

На правах рукописи



ЧИГРИН Павел Геннадьевич

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ
УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ МЕДНО-МОЛИБДАТНЫХ СИСТЕМ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Владивосток – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения Российской академии наук (г. Хабаровск)

Научный руководитель: кандидат химических наук
ЛЕБУХОВА Наталья Викторовна
(Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН, ведущий научный сотрудник)

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
КОНДРИКОВ Николай Борисович
(ФГАОУ ВПО «Дальневосточный федеральный университет», заведующий кафедрой физической и аналитической химии)

доктор химических наук
ТИХОВ Сергей Федорович
(Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, ведущий научный сотрудник)

Ведущая организация: ФГАОУ ВПО «Сибирский государственный технологический университет»

Защита состоится ___ сентября 2012 г. в _____ часов на заседании диссертационного совета Д 005.020.01, созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии ДВО РАН по адресу: г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159, ИХ ДВО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке ДВО РАН.

Автореферат разослан «_____» августа 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета к.х.н.



О.В. Бровкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Проблема загрязнения атмосферы токсичными отходами, образующимися при сжигании дизельных и мазутных топлив, определила в последние десятилетия большое число исследований, направленных на разработку катализаторов окисления углеводородов, СО и сажевых частиц. Важность задачи определяет потребность в глубокой очистке выбросов дизельных двигателей автомобильного транспорта, основным токсичным компонентом которых является сажа. Катализатор дожигания дизельных выхлопов должен обладать термической и механической стойкостью, проявлять активность в условиях как «тесного», так и «слабого» контакта сажи с его поверхностью, сохранять высокую реакционную способность в широком диапазоне температур и при низких концентрациях кислорода в газовом потоке, обеспечивать селективность сгорания сажи до CO_2 , быть инертным к воздействию каталитических ядов, присутствующих в отработавших газах. В настоящее время большое внимание уделяется разработке новых способов синтеза оксидных катализаторов, которые дают возможность варьировать их состав и обеспечивают активацию поверхности формирующихся частиц. Весьма перспективным для достижения однородности микроструктуры, химического и фазового состава синтезированных продуктов, а также для получения тонкодисперсных оксидных плёнок, обладающих нанокристаллической структурой, является технически простой и универсальный экстракционно-пиролитический (ЭП) метод.

Известно большое количество простых и сложных оксидов переходных металлов, способных понижать температуру окисления углеродных материалов. Наиболее хорошо изучены и введены в употребление оксидоцериевые катализаторы, обеспечивающие высокие скорости горения сажи, но неустойчивые к действию SO_2 , входящего в состав выхлопных газов, что не в полной мере удовлетворяет вышеобозначенным требованиям. Молибдаты переходных металлов благодаря своим структурным и электронным свойствам широко используются в качестве катализаторов окисления в химической промышленности и переработке нефтепродуктов, однако относятся к наименее изученным соединениям даже на уровне предварительных оценок их свойств, в отношении процесса окисления углерода. Механизм каталитического окисления углеродных материалов установлен для некоторых оксидов переходных металлов и ряда сложных оксидов перовскитного типа, однако мало исследован для соединений шпинельной структуры, к которым относится большинство молибдатов. Каталитическая способность оксидных систем может быть обусловлена различными позициями: процессами восстановления и окисления на поверхности катализатора, миграцией частиц активного кислорода от поверхности катализатора на углеродный субстрат при образовании и разрушении поверхностных кислородных комплексов, перераспределении π -электронов при контакте катализатора с частицами сажи. Детальное

исследование стадийности процесса каталитического окисления углерода, кинетических закономерностей протекающих окислительно-восстановительных реакций и факторов, определяющих их скорость, позволит осуществить реализацию современных подходов к направленному модифицированию окислительных свойств медно-молибдатных систем.

Целью работы является выявление кинетических закономерностей и механизма каталитического действия медно-молибдатных систем в реакции окисления углерода, а также способов повышения их активности.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- синтез ЭП методом молибдатов CuMoO_4 , $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ и медно-молибдатных систем $\text{MoO}_3\text{-CuMoO}_4$, исследование их физико-химических характеристик и каталитических свойств в реакции окисления сажи;
- исследование влияния характера контакта сажи с поверхностью катализатора, концентрации кислорода и присутствия каталитических ядов в газовой фазе на параметры каталитического окисления сажи;
- изучение механизма каталитического действия CuMoO_4 , выявление основных стадий каталитического процесса и последовательности формирования активных промежуточных соединений;
- кинетическое описание окислительно-восстановительных реакций, протекающих в процессе каталитического окисления углерода, анализ экспериментальных данных с использованием численных методов расчёта параметров скорости процессов и известных модельных механизмов;
- выявление факторов, определяющих активность молибдата меди в реакции окисления углерода и способов повышения его каталитических свойств.

Научная новизна

- впервые показана перспективность использования медно-молибдатных систем для снижения температурного интервала горения сажи и применения ЭП метода для их синтеза;
- выявлен механизм каталитического действия CuMoO_4 при окислении углерода, заключающийся в восстановлении поверхности частиц молибдата меди с образованием соединений $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$ и $\text{Cu}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$, при окислении которых формируется активная фаза $\text{Cu}_{4-x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, инициирующая реакцию каталитического горения углерода;
- показано, что скорость суммарного каталитического процесса окисления углерода в присутствии CuMoO_4 описывает макрокинетическое уравнение сопряжённых реакций, протекающих с автокатализом

$$\frac{d\alpha_c}{d\tau} = -k_{\text{восст}} f_{\text{восст}}(\alpha) \left(1 + \frac{k_{\text{горен}}}{k_{\text{окисл}}} f_{\text{горен}}(\alpha) p_{\text{O}_2}^{(n-m)} \right);$$

- установлено промотирующее действие добавки Ag (1 ат. %) в структуре CuMoO_4 на процесс каталитического горения сажи, обусловленное снижением энергии активации реакции восстановления молибдата меди сажей от 167 до 117 кДж/моль.

Положения, выносимые на защиту

1. Условия получения ЭП методом массивных медно-молибдатных катализаторов и композиций $\text{CuMoO}_4/\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$ для каталитического дожига дизельной сажи.

2. Стадийный механизм каталитического действия CuMoO_4 в процессе окисления углерода, включающий последовательность протекания реакций восстановления CuMoO_4 , окисления восстановленных фаз и каталитического горения углерода.

3. Результаты кинетического анализа отдельных стадий процесса каталитического горения сажи: восстановления CuMoO_4 , окисления восстановленных фаз, каталитического горения сажи и макрокинетическое уравнение, описывающее суммарный каталитический процесс.

4. Закономерности влияния промотирующих добавок в составе фазы CuMoO_4 и структурных характеристик медно-молибдатного слоя в композициях $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$ на их каталитическую активность к окислению сажи.

Практическая значимость работы. Показана эффективность применения ЭП метода для получения медно-молибдатных катализаторов дожига дизельной сажи и формирования композиций $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$ каталитических покрытий конструкций сажевых фильтров. Результаты работы полезны при разработке эффективных катализаторов очистки дизельных выхлопов от сажи и монооксида углерода, а также при создании оптимальных условий их функционирования.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в пунктах: 3 (“Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях”), 7 (“Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация”), 10 (“Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции”), 11 (“Физико-химические основы химической технологии”).

Достоверность полученных результатов обеспечена применением аттестованных измерительных приборов и апробированных методик измерения, использованием взаимодополняющих методов исследования, соблюдением принципов комплексного подхода при анализе и интерпретации экспериментальных данных, повторяемостью результатов, применением статистических методов оценки погрешностей и обработки данных эксперимента.

Апробация работы. Результаты работы были представлены и доложены на Всероссийской научно-технической конференции «Приоритетные направления развития науки и технологии» (Москва – Тула, 2006); Всероссийской научно-практической конференции «Ползуновские гранты»

(Барнаул, 2008); The Second International Competition of Scientific Papers in Nanotechnology for Young Researchers. Nanotechnology International Forum. October 2009. (Moscow, 2009); Modern materials and technologies 2009: International Xth Russian-Chinese Symposium (Khabarovsk, 2009); XII Краевом конкурсе молодых ученых (Хабаровск, 2010); Международной научно-технической конференции «Современное материаловедение и нанотехнологии» (Комсомольск-на-Амуре, 2010); Modern materials and technologies 2011: International Russian-Chinese Symposium (Khabarovsk, 2011).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 14 работ, из них 5 статей в рецензируемых журналах, 7 тезисов конференций, 1 глава в монографии и получен патент.

Личный вклад автора. Соискателем выполнен анализ литературных данных по теме исследования, проведена основная часть экспериментов, участвовал в обсуждении полученных результатов и написании публикаций. Часть экспериментальных исследований проведена при участии сотрудников Института материаловедения ХНЦ ДВО РАН и Института химии ДВО РАН.

Структура и объем работы.

Диссертация изложена на 137 страницах, содержит 64 рисунка и 14 таблиц. Работа состоит из введения, литературного обзора (гл. 1), описания методов исследований (гл. 2), описания полученных результатов и их обсуждения (гл. 3-5), выводов, библиографического списка из 123 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность выбранной темы и задачи исследования.

