

УДК 541.128.3+66.048.6

СТАБИЛЬНОСТЬ МЕДНО-МОЛИБДАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНЫХ ВЫБРОСОВ

Лебухова Н. В., Руднев В. С., Кириченко Е. А., Чигрин П. Г., Лукьянчук И. В.

STABILITY OF COPPER MOLYBDATE CATALYSTS FOR PURIFICATION OF DIESEL
EXHAUSTS

Lebukhova N. V. *, Rudnev V. S. **, Kirichenko E. A. *, Chigrin P. G. *, and Lukiyanchuk I. V. **

* *Institute of Materials Khabarovsk Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Russia,
Khabarovsk, e-mail: luv1@yandex.ru*

** *Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Russia,
Vladivostok*

Abstract. One of the main concerns for environmental protection is a controlling the emission of soot particles from diesel engines. Earlier we have shown that CuMoO_4 is active catalyst for soot combustion. In this work the research of mechanical, thermal and chemical stability of the copper molybdate catalytic coating on the titanium support is presented. Plasma electrolytic oxidation (PEO) technique and impregnation of a colloidal TiO_2 suspension were used for preparation of oxide films on titanium surface. The copper molybdate catalyst was deposited by an extraction-pyrolytic method on PEO-coating and by sol-gel process on the TiO_2 layer from colloidal suspension. The CuMoO_4 phase grains with diameter less $0,5 \mu\text{m}$ were obtained using these methods. Coatings showed an excellent adherence when subjected to an ultrasonic test. An activity of the structured catalysts was characterized before and after five catalytic cycles up to 600°C and a heating at 400°C in flow of reactionary gases (SO_2 , H_2O), which are always present in diesel exhaust. The results have shown that developed catalysts provide diesel soot combustion above 280°C , possess high thermal stability and are not subject to inhibitory action of gas SO_2 and water vapor.

Keywords: copper molybdate, catalytic soot combustion, adhesion, thermal stability.

Введение

В последние годы проблеме загрязнения атмосферы продуктами горения органического топлива уделяется пристальное внимание. В составе автомобильных дизельных выхлопов присутствуют сажевые частицы, углеводороды и газообразные оксиды (CO_2 , CO , NO_x) [1, 2]. Вследствие высокого содержания канцерогенных веществ, таких как полициклические ароматические углеводороды, сажа является основным токсичным компонентом выбросов дизельных двигателей. Частицы сажи имеют значительную удельную поверхность (до $75 \text{ м}^2/\text{г}$) и являются активными сорбентами. Происходит постоянное отложение макрочастиц сажи в респираторной

системе человека при дыхании, что приводит к различным заболеваниям дыхательных путей. В 2012 г. Мировая организация здравоохранения внесла дизельную сажу в список веществ, непосредственно вызывающих рак легких. При производстве дизельного топлива не удается полностью освободиться от серы. В процессе сгорания образуются газообразные оксиды (SO_2 , SO_3), которые при низких температурах, взаимодействуя с парами воды, дают сернистую (H_2SO_3) и серную (H_2SO_4) кислоты, а в зонах высоких температур создают газовую коррозию металла.

Среди рассматриваемых подходов к снижению загрязнения атмосферы автомобильными сажевыми выбросами в последние го-

Работа выполнена при поддержке проекта ДВО РАН (12-И-П8-17).

Лебухова Наталья Викторовна, канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник Института материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения РАН; e-mail: luv1@yandex.ru.

Руднев Владимир Сергеевич, д-р хим. наук, заведующий лабораторией плазменно-электролитических процессов Института химии Дальневосточного отделения РАН; e-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru.

Кириченко Евгений Александрович, старший инженер Института материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения РАН; e-mail: himicc@mail.ru.

Чигрин Павел Геннадьевич, канд. хим. наук, научный сотрудник Института материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения РАН; e-mail: pavel_ch@gorodok.net.

Лукьянчук Ирина Викторовна, канд. хим. наук, старший научный сотрудник Института химии Дальневосточного отделения РАН; e-mail: lukiyanchuk@ich.dvo.ru.

