compound is microarc oxidation is proposed. The structure of coverings and catalytic activity of the receiving coverings in conversion reactions of CO and catalytic combustion benzol are investigated. It is established that catalytic activity of the receiving coverings is correlate with that of platinum and other commonly used catalytic materials. A perspective of application of the offered method of coverings formation in the field of development and creation of new catalytic materials.

**Keywords:** microarc oxidation, titanium oxide, cerium oxide, catalytic activity.

---

## Введение

Разработка новых технологий нанесения высокоэффективных покрытий в виде тонких пленок заданного состава и кристаллической структуры на поверхности металлов и сплавов для каталитически активных материалов является актуальной задачей современной науки, это обусловлено ростом жесткости условий эксплуатации, агрессивности применяемых технологических сред, и соответствующим повышением требований к конструкционным материалам. Создание новых каталитически активных материалов, позволяющих снизить энергозатраты, материалоемкость, и т.п. является существенным вкладом в решение многих проблем.

В настоящее время церий привлекает внимание многих ученых, благодаря своим химическим и экологическим свойствам [1]. Материалы на основе церия применяют в таких процессах как экологический катализ, окислительно-восстановительный катализ и каталитическое окисление органических

загрязнителей [2]. Церий представляет интерес в качестве материала для твердооксидных топливных элементов благодаря его сравнительно высокой ионной проводимости кислорода [3].

Возможно использование оксида церия как носителя или смешанного оксидного носителя с оксидом переходного металла, для обеспечения уникальных каталитических свойств [2]. Добавки церия стабилизируют катализатор, предотвращают разрушение при нагревании и существенно повышают его активность и адсорбционные свойства, обеспечивая высокую степень разложения токсичных веществ. Примечательная способность цериевых катализаторов — эффект синергизма, благодаря чему, некоторые цериевые катализаторы оказываются сравнимы по активности с платиновыми, а также обладают исключительной селективностью, ядо- и термоустойчивостью [4].

В ряде работ были исследованы каталитические свойства различных систем на основе оксида церия, таких как  $\text{CuO} - \text{CeO}_2$  [1],  $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ,

CuO/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> – SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> – La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> – HfO<sub>2</sub>, Pd – CeO<sub>2</sub> и Au – CeO<sub>2</sub> [2]. Однако большинство из них отличаются высокой стоимостью, так как содержат благородные металлы. В связи с этим актуальны исследования, направленные на создание новых катализаторов, работающих в широком интервале температур и обладающих низкой стоимостью. Кроме того, в литературе отсутствуют сведения о каталитической активности системы CeO<sub>2</sub> – TiO<sub>2</sub>, которая имеет большую вероятность проявления каталитических свойств. В связи с этим перспективным представляется синтез церийсодержащих оксидных слоев на титане с последующим изучением их каталитической активности.

Один из современных и широко используемых способов формирования оксидных покрытий на титане — метод МДО, который позволяет получать многофункциональные керамоподобные покрытия, обладающие уникальными свойствами: высокой твердостью, коррозионной стойкостью, износостойчивостью и [5]. При МДО возможно получение покрытий, содержащих как оксиды обрабатываемого металла, так и элементов соединений компонентов электролита [6]. Возможность регулирования процесса включения компонентов электролита в оксидные слои металла подложки представляет определенный интерес, поскольку при этом формируются сложные оксидные системы.

Цели данной работы — изучение кинетики процесса МДО в церийсодержащих растворах и влияния соединений церия на фазовый и элементный состав оксидных покрытий; синтез церийсодержащих оксидных покрытий на титане методом МДО; определение каталитической активности полученных материалов в реакции окисления СО и беспламенного окисления бензола.

### Методика эксперимента

В работе использованы образцы в виде пластин размером 50 × 5 × 1 мм из сплава титана ОТ4-0 (примесей не больше, в масс. %: Si — 0,12 %, Al — 0,38 %). Подготовительные операции по обработке поверхности образцов включали: предварительную механическую очистку, обезжиривание в растворе соды с целью наиболее полного удаления масляных следов, пыли, солей и улучшения смачивания поверхности металла электролитом; травление поверхности металла в растворе плавиковой и азотной кислот (соотношение объемов кислот 1:3) с последующей промывкой образцов.

Оксидные пленки на титане получали методом МДО в электролитах на основе калий пирофосфата

(I) и серной кислоты (II), которые содержали оксид церия (III). МДО проводили с использованием источника постоянного тока Б5-50. Формирование оксидных покрытий осуществляли в гальваностатическом режиме (при плотности тока  $j = 50 - 200 \text{ А/м}^2$ ), в ячейке с рабочим объемом 100 мл с системой водного охлаждения и непрерывного перемешивания. Температуру электролита поддерживали в пределах 20 – 25 °С.