В главе 1 представлен литературный обзор, рассмотрены основные методы очистки автомобильных выхлопов, содержащих сажу, строение сажевых частиц, приведено сравнение известных каталитических систем и обоснована возможность использования молибдатов переходных металлов в качестве катализаторов окисления углерода. Приведен обзор основных методов получения каталитически активных систем. Отмечено, что наиболее экспериментально обоснованным является окислительно-восстановительный подход к рассмотрению механизма каталитического действия оксидных соединений. Отмечена необходимость более детального исследования процессов каталитического окисления сажи для повышения основных характеристик известных и создания новых высокоэффективных катализаторов обезвреживания дизельных выхлопов.

В главе 2 приведены характеристики и способы получения реагентов, основные методы исследования, рассмотрены современные методологические подходы к изучению кинетики и механизма гетерогенных процессов.

Исследования выполнены с использованием медно-молибдатных систем, синтезированных твердофазным (керамическим) и экстракционно-

пиролитическим (ЭП) методами. Состав и морфология полученных катализаторов изучены методами рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-7), сканирующей электронной микроскопии (микроскоп EVO 40), атомно-силовой микроскопии (микроскоп NTEGRA PRIMA), рентгенофотоэлектронной спектроскопии (установка фирмы «Specs», Германия), лазерного анализа размера частиц (установка Analysette 22 Comfort). Удельная поверхность измерялась с применением анализатора Sorbi 4.1 методом БЭТ по тепловой адсорбции азота.

Процессы каталитического горения сажи, термопрограммируемого восстановления (ТПВ) и окисления (ТПО) катализаторов исследовали методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе NETZSCH STA 449 F3. Сажу (ГОСТ 12222-78, марка В) смешивали с синтезированными катализаторами и для сравнения с Al_2O_3 , растирали в ступке для осуществления «тесного» контакта с катализатором, и перемешивали шпателем для «слабого» контакта. Выделяющиеся газы исследовались на содержание оксидов CO и CO_2 с использованием газоанализатора Инфракар М-1. Расчет кинетических констант реакций проводили по точкам интегральной неизотермической кривой изменения массы образца при динамическом нагреве. Анализ формы кинетических кривых выполняли на основании уравнения

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) = k_0 \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right]f(\alpha), \quad (1)$$

где α – степень превращения, k – константа скорости процесса, s^{-1} ; k_0 – предэкспоненциальный множитель, s^{-1} ; E_a – энергия активации, Дж/моль; T – температура, К; τ – временная переменная, $f(\alpha)$ – функция, соответствующая механизму реакции. Расчетная программа включает эмпирические модели, учитывающие процессы диффузии (D), зародышеобразования (N), перемещения границы раздела фаз (R), роста зерен (G) и автокатализа. Значения E_a и k_0 рассчитывали для каждой функции $f(\alpha)$. Отбирали результаты, соответствующие значениям $E_a > 0$, минимальной дисперсии и максимальному интегралу перекрывания экспериментальной и модельной функций. Выбор модельного уравнения, наиболее точно описывающего ход кинетических кривых, был проведён по оценке E_a , рассчитанной из данных квазиизотермических экспериментов, а также сравнением теоретических и экспериментальных зависимостей кривых $\alpha(\tau) - \frac{t}{t_{0.8}}$, где $\alpha(\tau)$ – степень превращения, достигаемая к моменту времени t , $t_{0.8}$ – время, необходимое для достижения степени превращения 0,8.

В главе 3 представлены результаты исследования структуры, морфологии, физико-химических и каталитических свойств медно-молибдатных систем различного состава.

Синтез медно-молибдатных фаз ЭП методом осуществляли с использованием экстракта молибдена из солянокислого раствора $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ изоамиловым спиртом и экстракта меди из раствора

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ *n*-каприловой кислотой, смешанных в требуемых соотношениях. В вакуумном шкафу при 40 °С осуществлялась отгонка ~90 % растворителя до образования пасты, которую затем нагревали в печи на воздухе при 550 °С до постоянства массы образца. Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА) образцов, полученных керамическим и ЭП методами, при равном мольном соотношении CuO и MoO_3 обнаружена только фаза CuMoO_4 , с увеличением содержания оксида меди до 60 мол. % – $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$, при снижении содержания оксида меди образуется двухфазная система MoO_3 – CuMoO_4 . Изменения фазового состава образцов, включающих фазу CuMoO_4 , после каталитического горения сажи не обнаружено. Соединение $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ в процессе горения сажи разлагается до CuO и CuMoO_4 даже при умеренных температурах, поэтому далее его использование в качестве каталитически активной фазы не рассматривалось.

Пиролиз соединения молибдена с изоамиловым спиртом от 360 °С сопровождается кристаллизацией фазы β - MoO_3 , которая с повышением температуры до 450 °С претерпевает полиморфное превращение кристаллических форм $\beta \rightarrow \alpha$. Анизотропный рост кристаллов α - MoO_3 , ориентированных в направлении $\langle 010 \rangle$, приводит к образованию узких нанопластин протяжённостью более 100 мкм (рис. 1, а). При 585 °С формируются регулярные структуры нанопластин α - MoO_3 , имеющих форму правильных шестигранников с размером ребер 1–2 мкм (рис. 1, в).

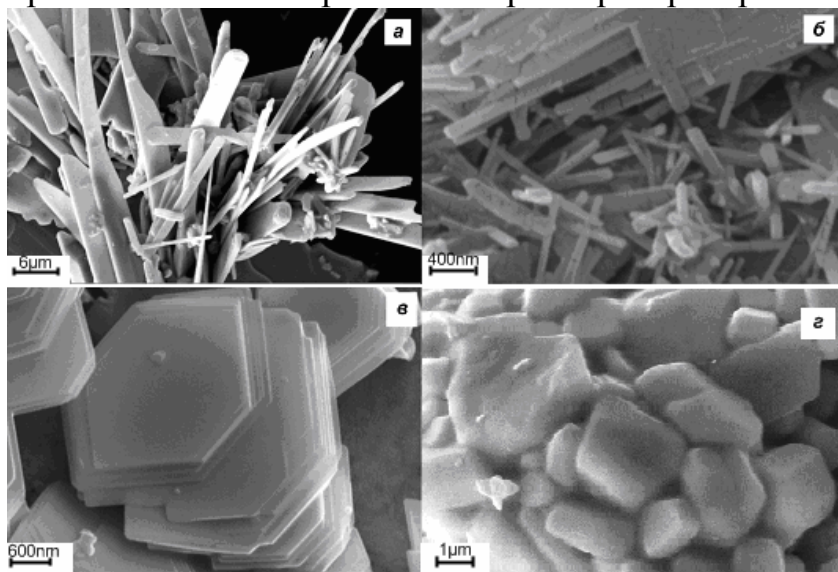


Рис.1. СЭМ-изображения кристаллитов, формирующихся в результате пиролиза экстрактов Mo при: 450 °С (а), 585 °С(в); смеси экстрактов при 550 °С с соотношением (мол. %) $\text{Cu}:\text{Mo} = 10:90$ (б) и $\text{Cu}:\text{Mo} = 50:50$ (г)

Термическое разложение смеси экстрактов Mo и Cu проходит поэтапно, до 350 °С образуется CuO , с повышением температуры фиксируется появление аморфных продуктов деструкции экстрагируемого соединения Mo , в области температур 400–450 °С происходит последовательное образование молибдатов $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9 \rightarrow \text{CuMoO}_4$. Оксид молибдена в двухфазной системе MoO_3 – CuMoO_4 присутствует на поверхности частиц молибдата меди в форме вытянутых кристаллов диаметром 70–80 нм (рис. 1, б). При эквимольном соотношении $\text{Cu}:\text{Mo}$ формируются частицы CuMoO_4 , средний диаметр которых достигает 3 мкм (рис. 1, г).

Представленные на рис. 2. ТГ-кривые показывают, что медно-молибдатные системы, способны существенно снизить температурный интервал окисления сажи по сравнению с горением в присутствии Al_2O_3 и MoO_3 . Температуры начала горения сажи для всех образцов достаточно близки и лежат в интервале 340–370 °С. Тем не менее в случае оксида молибдена и систем, синтезированных керамическим методом, кинетические кривые отличаются сравнительно продолжительными периодами начальных и завершающих стадий процессов каталитического окисления сажи. На длительность индукционного периода могут оказывать влияние такие факторы, как скорость формирования активных центров, на которых локализуется топохимическая реакция, а также размер частиц и их пористость. Средний диаметр частиц для порошков, синтезированных керамическим методом, в 3–4 раза отличается от полученных ЭП методом, удельная поверхность 0.42–0.45 и 1.01–1.78 $\text{м}^2/\text{г}$ соответственно, что объясняет их разную активность на начальных стадиях процесса горения сажи.

