

УДК 541.128.3 + 66.048.6

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МЕДНО-МОЛИБДАТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ  
ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ ДИЗЕЛЬНЫХ ВЫХЛОПОВ***Карпович Н. Ф.<sup>1</sup>, Лебухова Н. В.<sup>2</sup>, Макаревич К. С.<sup>3</sup>, Кириченко Е. А.<sup>4</sup>***STRUCTURE AND PROPERTIES OF COMPOSITIONS  $\text{CuMoO}_4/\text{SiO}_2$  FOR CATALYTIC OXIDATION  
OF DIESEL EXHAUSTS**

Karpovich N. F., Lebuхова N. V., Makarevich K. S., Kirichenko E. A.

This article considers the results of research of catalytic oxidation of soot occurring in the compositions  $\text{CuMoO}_4/\text{SiO}_2$  available. The composition are received on the basis of hydrosols  $\text{SiO}_2$  of various dispersity, the latter resulting from operated hydrolysis of organic precursor – tetraetoxisilan. It is shown, that conglomerates of composition  $\text{CuMoO}_4/\text{SiO}_2$  have the size up to 10  $\mu\text{m}$ . Inclusions of a phase of molybdate of copper are equal to 0,1 up to 0,2  $\mu\text{m}$ . A share of particles of the catalyst per whit of a surface is greater in the samples received through application of larger hydrosol. The catalytic compositions having the greatest concentration of inclusions of molybdate phase on the surface  $\text{SiO}_2$  cause earlier oxidation of soot and at considerably lower temperatures ( $T_{\text{max}} = 378^\circ\text{C}$ ) than a dispersible sample of copper molybdate ( $T_{\text{max}} = 397^\circ\text{C}$ ) does.

Keywords: catalytic oxidation, catalytic compositions, copper molybdate, sphere silicon dioxide, soot.

В последние годы всё большее внимание уделяется каталитической очистке автомобильных выхлопных газов с использованием нанесённых катализаторов. Часто применяются катализаторы тройного действия — частицы металлов Pt, Pd и Rh, диспергированные на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{CeO}_2$ , способные очищать выхлопные газы от CO, NO и углеводородов до допустимого уровня [1, 2], однако малоприспособленные для дожигания сажевых частиц, образующихся от дизельных и мазутных топлив.

Высокой каталитической способностью к окислению сажи обладают простые и смешанные оксиды переходных металлов, а также оксидные композиты ( $\text{Au-V}\text{O}_x/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cu/K/V/Cl}$ ,  $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ ,  $\text{K}_x/\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu/Ce/Al/O}$ ), в которых повышенная активность может сочетаться с термоустойчивостью

компонентов [3–7]. Ранее показана перспективность использования медно-молибдатных систем различного состава для снижения температуры горения сажи, а также применения органических прекурсоров для их синтеза [8]. В конструкциях сажевых фильтров катализаторы на керамические материалы, как правило,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , наносят различными способами, среди которых наиболее распространенным является пропитка носителя раствором, содержащим активные компоненты катализатора, с последующей сушкой и прокаливанием.

В ряде работ [9, 10] показано, что для создания покрытий из оксида молибдена  $\text{SiO}_2$  является более предпочтительным носителем, чем  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Возможности нанесения медно-молибдатных систем на оксидные материалы, обладающие различными поверхностными свойствами, до настоящего

<sup>1</sup>Карпович Наталья Федоровна, канд. хим. наук, научный сотрудник Института материаловедения ХНЦ ДВО РАН; e-mail: katalab@mail.ru.

<sup>2</sup>Лебухова Наталья Викторовна, канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник Института материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения РАН; e-mail: katalab@mail.ru.

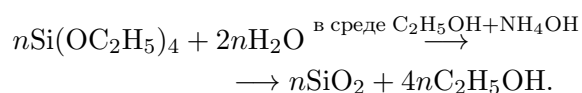
<sup>3</sup>Макаревич Константин Сергеевич, канд. техн. наук, научный сотрудник Института материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения РАН; e-mail: katalab@mail.ru.

<sup>4</sup>Кириченко Евгений Александрович, аспирант Института материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения РАН; e-mail: katalab@mail.ru.

го времени не исследованы. Целью данной работы является получение катализатора  $\text{CuMoO}_4/\text{SiO}_2$ , исследование его структуры и каталитической способности в процессе окисления сажи.

