

ЧЕРНЫХ Ирина Валерьевна

**АНОДНЫЕ ПОКРЫТИЯ С ПЕРЕХОДНЫМИ И
БЛАГОРОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ НА ТИТАНЕ И
АЛЮМИНИИ: ФОРМИРОВАНИЕ, СОСТАВ, СТРОЕНИЕ,
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Владивосток – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)

Научный руководитель: доктор химических наук
Руднев Владимир Сергеевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор
Яковлева Наталья Михайловна
(Петрозаводский государственный университет, профессор кафедры информационно-измерительных систем и физической электроники)

доктор технических наук
Ершова Татьяна Борисовна
(ФГБУ Институт материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения Российской академии наук, заместитель директора по науке)

Ведущая организация: Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Защита состоится «_____» _____ 2015 г. в ____ часов на заседании диссертационного совета Д 005.020.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте 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 «_____» _____ 2015 года

Ученый секретарь
диссертационного совета к.х.н.

Ольга Владимировна Бровкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Катализаторы на металлических носителях отличаются высокой электро- и теплопроводностью, механической прочностью, им легко придать различную форму. Их применяют в конструкциях нейтрализаторов отработанных газов двигателей, промышленных производств, в фотокатализе, в реакторах протекания сопряженных реакций. Совершенствование существующих и разработка новых способов и технологий создания конструкций катализаторов на металлических основах - одна из актуальных задач современной науки и практики.

Для нанесения каталитически активной массы на металлический носитель во многих случаях необходимо создать на металле оксидный подслои, или «вторичный носитель», который улучшает сцепление с подложкой и придает катализатору более высокую удельную поверхность и каталитическую активность. Как оксидный подслои, так и каталитически активное покрытие могут быть получены методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО). Суть метода - анодирование вентильных металлов (Al, Ti, Zr, Mg, Nb, W и др.) в электролитах под действием электрических искровых и дуговых разрядов на границе раздела растущее оксидное покрытие/электролит. В результате формируются слои, содержащие компоненты электролита или соединения на их основе. Для получения слоистых гетерогенных слоев перспективно комбинирование ПЭО с методами пропитки, экстракционно-пиролитическим, темплатным зольгель синтезом. К настоящему времени методом ПЭО, в том числе в сочетании с методом пропитки, получены композиции, содержащие преимущественно один из оксидов переходных металлов, например, MnO_x , CoO_x , NiO, CuO_x . Известно, что бинарные и многокомпонентные системы оксидов переходных металлов зачастую более активны в катализе окислительно-восстановительных реакций, чем однокомпонентные. Однако вопросы формирования методом ПЭО бинарных и многокомпонентных каталитически активных покрытий, как и применение для этих целей сочетания ПЭО с другими методами остаются мало изученными.

Цель работы – исследование закономерностей формирования на титане и алюминии сочетанием методов плазменно-электролитического оксидирования, пропитки, темплатного золь-гель синтеза оксидных покрытий с бинарными оксидами $\text{CuO} + \text{M}_x\text{O}_y$, где $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$, с палладием, изучение их состава, морфологии поверхности, каталитической активности в окислении CO .

В рамках поставленной цели необходимо было решить следующие научные задачи:

- сочетанием методов ПЭО и пропитки с последующим отжигом сформировать на титане покрытия с бинарными оксидами $\text{CuO} + \text{M}_x\text{O}_y$, где $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$, изучить их состав, морфологию поверхности и каталитическую активность в окислении CO в CO_2 , выявить наиболее перспективные;

- для наиболее перспективной системы установить влияние состава, строения ПЭО-покрытия и природы металла основы на каталитическую активность системы в окислении CO в CO_2 ;

- для наиболее активной системы бинарных оксидов изучить влияние каждого из оксидных компонентов на каталитическую активность в окислении CO в CO_2 ;

- установить закономерности формирования, состав, строение и каталитическую активность Pd-содержащих катализаторов, сформированных сочетанием методов ПЭО и темплатного золь-гель синтеза;

- провести сравнительный анализ состава, строения поверхности и каталитической активности для композитов, сформированных одностадийным методом ПЭО и полученных в результате комбинирования методов ПЭО и пропитки с последующим отжигом.

Научная новизна. Впервые сочетанием методов плазменно-электролитического оксидирования и пропитки с последующим отжигом получены композиты $\text{CuO} + \text{M}_x\text{O}_y / \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 / \text{Ti}$, где $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$, изучены их состав и строение. Показано, что они катализируют реакцию окисления CO при температурах выше 150°C . Установлен ряд активности: $\text{CuO} + \text{CoO}_x > \text{CuO} + \text{MnO}_x > \text{CuO} + \text{NiO} > \text{CuO} + \text{FeO}_x$. Выявлено, что из изученных наиболее активны

композиции $\text{CuO}+\text{CoO}_x/\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$.

Установлено, что согласно влиянию на каталитическую активность композиций $\text{CuO}+\text{CoO}_x/\text{ПЭО-слой}/\text{Ti}(\text{Al})$, ПЭО-слои (вторичные носители) располагаются в ряд $\text{SiO}_2+\text{TiO}_2 > \text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ce}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2 > \text{ZrO}_2+\text{TiO}_2$.

Впервые установлены закономерности формирования сочетанием методов плазменно-электролитического оксидирования и темплатного золь-гель синтеза оксидных слоев с наночастицами палладия на титановой основе. Установлено, что палладий закреплен и распределен по поверхности в составе наночастиц размерами до 60 нм. Полученные композиты активны в реакции окисления CO при температурах выше 170 °C.

Практическая значимость работы. Показана перспективность для дальнейших исследований и испытаний в катализе окислительно-восстановительных реакций композитов $\text{CuO}+\text{CoO}_x/\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$, $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, $\text{Pt}/\text{NiO}+\text{CuO}+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, сформированных сочетанием методов плазменно-электролитического оксидирования и пропитки с последующим отжигом, $\text{Pd}/\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$, полученных комбинированием ПЭО с темплатным золь-гель синтезом, и $\text{Pt}/\text{Ce}_x\text{O}_y+\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$, полученных одностадийным методом ПЭО с использованием биполярной анодно-катодной поляризации.

Установленные в работе закономерности могут лечь в основу разработки подходов и способов получения многокомпонентных катализаторов на металлических основах, катализаторов с наноразмерными активными компонентами.

Результаты работы могут быть использованы в научно-исследовательских организациях, проводящих работы в области гетерогенного катализа и природоохранных технологий, а также в компаниях-разработчиках каталитических нейтрализаторов.

Соответствие паспорту научной специальности. Диссертация соответствует паспорту научной специальности 02.00.04 - физическая химия в пунктах: 3. «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирование активных центров на таких поверхностях»; 10. «Связь реакционной спо-

способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции».

Достоверность полученных результатов обеспечена изучением покрытий взаимодополняющими физико-химическими методами: рентгеноспектрального и рентгенофазового анализа, рентгеноэлектронной спектроскопии, электронной сканирующей и конфокальной лазерной микроскопии, измерениями на проточной и проточно-циркуляционной каталитических установках, а также воспроизводимостью результатов, применением статистических методов оценки погрешностей экспериментальных данных.

На защиту выносятся:

- результаты исследований элементного, фазового состава и морфологии поверхности покрытий на титане, модифицированных оксидами $\text{CuO} + \text{M}_x\text{O}_y$, где $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$, их активности в окислении CO ;
- результаты исследования влияния состава ПЭО-слоя и металла основы на состав, строение и активность в окислении CO композитов $\text{CuO} + \text{CoO}_x / \text{ПЭО-слой} / \text{Ti(Al)}$;
- установленные закономерности влияния каждого из оксидов переходных металлов в композициях $\text{CuO} + \text{Co}_3\text{O}_4 / \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 / \text{Ti}$ на состав, морфологию поверхности покрытий и каталитическую активность в окислении CO ;
- установленные закономерности формирования, состава, строения Pd-содержащих катализаторов на титановых носителях, полученных сочетанием методов плазменно-электролитического оксидирования и темплатного золь-гель синтеза, и оценка их активности в окислении CO ;
- данные сравнительного анализа состава, распределения активных элементов и каталитической активности в окислении CO для композитов, сформированных на титане и алюминии одностадийным методом ПЭО и полученных в результате модификации ПЭО-покрытий путем пропитки и отжига.