ды наиболее пристальное внимание уделяется разработке сажевых фильтров, обеспечивающих фильтрацию и очистку выхлопов с использованием каталитических покрытий. Металлическая основа для каталитического блока более предпочтительна, чем керамическая, поскольку способна обеспечить высокое сопротивление тепловым ударам и механическим нагрузкам, активную регенерацию сажевого фильтра при пропускании электрического тока, а также открыть новые возможности для создания сложной многоканальной формы конструкций сажевых фильтров [3, 4]. Среди многообразия оксидных систем, способных понижать температуру окисления сажевых частиц, можно выделить лишь несколько, удовлетворяющих достаточно жестким требованиям, предъявляемым к термической и химической стабильности каталитических покрытий. С этой точки зрения перспективными являются медно-молибдатные катализаторы [5, 6], не уступающие по активности наиболее хорошо изученному и применяемому на практике оксиду церия, и, кроме того, устойчивые к газу SO_2 , всегда присутствующему в дизельных выхлопах. Ранее авторами была показана эффективность сочетания метода плазменно-электрохимического оксидирования (ПЭО) для получения оксидной пленки на титане и химических растворных методов нанесения медно-молибдатного слоя для формирования каталитических покрытий конструкций сажевых фильтров [7]. Полученные композиции обладали существенными преимуществами при окислении сажевых частиц по сравнению с массивным катализатором CuMoO_4 . Целью настоящей работы является исследование механической прочности, термостойкости и стабильности к воздействию реакционной среды (газ SO_2 и пары воды) медно-молибдатных каталитических композиций.

Экспериментальная часть

Оксидные покрытия на проволочных и плоских образцах технического титана (BT1-0) были сформированы в силикатном электролите ПЭО-методом ($U_k=280$ В, $j = 0,2$ А/см²) [8]. Каталитические покрытия получали двумя методами: экстракционно-пиролитическим (ЭП) [9] и пиролизом полимерно-солевых композиций (ППСК) [10]. Поверхность оксидированного титана была пропитана смесью экстрактов

Cu и Mo (ЭП-метод) или водным полимерно-солевым гелем, включающим соединения Cu и Mo (ППСК-метод), с последующей термообработкой на воздухе до 550°C. Для создания на ПЭО-покрытии наноструктурного подслоя TiO_2 , в случае нанесения катализатора ППСК-методом, была использована коллоидная суспензия, включающая 22 масс.% наночастиц анатаза (40–50 нм), приготовленная сольвотермальным синтезом [11]. Суспензию наносили на титановые образцы методом окунания, после чего проводили последовательный нагрев по 2 часа при температурах 120, 350 и 550°C.

Состав и структура полученных композиций изучены рентгенофазовым анализом (РФА) с использованием дифрактометра ДРОН-7 и методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью микроскопа EVO 40. Механическую прочность покрытий оценивали по изменению массы образцов после ультразвукового (УЗ) воздействия в воде, мощность излучателя составляла 140 Вт. Предварительно взвешенные образцы (титановые пластины) обрабатывали ультразвуком в воде при 25°C, время воздействия варьировалось от 1 до 10 мин. Затем образцы высушивали при 110°C, взвешивали и подвергали следующему этапу обработки. Испытания термостойкости и химической стабильности полученных композиций к воздействию реакционной среды выполнены в проточном реакторе печи SNOI в потоках воздуха (при 600°C) и реакционных газов SO_2 и H_2O (при 400°C).

