

*А.Г. МАМАЛИС*, докт. техн. наук,

Афинский Национальный технический университет, г. Афины, Греция,

*В.Е. ВЕДЬ*, докт. техн. наук, *Е.В. КРАСНОКУТСКИЙ*,

Национальный технический университет «ХПИ», г. Харьков, Украина

## **СОЗДАНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИИ СЕЛЕКТИВНОЙ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ МНОГОСТАДИЙНЫХ МНОГОМАРШРУТНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

Розглянуто питання формування наноструктурованих каталітично активних поверхонь для організації селективної послідовності багатостадійних мультимаршрутних хімічних реакцій і показані способи одержання як аморфних, так і кристалічних покриттів металами.

The questions of the formation of nanostructured catalytically active surfaces for the organization of selective sequences of multiroute multistage chemical reactions were considered and methods of obtaining both amorphous and crystalline coatings of metals.

**Постановка проблемы.** Одной из основных задач современных материаловедческих исследований, определяющих развитие работ в области катализа, является создание каталитически активных центров заданного микро рельефа и необходимого химического состава путем формирования многослойных пленок с их регулируемой последовательностью для создания условий последовательного селективного протекания многостадийной конверсии сложных газовых смесей.

**Анализ известных публикаций.** Каталитические процессы, как правило, проводят при высоких температурах и в средах различной степени агрессивности. Поэтому обычно каталитически активные поверхностные центры формируют в виде различного вида и состава «толстых» или «тонких» пленок [1, 2]. Пленки наносятся на определенного типа керамические или металлические поверхности, которые являются носителями катализаторов.

Существует достаточное количество физических, химических и физико-химических методов получения «тонких» пленок [3, 4]. Однако физические методы нанесения пленок требуют дорогостоящей оборудования и являются

малопригодными для нанесения покрытий на носители сложной геометрии и с большими поверхностями.

Достаточно исследованы методы получения «толстых» (толщиной более 0,1 мкм) пленок, которые можно отнести к химическим. Наиболее известным является так называемый золь-гель процесс [5]. Синтез пленок, согласно этому методу, основан на том, что алкоксиды металлов подвергаются частичному или полному гидролизу с последующей поликонденсацией и образованию структур в виде гелей [6]. Т.е. стадия гелеобразования представляет собой процесс гидролиза алкоксидов с последующей поликонденсацией продуктов реакции. Это приводит к формированию поверхностных золь, а затем, при соответствующих условиях, и твердых гелей.

Создание покрытий металлов или керамики по такому методу целесообразно осуществлять на основе растворов. В состав растворов должны входить пленкообразующие (сеткообразующие [7] или стеклообразующие [8]) соединения с активными легко гидролизующимися группами, способными вступать в химические взаимодействия с поверхностными соединениями носителей (как гидроксидов, так и ненасыщенных оксидов). Введение в коллоидные системы растворов различных модификаторов – солей металлов, разлагающихся при термообработке, способствует образованию химически и термически стабильных покрытий, обеспечивающих высокую степень адгезии покрытий с подложкой не только за счет сил когезионного взаимодействия, но и вследствие протекания электрохимических процессов при температурах формирования покрытий между продуктами деструкции модификаторов и поверхностью носителей.

**Постановка задачи исследования и решение.** Реализация электрохимических процессов между компонентами формируемых покрытий и поверхностными слоями носителей становится возможной при относительно высоких температурах после проведения операций, направленных на импрегнирование в поверхностные слои носителей соответствующих элементов. Электрохимические процессы, а также реакции гидролиза и конденсации соответствующих алкоксидов в присутствии стеклообразователей и модификаторов, происходящие на молекулярном уровне на поверхности носителей, приводят к образованию промежуточного силоксанового слоя, обеспечивающего высокую адгезию покрытий.

Целью настоящей работы является создание процесса управляемого синтеза многослойных стеклокерамических и кристаллических пленок на ос-

нове коллоидных растворов и импрегнирование каталитически активных наночастиц оксидов и металлов в их структуру для разработки новых конструкций каталитических преобразователей вредных газовых выбросов разнообразных теплоэнергетических установок.