Апробация работы. Основные результаты доложены или представлены на российских, международных конференциях, симпозиумах и школах, в том числе: III Международном симпозиуме по сорбции и экстракции (Владивосток,

2010); 5 и 6 -м Международном симпозиуме «Химия и химическое образование» (Владивосток, 2011, 2014); Российских конгрессах «РОСКАТАЛИЗ» (Москва, 2011, Самара 2014); XIV Международной научно-технической конференции «Наукоемкие технологии-2012» (Тула, 2012); VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев 2012» (Санкт-Петербург, 2012); IX International Conference Mechanisms of catalytic reactions. (St. Peterburg, 2012); 2-ой Российской конференции с международным участием «Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции». (Санкт-Петербург, 2013); XXXI Всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Москва, 2013); 19th International Vacuum Congress (IVC-19) (Paris, 2013); 3-й международной научной школе-семинаре «Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия» (Петрозаводск, 2014).

Публикации. Основное содержание диссертационной работы изложено в 19 публикациях, в том числе в 6 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, и 13 материалах конференций.

Личный вклад автора заключался в получении основной части экспериментальных данных, их обработке и обсуждении, анализе литературных данных, участии в подготовке публикаций.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 154 страницах машинописного текста, содержит 47 рисунков, 21 таблицу и список цитируемой литературы из 198 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы ее цель и задачи. Отражены научная новизна и практическая значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации работы на научных конференциях и публикациях по теме диссертации.

Первая глава представляет собой литературный обзор. Приведены основные физико-химические методы получения покрытий, содержащих переходные и благородные металлы. Проанализированы результаты применения метода ПЭО для формирования на алюминии и титане каталитически активных оксидных покрытий, содержащих переходные и благородные металлы. На основании анализа литературных данных сформулированы цель и основные задачи диссертационной работы.

Во второй главе изложено методическое обеспечение эксперимента.

В третьей главе представлены результаты исследования закономерностей формирования, состава, строения и каталитической активности в реакции окисления CO в CO₂ оксидных слоев с бинарными оксидами переходных металлов, платиной или палладием, сформированных на алюминии и титане одностадийным методом ПЭО, а также его сочетанием с методами пропитки и темплатного золь-гель синтеза.

Формирование и исследование бинарных оксидных композиций CuO+M_xO_y/SiO₂+TiO₂/Ti, где M=Mn, Fe, Co, Ni. Оксидные SiO₂+TiO₂ слои на техническом титане ВТ1-0 формировали в течение 10 мин при анодной поляризации в гальваностатическом режиме ($i=0.1$ А/см²) в электролите, содержащем 0.05 моль/л Na₂SiO₃ и 0.05 моль/л NaOH. Модифицирование полученных образцов с ПЭО-покрытиями проводили путем пропитки в течение 1 ч в водном растворе, содержащем по 1 моль/л Cu(NO₃)₂ и нитрата одного из переходных металлов (Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II)) с последующим отжигом на воздухе в течение 4 ч при 500 °С.

В составе исходных покрытий (таблица 1) содержатся кристаллические фазы TiO₂ в модификациях рутил и анатаз, не обнаружен кристаллический оксид кремния. Вероятно, SiO₂ присутствует в виде аморфного кремнезема. В модифицированных покрытиях наряду с фазами TiO₂ содержатся кристаллические оксид меди (CuO) и оксиды других переходных металлов (Mn₂O₃, γ-Fe₂O₃, Co₃O₄, NiO). Исключение составляют Ni-, Cu-содержащие композиции, в составе которых не обнаружен кристаллический оксид меди, возможно, из-за недос-

таточной его концентрации (2.0 ат.% Cu). В исследуемых композитах образование кристаллического двойного оксида ($\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) наблюдали только в одном случае – после пропитки в растворе нитратов марганца и меди с последующим отжигом.

Таблица 1 - Толщина (h), элементный и фазовый состав ПЭО слоев до и после модифицирования

Покрытие	Пропиточный р-р	h , мкм	Фазовый состав покрытий	Элементный состав* покрытий, ат. %						
				M	Cu	C	O	Ti	Si	Na
$\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$ (исходное)	-	13 ± 3	TiO_2 (p+a)	-	-	-	72.1	10.4	17.1	0.4
+Mn-Cu	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	18 ± 2	TiO_2 (p+a); Mn_2O_3 ; CuO; $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	4.1	4.0	6.9	65.5	10.2	9.3	-
+Fe-Cu	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	14 ± 1	TiO_2 (a); CuO; $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	9.1	10.6	13.6	54.8	6.1	5.8	-
+Co-Cu	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	12 ± 1	TiO_2 (p+a); Co_3O_4 ; CuO	3.8	3.3	20.0	55.8	8.4	8.7	-
+Ni-Cu	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	11 ± 2	TiO_2 (a); NiO;	3.6	2.0	15.5	59.0	11.8	8.2	-

Примечание: (*) элементный состав определен методом рентгеноспектрального анализа (РСА), усреднение для поверхностного слоя толщиной ~2-5 мкм.

По убыванию концентрации активных компонентов (Cu+M, ат.%, таблица 1) модифицированные покрытия располагаются в ряд: Cu-Fe > Cu-Mn > Cu-Co > Cu-Ni. Наличие в покрытиях от 6.9 до 20.0 ат.% углерода может быть результатом как взаимодействия при ПЭО поверхности с оксидом углерода, растворенным в щелочном электролите, так и ее контакта с воздухом в процессе сушки образцов.

Модифицирование приводит к изменению морфологии поверхности (рисунок 1). Поверхность исходных $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$ покрытий состоит из беспорядочно расположенных оплавленных частиц различной формы и размера, чередующихся с порами и впадинами (рисунок 1а). После модифицирования на поверхности образуется «корка» (рисунок 1б), содержащая оксиды переходных металлов MO_x (таблица 1), заполняющая преимущественно впадины и поры исходно-

го покрытия. При этом средняя толщина покрытий в большинстве случаев не меняется (таблица 1), т.е. толщина нанесенного слоя не превышает перепадов высот между поднятиями и впадинами.

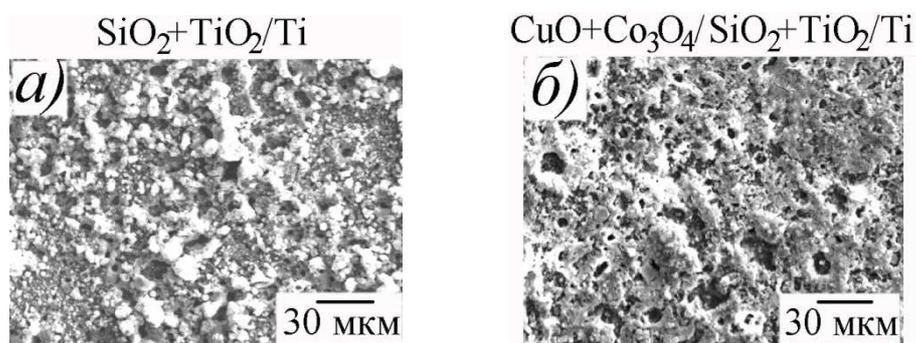


Рисунок 1 - СЭМ-изображения поверхности ПЭО-покрытий до (а) и после (б) модифицирования оксидами переходных металлов

Все полученные образцы были протестированы в реакции окисления СО в СО₂. О каталитической активности судили по изменению степени превращения СО от температуры (рисунок 2а, б).

Сформированные композиты CuO+MO_x/SiO₂+TiO₂/Ti, где М=Mn, Fe, Co, Ni, активны в окислении СО при температурах выше 150 °С (рисунок 2а). Согласно убывающей каталитической активности (рисунок 2а, б), нанесенные катализаторы располагаются в ряд: Co-Cu>Mn-Cu>Ni-Cu>Fe-Cu. Отметим, что прямых корреляций между суммарной концентрацией переходных металлов в составе покрытий (таблица 1) и каталитической активностью композиций (рисунок 2) не обнаружено.