## 1. Экспериментальная часть

Оксид  $\text{SiO}_2$  был получен методом гидролиза тетраэтоксисилана по методу Стобера [11]. Контролируя pH среды, посредством введения гидроксида аммония были получены образцы наносфер  $\text{SiO}_2$  различного диаметра от 50 до 200 нм. Введение 0,5 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$  в 100 мл 4% спиртового раствора  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  приводит к образованию наносфер 40–50 нм; 1 мл — 100–120 нм; 2 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$  — 180–200 нм. Гидролиз протекает соответственно уравнению:



Синтез  $\text{CuMoO}_4$  проводили растворным методом. Рассчитанные на эквимолярное соотношение меди и молибдена количества  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  растворяли в предварительно приготовленном водном растворе комплексообразователей, которые подбирались с учетом констант нестойкости органических комплексов металлов и произведений растворимости мономолибдатов соответствующих металлов. В результате, в качестве комплексонов были использованы этилендиаминтетрауксусная кислота (1,5 моля на каждый моль суммарного содержания катионов) и триэтаноламин и (1,2 моля на 1 моль молибдат-иона). После смешивания всех компонентов в полученный раствор вводили сахарозу из расчета 4 моля на 1 моль получаемой фазы. Для получения композиций  $\text{CuMoO}_4/\text{SiO}_2$  в процессе упаривания такого раствора вводили гидролиз оксида кремния с различным размером частиц. Раствор упаривался до сиропообразного состояния, после чего подвергался термической деструкции при  $250^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. до образования черной пористой массы, которую истирали и подвергали окончательному пиролизу при температуре  $450^\circ\text{C}$  в течение 8 ч. Использовались реактивы марок х.ч. и ч.д.а. Такой способ синтеза позволяет добиться гомогенного смешивания компонентов в требуемых соотношениях, а также од-

нородности микроструктуры, химического и фазового состава получаемых продуктов [12].

Состав образующихся фаз устанавливали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-7 с использованием  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучения. Значения удельной поверхности всех образцов, оцененные по тепловой адсорбции азота (анализатор Sorbi 4.1) погрешность в определении не превышала 4%. Размер и форму частиц исследовали посредством электронной сканирующей (ЭСМ) микроскопии (микроскоп EVO 40, оснащенный энергодисперсионным спектрометром типа Rontec) с уточнением содержания элементов на спектрометре с волновой дисперсией типа 35-SDS JEOL, а также LIBRA-120, ZEISS (Германия).