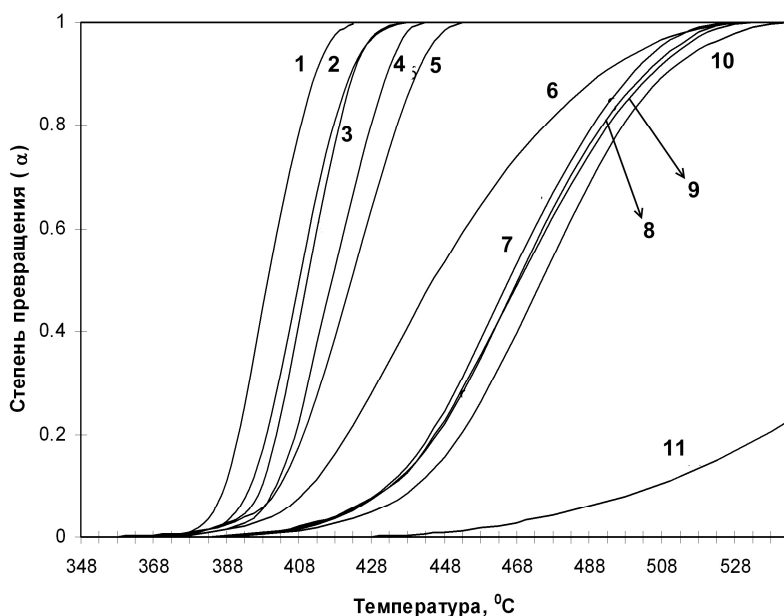


Рис. 2. ТГ-кривые каталитического горения сажи. $\text{Cu}:\text{Mo}$, мол. %: 1 – 50:50, 2 – 30:70, 3 – 10:90, 4 – 1:99, 5 – MoO_3 (катализаторы получены пиролизом экстрактов металлов) 6 – MoO_3 , 7 – 18:82, 8 – 12:88, 9 – 24:76, 10 – 50:50 (катализаторы получены керамическим методом); 11 – горение сажи в присутствии Al_2O_3

Результаты сравнительного исследования каталитических свойств композиций, полученных ЭП методом, приведённые в табл. 1, показывают, что медно-молибдатные системы примерно в 5 раз повышают селективность сгорания сажи по CO_2 , кроме того, проявляют активность в условиях как «тесного», так и «слабого» контакта сажи с поверхностью катализатора. Сопоставимые свойства двухфазных систем $\text{MoO}_3\text{--CuMoO}_4$ с различным содержанием MoO_3 , по-видимому, определяются активностью наноразмерных кристаллов оксида молибдена, покрывающих поверхность частиц CuMoO_4 (рис. 1, б). Свойства катализаторов, подвергнутых многочасовому нагреву при 400 °С, в атмосфере SO_2 , практически не менялись. Таким образом, молибдат CuMoO_4 – наиболее каталитически активная фаза в системе $\text{MoO}_3\text{--CuO}$, которая в полной мере удовлетворяет требованиям, предъявляемым к катализаторам дожига сажи.

Каталитические свойства медно-молибдатных систем в условиях «тесного» и «слабого» контакта сажи с катализатором

Система (мол. %)	«Тесный» контакт			«Слабый» контакт		
	$T_{st}, ^\circ\text{C}$	$T_m, ^\circ\text{C}$	$\eta(\text{CO}_2), \%$	$T_{st}, ^\circ\text{C}$	$T_m, ^\circ\text{C}$	$\eta(\text{CO}_2), \%$
Al_2O_3	440	587	88,7	485	595	80,1
MoO_3	356	425	95,7	428	512	91,2
$\text{CuO}:\text{MoO}_3(1:99)$	355	419	95,5	398	515	92,0
$\text{CuO}:\text{MoO}_3(10:90)$	351	417	96,2	400	515	90,2
$\text{CuO}:\text{MoO}_3(30:70)$	348	416	96,6	402	512	91,6
$\text{CuO}:\text{MoO}_3(50:50)$	340	405	97,8	386	489	93,6

В главе 4 обобщены результаты исследования механизма каталитического действия CuMoO_4 в реакции окисления углерода, отдельных стадий процесса и оценки их кинетических параметров, приведено макрокинетическое описание суммарного каталитического процесса.

Механизм каталитического действия CuMoO_4 . Для выявления кинетической схемы процесса окисления углерода в присутствии CuMoO_4 было проведено исследование ТПВ катализатора сажей в среде аргона и ТПО кислородом воздуха восстановленных молибдатных фаз.

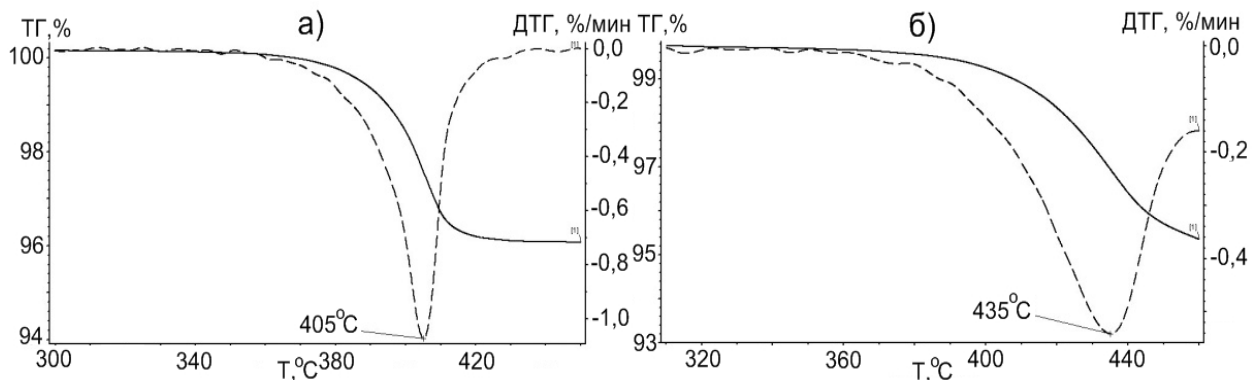
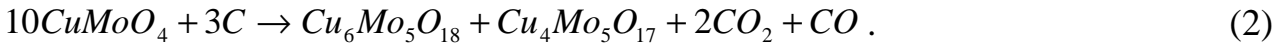


Рис. 3. ТГ- и ДТГ- (пунктиром) кривые горения сажи на воздухе в присутствии CuMoO_4 (а), термопрограммируемого восстановления CuMoO_4 сажей в аргоне (б)

Как следует из рассмотрения ТГ- и ДТГ-кривых на рис. 3, а, полное сгорание сажи на воздухе в присутствии CuMoO_4 проходит в одностадийном режиме, в интервале 340–420 °С, температура максимальной скорости процесса – 405 °С. Потеря массы образца на ТГ-кривых ТПВ CuMoO_4 сажей в среде аргона также регистрируется от ~340°С с максимумом скорости на ДТГ-кривой при 435 °С (рис. 3, б). На рентгенограммах образцов после изотермической выдержки в течение 2 ч при 400 °С наряду с исходным молибдатом, регистрируются соединения $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$ и $\text{Cu}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$, при 415 °С остаются только линии спектров вышеуказанных молибдатов одновалентной меди. На основании приведённых данных можно полагать, что потеря до ~5 % массы образца в интервале от 340 до 460 °С, который почти совпадает по температуре с катализируемым CuMoO_4 горением сажи, соответствует полному восстановлению Cu^{2+} в Cu^+ в составе CuMoO_4 по реакции



Результаты ТПО смеси молибдатов одновалентной меди показывают (рис. 4, а), что окисление восстановленных фаз проходит в температурном интервале 270–450 °С. Общий прирост массы образца соответствует полному окислению Cu^+ до Cu^{+2} в составе обоих молибдатов.

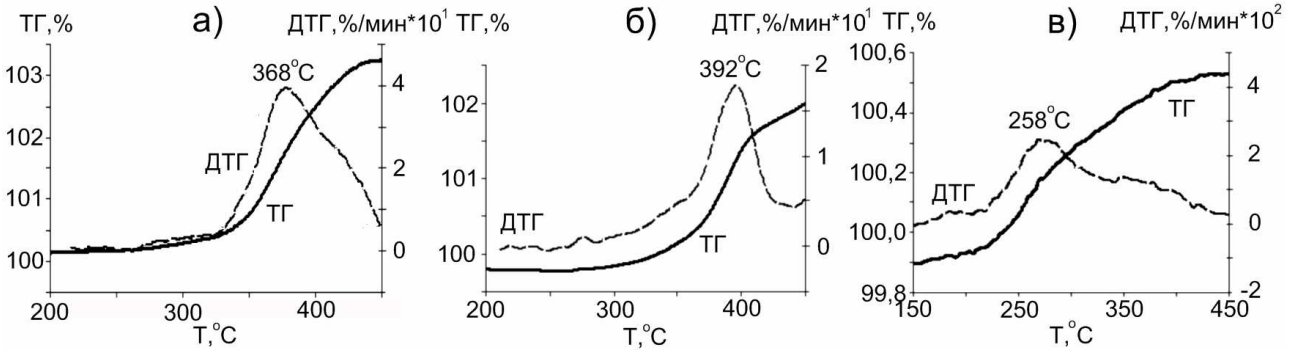
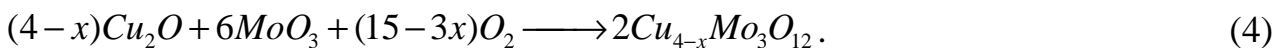


Рис 4. Термопрограммируемое окисление смеси молибдатов $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$ и $\text{Cu}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ (а), модельной системы $2\text{MoO}_3\text{--Cu}_2\text{O}$ (б), фазы $\text{Cu}_{4-x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (в)