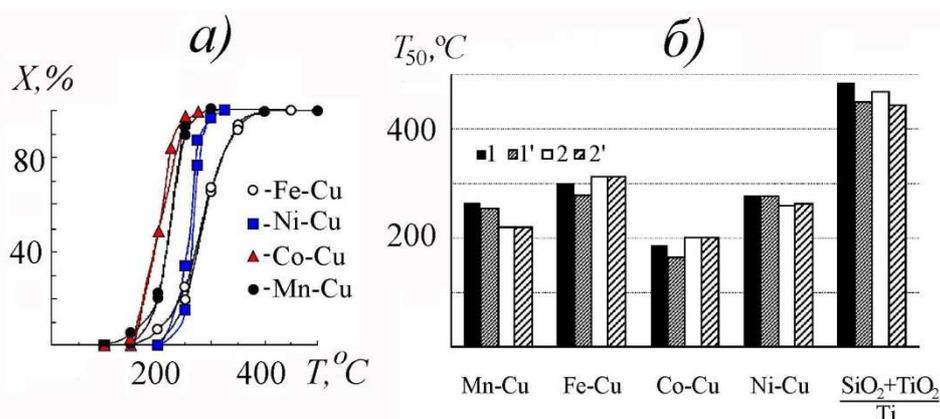


Рисунок 2 - Влияние состава композиции CuO-MO_x на зависимости конверсии СО от температуры (а) и на величину температуры полуконверсии (б). 1, 1' и 2, 2' – прямой и обратный ход при повышении-понижении температуры в 1 и 2 циклах измерений, соответственно

На основании выполненных исследований установлено, что в изученном ряду бинарных оксидных систем $\text{CuO}+\text{MO}_x$, где $M=\text{Mn, Fe, Co, Ni}$, медно-кобальтовые оксидные композиции, нанесенные на композиты $\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$, являются наиболее перспективными для дальнейших исследований. В то же время не ясно, как на их состав, строение и активность повлияет природа оксидного подслоя (ПЭО-покрытие или вторичный носитель) и металла основы (первичный носитель).

Влияние природы ПЭО-слоя (вторичного носителя) и металла основы (первичного носителя) на состав, морфологию поверхности и каталитическую активность нанесенных Cu-Co оксидных композиций. Оксиды церия и циркония широко применяются в составе гетерогенных катализаторов в качестве как носителей, так и собственно катализаторов. Поэтому для выяснения влияния оксидного подслоя и металла основы (Ti или Al) на активность композиций $\text{CuO}+\text{MO}_y/\text{ПЭО-слой}/\text{Ti}(\text{Al})$ наряду с ПЭО-покрытиями $\text{SiO}_2+\text{TiO}_2$ были выбраны описанные в литературе Zr-содержащие и Ce-, Zr-содержащие ПЭО-слои (таблица 2).

В составе исходных покрытий присутствуют оксиды обрабатываемых металлов TiO_2 (рутил), TiO_2 (анатаз), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В составе Zr-содержащих покрытий содержатся ZrO_2 (кубическая модификация), ZrTiO_4 или ZrO_2 (κ), ZrTiO_4 и Ce_2O_3 . Наибольшей шероховатостью и влагопоглощением обладают силикатные покрытия (таблица 2, рисунок 1а), в то время как для покрытий, сформированных в Zr-содержащих электролитах, характерны более плотная структура поверхности и меньшие величины влагопоглощения (рисунок 3, таблица 2). Последнее связано с меньшими размерами пор и сдвинутым в гидрофобную область гидрофильно-гидрофобным балансом поверхности.

Согласно СЭМ-снямкам модифицирование приводит к образованию поверхностного слоя («корки»), содержащего оксиды кобальта и меди (таблица 3), располагающегося в местах впадин и пор и сглаживающего рельеф. При этом средняя толщина покрытий в пределах ошибки измерений практически не меняется (таблицы 2, 3).

Таблица 2 - Условия формирования и характеристики ПЭО-слоев на титане и сплаве алюминия

Композиция ПЭО-покрытие/Ti(Al)	Электролит, моль/л	Характеристики покрытий				
		h , мкм	R_a , мкм	B , %	Фазовый состав	C , ат.%
$\frac{ZrO_2 + TiO_2}{Ti}$	*0.1 $Zr(SO_4)_2$	14±1	0.40±0.06	0.4	ZrO_2 (к) $ZrTiO_4$ TiO_2 (р)	6.3 Zr 24.8 Ti 68.9 O
$\frac{Ce_2O_3 + ZrO_2 + TiO_2}{Ti}$	*0.05 $Zr(SO_4)_2$ + 0.025 $Ce_2(SO_4)_3$	20±1	0.4±0.04	1.0	Ce_2O_3 , ZrO_2 $ZrTiO_4$ TiO_2 (р)	2.2 Ce 7.8 Zr 21.9 Ti 68.1 O
$\frac{SiO_2 + TiO_2}{Ti}$	**0.05 Na_2SiO_3 + 0.05 NaOH	13±3	1.4±0.04	1.3	TiO_2 (р), TiO_2 (а)	0.4 Na 17.1 Si 10.4 Ti 72.1 O
$\frac{SiO_2 + Al_2O_3}{Al}$	**0.05 Na_2SiO_3 + 0.05 NaOH	9±3	1.0±0.01	3.4	$\gamma-Al_2O_3$	0.9 Na 13.1 Si 23.8 Al 1.5 Mg 60.7 O

Примечания: элементный состав определен методом PCA, усреднение для слоя толщиной ~2-5 мкм; условия формирования покрытий: (*) $i=0.2$ А/см², $t=20$ мин; (**) $i=0.1$ А/см², $t=10$ мин; покрытия сформированы на титане ВТ1-0 и сплаве алюминия АМг5; h - толщина, R_a - шероховатость, B – влагопоглощение покрытий.

По убыванию суммарной концентрации переходных металлов в составе покрытий Cu+Co (таблица 3) вторичные слои можно расположить в ряд: $SiO_2+Al_2O_3/Al > Ce_2O_3+ZrO_2+TiO_2/Ti > SiO_2+TiO_2/Ti > ZrO_2+TiO_2/Ti$, в котором максимальное и минимальное встраивание Cu+Co характерно для слоев с наибольшим и наименьшим влагопоглощением B , соответственно (таблицы 2 и 3).

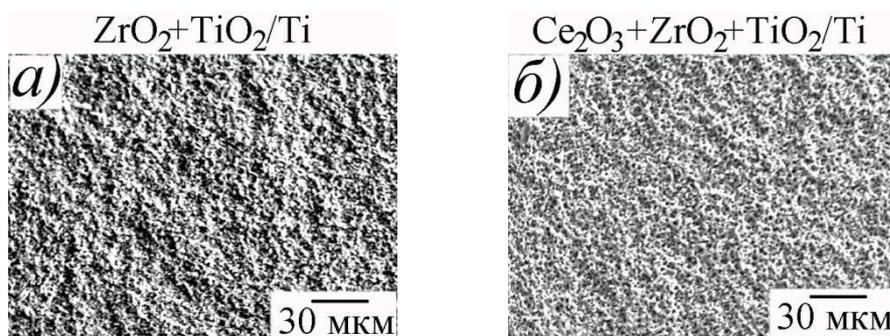


Рисунок 3 - СЭМ-изображения поверхности ПЭО-покрытий, сформированных на титане в электролитах: (а) 0.05 М $Zr(SO_4)_2$, (б) 0.05 М $Zr(SO_4)_2$ + 0.025 М $Ce_2(SO_4)_3$

Таблица 3 - Характеристики Co-, Cu-содержащих композиций на основе ПЭО-слоев различного состава

Композиция	h , мкм	Фазовый состав	C^* , ат.%	Co+Cu, ат.%
$\frac{Co_3O_4 + CuO}{ZrO_2 + TiO_2}$ Ti	10 ± 1	CuO, ZrO ₂ , ZrTiO ₄ , TiO ₂ (p)	3.2Co, 1.8Cu, 8.9Zr, 18.7Ti 67.4 O	5.0
$\frac{Co_3O_4 + CuO}{Ce_2O_3 + ZrO_2 + TiO_2}$ Ti	19 ± 1	Co ₃ O ₄ , CuO, Ce ₂ O ₃ , ZrO ₂ ZrTiO ₄ Ti _{0.928} O ₂ (p)	2.4Co, 6.4Cu, 1.6Ce, 5.8Zr, 17.2Ti, 66.7O	8.8
$\frac{Co_3O_4 + CuO}{SiO_2 + TiO_2}$ Ti	12 ± 3	Co ₃ O ₄ , CuO, TiO ₂ (p), TiO ₂ (a)	3.8Co, 3.9Cu, 8.7Si, 20.0C, 8.4Ti, 55.7O	7.7
$\frac{Co_3O_4 + CuO}{SiO_2 + Al_2O_3}$ Al	12 ± 4	Co ₃ O ₄ , CuO, γ -Al ₂ O ₃	6.8Co, 6.8Cu, 8.1Si, 11.0C, 14.5Al, 1.2Mg, 51.5O	13.6

Примечание: (*) элементный состав определен методом РСА, усреднение для слоя толщиной ~2-5 мкм

Среди композиций, не содержащих переходных металлов, только на силикатных покрытиях в условиях эксперимента достигается 50 % конверсия СО при температуре $T_{50} > 400$ °С (рисунок 4а). При этом покрытия на титане активнее, чем на алюминии.