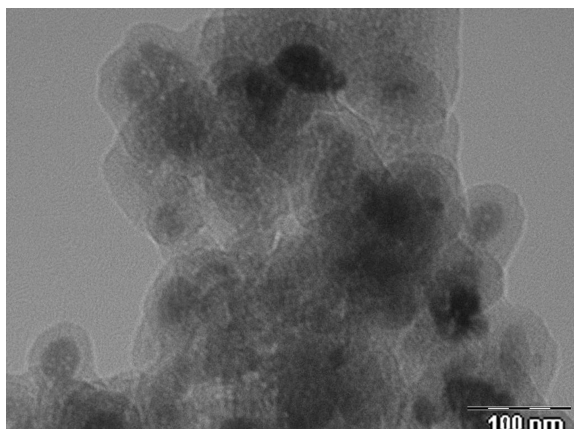
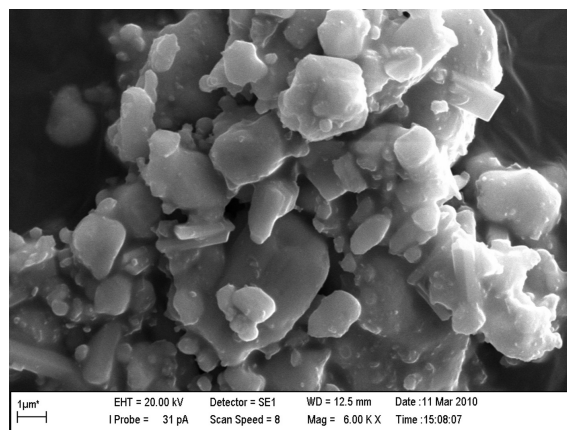
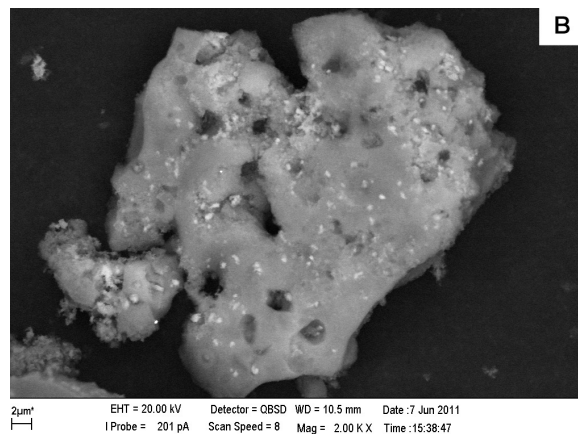
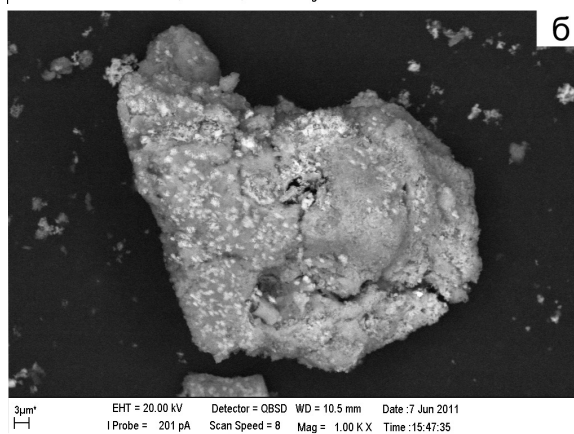
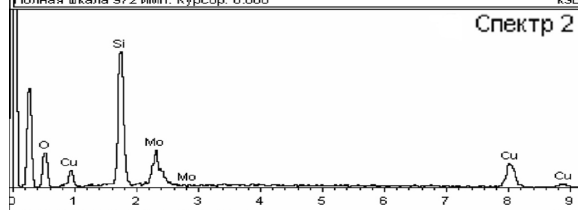
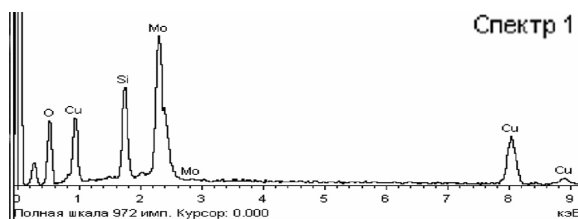
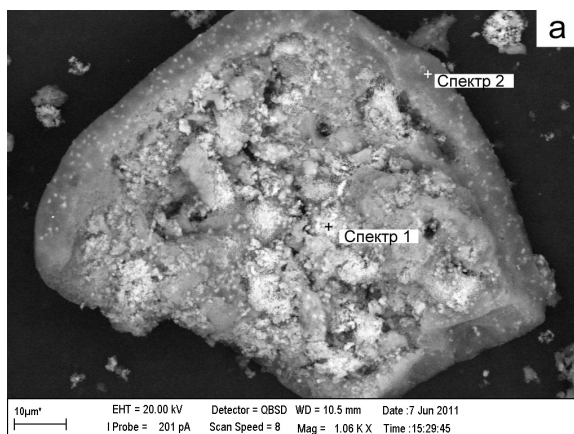
Исследование каталитических свойств  $\text{CuMoO}_4$  и  $\text{CuMoO}_4/\text{SiO}_2$  проводили на смесях с сажей ГОСТ 12222-78 марки В (4 мас. %), полученных истиранием в агатовой ступке. Процесс окисления сажистого углерода исследовался методом термогравиметрического (ТГ/ДТГ) и дифференциально-термического анализа (ДТА) в воздушном потоке (50 мл/мин), прибор NETZSCH STA 449 F3. Скорость подъема температуры составляла 5 град/мин. Каталитическая способность оценивалась по температуре максимальной скорости процесса горения ( $T_{\text{max}}$ ).