По данным РФА, в продуктах идентифицируется CuMoO_4 , что указывает на отсутствие фазовых изменений и структуры исходного молибдата меди при полном прохождении цикла восстановления и реокисления катализатора. Рентгенограммы образцов, подвергнутых нагреву до заданной температуры показывают, что до 350 °С частичное окисление $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$ и $\text{Cu}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ сопровождается образованием, кроме CuMoO_4 , промежуточных продуктов – MoO_3 , Cu_2O и $\text{Cu}_{4-x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. При повышении температуры до 390 °С наблюдается относительный рост интенсивности дифракционных максимумов CuMoO_4 , MoO_3 , CuO , снижение рефлексов $\text{Cu}_{4-x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ и исчезновение характеристических пиков молибдатных фаз $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$, $\text{Cu}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$. Окисление фазы $\text{Cu}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ протекает с выделением MoO_3 , и окисление $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$ – с выделением Cu_2O :



Модельная система $2\text{MoO}_3\text{--Cu}_2\text{O}$ с соответствующим реакции (3) соотношением компонентов, была приготовлена растиранием в агатовой ступке исходных оксидов. ТПО Cu_2O в составе модельной системы представлено на рис. 4, б. Согласно субсолидусной фазовой диаграмме образование фазы $\text{Cu}_{4-x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ обусловлено окислением оксида Cu_2O . В системе $\text{Cu}_2\text{O--CuO--MoO}_3$ образование $\text{Cu}_{4-x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ происходит по реакции



Окисление фазы $\text{Cu}_{4-x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, полученной в условиях изотермической выдержки в среде аргона смеси оксидов, взятых в массовых соотношениях $\text{Cu}_2\text{O}:\text{CuO}:\text{MoO}_3 = 3:5:12$, регистрируется от 160 °С (рис. 4, в) и достигает максимальной скорости при 258 °С, что значительно отличается от параметров окисления фаз одновалентной меди (рис. 4, а, б) и указывает на наиболее

высокую реакционную способность этого молибдата в реакции с кислородом. Полученные результаты позволяют полагать, что реокисление катализатора сопровождается выделением промежуточных соединений в последовательности $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18} + \text{Cu}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17} \rightarrow 2\text{MoO}_3 + \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_{4-x}\text{Mo}_3\text{O}_{12} \rightarrow \text{CuMoO}_4$.

По данным ДСК-сигналов значения экзотермических тепловых эффектов отдельных реакций восстановления катализатора, его реокисления и каталитического горения сажи равны 19, 103 и 1043 Дж/г соответственно (рис. 5). Вклад стадий восстановления и реокисления катализатора в общее тепловыделение при сгорании сажи составляет ~10 % даже при полном прохождении рассматриваемых процессов. Неаддитивность вкладов отдельных стадий в тепловой эффект каталитического процесса указывает на появление в ходе окислительно-восстановительных реакций промежуточных соединений, обладающих собственной каталитической активностью в реакции горения сажи.

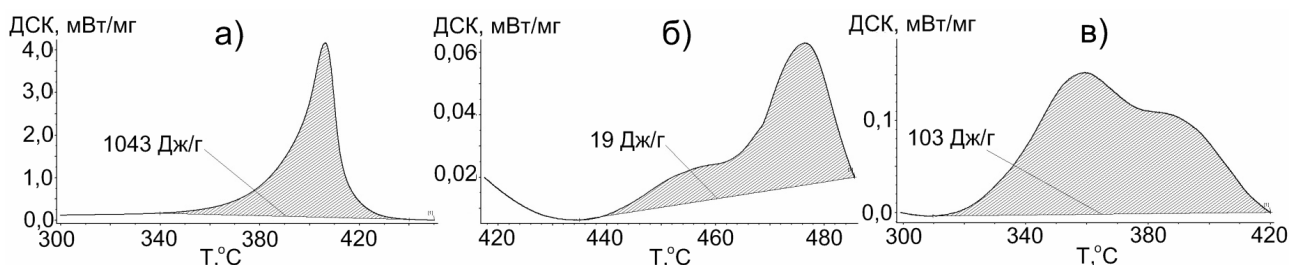


Рис. 5. Тепловые эффекты процессов: а) каталитического горения сажи; б) восстановления CuMoO_4 сажей; в) окисления смеси $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$ и $\text{Cu}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$

Изменение фазового состава катализатора было исследовано на различных стадиях процесса каталитического горения сажи: на начальном этапе развития процесса (380 °C); при максимальной скорости горения (405 °C); на завершающем этапе горения (420 °C). Смесь катализатора и сажи подвергали нагреву до температуры, соответствующей определённому этапу процесса, после чего образцы помещали в жидкий азот. Согласно данным РФА, структура CuMoO_4 (рис. 6, а) на протяжении всего процесса горения сажи не претерпевает значительных изменений. Пики малой интенсивности, которые можно отнести к молибдату $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$, обнаружены только при 380 °C. В составе всех отобранных образцов фиксируется образование фазы $\text{Cu}_{4-x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Интенсивность дифракционных пиков $\text{Cu}_{4-x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ при 380 и 405 °C сопоставима и несколько снижается при 420 °C. В РФЭ спектрах этих образцов достоверных различий в состояниях и содержании элементов Mo, O не наблюдается (табл. 2). На поверхности частиц катализатора медь присутствует наряду с Cu^{2+} , в состояниях, которые можно интерпретировать как Cu^0 , так и Cu^{+1} , причем количество меди в этом состоянии постоянно на протяжении всего процесса. Энергия связи $\text{Cu}2p_{3/2}$ в молибдатных фазах равна 934,7 эВ для Cu^{2+} в составе CuMoO_4 , 932,2 эВ для Cu^+ в составе $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$ и $\text{Cu}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$, и 933,1 эВ для металлической меди. Валентное состояние меди в молибдатной фазе $\text{Cu}_{4-x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ лучше всего описывается формулой $\text{Cu}_3^{+2}\text{Cu}_{1-x}^0\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, поэтому в

спектре образца присутствует дуплет с интенсивностью 1:3 линий с энергией связи 933,1 и 934,7 эВ соответственно.

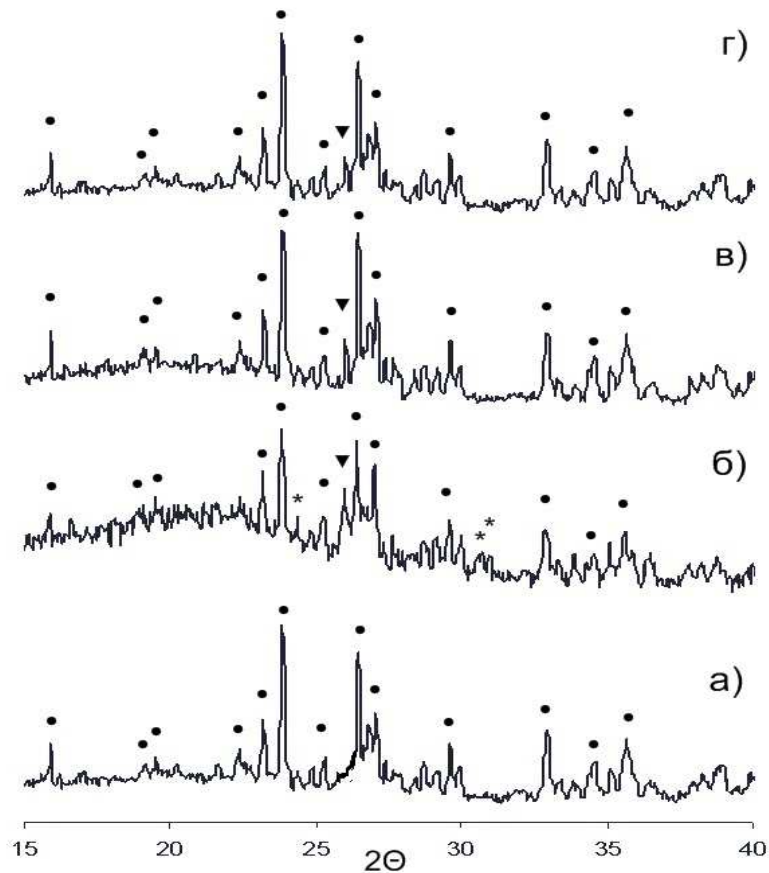


Рис. 6. РФА CuMoO_4 (а), смесей CuMoO_4+C , отобранных в процессе горения сажи при 380 °C(б), 405 °C(в), 420 °C (г). ●- CuMoO_4 , ▼- $\text{Cu}_{4-x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, *- $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$

Таблица 2

Данные РФЭС образцов, отобранных в процессе горения сажи

Образец	$E_{\text{св}}$, эВ		
	Cu2p3/2	O1s	Mo3d5/2
CuMoO_4 -	934,8	530,9	232,4
CuMoO_4+C , 380 °C	934,6(80%); 933,0(20%)	530,5	232,3
CuMoO_4+C , 405 °C	934,6(80%); 933,0(20%)	530,5	232,3
CuMoO_4+C , 420 °C	934,6(80%); 933,0(20%)	530,5	232,3

Сопоставление данных РФА, РФЭС спектров и последовательности реакций, протекающих при реокислении катализатора, позволяет предположить, что $\text{Cu}_{4-x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ является активной фазой, инициирующей каталитическое горение углерода. Это предположение подтверждают данные экспериментов, представленные на рис. 7. Окисление $\text{Cu}_{4-x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ было исключено в условиях подъёма температуры до 400 °C в среде аргона, далее в объём реактора подавался кислород. В случае CuMoO_4 , горению сажи предшествует индукционный период, необходимый для образования каталитически активной фазы. В присутствии молибдата $\text{Cu}_{4-x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ сгорание

сажи происходит скачкообразно, что свидетельствует об его исключительно высокой каталитической активности.