Согласно убыли каталитической активности вторичные носители располагаются в ряд (рисунок 4а):

$$\left[\frac{SiO_2 + TiO_2}{Ti} \right] > \left[\frac{SiO_2 + Al_2O_3}{Al} \right] > \left[\frac{ZrO_2 + TiO_2}{Ti} \right] > \left[\frac{Ce_2O_3 + ZrO_2 + TiO_2}{Ti} \right].$$

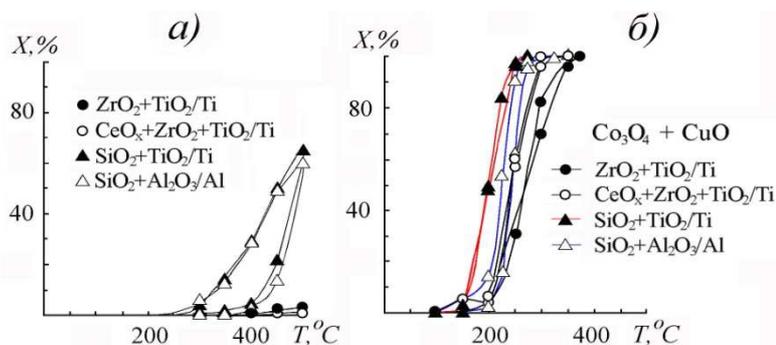


Рисунок 4 - Температурные зависимости конверсии для композиций ПЭО-слой/Ti(Al) до (а) и после (б) нанесения оксидов кобальта и меди

Полученные на их основе кобальтмедные оксидные катализаторы активны при температурах выше 150 °С и образуют ряд:

$$\left[\frac{Co_3O_4 + CuO}{SiO_2 + TiO_2} \right]_{Ti} > \left[\frac{Co_3O_4 + CuO}{SiO_2 + Al_2O_3} \right]_{Al} > \left[\frac{Co_3O_4 + CuO}{Ce_2O_3 + ZrO_2 + TiO_2} \right]_{Ti} > \left[\frac{Co_3O_4 + CuO}{ZrO_2 + TiO_2} \right]_{Ti}.$$

Отметим, что нанесение слоя Co_3O_4+CuO , резко уменьшая T_{50} , почти не нарушает порядок убыли каталитической активности носителей ПЭО-слой/ $Ti(Al)$. Возможно, проявляется синергетический эффект.

Сопоставление результатов измерений конверсии CO (рисунок 4), шероховатости (таблица 2), и СЭМ-изображений (рисунки 1 и 3), показывает, что при использовании как исходных ПЭО-слоев, так и модифицированных покрытий в изученных рядах более активными являются композиты с более развитой поверхностью. Отсутствует корреляция между суммарным содержанием $Cu+Co$ в поверхностном слое покрытий толщиной 2-5 мкм (по данным РСА) (таблица 3) и каталитической активностью образцов (рисунок 4). Так, максимальная концентрация $Cu+Co$ наблюдается в композициях на основе силикатных покрытий на алюминии, но наибольшей активностью обладают Co -, Cu -содержащие силикатные покрытия на титане.

На каталитические свойства гетерогенных катализаторов в первую очередь влияет химический состав поверхности, контактирующей с реакционной средой. В таблице 4 приведены данные рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС) по составу поверхности (анализ слоя толщиной ~3 нм) исследуемых композиций. По данным РЭС суммарная концентрация $Cu+Co$ в поверхностных слоях составляет 26.5-34.6 ат. %, в приповерхностных - 48.4 ÷ 52.9 ат. %. При этом в поверхностных слоях Zr - и Ce -, Zr -содержащих композиций концентрация меди выше, чем кобальта, в то время как в поверхностных слоях Si -содержащих композиций концентрации меди и кобальта примерно равны. Наблюдается корреляция между отношением Co/Cu и каталитической активностью композиций: чем больше отношение Co/Cu в приповерхностном слое, тем ниже температура полуконверсии (таблица 4).

Таблица 4 - Элементный состав поверхностных слоев композиций $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{CuO}/\text{ПЭО-слой}/\text{Ti(Al)}$ и температура полуконверсии CO

Композиция	C*, ат.%								Co/Cu	T_{50} , °C
	Cu	Co	O	C	Ti(Al)	Zr	Si	Cu+Co		
$\frac{\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CuO}}{\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2}$	<u>17.9</u>	<u>13.9</u>	<u>50.8</u>	<u>14.8</u>	<u>1.0</u>	<u>1.5</u>	-	<u>31.8</u>	<u>0.78</u>	<u>269</u>
$\frac{\text{Ti}}$	26.7	22.1	41.5	5.8	1.5	2.3	-	48.8	0.83	270
$\frac{\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CuO}}{\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2}$	<u>20.1</u>	<u>14.5</u>	<u>48.7</u>	<u>15.8</u>	<u>0.4</u>	<u>0.5</u>	-	<u>34.6</u>	<u>0.72</u>	<u>243</u>
$\frac{\text{Ti}}$	25.6	25.9	36.8	10.9	0	0.8	-	51.5	1.01	241
$\frac{\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CuO}}{\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2}$	<u>13.4</u>	<u>13.1</u>	<u>40.2</u>	<u>33.4</u>	-	-	-	<u>26.5</u>	<u>0.98</u>	<u>201</u>
$\frac{\text{Ti}}$	22.8	30.1	37.9	9.2	-	-	-	52.9	1.32	200
$\frac{\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CuO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}$	<u>17.6</u>	<u>16.7</u>	<u>44.2</u>	<u>21.4</u>	-	-	-	<u>34.3</u>	<u>0.95</u>	<u>223</u>
$\frac{\text{Al}}$	22.2	26.2	46.7	4.8	-	-	-	48.4	1.18	243

Примечания: (*) - элементный состав определен методом РЭС, усреднение для слоя толщиной ~3 нм; в числителе приведен состав поверхностных слоев, в знаменателе – приповерхностных (после травления аргоном на глубину ~3 нм).

Таким образом, химический состав, морфология поверхности, влагопоглощение предварительно сформированного ПЭО-слоя (вторичного носителя) оказывает заметное влияние на морфологию, содержание переходных металлов и, в конечном итоге, на каталитическую активность нанесенных путем пропитки и отжига бинарных кобальтмедных оксидных композиций. Металл основы (первичный носитель) также оказывает влияние на каталитическую активность формируемых композиций, по-видимому, посредством образования характерного для него оксида. Так, система $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{CuO}/\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$ активнее в окислении CO, чем система $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{CuO}/\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$. Из изученных наиболее активными являются композиции $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{CuO}/\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$ с максимальным отношением Co/Cu в поверхностной части (рисунок 4, таблица 4). Возможно, композиции, содержащие только оксид кобальта, могут быть более активными в окислении CO, чем бинарные.

Сравнение состава, строения и каталитической активности композитов $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$, $\text{CuO}/\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$ и $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{CuO}/\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$.

Пропитку образцов с силикатными ПЭО-покрытиями на титане выполняли в

водном растворе, содержащем 1 моль/л $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и/или 1 моль/л $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Композиты «ПЭО-слой/Ti» с нанесенными оксидами кобальта или/и меди обозначим как «Co», «Cu» и «Co+Cu».