В качестве носителя катализаторов в конструкциях разрабатываемых преобразователей по совокупности эксплуатационных свойств был избран широко используемый в различных отраслях промышленности высокотемпературный сплав Н80Х20.

Поэтому, в первую очередь, были исследованы поверхностные свойства такого носителя – фольги толщиной 0,15 мм с помощью метода атомно-силовой микроскопии (рис.1).

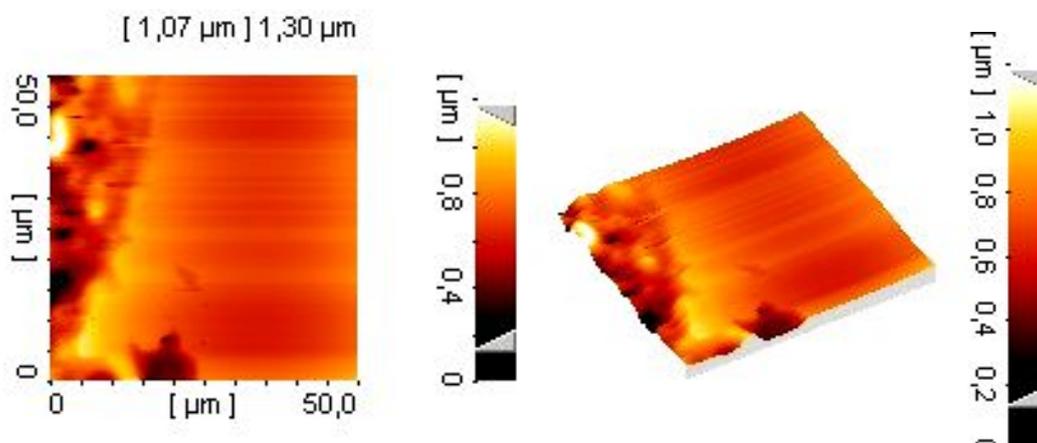


Рис. 1. Внешний вид поверхности фольги сплава Н80Х20.

Как следует из рис. 1, на поверхности металла видны следы в виде равномерных полос, оставленные неровностями формирующих фольгу устройств.

Однако при этом присутствуют и места с аномальными дефектами на поверхности, которые развиты в объеме фольги.

Такую поверхность металла подвергали химической обработке в травильных составах, содержащих катионы импрегнирующих фольгу в процессе последующей термической обработки. Затем на подготовленную т.о. металлическую поверхность наносили методом окунания растворы солей металлов, взятых в рассчитанных пропорциях и вновь термообработывали при температурах, превышающих на 250 °С температуру деструкции наиболее термостойкой соли, находящейся в смеси, использованной для синтеза покрытия.

Достижение целей исследования определял синтез многофункциональных пленочных покрытий, в состав которых входили каталитически активные центры, способствующие максимальной конверсии СО, и предназначенные, в основном, для службы в качестве носителей катализаторов на основе металлов группы платины.

Покрытия были сформированы на основе коллоидных растворов систем оксидов элементов: марганец-алюминий-кремний (MAS), никель-алюминий-кремний (NAS), кобальт-алюминий-кремний (CAS), марганец-бор-кремний (MBS), никель-бор-кремний (NBS), кобальт-бор-кремний (CBS), марганец-алюминий-бор (MAB), никель-алюминий-бор (NAB), кобальт-алюминий-бор (CAB).

Полученные покрытия всех приведенных составов обладают высокой механической прочностью и адгезией к поверхности металла и сплошностью. Визуальное изучение мест многократных изгибов фольги со сформованным на ее поверхности покрытием практически до нулевого радиуса показало отсутствие трещин и сколов на поверхности покрытия в месте изгиба.

Исследование структур покрытий с помощью электронной микроскопии показало схожесть строения их поверхностей для всех изученных составов (рис. 2) и предположить что их структура соответствует аморфным несколько неоднородным фазам.