## 2. Результаты и обсуждение

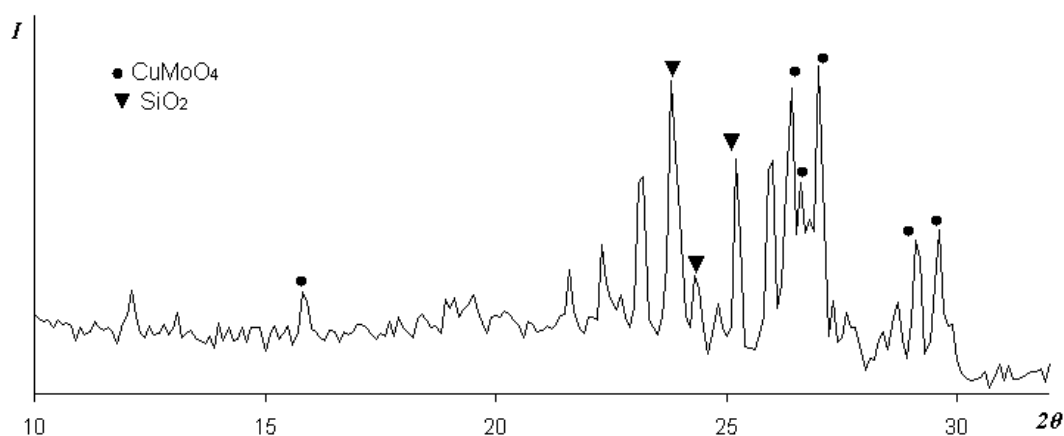
На рис. 1 представлена микрофотография наносфер оксида кремния, полученного методом гидролиза тетраэтоксисилана при введении 0,5 мл гидроксида аммония. Размер частиц  $\text{SiO}_2$  (40–60 нм) соответствует ожидаемому результату в рамках применённой методики Стобера. Удельная поверхность порошка составляла  $360 \pm 3,8 \text{ м}^2/\text{г}$ .

По данным РФА при пиролизе раствора комплексообразователей с эквимолярным содержанием Cu и Mo образуется фаза  $\text{CuMoO}_4$  (ASTM: 22-242). Микрофотография продуктов отжига (рис. 2) показывает, что частицы молибдата неоднородной морфологии, размером от 1 до 5 мкм. Удельная поверхность молибдата не превышает  $1,3 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Микрофотографии композиций  $\text{CuMoO}_4/\text{SiO}_2$  (рис. 3) указывают на неоднородность их фазового состава. На фоне тёмных частиц размером до 10 мкм (элементы с меньшей молекулярной массой) наблюдаются отдель-

Рис. 1. Наносферы SiO<sub>2</sub>Рис. 2. Частицы CuMoO<sub>4</sub>Рис. 3. Микрофотографии композиций CuMoO<sub>4</sub>/ SiO<sub>2</sub>: а) S<sub>уд</sub> = 19,9 ± 0,5; б) S<sub>уд</sub> = 36,2 ± 3,8; в) S<sub>уд</sub> = 106,1 ± 1,1Свойства композиций CuMoO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>

Оксидная фаза	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	T <sub>max</sub> горения, °С	Интервал горения
CuMoO <sub>4</sub> / SiO <sub>2</sub>	19,9 ± 0,5	378	350-450
CuMoO <sub>4</sub> / SiO <sub>2</sub>	36,2 ± 3,8	395	375-450
CuMoO <sub>4</sub> / SiO <sub>2</sub>	106,1 ± 1,1	402	375-450
SiO <sub>2</sub>	360,4 ± 3,8	476	430-525
CuMoO <sub>4</sub>	1,2 ± 0,2	397	360-425

Рис. 4. Рентгенограммы композиции  $\text{CuMoO}_4/\text{SiO}_2$ 

ные вкрапления до 0,1–0,2 мкм светлой фазы (элементы с большей молекулярной массой). Элементный состав тёмной фазы соответствует Si — 27 ат.%, Mo — 5 ат.%, Cu — 14 ат.%, остальное кислород (рис. 3а, спектр 2), светлой — Mo — 13 ат.%, Cu — 14 ат.%, Si — 11 ат.%, остальное кислород (рис. 3а, спектр 1). Результаты показывают, что композиция  $\text{CuMoO}_4/\text{SiO}_2$  образована частицами фазы  $\text{SiO}_2$ , с включениями молибдата меди, причём в приведённых соотношениях концентрация атомов меди несколько выше, чем молибдена. Результаты РФА (рис. 4) также подтверждают присутствие в образцах  $\text{CuMoO}_4$  и оксида кремния  $\text{SiO}_2$  (ASTM: 22-242; 47-715).

На микрофотографиях композиций (рис. 3), видно, что по мере возрастания размера частиц  $\text{SiO}_2$  в гидрозолях концентрация включений фазы  $\text{CuMoO}_4$  на поверхности оксида кремния возрастает, при этом их удельная поверхность последовательно снижается (таблица).