Модифицированные композиции содержат кристаллические либо CuO , либо Co_3O_4 , либо одновременно $\text{CuO}+\text{Co}_3\text{O}_4$ (рисунок 5).

Согласно РЭС (рисунок 6) в составе покрытий присутствуют: Co^{2+} и Co^{3+} , Cu^{2+} и Cu^+ , Si^{4+} , Ti^{4+} , O^{2-} , C^{4+} и алифатический углерод (связи C-C или C-H). Частичное восстановление меди от Cu^{2+} (в электролите) до Cu^+ (в покрытии) может быть объяснено наличием восстановительных условий в каналах электрических пробоев (присутствие водорода и углерода). Наличие кремния и титана в поверхностных слоях образцов «Co» и «Cu» (таблица 5) свидетельствуют о том, что нанесенная «корка», содержащая оксиды кобальта или меди, не полностью закрывает поверхность ПЭО-слоя. Для образца «Co+Cu» отсутствие на поверхности кремния и фосфора свидетельствует об образовании сплошного слоя из оксидов переходных металлов. Последнее согласуется с более высоким содержанием кобальта и меди в «Co+Cu» образце (таблица 5).

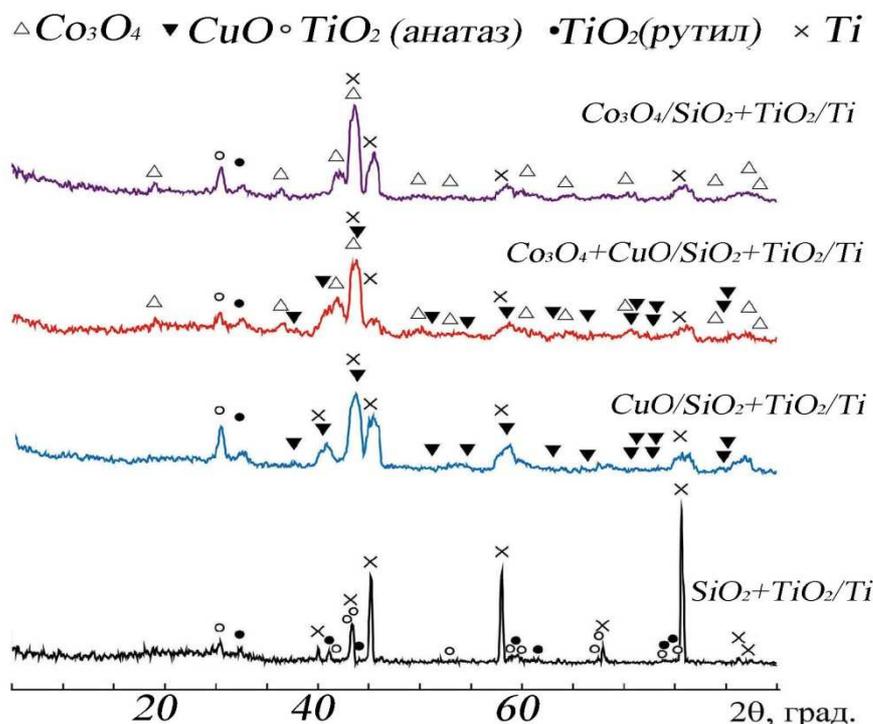


Рисунок 5 - Рентгенограммы образцов с ПЭО-покрытиями до ($\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$) и после модифицирования оксидами переходных металлов

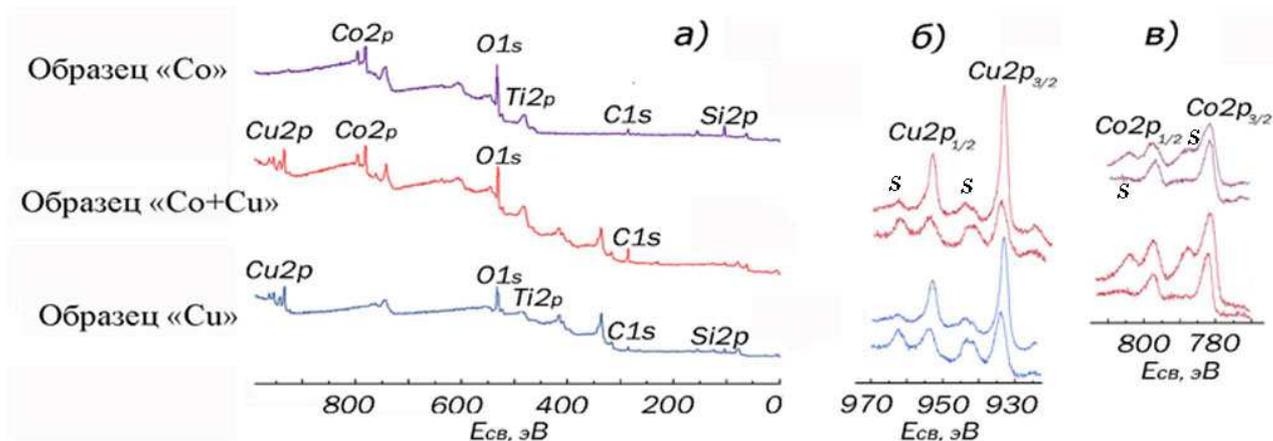


Рисунок 6 - Рентгеноэлектронные спектры поверхности композитов (а), а также спектры Cu (б) и Co (в) до (нижние кривые) и после (верхние кривые) травления ионами аргона

Морфологию поверхности композитов исследовали с помощью электронного сканирующего микроскопа высокого разрешения HITACHI S-5500 (Япония) с приставкой для энергодисперсионного анализа Thermo Scientific (США). Строение поверхности на микроуровне зависит от природы наносимого оксида. Образовавшаяся после нанесения оксида кобальта «корка» содержит «чешуйки», (рисунок 7б) при нанесении оксида меди – «зерна» (рисунок 7а), а оксидов кобальта и меди – «кораллоподобные» структуры (рисунок 7в). Состав этих микроструктурных объектов отличается от состава других участков нанесенного слоя. В «зернах» повышена концентрация меди, в кораллоподобных структурах отношение Cu/Co в 2.5 раза выше, чем в среднем по поверхности.

Таблица 5 - Элементный состав поверхностных (в числителе) и приповерхностных (после снятия аргоном слоя ~3 нм, в знаменателе) слоев покрытий по данным РЭС

Композит	Элементный состав, ат. %					
	Cu 2p _{3/2}	Co 2p _{3/2}	O 1s	Ti 2p	C 1s	Si 2p
Co ₃ O ₄ /SiO ₂ +TiO ₂ /Ti		<u>9.6</u> 14.5	<u>46.6</u> 46.0	<u>1.5</u> 1.6	<u>16.3</u> 5.5	<u>26.0</u> 32.4
Co ₃ O ₄ +CuO/SiO ₂ +TiO ₂ /Ti	<u>13.4</u> 22.8	<u>13.1</u> 30.1	<u>40.2</u> 37.9	-	<u>33.4</u> 9.2	-
CuO/SiO ₂ +TiO ₂ /Ti	<u>11.7</u> 21.5		<u>46.3</u> 47.4	<u>1.3</u> 1.9	<u>19.9</u> 6.5	<u>20.8</u> 22.6

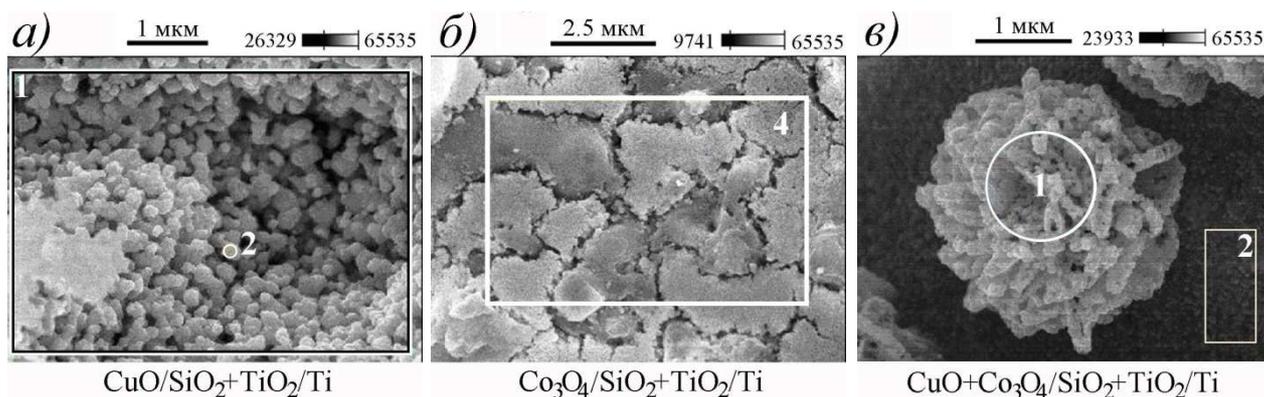


Рисунок 7 - СЭМ изображения поверхности ПЭО-покрытий после нанесения оксидов меди (а), кобальта (б), кобальта и меди (в)