Элементный состав полученных покрытий определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа ZEISS E VO 40.

Полученные катализаторы тестировали в реакции окисления СО на установке проточного типа в интервале температур 20 – 450 °С. Испытание каждого образца проводили циклично в течении 4 часов с перерывами в 3 – 5 дней. Расход газа составлял 0,025 л/мин, диапазон концентраций газа — 1,00 – 1,16 об. %. Степень конверсии реагентов  $X$  рассчитывали по формуле:

$$X = \frac{C_{\text{вх}} - C_{\text{вых}}}{C_{\text{вх}}} \cdot 100\%,$$

где  $C_{\text{вх}}$ ,  $C_{\text{вых}}$  — концентрации компонентов смеси на входе и выходе из реактора, соответственно, в ат. %.

### Результаты исследований и их обсуждение

Для электролитов, слабо растворяющих металл и его оксид в гальваностатическом режиме различают три характерные области анодного процесса: I — доискровая область, где напряжение на ячейке возрастает по линейному закону, а  $dU/dt$  — величина постоянная; II — область искровых разрядов, определяют визуальным наблюдением появления электрических искр на поверхности электрода, а зависимость роста напряжения отличается от линейной; III — область микродуговых разрядов, которая характеризуется небольшим уменьшением напряжения, при этом визуально наблюдаются объединение единичных искр в дуги. Переход в область III можно определить как по изменению характера электрических разрядов на аноде, так и по характеру скорости изменения напряжения [6].

Рентгеновские спектры МДО-покрытий на титане полученных из растворов соединений (I) и (III) отображают наличие церия только на микровыступах оксидного слоя, в микровпадинах он отсутствует (рис. 1а). Возможно, это можно объяснить низкой растворимостью оксида церия в пирофосфатном электролите и, следовательно, церий включается в состав покрытия в виде крупных частиц, лишь за счет перемешивания раствора. Микрофотографии полу-