На рис. 5 представлены ДТГ кривые горения углерода в присутствии  $\text{SiO}_2$  ( $S = 360 \text{ м}^2/\text{г}$ ),  $\text{CuMoO}_4$  и композиций  $\text{CuMoO}_4/\text{SiO}_2$ . На кривых 3, 4, 5 можно выделить две стадии горения, первая — сгорание углерода с высокой скоростью, вторая — медленное догорание в одном температурном интервале, который для всех образцов соответствует 405–430°C. Сравнение этих кривых с горением сажи, смешанной с  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CuMoO}_4$ , позволяет предположить, что первый максимум относится к горению углерода на частицах  $\text{CuMoO}_4$ , далее медленное догорание, обусловленное высокой экзотермич-

ностью окислительного процесса, протекает на поверхности  $\text{SiO}_2$ . Следует отметить значительное увеличение скорости на начальном этапе окисления сажи по сравнению с образцом  $\text{CuMoO}_4$ , что может быть обусловлено малым размером включений молибдатной фазы. Каталитическая способность композиций в процессе горения углерода возрастает по мере увеличения крупности частиц гидрозоля  $\text{SiO}_2$ , добавленного при их синтезе (таблица). Как уже было отмечено, эти составы отличаются концентрацией включений молибдатной фазы на поверхности  $\text{SiO}_2$ . При сопоставимом размере частиц  $\text{SiO}_2$  в полученных образцах (рис. 3) снижение их удельной поверхности является результатом большей плотности включений молибдатной фазы, обладающей очень низкой удельной поверхностью. Вероятно, все частицы наиболее тонкодисперсного оксида кремния ( $S_{\text{уд}} = 360 \text{ м}^2/\text{г}$ ) покрываются молибдатом меди, после чего агломерируют в крупные формации, внутри которых размещена основная часть молибдатной фазы. В результате доля каталитически активной фазы на поверхности таких агломератов оказывается значительно меньше, чем при нанесении катализатора на более крупные частицы оксида кремния.

## Заключение

Получены каталитические композиции  $\text{CuMoO}_4/\text{SiO}_2$  методом введения в водный раствор комплексных соединений меди и молибдена гидрозолей с размером частиц  $\text{SiO}_2$  от 50 до 200 нм с последующим упарива-

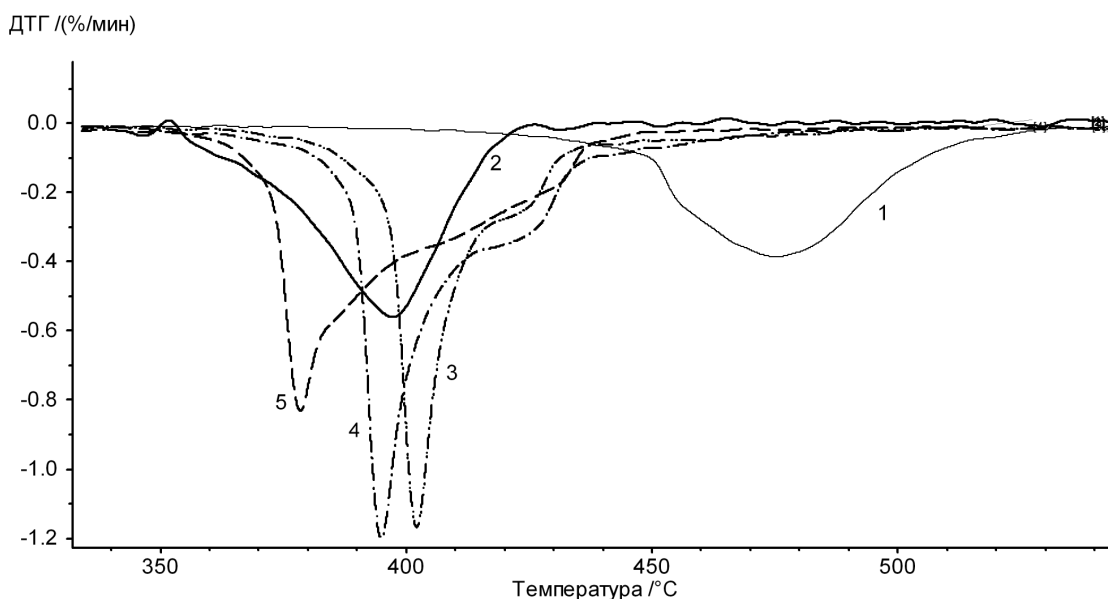


Рис. 5. ДТГ-кривые горения сажи в присутствии: 1 —  $\text{SiO}_2$ ; 2 —  $\text{CuMoO}_4$ ; 3 —  $\text{CuMoO}_4/\text{SiO}_2$  ( $S_{\text{уд}} = 106, 1 \pm 1, 1$ ); 4 —  $\text{CuMoO}_4/\text{SiO}_2$  ( $S_{\text{уд}} = 36, 2 \pm 3, 8$ ); 5 —  $\text{CuMoO}_4/\text{SiO}_2$  ( $S_{\text{уд}} = 19, 9 \pm 0, 5$ )