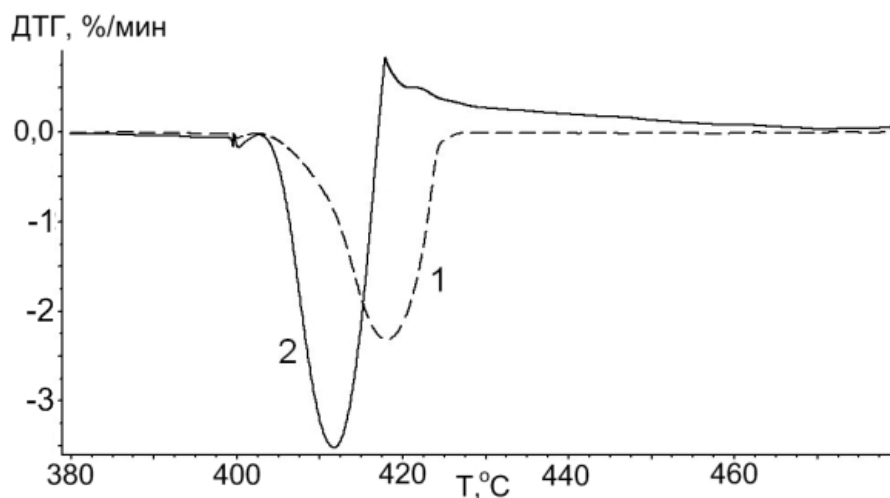


Рис 7. ДТГ-кривые сгорания сажи от 400 °С (при подаче воздуха в реактор с аргоном) в присутствии CuMoO_4 (1) и $\text{Cu}_{4-x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (2)

Таким образом, реакции восстановления, реокисления катализатора и каталитического горения сажи могут быть рассмотрены как отдельные стадии суммарного каталитического процесса, представленного следующей схемой:

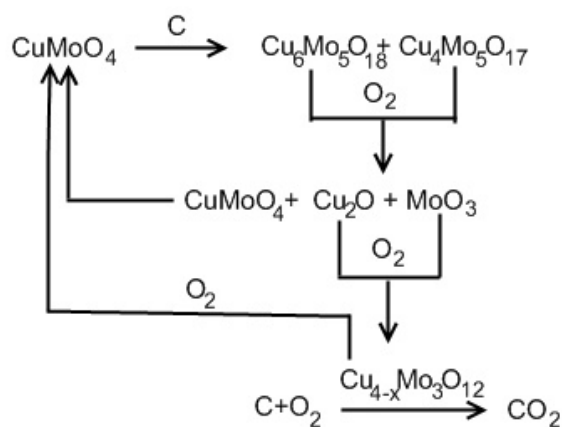


Рис. 8. Схема суммарного каталитического процесса

Кинетические параметры отдельных стадий каталитического процесса.
 Кинетический анализ ТПВ CuMoO_4 и ТПО восстановленных фаз и промежуточных продуктов их окисления был проведён с использованием ТГ кривых, представленных на рис. 3, б и рис. 4, а–в соответственно. Выбор механизма, описывающего кинетику рассматриваемого процесса, основывался на наиболее точной линеаризации квазиизотермических кинетических кривых при построении зависимостей $g(\alpha) = k\tau$ (рис. 9, а) и сравнении теоретических и экспериментальных квазиизотермических кривых, построенных в приведённых координатах (рис. 9, б). Результаты кинетического анализа обобщены в табл. 3. Процесс восстановления CuMoO_4 лимитирован противодиффузией атомов

кислорода из объёма частиц к зонам контакта с сажей на его поверхности, которая обедняется кислородом в результате реакции с восстановителем. Экспериментальные данные окисления молибдатов $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$, $\text{Cu}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$, модельной системы $2\text{MoO}_3\text{--Cu}_2\text{O}$ и фазы $\text{Cu}_{4-x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ описывают уравнения трёхмерной диффузии реагента от межфазной границы в объём кристаллов.

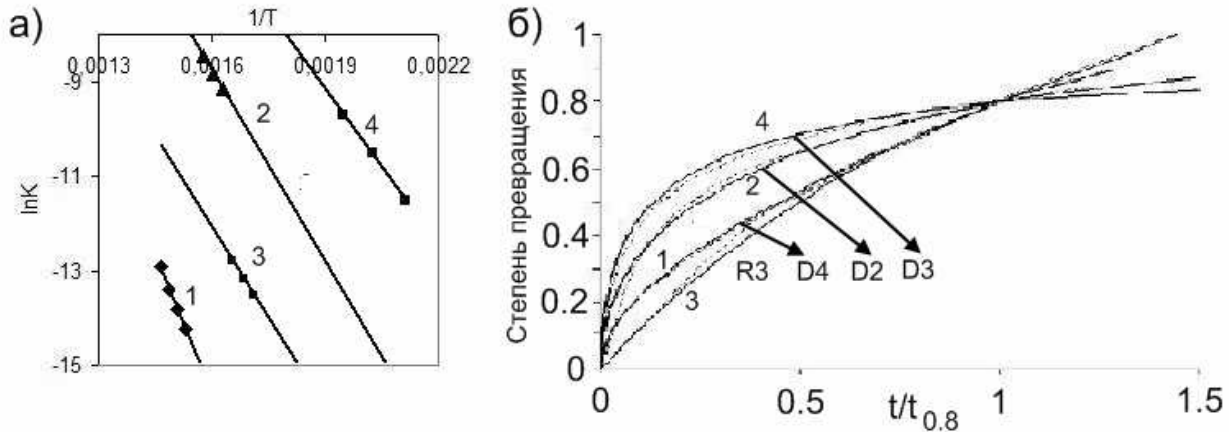


Рис. 9. Линеаризация констант скорости (а), экспериментальные (пунктиром) и модельные кривые, построенные в приведённых координатах (б), изотермического восстановления CuMoO_4 (1), окисления смеси $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$, $\text{Cu}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$, (2), окисления модельной системы $2\text{MoO}_3\text{--Cu}_2\text{O}$ (3), окисления фазы $\text{Cu}_{4-x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (4)

Таблица 3

Кинетические параметры отдельных стадий процесса каталитического горения сажи

Механизм	Неизотермический эксперимент		Квазиизотермический эксперимент		
	$f(\alpha)$	E_a , кДж/моль	$k_0, \text{с}^{-1}$	E_a , кДж/моль	$k_0, \text{с}^{-1}$
Восстановление CuMoO_4 сажей					
$\frac{2}{3}[(1+\alpha)^{1/3}-1]^{-1}(1+\alpha)^{2/3}$	D4	167	$2.4 \cdot 10^7$	161	$5.8 \cdot 10^6$
Окисление смеси молибдатов $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$ и $\text{Cu}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$					
$\frac{3}{2}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}(1-\alpha)^{2/3}$	D2	107	$7.6 \cdot 10^3$	106	$3.8 \cdot 10^3$
Окисление Cu_2O в составе модельной системы $2\text{MoO}_3\text{--Cu}_2\text{O}$					
$\frac{1}{3}(1-\alpha)^{1/3}$	R3	112	$4.1 \cdot 10^5$	112	$3.8 \cdot 10^5$
Окисление фазы $\text{Cu}_{4-x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$					
$\frac{1}{2}[1-(1-\alpha)^{-1/3}]^{-1}(1-\alpha)^{4/3}$	D3	93	$1.1 \cdot 10^5$	91	$1.3 \cdot 10^5$
Каталитическое горение сажи					
$(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$	G5	105	$4.0 \cdot 10^5$	-	-
*		107	$5 \cdot 10^5$	-	-

* Оценка кинетических параметров методом Киссинджера.

Поскольку вклад стадий восстановления и реокисления катализатора в общее тепловыделение при сгорании сажи не превышает 10 %, экзотермический пик суммарного процесса можно отнести к стадии каталитического горения сажи. Поэтому кинетика стадии каталитического горения сажи была исследована с использованием ДСК сигнала суммарного процесса горения сажи при линейной скорости нагрева образца. По результатам кинетического анализа ДСК-кривой (рис. 5, а) выбрано модельное уравнение Авраамии–Ерофеева, которое описывает экспоненциальный рост центров реакции горения сажи, формирующихся на поверхности реагента. Применение метода Киссинджера, основанного на зависимости положения точки максимума ДСК-кривых от скорости нагрева образца, также подтверждает полученный расчётный результат (табл. 3).