Удельная поверхность сформированных катализаторов, измеренная методом БЭТ, невелика и составляет 0.13, 0.1 и 0.11 м²/г для композитов «Со», «Си» и «Со+Си», соответственно. Тем не менее, сформированные композиты достаточно активны в реакции окисления СО в СО₂ (рисунок 8). Более высокая активность «Со+Си» образца, скорость реакции окисления СО на нем в ~25 раз выше, чем на «Со» и «Си», свидетельствует о наличии синергетического эффекта. Последний может определяться тем, что смешанные кобальтмедные оксидные катализаторы, как известно из литературных данных, в ходе каталитических реакций восстанавливаются легче, чем индивидуальные оксиды. Кроме того, он может быть связан с большим содержанием переходных металлов в «Со+Си» образце, различием в морфологии поверхности полученных композитов на микроуровне (рисунок 7). Не исключено, что кораллоподобные структуры с атомным отношением Си:Со≈2.5 и с развитой поверхностью, образующиеся на поверхности образцов «Со+Си», могут играть роль каталитически активных центров.

Таким образом, активность композита Co₃O₄+CuO/SiO₂+TiO₂/Ti определяется наличием как оксидов кобальта, так и оксидов меди. Такие композиты, сформированные сочетанием методов ПЭО и пропитки с последующим отжигом, могут быть рекомендованы для дальнейших испытаний в катализе различных окислительно-восстановительных реакций.

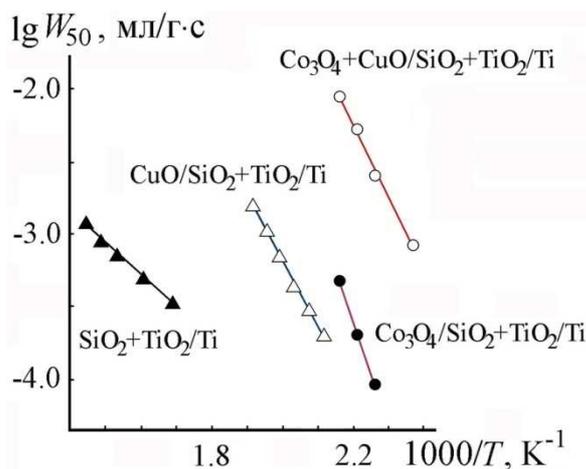


Рисунок 8 - Зависимости логарифма каталитической активности композиций от обратной температуры. Каталитические испытания проводили на проточно-циркуляционной каталитической установке VI-CATr-EXP в реакции окисления CO в CO₂. Исходная реакционная смесь содержала 1% CO и воздух

Композиты PdO_x/SiO₂+TiO₂/Ti. Сочетание методов ПЭО и темплатного золь-гель синтеза мы применили для формирования оксидных гетерогенных катализаторов на металлической основе с закрепленными и распределенными по поверхности наночастицами благородного металла. Комбинированные покрытия получали на основе образцов SiO₂+TiO₂/Ti, сформированных методом плазменно-электролитического оксидирования в силикатном электролите. В качестве темплата использовали промышленную водную силоксан-акрилатную эмульсию КЭ 13-36 (Россия). Функционализацию эмульсии проводили путем добавления к ней 7.5×10^{-3} моль/л H₂PdCl₄ и дальнейшего нагревания при 100 °С в течение 30 мин. К раствору функционализированной эмульсии добавляли 16%-ный солянокислый раствор TiCl₃, в результате гидролиза которого получали устойчивый золь гидроксида титана, содержащий наночастицы палладия в составе мицелл эмульсии. В золь на 1 с погружали образцы с ПЭО-покрытиями с промежуточным подсушиванием на воздухе при температуре 90 °С. Были получены образцы **5Pd**, **10Pd**, **15Pd** и **20Pd** подвергнутые, соответственно, 5-, 10-, 15- и 20-кратным циклам нанесения окунание-подсушивание с последующим отжигом каждой серии на воздухе при 500 °С.

С числом нанесений N меняется морфология поверхности покрытий (рисунок 9). При 5-кратном нанесении и последующем отжиге на поверхности

ПЭО-покрытия наблюдаются новые объекты – вытянутые в длину выступающие нитевидные образования («жгуты» или «перемычки», I). С ростом N нитевидные образования трансформируются в участки высотой 1-3 мкм, занимающие все большую площадь поверхности исходных покрытий (рисунок 9в). Однако, вследствие травящего действия золя при $N \geq 15$ наряду с возвышающимися участками I на поверхности образуются участки открытого титана. На нанесенных участках палладий находится в составе шарообразных нанообъектов диаметром ~25-60 нм (рисунок 10), достаточно равномерно распределенных и закрепленных по их поверхности и объему, и являющихся продуктами термодеструкции мицелл эмульсии.

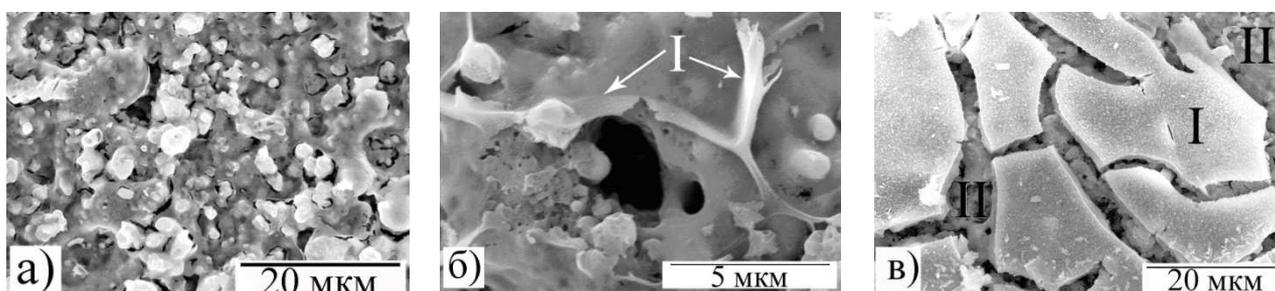


Рисунок 9 - СЭМ изображения поверхности образцов $\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$ (а), 5Pd (б), 15Pd (в). Обозначения I – нанесенные участки, II – исходное покрытие после отжига

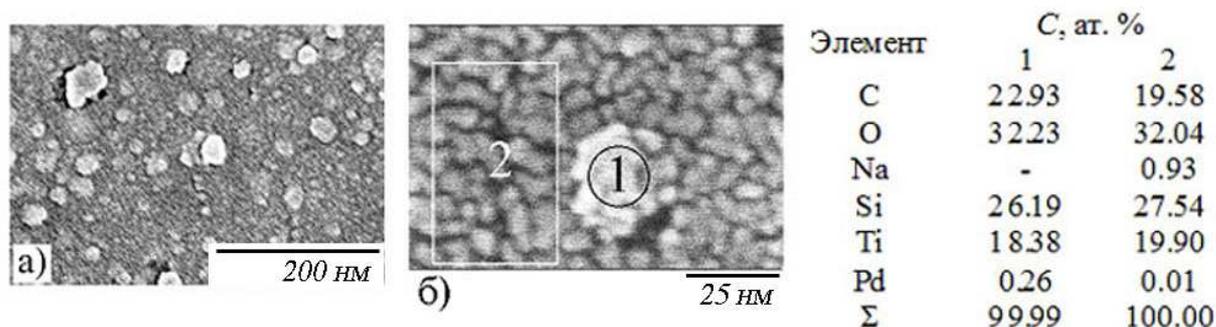


Рисунок 10 - СЭМ-изображения поверхности нанесенных участков (а, б) и состав анализируемых площадок 1 и 2

Согласно данным РЭС на поверхности наряду с Pd^0 ($E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 335.0$ эВ) имеется Pd^{2+} ($E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 337.0$ эВ). Состав Pd-содержащих композитов можно представить в виде $\text{PdO}_x/\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$, где $0 < x \leq 1$

Окисление CO в CO_2 на сформированных Pd-содержащих катализаторах наблюдается при температурах выше 170 °C. Скорость протекания реакции W_{50}

при одних и тех же температурах практически одинакова для образцов 10Pd, 15Pd, 20Pd и выше, чем для образца 5Pd (рисунок 11). Следовательно, для формирования активных катализаторов достаточно 10 циклов пропитки.