нием и пиролизом. Исследование структурных особенностей полученных композиций показало, что они состоят из оксидокремневых конгломератов размером до 10 мкм с включениями фазы молибдата меди от 0,1 до 0,2 мкм, причём доля частиц катализатора на единицу поверхности выше в образцах, полученных с применением менее дисперсного гидрозоль. Температурный интервал горения сажи в присутствии каталитических композиций  $\text{CuMoO}_4/\text{SiO}_2$  снижается, а скорость становится выше по мере увеличения концентраций включений  $\text{CuMoO}_4$  на поверхности  $\text{SiO}_2$ . Композиции, обладающие наибольшей концентрацией включений молибдатной фазы на поверхности  $\text{SiO}_2$ , обеспечивают окисление сажи в области более низких температур ( $T_{\text{max}} = 378^\circ\text{C}$ ) чем дисперсный образец молибдата меди ( $T_{\text{max}} = 397^\circ\text{C}$ ).

### Литература

1. Stanmore B. R., Brilhas J. F., Gilot P. The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and model // *Carbon*. 2001. Vol. 39. P. 2247–2268.
2. Крылова А. В., Михайличенко А. И. Церий-содержащие платиновые и палладиевые катализаторы // *Химическая технология*. 2003. № 2. С. 13–21.
3. Ciambelli P., Palma V., Russo P., Vaccaro S. Redox properties of a  $\text{TiO}_2$  supported Cu-V-K-Cl catalyst in low temperature soot oxidation // *J. of Mol. Cat. A: Chemical*. 2003. Vol. 204–205. P. 673–681.
4. Carrascull A. L., Ponzi M. I., Ponzi E. N. Catalytic combustion of soot on  $\text{KNO}_3/\text{ZrO}$  catalysts. Effect of potassium nitrate loading on activity // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003. Vol. 42 (4). P. 692–697.
5. Бокова М. Н. Горение сажи в присутствии Cu–Ce–Al–O катализаторов. Роль озона как активирующего реагента. Дис. ... канд. хим. наук. М., 2004. 143 с.
6. Mu G., Neeft J. P. A., Karteijn F., Moulign J. A. The formation of carbon surface oxygen complexes by oxygen and ozone. The effect of transition metal oxides // *Carbon*. 1998. Vol. 36. No. 9. P. 1269–1276.
7. Hasan M. A., Zaki M. I., Kumari K. Pasupulety L. Soot deep oxidation by molybdena and molybdates: a thermogravimetric investigation // *Thermochim. Acta*. 1998. Vol. 320. P. 23–32.
8. 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. 35–52.
9. Koda S., Tomita K., Oshima Y.. Catalytic Hydration of Propylene with  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  in Supercritical Water // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002. Vol. 41. P. 3341–3344.
10. Radhakrishnan R., Reed C., Oyama S. T., Seman M., Kondo J. N., Domen K.,

- Ohminami Y., Asakura K.* Variability in the Structure of Supported MoO<sub>3</sub> Catalysts: Studies Using Raman and X-ray // *J. Phys. Chem. B.* 2001. Vol. 105. P. 8519–8530.
11. *Stober W., Fink A., Bohn E.* Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in Micron Size Range // *Colloid Interface Sci.* 1968. No. 26. С. 62–66.
12. *Sen A., Pramanik P.* Low-temperature synthesis of nano-sized metal molybdate powders // *Mater. Letters.* 2001. Vol. 50. P. 287–294.

Ключевые слова: каталитическое окисление, каталитическая композиция, молибдат меди, наносферы оксида кремния, сажа.

---

Статья поступила 29 июня 2011 г.

Институт материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения РАН, г. Хабаровск  
© Карпович Н. Ф., Лебухова Н. В., Макаревич К. С., Кириченко Е. А., 2011