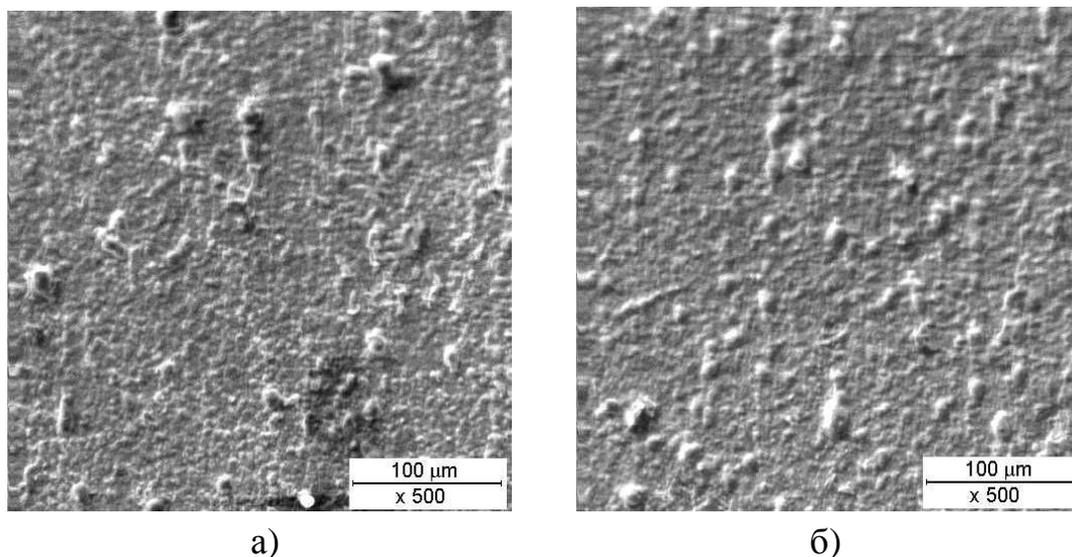


Рис. 2. Внешний вид поверхностных слоев покрытий состава MAS – а) и NAB – б), нанесенных на фольгу Н80Х20.

Подтверждением предположения об аморфной структуре покрытий являются изображения типичной их поверхности, полученные методом атомно-силовой микроскопии (рис. 3) и методом оптической микроскопии (рис. 4).

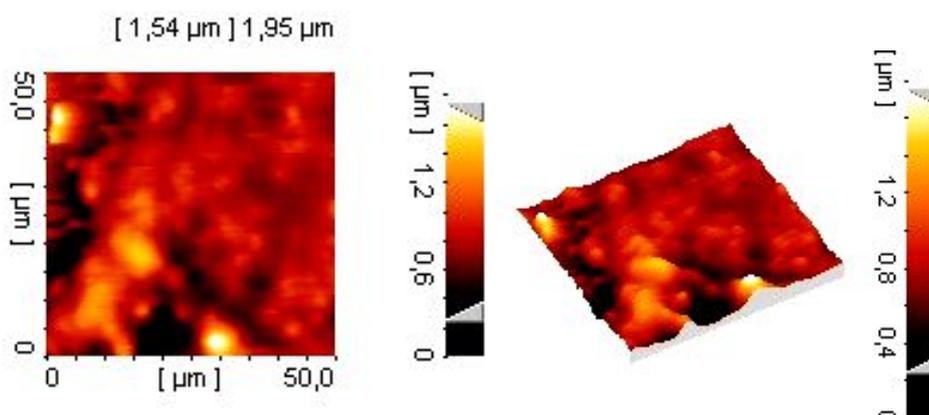


Рис. 3. Внешний вид поверхностных слоев покрытия состава CBS, нанесенного на фольгу H80X20.

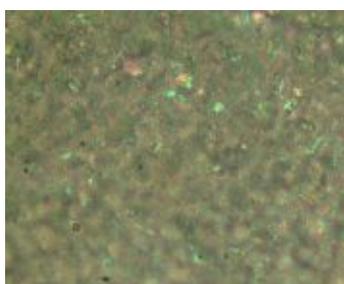


Рис. 4. Внешний вид поверхности покрытия состава CBS, нанесенного на фольгу H80X20 (увеличение х600).