Каталитическое горение сажи исследовали на приборе NETZSCH STA 449 F3 в потоке воздуха (50 мл/мин.) при скорости нагрева 5 °/мин. Титановые проволоки покрывали сажей в пламени горелки при сжигании дизельного топлива (ГОСТ 305-82). Температуру начала горения сажи (t_0) определяли по термогравиметрическим (ТГ) кривым, максимальные скорость (v_{max}) и температуру (t_{max}) процесса — по экстремумам дифференциальных термогравиметрических (ДТГ) и калориметрических (ДСК) кривых, соответственно, с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$. Выделяющиеся газы исследовали на содержание оксидов CO и CO_2 с использованием газоанализатора Инфракар М-1, диапазон измерений CO — 0–7 \pm 0,42 %, CO_2 — 0–16 \pm 0,96 %. Селективность реакции окисления сажи $\eta(\text{CO}_2)$

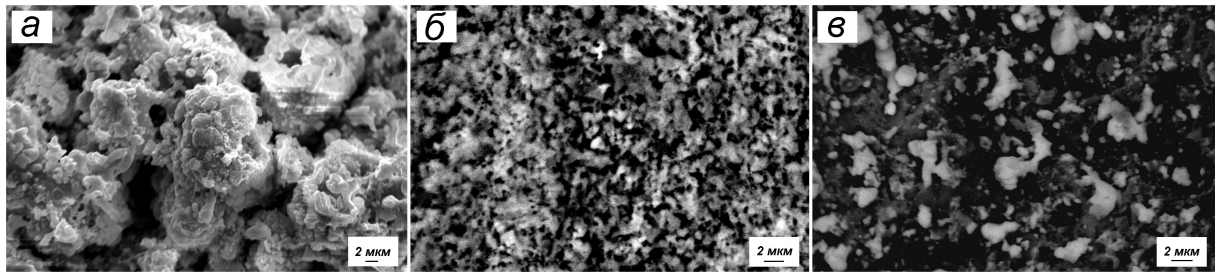


Рис. 1. Рельефное СЭМ-изображение ПЭО-покрытия на титане (а); фазовое представление поверхности медно-молибдатного покрытия, сформированного методами ЭП (б) и ППСК (в) на поверхности ПЭО покрытия

определяли из соотношения

$$\frac{\text{CO}_2}{\text{CO} + \text{CO}_2} \cdot 100\%.$$

1. Результаты и обсуждение

Как показывают изображения СЭМ, ПЭО-покрытие $\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 / \text{Ti}$, полученное в силикатном электролите, характеризуется высокой пористостью оксидного слоя (рис. 1а). Толщина оксидного слоя, равномерно покрывающего поверхность титана, составляет 10–12 мкм. Размер оксидных кристаллитов достигает 3–7 мкм, диаметр пор — 4–8 мкм. В составе покрытий присутствуют элементы, ат. %: 70,9 O, 15,6 Si, 13,1 Ti, 0,4 Na. По данным РФА покрытия включают TiO_2 в модификациях рутил и анатаз, а также аморфный кремнезем.

После одно- и двукратного ЭП нанесения молибдатного слоя (рис. 1б) на поверхности оксидной плёнки наблюдается равномерный слой зёрен медно-молибдатной фазы, обладающий ультрадисперсной структурой. Последующая ЭП обработка приводит к укрупнению частиц молибдата меди, при трех-пятикратном нанесении их размер возрастает до 7–12 мкм. Количество нанесённого катализатора составляло ~0,03–0,05 % массы образца. На рентгенограмме покрытия, полученного на оксидированном титане, после ЭП обработки присутствуют дифракционные пики титана, оксида титана и молибдата CuMoO_4 .

Температура некаталитического сгорания сажи превышает 550°C [1, 3, 4]. Окисление сажи после двух циклов ЭП нанесения медно-молибдатного катализатора на оксидированные титановые образцы протекает в температурном интервале $270\text{--}410^\circ\text{C}$. Максимальная температура процесса $t_{max} = 383^\circ\text{C}$ и скорость $v_{max} = 10,2 \text{ \%}/\text{мин}$.

сопоставимы с горением сажи, смешанной с дисперсным образцом CuMoO_4 [5, 6]. Селективность реакции окисления сажи $\eta(\text{CO}_2)$ в присутствии полученной композиции $\text{CuMoO}_4 / \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 / \text{Ti}$ равна 96,7 %, что также соответствует значению, установленному для дисперсного образца CuMoO_4 — 97,6 %.