Макрокинетическое уравнение суммарного каталитического процесса. Суммарный каталитический процесс можно условно разделить на три основных этапа, определяющих кинетику каталитического горения сажи. Начальный этап складывается из суперпозиции стадий восстановления CuMoO_4 и окисления $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$, $\text{Cu}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$, Cu_2O . Расчёт температурной зависимости констант скоростей отдельных стадий процесса, проведённый с использованием данных табл. 3, представлен на рис. 10. Константа скорости восстановления (кривая 1) более чем на три порядка меньше констант скоростей окисления фаз одновалентной меди (кривые 2, 3) во всём температурном интервале каталитического горения сажи. Следовательно, скорость образования каталитически активной фазы $\text{Cu}_{4-x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ по реакциям (3) и (4) лимитирует стадия восстановления катализатора углеродом. Второй этап – окисление фазы $\text{Cu}_{4-x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (кривая 5). Третий этап – каталитическое горение сажи, протекающее с участием активной фазы (кривая 4). Соотношение констант скоростей формирования и окисления активной фазы $\text{Cu}_{4-x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ соответствует неравенству $k_{\text{восст}} \ll k_{\text{окисл}}$. В таких условиях прохождения

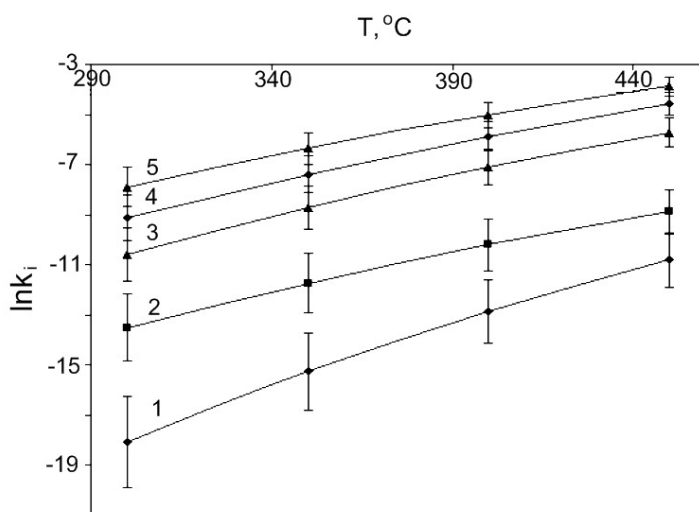
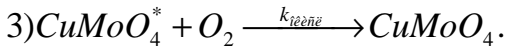
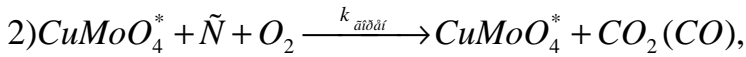
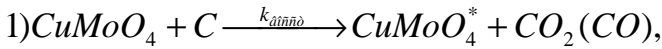


Рис. 10. Температурная зависимость констант скоростей стадий восстановления CuMoO_4 (1), окисления смеси $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$ и $\text{Cu}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ (2), окисления модельной системы $\text{Cu}_2\text{O}-2\text{MoO}_3$ (3), окисления фазы $\text{Cu}_{4-x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (5) и каталитического горения сажи (4)

последовательных реакций успевает установиться состояние, практически не отличающееся от равновесного. Тогда концентрацию активной фазы,

отвечающую этому режиму, можно считать стационарной. Экспериментальное исследование состава и структуры катализатора на различных стадиях сгорания сажи также свидетельствует о том, что концентрация активной фазы на внешней поверхности частиц CuMoO_4 остаётся постоянной (рис. 6). На основании этих данных макрокинетическое описание процесса окисления сажи в присутствии CuMoO_4 было проведено с применением метода стационарных концентраций Боденштейна. В соответствии с выделенными основными этапами, определяющими кинетику рассматриваемого процесса, и с учетом того, что скорость образования $\text{Cu}_{4-x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (далее CuMoO_4^*) лимитирует стадия восстановления катализатора углеродом, совокупность окислительно-восстановительных реакций можно представить следующим образом:



Для описания скорости данных реакций справедлива следующая система дифференциальных уравнений:

$$\frac{dn(\text{CuMoO}_4)}{dt} = -k_{\text{аиіііііі}} n(\text{CuMoO}_4)^\xi n(\text{C})^\zeta + k_{\text{іііііііі}} n(\text{CuMoO}_4^*)^\eta p_{\text{O}_2}^m, \quad (5)$$

$$\frac{dn(\text{CuMoO}_4^*)}{dt} = k_{\text{аиіііііі}} n(\text{CuMoO}_4)^\xi n(\text{C})^\zeta - k_{\text{іііііііі}} n(\text{CuMoO}_4^*)^\eta p_{\text{O}_2}^m, \quad (6)$$

$$\frac{dn(\text{C})}{dt} = -k_{\text{аиіііііі}} n(\text{CuMoO}_4)^\xi n(\text{C})^\zeta - k_{\text{аііііііі}} n(\text{CuMoO}_4^*)^\eta n(\text{C})^\nu p_{\text{O}_2}^n, \quad (7)$$

где $n(\text{C})$, $n(\text{CuMoO}_4)$, $n(\text{CuMoO}_4^*)$ – количества вещества углерода, молибдата меди и активной фазы, соответственно, p_{O_2} – парциальное давление кислорода, ξ , ζ , ν , η , n , m – порядки по компонентам, участвующим в протекающих процессах. Поскольку, количество активной фазы остается постоянным на протяжении всего процесса окисления, выражения (5) и (6) можно приравнять к нулю, следовательно:

$$n(\text{CuMoO}_4^*)^\eta = \frac{k_{\text{восст}} n(\text{CuMoO}_4)^\xi n(\text{C})^\zeta}{k_{\text{окисл}} p_{\text{O}_2}^m}. \quad (8)$$

Подставляя уравнение (8) в уравнение (7), получаем:

$$\frac{dn(\text{C})}{d\tau} = -k_{\text{восст}} n(\text{CuMoO}_4)^\xi n(\text{C})^\zeta \left(1 + \frac{k_{\text{горен}}}{k_{\text{окисл}}} n(\text{C})^\nu p_{\text{O}_2}^{(n-m)} \right). \quad (9)$$

Учитывая, что $n(\text{CuMoO}_4) = \text{const}$, уравнение (9), в терминах степени превращения (α) имеет вид

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = -k_{\text{восст}} f_{\text{восст}}(\alpha) \left(1 + \frac{k_{\text{горен}}}{k_{\text{окисл}}} f_{\text{горен}}(\alpha) p_{\text{O}_2}^{(n-m)} \right), \quad (10)$$

где $f_{\text{восст}}(\alpha)$ и $f_{\text{горен}}(\alpha)$ – модельные функции, описывающие окисление сажи на поверхности катализатора в процессах восстановления и горения сажи. Полученное выражение (10) соответствует уравнению сопряжённых реакций, протекающих с автокатализом:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \alpha^n [1 + K_{cat} (1 - \alpha)]. \quad (11)$$

Кинетический анализ суммарного каталитического процесса был проведён с использованием данных ТГ-кривой горения сажи (рис. 3, а) в интервале от 340 до 420 °С по модельному уравнению (11). Как следует из результатов расчёта (табл. 4), E_a суммарного процесса, равная 163 кДж/моль, хорошо согласуется со значением E_a стадии восстановления CuMoO_4 сажей – 167 кДж/моль (табл. 3).

Параметр K_{cat} в уравнении (11) равен отношению констант скоростей стадий каталитического горения сажи и реокисления катализатора в уравнении (10): $K_{cat} = k_{горен}/k_{окисл}$. Полученное значение $\ln(K_{cat})$ указывает на сопоставимость энергий активации стадий каталитического горения и реокисления катализатора, что хорошо согласуется с результатами кинетического анализа (табл. 3, рис. 10), а также является условием протекания процесса в автокаталитическом режиме.

Серия экспериментов по определению порядка суммарного каталитического процесса по кислороду ($n-m$) в уравнении (10) была проведена в квазиизотермических условиях при изменении концентрации кислорода от 5 до 17 об. %. Значение параметра $m \approx 0$ при окислении фазы $\text{Cu}_{4-x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, находится в соответствии с установленным диффузионным характером процесса. Порядок суммарной каталитической реакции по кислороду $n-m \approx 1$ хорошо согласуется с тем, что основным продуктом процесса каталитического горения сажи является CO_2 .

В главе 5 показаны возможности повышения каталитических свойств молибдата CuMoO_4 в реакции окисления сажи при введении в его состав модифицирующих добавок и формировании наноразмерной структуры каталитических покрытий.

Введение модифицирующих добавок. В качестве катионов, способных обеспечить изоморфные замещения в структуре CuMoO_4 , были выбраны Ni^{+2} , Co^{+2} и Ag^+ , близкие к Cu^{+2} по электронной конфигурации и ионному радиусу. Синтез молибдатных фаз, включающих Ni, Co и Ag, был проведён с использованием ЭП метода в тех же условиях, что и CuMoO_4 . Методами РФА и микрорентгеноспектрального анализа показано, что пиролиз смесей экстрактов металлов приводит к образованию молибдатных фаз 7 % $\text{Co}(\text{Ni})\text{-CuMoO}_4$ и 1 % Ag-CuMoO_4 , имеющих тригональную сингонию и структурный тип CuMoO_4 , но отличающихся изменёнными линейными параметрами кристаллической решётки. Показано, что увеличение концентрации добавок Co или Ni от 1 до 7 ат. % приводит к росту количества модифицированной фазы

Таблица 4

Кинетические параметры суммарного каталитического процесса

Параметры в уравнении (11)	Значения
$k_0 / \text{с}^{-1}$	$1.5 \cdot 10^8$
E_a , кДж/моль	163
n	1.12
$\ln(K_{cat})$	3

молибдата меди в образцах, при этом их каталитическая активность в процессе окисления сажи снижается и, напротив, существенно возрастает при добавке к молибдату меди уже 1 ат. % Ag (рис. 11). В случае катализатора, допированного серебром, происходит понижение T_{st} и T_m горения сажи почти на 30 °С.