Полученным покрытиям на основе коллоидных растворов можно сообщать комплекс заданных свойств направленным изменением их структуры посредством разработанных физико-химических методов.

Например, нанесение на аморфную структуру покрытия металла восстановлением солей в процессе соответствующей термообработки с целью внедрения его в структуру покрытия приводит к изменению внешнего вида и свойств поверхности сформированного аморфного покрытия металла-носителя.

На рис. 5 показан результат процесса формирования новой ликвирующей фазы на основе палладия на покрытии состава CBS, который показывает, что каталитически активный металл располагается на поверхности покрытия.

При содержании 0,025 мг палладия на 1 см<sup>2</sup> поверхности покрытия происходит его сегрегация в отдельную фазу, сопровождающаяся образованием «островков» (рис. 5 а).

При увеличении содержания палладия до 0,3 мг на 1 см<sup>2</sup> поверхности покрытия эти «островки» трансформируются в сетчатую структуру (рис. 5 а).

Другим эффективным методом формирования каталитически активных покрытий на поверхности пленочных аморфных фаз, нанесенных на носитель, может являться разработанный нами способ нанотехнологического выращивания оксидных фаз.

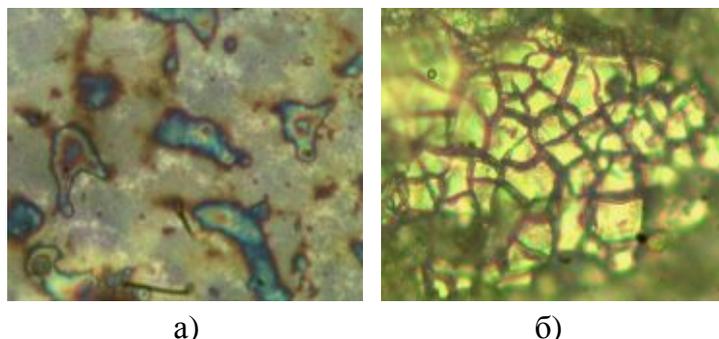


Рис. 5. Внешний вид поверхности покрытия состава CBS с палладием (увеличение  $\times 600$ ) при концентрации палладия: а) –  $0,025 \text{ мг/см}^2$ ; б) –  $0,300 \text{ мг/см}^2$

Способ заключается в: нанесении и равномерном распределении центров кристаллизации заданных оксидов на поверхности сформированной аморфной фазы посредством воздействия на нее коллоидных растворов и последующем закреплении зародышей на поверхности покрытия термообработкой; воздействию на центры кристаллизации соответствующих коллоидных растворов.

Этот механизм позволил осуществить направленный рост кристаллов оксидов молибдена и вольфрама на стеклообразном покрытии CBS.

На (рис. 6, 7) приведены изображения поверхностей оксидов вольфрама и молибдена, полученные методом атомно-силовой микроскопии.

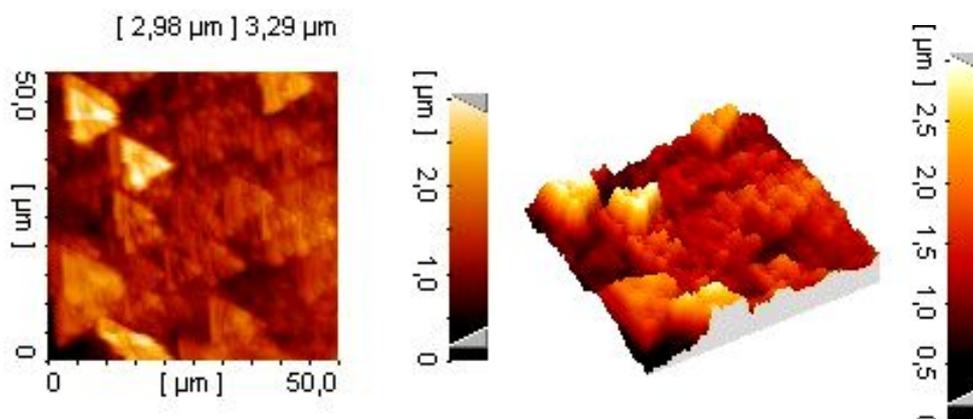


Рис. 6. Внешний вид поверхностных слоев оксида вольфрама на стеклообразном покрытии CBS, нанесенного на фольгу Н80Х20 (метод атомно-силовой микроскопии)