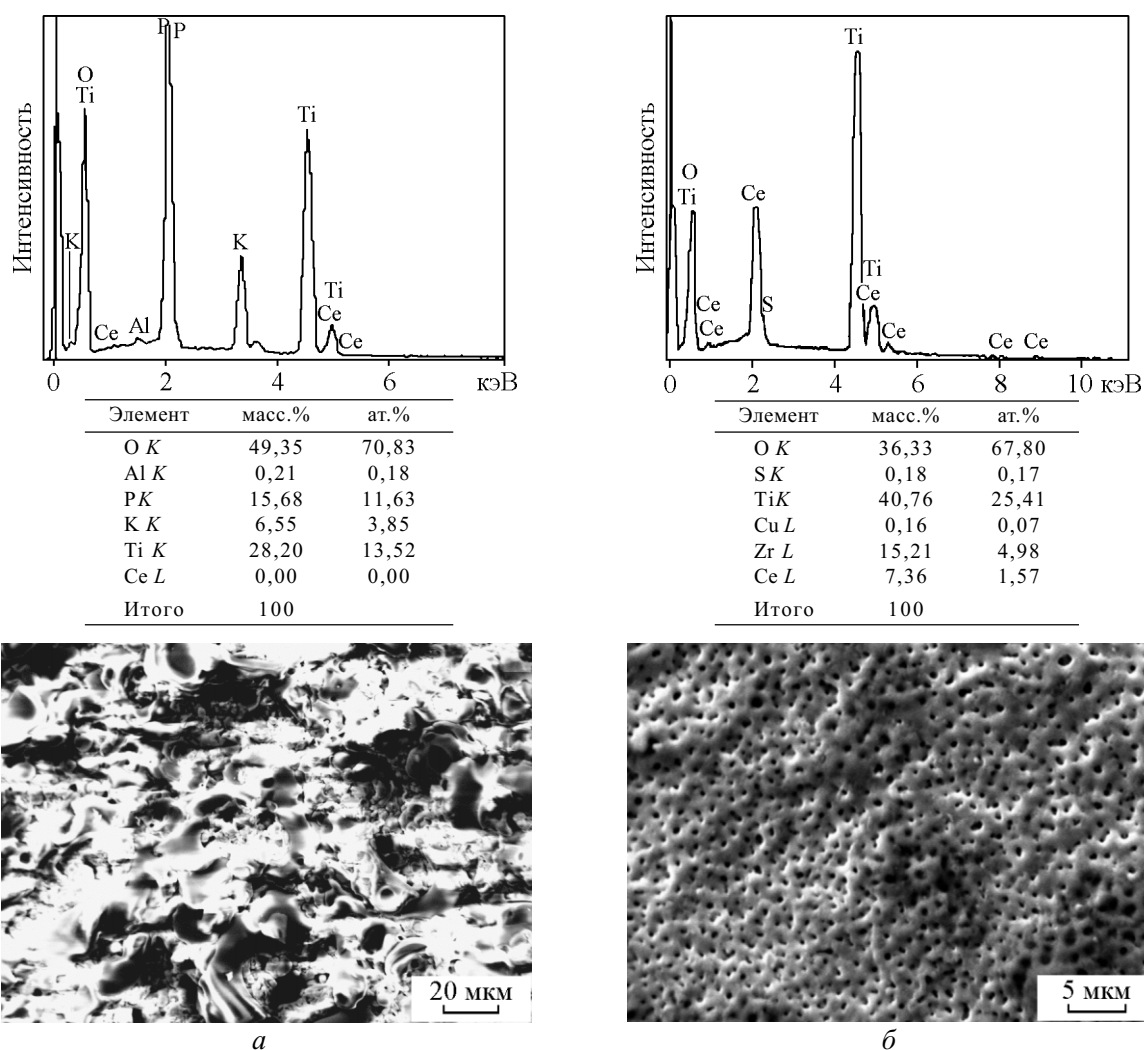


Рис. 1. Рентгенограмма, состав и микроструктура поверхности МДО-покрытия полученного в растворе соединений: а — (I) и (III), б — (II) и (III), при  $j = 250 \text{ А/м}^2$ .

ченных образцов свидетельствуют о высокоразвитой поверхности оксидных покрытий (рис. 1а).

С целью оптимизации электролита для получения церийсодержащих МДО-покрытий на титане был проведен ряд исследований. Опираясь на данные [6] и следуя критериям выбора электролитов для МДО титана, пирофосфатный электролит (I) был заменен на сернокислый (II).

Результаты сканирующей электронной микроскопии подтвердили наличие ионов церия в составе оксидных слоев на титане полученных из раствора соединений (II) и (III) (рис. 1б). Благодаря пористой и высокоразвитой структуре покрытий (рис. 1б) можно ожидать хорошую реакционную способность, а учитывая свойства оксида церия — высокую каталитическую активность.

Результаты каталитических испытаний церийсодержащих оксидных покрытий на титане полученных из сернокислого электролита в реакции окисления СО представлены на рис. 2.

Зависимость демонстрирует наличие начального периода, на протяжении которого активность катализатора находится на уровне значительно ниже максимального (кривая 1). Только на втором и третьем цикле нагрева вследствие активации каталитических центров поверхности катализатора его активность достигает ожидаемых значений (кривые 2, 3). Из приведенных зависимостей видно, что в течение третьего цикла нагрева степень конверсии СО в СО<sub>2</sub> достигает 100 % уже при температуре 340 °С.

Каталитическую активность церийсодержащих МДО-покрытий в реакции беспламенного окисления

Сравнительные характеристики катализаторов в реакции беспламенного окисления бензола

Характеристика	Катализаторы						
	Оксиды металлов						Pd
	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	NiO	CoO	MnO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
Степень конверсии, α, %	52	20	42	56	11	10	63
Скорость реакции, V, г/(м <sup>2</sup> ·с)	4714,189	441,17	926,47	2205,8	242,6	220,6	1389,7
Продуктивность, P, 1/(м <sup>2</sup> ·с)	810,24	588,2	123,53	164,7	32,35	29,41	1852

бензола определяли по известной методике [7], которая основана на расчете параметров реакции окисления бензола — скорости реакции *V* и продуктивности реакции *P*. Экспериментальные данные были получены с помощью газоанализатора марки “Инфракар”, в бензоле “4D” при максимальной температуре 500 °С.

Рабочие параметры катализатора рассчитывали по следующим формулам:

скорость реакции

$$V = \frac{C_{\text{вх}} - C_{\text{вых}}}{F_{\text{кат}} \tau_{\text{контакта}}}$$

где *C<sub>вх</sub>* и *C<sub>вых</sub>* — входная и выходная концентрации газа, г/л; *F<sub>кат</sub>* — площадь катализатора, см<sup>2</sup>; *τ<sub>контакта</sub>* — время контакта газа с катализатором, с;

продуктивность

$$P = \frac{\alpha_{500^{\circ}\text{C}}}{F_{\text{кат}} \tau_{\text{контакта}}}$$

где *α<sub>500°С</sub>* — степень конверсии при температуре 500°С, %.