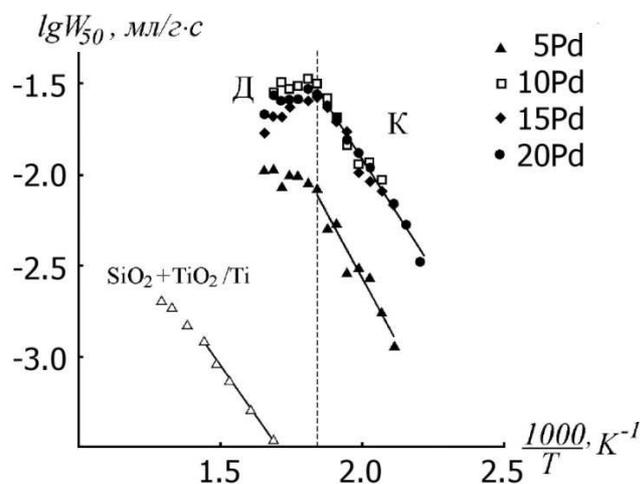


Рисунок 11 - Зависимости логарифма скорости реакции окисления СО W_{50} (мл/г·с) от обратной температуры. W_{50} рассчитана для 50% конверсии. Пунктирная прямая разграничивает кинетическую К и диффузионную Д области реакции окисления СО

Таким образом, сочетание методов плазменно-электролитического оксидирования и темплатного золь-гель синтеза позволяет получить металлоксидные композиты с закрепленными и распределенными по поверхности наноразмерными частицами, содержащими палладий (рисунок 10). Одно из достоинств данных катализаторов - низкая (~0.09 ат.%) концентрация благородного металла в покрытии. Установленные закономерности могут быть использованы при получении катализаторов с распределенными наночастицами благородных металлов, закрепленными в матрице различных оксидов переходных металлов.

Сравнение покрытий, полученных одностадийным методом ПЭО и его сочетанием с методами пропитки с последующим отжигом. К настоящему времени изучены два основных подхода применения метода ПЭО для получения каталитически активных оксидных слоев на алюминии и титане: (I) – введение прекурсоров каталитически активных соединений непосредственно в формирующий электролит при ПЭО (одностадийный метод ПЭО); (II) - модификация ПЭО-покрытий (вторичных носителей), используя другие методы (рисунок 12).

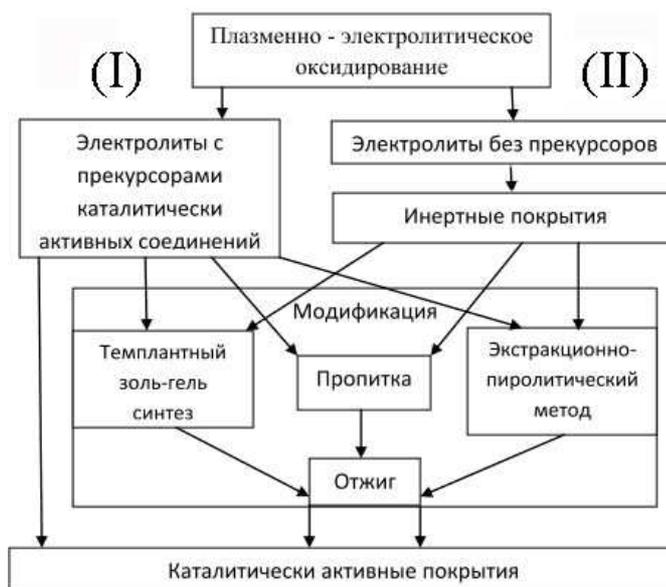


Рисунок 12 - Схема применения ПЭО для получения каталитически активных структур на вентильных металлах

Сравнение состава, распределения активных элементов и каталитической активности в окислении СО проведено для композитов, сформированных на титане и алюминии одностадийным методом ПЭО (схема I) и полученных в результате модификации ПЭО-покрытий пропиткой и отжигом (схема II) (рисунки 13 и 14).

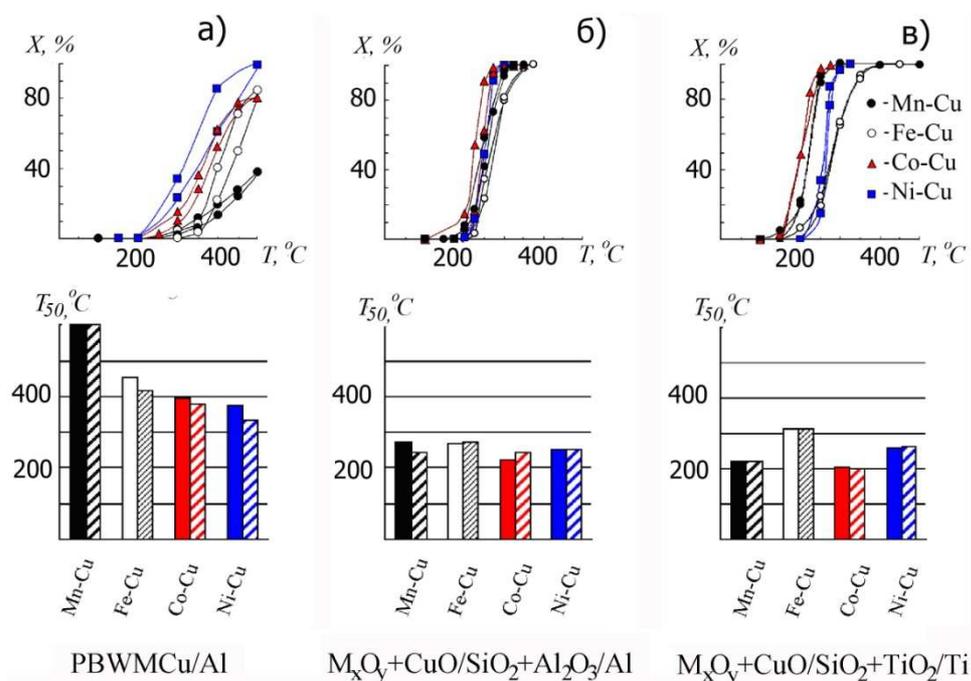


Рисунок 13 - Температурные зависимости конверсии СО и температуры полу-конверсии T_{50} (°C) для образцов с Cu+M -содержащими покрытиями, сформированными методом I (а) и II на сплаве алюминия АМг5 (б) и на титане ВТ1-0 (в)