Нанесение полимерно-солевого геля на ПЭО-покрытие и последующий пиролиз приводит к формированию неравномерного слоя частиц медно-молибдатной фазы, достигающих размера 10–12 мкм (рис. 1в). По видимому, микропоры и шероховатости поверхности оказывают достаточно сильное влияние на пропитку оксидного слоя раствором полимера, обладающим высокой вязкостью. В этом случае на границе раздела жидкой и твёрдой фаз может происходить образование незаполненных пор, пустот и закрепление полимерного геля на вершинах рельефа оксидированной поверхности титана. В результате уменьшается площадь поверхности, заполненной катализатором. По данным РФА, состав медно-молибдатной фазы соответствует CuMoO_4 . ППСК нанесение катализатора на поверхность ПЭО-покрытия не приводит к существенному росту каталитической активности композиции $\text{CuMoO}_4 / \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 / \text{Ti}$. По сравнению с исходным ПЭО-покрытием, значение t_{max} снижается от 483 до 448°C .

Изменение структуры оксидированной поверхности титана было проведено посредством нанесения и последующей термообработки коллоидной суспензии частиц TiO_2 . Как следует из рассмотрения СЭМ-изображений (рис. 2а), поверхность оксидированного титана полностью покрыта слоем толщиной до 2,5 мкм, обладающим чешуйчатой структурой. Слой разделен сеткой связанных поверхностных трещин шириной 1–

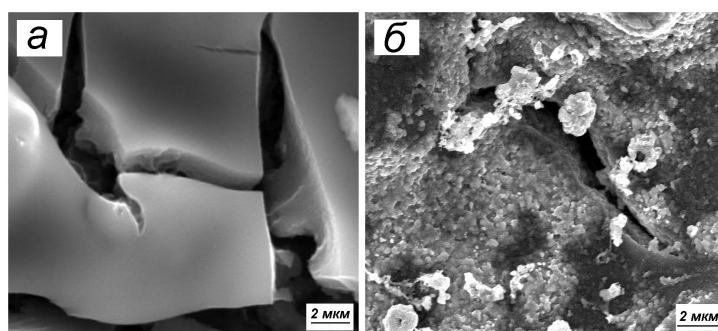


Рис. 2. СЭМ-изображения: а — подслоя TiO_2 на поверхности ПЭО покрытия, б — медно-молибдатного покрытия на подслое TiO_2 (ППСК-метод)

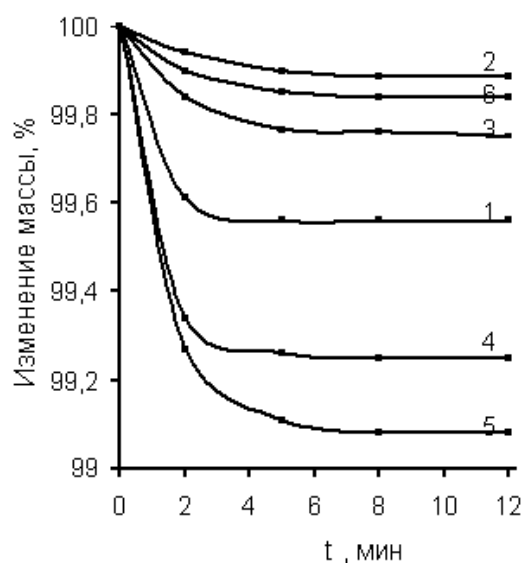


Рис. 3. Изменение массы композиций от времени обработки ультразвуком: 1 — $\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 / \text{Ti}$; 2 — $\text{CuMoO}_4 / \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 / \text{Ti}$ (ЭП); 3 — $\text{CuMoO}_4 / \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 / \text{Ti}$ (ППСК); 4 — $\text{TiO}_2 / \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 / \text{Ti}$; 5 — $\text{CuMoO}_4 / \text{TiO}_2 / \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 / \text{Ti}$ (ППСК, исходная суспензия TiO_2); 6 — $\text{CuMoO}_4 / \text{TiO}_2 / \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 / \text{Ti}$ (ППСК, трехкратно разведённая суспензия TiO_2)