Для сравнения каталитической активности были рассчитаны рабочие параметры катализаторов, которые содержат Pd и оксиды Cu, Ni, Mn, Co, V. Их каталитические свойства также исследовали в усло-

виях протекания реакции беспламенного окисления бензола. Сравнительные характеристики каталитических параметров катализаторов приведены в таблице.

Из данных таблицы следует, что степень конверсии бензола на церийсодержащем катализаторе составила 52 %, следовательно, данный катализатор по своим характеристикам не уступает широко используемым катализаторам-аналогам, содержащим Pd и оксиды Cu, Ni, Mn, Co, V. Кроме того, полученный катализатор обладает наибольшей производительностью по сравнению с катализаторами, содержащими оксиды Cu, Ni, Mn, Co, V, уступая лишь Pd-содержащему катализатору. Возможно, это объясняется более высокой скоростью реакции на Ce-содержащем катализаторе, которая характеризуется меньшим временем контакта и, следовательно, снижением производительности.

### Выводы

Метод МДО позволяет вводить каталитически активные элементы в структуру оксидного покрытия непосредственно в процессе формирования последнего. Исследованы состав покрытий и каталитическая активность полученных покрытий в реакциях окисления CO до CO<sub>2</sub> и в реакции беспламенного окисления бензола. Показано, что церийсодержащий катализатор, полученный методом МДО в сульфатном электролите, обеспечивает полную конверсию CO в CO<sub>2</sub> и характеризуется высокой производительностью в реакции беспламенного окисления бензола.

Показана перспективность применения предложенного метода формирования покрытий в области разработки и создания новых каталитических материалов для устройств очистки выхлопных газов.

### Литература

1. Neiva L.S., Andrade H.M.C., Gama L. CuO-CeO<sub>2</sub> catalytic systems for CO removal synthesized by means of the Pechini method: An evaluation of the structures obtained.

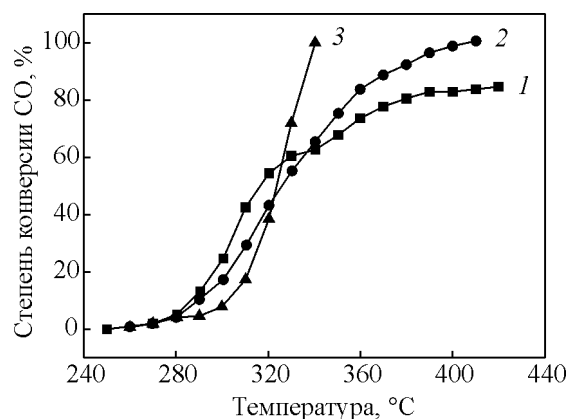


Рис. 2. Температурные зависимости конверсии CO на МДО-покрытии полученном в растворе соединений (II) и (III) при разном количестве циклов нагрева: 1 — 1 цикл; 2 — 2 цикл; 3 — 3 цикл.

- Journal of Chemical Engineering and Materials Science, 2011, v. 2, no. 5, p. 69 – 75.
2. Ranga Rao G., Mishra B.G. Structural, redox and catalytic chemistry of ceria based materials. Bulletin of the Catalysis Society of India, 2003, v. 2, p. 122 – 134.
  3. Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Березина Л.А., Любушкин Р.А. Каталитические системы для очистки водорода от СО для топливных элементов. Химия в интересах устойчивого развития, 2005, вып. 13, с. 823 – 829.
  4. Цегельник Э. Элемент с неба. Церий. Атомная стратегия, 2006, № 21, с. 19 – 21.
  5. Гордиенко П.С., Гнеденков С.В. Микродуговое окисление титана и его сплавов. Владивосток: Дальнаука, 1997, 183 с.
  6. Черненко В.И. Снежко Л.А., Папанова И.И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом. Л.: Химия, 1991, 128 с.
  7. Закгейм А. Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов. Л.: Химия, 1982, 245 с.

*Статья поступила в редакцию 27.06.2013 г.*

**Штефан Виктория Владимировна** — Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт” (г. Харьков, Украина), кандидат технических наук, доцент; заместитель декана, специалист в области защиты металлов от коррозии и электрохимического синтеза функциональных покрытий на металлах. E-mail: [shtefan@kpi.kharkov.ua](mailto:shtefan@kpi.kharkov.ua).

**Смирнова Александра Юрьевна** — Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт” (г. Харьков, Украина), аспирант, специализируется в области анодных процессов обработки вентиляемых металлов. E-mail: [smirnova\\_aleksan@inbox.ru](mailto:smirnova_aleksan@inbox.ru).