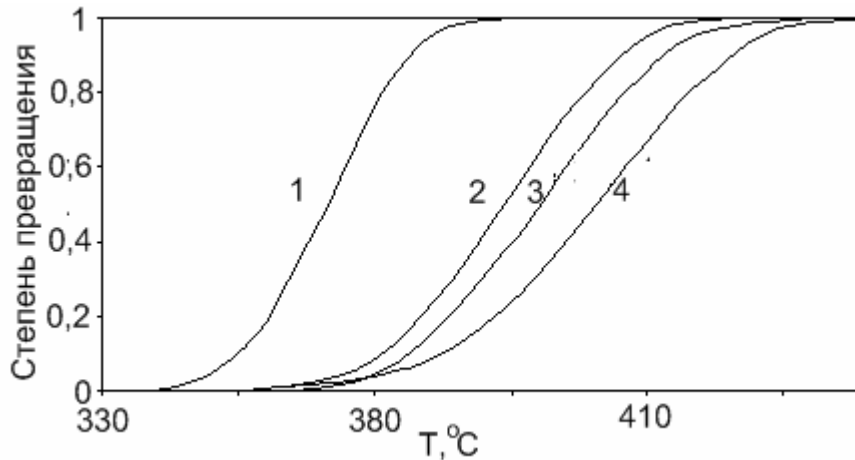


Рис. 11. ТГ-кривые горения сажи в присутствии катализаторов: 1 – 1 % Ag–CuMoO₄; 2 – CuMoO₄; 3 – 7 % Co–CuMoO₄; 4 – 7 % Ni–CuMoO₄

Исследование ТПВ и ТПО показало, что развитие процесса каталитического горения сажи в присутствии 1 % Ag–CuMoO₄ соответствует схеме, представленной на рис. 8. По результатам кинетического анализа отдельных стадий и суммарного каталитического процесса горения сажи выявлено, что допирование CuMoO₄ серебром приводит к снижению энергии активации реакции восстановления катализатора сажей от 167 до 117 кДж/моль. Снижение энергии активации может быть обусловлено облегченной диффузией атомов кислорода в дефектной решётке молибдата меди. Сопоставимые кинетические параметры реакции горения сажи для 1% Ag–CuMoO₄ ($E_a = 99$ кДж/моль, $k_0 = 1.7 \cdot 10^5$ с⁻¹) и CuMoO₄ ($E_a = 105$ кДж/моль, $k_0 = 4.0 \cdot 10^5$ с⁻¹) указывают на идентичность каталитически активной фазы в обоих случаях.

Получение каталитических композиций CuMoO₄/SiO₂+TiO₂/Ti. Для получения каталитических композиций CuMoO₄/SiO₂+TiO₂/Ti плазменно-электролитически окисленные (ПЭО) титановые пластины и проволоки* погружали в ёмкость с пропиточным раствором эквимольной смеси экстрактов Cu и Mo, разбавленной используемыми органическими растворителями до суммарной концентрации металлов 2 масс. %. Далее образцы нагревали на воздухе в два этапа, при 150 °С для удаления растворителей и при 550 °С для разложения экстрагируемых соединений и образования оксидных фаз. На рентгенограмме покрытия, полученного на титане, окисленном в силикатном электролите, после ЭП обработки присутствуют дифракционные пики Ti, TiO₂ (в модификациях рутил и анатаз), CuMoO₄ и гало, характерное для аморфного оксида кремния. Атомно-силовая микротография (АСМ) поверхности титановой пластины после ПЭО

* Окисление титановых пластин и проволок выполнено в лаборатории плазменно-электролитических процессов Института химии ДВО РАН.

показывает, что оксидная плёнка равномерно покрывает поверхность титана, состоит из кристаллитов размером до 3–10 мкм, обладает высокой пористостью, диаметр пор достигает 5–7 мкм (рис. 12, а). После ЭП нанесения CuMoO_4 на поверхности оксидной плёнки наблюдаются зёрна молибдатной фазы до 200 нм в диаметре (рис. 12, б). Последующая ЭП обработка приводит к значительному возрастанию размеров кристаллитов молибдата меди, до 7–10 мкм при четырёхкратном нанесении, и исчезновению крупных пор (рис. 12, в).

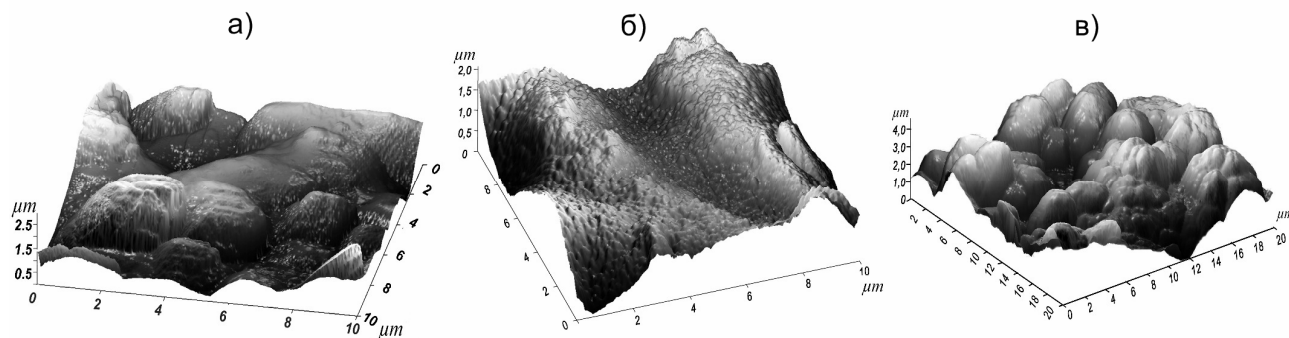


Рис. 12. АСМ-изображения поверхности титановой пластины, оксидированной методом ПЭО (а), после однократного (б) и четырехкратного (в) экстракционно-пиролитического нанесения молибдата меди

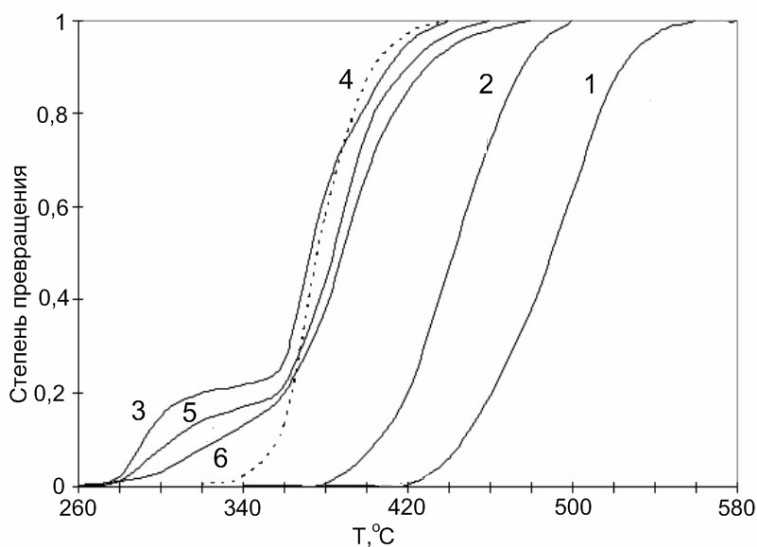


Рис. 13. ТГ-кривые горения дизельной сажи, смешанной с CuMoO_4 (4) и нанесённой на оксидированную титановую проволоку (1), с последующим однократным (2), двукратным (3), трёхкратным (5), четырёхкратным (6) нанесением CuMoO_4 ЭП методом

Титановые проволоки покрывали сажей в пламени горелки при сжигании дизельного топлива (ГОСТ 305-82). Окисление дизельной сажи на образце оксидированного титана без молибдатного покрытия протекает от 420 до 570 °С, T_m – 483 °С (рис. 13). Наблюдаемый каталитический эффект, в этом случае, по-видимому, обусловлен присутствием аморфного SiO_2 и высокой пористостью поверхностной оксидной плёнки. После однократной ЭП обработки оксидированной поверхности титана значения T_{st} и T_m снижаются до 350 °С и 440 °С, соответственно, что указывает на присутствие небольшого количества катализатора. Окисление дизельной сажи после двух циклов ЭП обработки начинается от 270 °С, причём на кинетической кривой присутствуют два этапа возрастания скорости процесса. Начальный этап протекает с

температурой максимума скорости при 335 °С, далее ход кривой, а также значение T_m (383 °С) близки к кинетике горения дизельной сажи, смешанной с массивным образцом CuMoO_4 . При последующем (более чем двукратном) нанесении молибдата меди температура начала процесса не изменяется, но интенсивность первого максимума скорости снижается. Согласно полученным данным о микроструктуре поверхности после нанесения CuMoO_4 на оксидированный титан (рис. 12) последовательное снижение скорости на начальном этапе окисления сажи от количества циклов ЭП обработки можно объяснить возрастанием размеров кристаллитов молибдатной фазы и, как следствие, заполнением открытых пор оксидной плёнки. Кроме того, РФЭС исследованием установлено, что в приповерхностном слое покрытия после травления на глубину до ~3 нм наблюдается присутствие катионов в состоянии Cu^+ и Mo^{4+} .