3 мкм на отдельные участки размером 10–20 мкм. После нанесения и последующего пиролиза полимерно-солевого геля на рентгенограмме полученной композиции регистрируются дифракционные пики, характерные для фазы CuMoO_4 . Поверхность подслоя TiO_2 равномерно покрыта частицами катализатора, размер которых менее 0,5 мкм (рис. 2б). Каталитическое горение сажи на полученном молибдатном покрытии начинается от 280°C и протекает в двустадийном режиме с наиболее интенсивным максимумом скорости при $t_{max} = 397^\circ\text{C}$, $v_{max} = 12,2 \text{ \%}/\text{мин}$. Селективность реакции окисления сажи $\eta(\text{CO}_2)$ составила 97,2 %.

Серьезную опасность для прочности нанесённых покрытий представляют механиче-

ские нагрузки, источником которых являются вибрация, тряска и удары, характерные для условий эксплуатации всех узлов выхлопной системы автомобиля. Результаты оценки механической стойкости полученных композиционных покрытий, проведенной посредством обработки образцов ультразвуком в воде, представлены на рис. 3. Основная потеря массы наблюдается за 5 мин. УЗ обработки и после этого периода остаётся постоянной. Исходные пластины, окисленные ПЭО методом в силикатном электролите, обнаруживают хорошую адгезию оксидного слоя $\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2$ к поверхности металла (изменение массы 0,47 %).

По данным публикаций [12, 13], в которых описано применение этого метода тестиро-

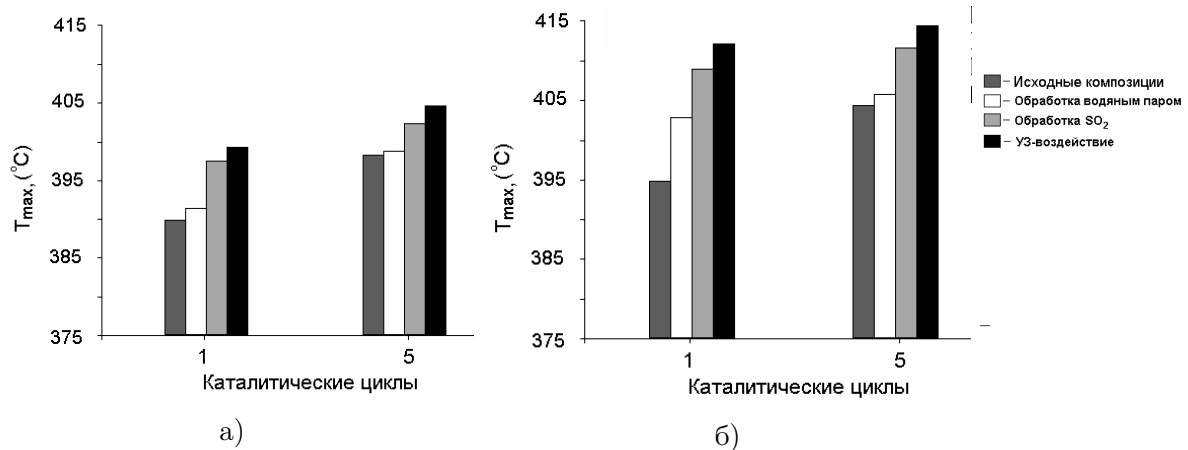


Рис. 4. Активность каталитических композиций после испытаний: а — $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$ (ЭП-метод), б — $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$ (ППСК-метод)

вания механической стойкости оксидных покрытий на металлах, основные потери массы образцов после УЗ обработки (100 Вт) в течение 10 мин. достигают 1,5–2,0 масс.%. Следует отметить возрастание устойчивости композиций $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$ после нанесения медно-молибдатного слоя как ЭП-методом (0,12 масс.%), так и ППСК-методом (0,20 масс.%). Известно, что пористые носители обеспечивают высокую степень сцепления поверхности и нанесённого слоя. Как следует из рассмотрения рис. 1а, к такому типу можно отнести и поверхность титана, оксидированную в силикатном электролите.