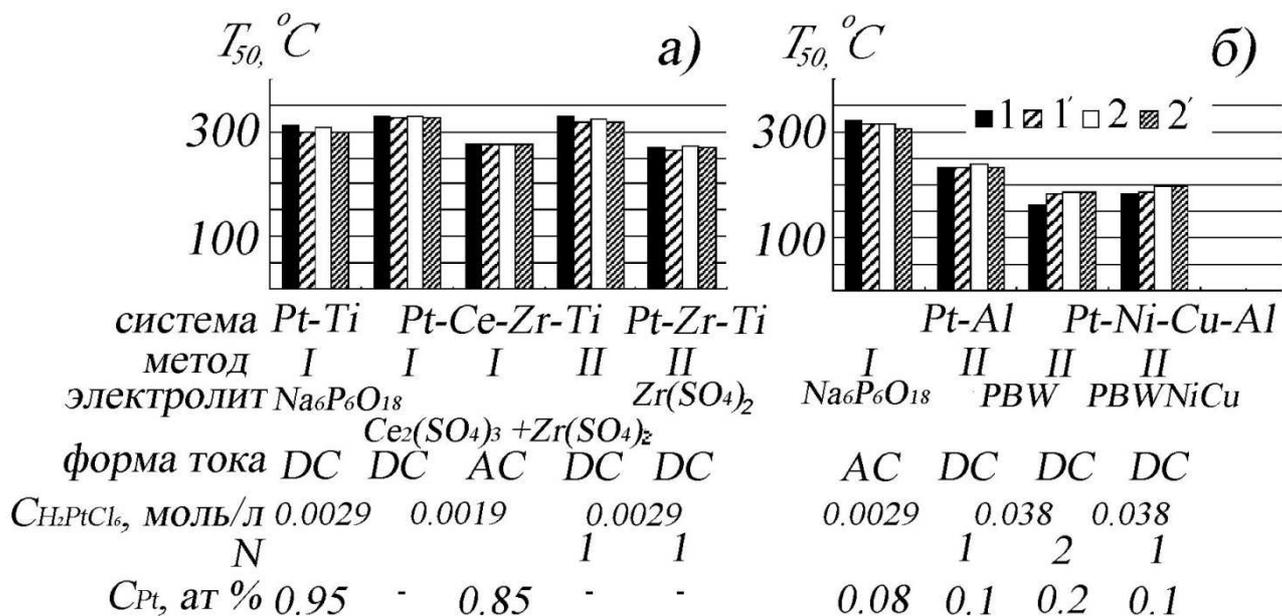


Рисунок 14 - Сравнение температуры полуконверсии CO в первом (1, 1') и втором (2, 2') циклах каталитических испытаний для Pt-содержащих покрытий, сформированных методами I и II на титане (а) и сплаве алюминия (б). DC – постоянный ток, AC – анодно-катодный ток

При введении прекурсоров непосредственно в электролит для ПЭО формирования (схема I) каталитически активные компоненты концентрируются в порах или на поверхности покрытий в виде россыпей дисперсных частиц. В покрытиях, полученных комбинированием метода ПЭО и пропитки в растворах прекурсоров (схема II), каталитически активные компоненты концентрируются вокруг пор или образуют «корку» на поверхности покрытий. Среди изученных композитов с оксидами переходных металлов в окислении CO наиболее активны бинарные кобальтмедные оксидные композиты $\text{Co}_x\text{O}_y + \text{CuO}/\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$, полученные сочетанием методов ПЭО и пропитки. Использование анодно-катодной поляризации для ПЭО титана в $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 + \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{PtCl}_6$ электролите способствует получению композитов $\text{Pt}/\text{Ce}_x\text{O}_y + \text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$, которые более активны в окислении CO, чем аналогичные композиты, полученные сочетанием методов. Получению на алюминии активных Pt-содержащих композитов $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, $\text{Pt}/\text{NiO} + \text{CuO} + \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ способствуют повышенные концентрации H_2PtCl_6 , многократные пропитки и замена инертного электролита для ПЭО электролитом, содержащим прекурсоры переходных металлов.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ:

1. Методом плазменно-электролитического оксидирования в сочетании с методами пропитки или темплатного золь-гель синтеза с последующим отжигом, на титане и алюминии получены оксидные покрытия, содержащие $\text{CuO} + \text{M}_x\text{O}_y$, где $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$, а также покрытия, содержащие частицы палладия и платины, изучены их состав, морфология поверхности и каталитическая активность в окислении CO , выявлены наиболее каталитически активные композиции, перспективные для практического применения.

2. Установлено, что сформированные на титане сочетанием методов плазменно-электролитического оксидирования и пропитки с последующим отжигом композиции $\text{CuO} + \text{M}_x\text{O}_y / \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$, где $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$, имеют слоистое строение: слой из оксидов переходного металла и меди заполняет неровности поверхности ПЭО-покрытия, содержит 2.0-10.6 ат. % Cu и 3.6-9.1 ат. % переходного металла. Композиции катализируют реакцию окисления CO при температурах выше 150°C , при этом каталитическая активность нанесенных систем убывает в ряду: $\text{Co-Cu} > \text{Mn-Cu} > \text{Ni-Cu} > \text{Fe-Cu}$.

3. На примере композитов $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 / \text{Ti}$, $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Al}$, $\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2 / \text{Ti}$, $\text{Ce}_x\text{O}_y + \text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2 / \text{Ti}$ показано, что как состав оксидного покрытия, так и природа металла основы влияют на состав, строение, морфологию поверхности нанесенных слоев оксидов кобальта и меди. Максимальное встраивание кобальта и меди (суммарная концентрация 13.6 ат.%) установлено для композиций на основе силикатных покрытий на алюминии, минимальное (5.0 ат.%) – для композиций с оксидами циркония на титане.

4. Выявлено, что совместное встраивание кобальта и меди в силикатные покрытия на титане приводит к синергетическому эффекту: содержание кобальта на поверхности композиций составляет 30.1 ат.%, меди – 22.8 ат.%, температура полуконверсии окисления CO $T_{50} = 150^\circ\text{C}$, тогда как при встраивании только кобальта – 14.5 ат.%, $T_{50} = 170^\circ\text{C}$, и только меди – 21.5 ат.%, $T_{50} = 200^\circ\text{C}$. Поверхность всех композиций отличается на микроуровне, при этом на поверх-

ности кобальтмедных композиций обнаружены микроструктуры (Cu:Co \approx 2.5) с развитой поверхностью.

5. Впервые установлено, что сочетанием методов плазменно-электролитического оксидирования и темплатного золь-гель синтеза могут быть получены оксидные слои с наночастицами палладия на титановой основе. Палладий закреплен и распределен по поверхности в составе наночастиц размерами до 60 нм. Полученные композиты активны в реакции окисления СО при температурах выше 170 °С. Разработанный способ позволяет формировать на титане и алюминии каталитически активные покрытия с наночастицами различных благородных металлов.

6. Установлено, что в качестве катализаторов окисления СО из изученных наиболее перспективны композиции Co_xO_y+CuO/SiO₂+TiO₂/Ti, Pt/ γ -Al₂O₃/Al, Pt/NiO+CuO+Al₂O₃/Al, сформированные сочетанием методов плазменно-электролитического оксидирования и пропитки с последующим отжигом, Pd/SiO₂+TiO₂/Ti, полученные комбинированием методов ПЭО с темплатным золь-гель синтезом, и Pt/Ce_xO_y+ZrO₂+TiO₂/Ti, полученные одностадийным методом ПЭО при использовании анодно-катодной поляризации.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Руднев В.С., Васильева М.С., Лукиянчук И.В., Черных И.В. Получение кобальтсодержащих пленок на титане методом плазменно-электролитического оксидирования // Журнал прикладной химии. - 2012. – Т. 85, № 5. – С. 973-976.
2. Черных И.В., Лукиянчук И.В., Руднев В.С., Недозоров П.М., Тырина Л.М., Устинов А.Ю. Модифицированные оксидами переходных металлов силикатные покрытия на титане и их активность в окислении СО // Журнал прикладной химии. - 2013. - Т. 86, № 3. - С. 345-352.
3. Lukiyanchuk I.V., Rudnev V.S., Chernykh I.V., Malyshev I.V., Tyrina L.M., Adigamova M.V. Composites with transition metal oxides on aluminum and

- titanium and their activity in CO oxidation // *Surface and Coatings Technology*. - 2013. - V. 231. - P. 433-438.
4. Лукиянчук И.В., Черных И.В., Руднев В.С., Устинов А.Ю., Тырина Л.М., Недозоров П.М., Дмитриева Е.Э. Каталитически активные кобальтмедные слои на алюминии и титане // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. – 2014. – Т. 50, № 2. – С. 183-191.
 5. Lukiyanchuk I.V., Papunov E.K., Rudnev V.S., Avramenko V.A., Chernykh I.V., Tyrina L.M., Ustinov A.Yu., Kuryavyi V.G., Marinin D.V. Oxide layers with Pd-containing nanoparticles on titanium // *Applied Catalysis A: General*. - 2014. - V. 485. - P. 222-229.
 6. Lukiyanchuk I. V., Rudnev V.S., Tyrina L.M., Chernykh I.V. Plasma electrolytic oxide coatings on valve metals and their activity in CO oxidation // *Applied Surface Science*. - 2014. - V. 315. - P. 481-489.