Таким образом, показано, что наибольшей каталитической способностью дожига дизельной сажи обладают композиции $\text{CuMoO}_4/\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$ после двукратной ЭП обработки поверхности оксидированного титана, обеспечивающие окисление сажи в области более низких температур, чем массивный катализатор. Повышенная каталитическая активность композиций может быть обусловлена как наноразмерной структурой каталитического слоя CuMoO_4 на поверхности оксидной пленки, так и присутствием ионов Cu^+ и Mo^{4+} в приповерхностном слое покрытия.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Выявлен стадийный механизм каталитического действия молибдата меди в реакции окисления углерода. Восстановление углеродом поверхности частиц CuMoO_4 протекает с образованием $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$ и $\text{Cu}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$. Окисление восстановленных фаз приводит к формированию каталитически активной фазы $\text{Cu}_{4-x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, которая инициирует реакцию горения углерода и реокисляется до исходного молибдата меди.

2. Кинетический анализ восстановительных и окислительных реакций, протекающих в процессе каталитического горения сажи, показал, что скорость образования каталитически активной фазы $\text{Cu}_{4-x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ лимитирует стадия восстановления катализатора сажей, ограниченная противодиффузией атомов кислорода в решётке CuMoO_4 ($E_a = 167$ кДж/моль, $k_0 = 2.4 \cdot 10^7$). Кинетические параметры стадии каталитического горения сажи ($E_a=105$ кДж/моль, $k_0 = 4.0 \cdot 10^5$) и стадии реокисления активной фазы ($E_a=93$ кДж/моль, $k_0 = 1.1 \cdot 10^5$) сопоставимы.

3. На основе схемы развития каталитического процесса и с использованием метода стационарных концентраций Боденштейна выведено макрокинетическое уравнение, определяющее зависимость скорости суммарного каталитического процесса окисления углерода от скоростей реакций восстановления CuMoO_4 , горения углерода с участием образующихся

активных фаз и их реокисления $\frac{d\alpha_c}{d\tau} = -k_{\text{восст}} f_{\text{восст}}(\alpha) \left(1 + \frac{k_{\text{горен}}}{k_{\text{окисл}}} f_{\text{горен}}(\alpha) p_{\text{O}_2}^{(n-m)} \right)$, которое соответствует уравнению сопряжённых реакций, протекающих с

автокатализом.

4. Установлено, что введение добавки 1 ат. % Ag в структуру CuMoO_4 оказывает промотирующее действие на процесс каталитического горения сажи. Высокую реакционную способность обеспечивает снижение энергии активации реакции восстановления молибдата меди сажей от 167 до до 117 кДж/моль.

5. Пиролизом смесей экстрактов металлов проведен синтез медно-молибдатных систем с различным соотношением оксидных компонентов. Показаны возможности получения частиц MoO_3 толщиной 20–200 нм различной морфологии при изменении температуры окислительного разложения органических комплексов молибдена. Медно-молибдатные фазы, синтезированные экстракционно-пиролитическим методом, обладают в 3–4 раза большей дисперсностью, удельной поверхностью, что объясняет их повышенную эффективность реакции окисления углерода по сравнению с образцами, того же состава, полученными керамическим способом

6. Показано, что CuMoO_4 – наиболее каталитически активная фаза в системе MoO_3 – CuMoO_4 – способна обеспечить горение сажи от 340 °С, снизить более чем в 5 раз содержание СО в образующихся продуктах горения, проявлять каталитическую способность в условиях "тесного" и "слабого" контакта сажи с катализатором и устойчивость к действию SO_2 .

7. Показана эффективность применения экстракционно-пиролитического метода для формирования зёрен молибдатной фазы до 200 нм в диаметре в структуре каталитического слоя композиций $\text{CuMoO}_4/\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$. Наибольшей каталитической способностью обладают композиции после двукратной экстракционно-пиролитической обработки поверхности оксидированного титана, обеспечивающие окисление дизельной сажи от 270 °С.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

Статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК:

1. Лебухова Н.В., Карпович Н.Ф., Макаревич К.С., Чигрин П.Г. Каталитическое горение сажи в присутствии медно-молибдатных систем, полученных разными методами // Катализ в промышленности. 2008. № 6. С. 35–40.
2. Карпович Н.Ф., Макаревич К.С., Чигрин П.Г., Лебухова Н.В. Получение молибдатов меди экстракционно-пиролитическим методом // Химическая технология. 2009. № 4. С. 203-208.
3. Макаревич К.С., Лебухова Н.В., Чигрин П.Г., Карпович Н.Ф. Каталитические свойства CuMoO_4 , модифицированного добавками Co, Ni и Ag // Неорганические материалы. 2010. Т. 46, № 12. С. 1494-1499.
4. Лебухова Н.В., Макаревич К.С., Чигрин П.Г., Карпович Н.Ф. Морфология нанопластин MoO_3 , полученных при пиролизе различных органических комплексов молибдена // Российские нанотехнологии. 2010. Т. 5, № 11-12. С. 44–47.
5. Лебухова Н.В., Руднев В.С., Чигрин П.Г., Лукиянчук И.В., Устинов А.Ю., Макаревич К.С. Композиции $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$ для каталитического дожига дизельной сажи // Химическая технология. 2010. № 12. С. 740–746.

Главы в монографиях:

6. Chigrin P.G., Lebukhova N. V., Makarevich K.S., Karpovich N. F. Soot deep oxidation catalyzed by copper molybdate: a thermogravimetric study // *Electronic and Catalytic Properties of advanced Materials*, Kerala, India. 2011. P. 137–147.

Материалы конференций:

7. Лебухова Н.В., Карпович Н.Ф., Заводинский В.Г., Чигрин П.Г. Окисление сажи в присутствии оксидов переходных металлов // *Приоритетные направления науки и технологий. Книга 2 Всерос. науч.-техн. конф. в 2 кн. / под общей ред. чл. кор. РАН В.П. Мешалкина. М.; Тула: Изд-во ТулГУ, 2006. С. 156–158.*
8. Макаревич К.С., Чигрин П.Г., Лебухова Н.В. Разработка катализаторов дожига сажевых выбросов дизельных двигателей // *Материалы Всерос. науч.-практ. конф. «Ползуновские гранты» / под общ. ред. А.А. Максименко. Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2008. С. 43–45.*
9. Chigrin P.G., Lebukhova N.V., Makarevich K.S., Pugachevsky M.A. Nanostructured CuMoO_4 overlayers on oxidized titan for catalytic diesel soot burning // *Abstracts The Second International Competition of Scientific Papers in Nanotechnology for Young Researchers. Nanotechnology International Forum, October 2009. P. 299–300.*
10. Chigrin P.G., Lebukhova N.V., Makarevich K.S., Pugachevsky M.A. Nanostructured copper molybdenum covers on oxidized titan for catalytic diesel soot burning // *Modern materials and technologies 2009: International Xth Russian-Chinese Symposium. Proceedings. Khabarovsk: Pacific National University, 2009. P. 471–474.*
11. Чигрин П.Г., Макаревич К.С. Каталитические свойства MoO_3 допированного ионами меди // *Международный симпозиум «Образование, наука и производство: проблемы, достижения и перспективы»: материалы международной научно-технической конференции «Современное материаловедение и нанотехнологии», Комсомольск-на-Амуре, 27-30 сентября 2010 года. Т. 1, С. 81–86.*
12. Chigrin P.G., Lebukhova N.V. Catalytic burning of carbonaceous materials over copper molybdate: soot and fullerene C_{60} combustion difference // *Modern materials and technologies 2011: International Russian-Chinese Symposium. Proceedings. Khabarovsk: Pacific National University, 2011. P. 127–132.*
13. Chigrin P.G., Lebukhova N.V., Makarevich K.S., Karpovich N.F. Soot deep oxidation catalyzed by copper molybdate // *Modern materials and technologies 2011: International Russian-Chinese Symposium. Proceedings. Khabarovsk: Pacific National University, 2011. P. 133–138.*

Патенты:

14. Пат. 2455069 Российская Федерация, МПК⁸ C1 B01J 37/025, C1 B01J 37/03, C1 B01D 53/94, C1 B01J 23/885, C1 B01J 21/06. Способ получения катализатора дожига дизельной сажи/ В.С. Руднев, Н.В. Лебухова, П.Г. Чигрин, И.В. Лукиянчук, К.С. Макаревич, Е.А. Кириченко; Владивосток. Институт химии ДВО РАН. Хабаровск Институт материаловедения ДВО РАН. № 2011106251/04; заявл. 17.02.2011; опубл. 10.07.2012, Бюл. № 19.