Существенные потери массы образцов (до 0,89 %) происходят при испытании композиций, включающих наноструктурный подслой TiO_2 . Фиксируемые изменения массы соответствуют разрушению подслоя TiO_2 более чем на 60 %. Причём, в этом случае после формирования медно-молибдатного покрытия на поверхности оксидотитанового подслоя его адгезия не изменяется. Особенностью прочности покрытий является их зависимость от толщины нанесённого слоя. Как правило, с уменьшением толщины покрытий их устойчивость к механическому воздействию возрастает. Эта зависимость может быть объяснена суммарным эффектом действия нескольких факторов: снижением дефектности слоя, внутренних напряжений и деформационных процессов. Испытания образца, полученного с использованием трехкратно разведённой толуолом коллоидной суспензии наночастиц TiO_2 с последующим нанесением CuMoO_4 ППСК-методом, показали его высокую стабильность к механиче-

скому разрушению, сопоставимую с тестом образца, полученного ЭП-методом.

Исследование влияния циклов сгорания сажи на активность катализаторов проведены на композициях $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$ (ЭП-метод) и $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$ (ППСК-метод), которые показали лучшие результаты по совокупности каталитических свойств и устойчивости к механическим нагрузкам. Полученные результаты представлены на рис. 4. Исходные образцы катализаторов тестировали в неизотермическом режиме сгорания дизельной сажи, подвергали УЗ воздействию в течение 10 мин., термообработке в среде сернистого газа и паров воды при 400 °C в течение 4 ч. и затем проверяли сохранение их активности после одного и пяти циклов горения сажи до 600 °C. Изменений фазового состава и микроструктуры композиционных покрытий после проведённых испытаний не выявлено.

Результаты показывают, что после УЗ обработки каталитических композиций наблюдалось снижение t_{max} горения сажи в пределах 10–15°, что свидетельствует о прочном адгезионном контакте носителя и слоя катализатора. Термообработка реакционными газами, как и увеличение циклов горения сажи, также не привела к существенным изменениям активности катализаторов. Перечисленные факты позволяют утверждать, что полученные каталитические покрытия обладают высокой механической и термической стабильностью, а также практически не подвержены ингибированию при воздействии газа SO_2 и паров воды.

Заключение

Исследованы каталитические свойства, адгезия, термическая стабильность и устойчивость к высокотемпературному воздействию реакционных газов медно-молибдатных покрытий, нанесённых на оксидированную ПЭО-методом поверхность титана. Ультрадисперсные частицы катализатора формируются при одно- и двукратной обработке ПЭО-покрытий ЭП-методом и при создании наноструктурного подслоя TiO_2 в случае использования ППСК-метода. Установлена высокая каталитическая активность окисления дизельной сажи, механическая, термическая и химическая стойкость полученных композиций $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$ и $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$. Показано, что сочетание ПЭО обработки титана и химических растворных методов (ЭП и ППСК) нанесения медно-молибдатного слоя улучшает адгезию композиционных покрытий к поверхности металла. Обнаружено влияние толщины подслоя TiO_2 на его прочность. После УЗ обработки, испытаний при 400°C в среде газа SO_2 и паров воды, а также в последовательных циклах сгорания сажи до 600°C не выявлено изменений фазового состава, микроструктуры и снижения каталитических свойств образцов.