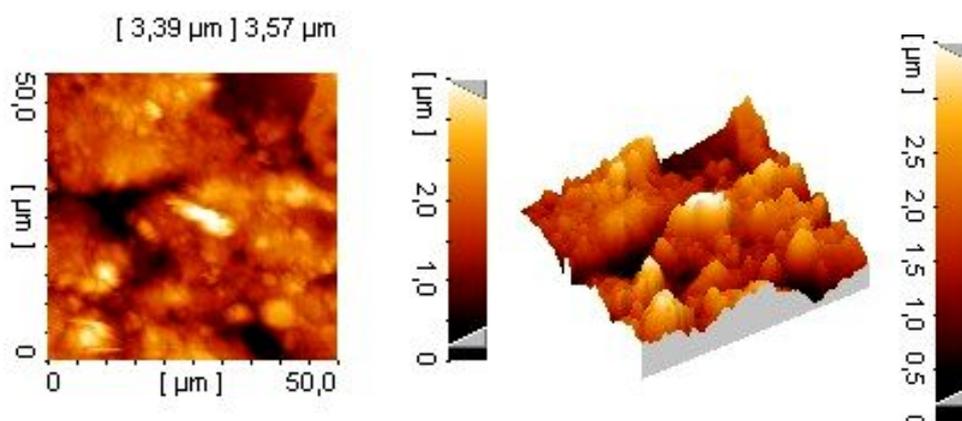


Рис. 7. Внешний вид поверхностных слоев оксида молибдена на стеклообразном покрытии CBS, нанесенного на фольгу H80X20 (метод атомно-силовой микроскопии)

### Выводы.

Изложенное показывает перспективу применения методов формирования упорядоченных наноструктурированных поверхностей кристаллических тел с целью последующей организации оптимальных условий для проведения селективной последовательности многостадийных многомаршрутных химических реакций.

**Список литературы:** 1. Энциклопедия неорганических материалов. – М.: Советская Энцикл., 1982. – Т. 1 – 3. 2. Энциклопедический словарь “Электроника”. – М.: Российск. Энцикл., 1994. 3. *Деревянко А.В.* Стабилизация процесса ионно-лучевого осаждения ультратонких пленок нитридов и оксинитридов металлов / *А.В. Деревянко, А.Н. Стервоедов, М.Ю. Силкин* // Радиофізика та електроніка: конференція молодих науковців, 12-14 грудня 2007 р.: тези доповідей. – Х., 2007. – С. 58. 4. *Stervoyedov A.* Formation of Ti and TiN ultra-thin films on Si by ion beam sputter deposition / *A. Stervoyedov* // 23<sup>rd</sup> European Conference on Surface Science, 4-9 September 2005: abstracts of Invited and Contributed Papers. – Berlin (Germany), 2005. – P. 179. 5. *Попович Н.В.* Низкотемпературный синтез аморфных и стеклокристаллических силикатных материалов (обзор) / *Н.В. Попович* // Стекло и керамика. – 1993. – № 9 – 10. – С. 11 – 14. 6. *Livage J.* Sol-gel processing of transition metal oxides / *J. Livage* // Transform. Organomet. into Common and Exotic Mater: Des and Active.: Proc. NATO Adv. Res. Workshop, Car D’Agde, Sept. 1-5, 1986. – Dordrecht etc. – 1988. – P. 250 – 254. 7. Проблемы теоретической и экспериментальной химии: XVII Рос. молодеж. науч. конф., Екатеринбург, 17 – 20 апреля 2007 г.: тез. докл. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2007. – С. 190 – 191. 8. *Доронина В.А.* Литийсодержащий поверхностный слой стекла, полученный методом золь-гель технологи / *В.А. Доронина, Р.Д. Сытник, Е.В. Доронин* // Інтегровані технології та енергозбереження, 2009. – № 4. – С. 30 – 34.

Поступила в редколлегию 20.09.10