Литература

1. Крылов О. В., Третъяков В. Ф. Каталитическая очистка выхлопных газов автомобильного транспорта // Катализ в промышленности. 2007. № 4. С. 44–49.
2. Анциферов В. Н., Остроушко А. А., Макаров А. М. Синтез, свойства и применение катализаторов окисления сажи на основе модифицированных высокопористых ячеистых материалов. Екатеринбург: УрО РАН, 2007. 63 с.
3. Fino D., Fino P., Saracco G., Specchia V. Innovative means for the catalytic regeneration of particulate traps for diesel exhaust cleaning // Chemical Engineering Science. 2003. Vol. 58. Pp. 951–958.
4. Cauda E., Hernandez S., Fino D., Saracco G., Specchia V. P. Emissions during diesel trap regeneration // Environ. Sci. Technol. 2006. Vol. 40. Pp. 5532–5537.
5. Лебухова Н. В., Чигрин П. Г., Устинов А. Ю. Структурные превращения CuMoO_4 в процессе каталитического окисления углерода // Кинетика и катализ, 2013. Т. 54. № 1. С. 79–84.
6. Чигрин П. Г. Кинетика и механизм каталитического окисления углерода в присут-

ствии медно-молибдатных систем. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. РАН; ДВО; Институт химии, Владивосток, 2012. 21 с.

7. Лебухова Н. В., Руднев В. С., Чигрин П. Г., Лукьянчук 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.
8. Руднев В. С. Многофазные анодные слои и перспективы их применения // Защита металлов. 2008. Т. 44. № 3. С. 283–292.
9. Холькин А. И., Патрушева Т. Н. Экстракционно-пиролитический метод. Получение функциональных оксидных материалов. М.: КомКнига, 2006. 288 с.
10. Остроушко А. А., Могильников Ю. В., Остроушко И. П. Синтез сложных оксидов, включающих молибден, ванадий, из полимерно-солевых ассоциатов // Неорганические материалы. 2000. Т. 36. № 12. С. 1490–1497.
11. Chen X., Mao S. S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications and applications // Chemical Reviews. 2007. Vol. 107. Pp. 2891–2959.
12. Banus E. D., Ulla M. A., Miry E. E., Milt V. G. Co, Ba, K/ZrO₂ coated onto metallic foam (AISI 314) as a structured catalyst for soot combustion: Catalytic activity and stability // Applied Catal. A: General, 2011. Vol. 393. Pp. 9–16.
13. Cebollada P. A. R., Bordejé E. G. Optimisation of physical properties of alumina coating microreactors used for the growth of a carbon nanofiber layer // Chem. Eng. J. 2009. Vol. 149. Pp. 447–454.

References

1. Krylov O. V., Tret'jakov V. F. Kataliticheskaja oshistka vyhlopnih gazov avtomobil'nogo transporta [Catalytic purification of exhaust gases of motor transport]. *Kataliz v promyshlennosti* [Catalysis in industry], 2007, no. 4, pp. 44–49. (In Russian)
2. Anciferov V. N., Ostroushko A. A., Makarov A. M. *Sintez, svojstva i primeneniye katalizatorov okisleniya sazhi na osnove modifirovannykh vysokoporistykh jacheistykh materialov* [Synthesis, properties and applications of soot oxidation catalysts based on modified highly porous cellular materials]. Екатеринбург: УрО РАН Publ., 2007, 63 p. (In Russian)
3. Fino D., Fino P., Saracco G., Specchia V. Innovative means for the catalytic regeneration of particulate traps for diesel exhaust cleaning. *Chemical Engineering Science*, 2003, vol. 58, pp. 951–958.
4. Cauda E., Hernandez S., Fino D., Saracco G., Specchia V. P. Emissions during diesel trap

- regeneration. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, vol. 40, pp. 5532–5537.
5. Lebuхова N. V., Chigrin P. G., Ustinov A. Ju. Strukturnye prevrashhenija SuMoO_4 v processe kataliticheskogo okislenija ugljeroda [Structural transformations SuMoO_4 in the catalytic oxidation of carbon]. *Kinetika i kataliz* [Kinetics and catalysis], 2013, vol. 54, no. 1, pp. 79–84. (In Russian)
 6. Chigrin P. G. *Kinetika i mehanizm kataliticheskogo okislenija ugljeroda v prisutstvii mednomolibdatnyh sistem. Avtoref. dis. ... kand. him. nauk.* [Kinetics and mechanism of the catalytic oxidation of carbon in the presence of copper molybdate systems. Cand. chem. sci. diss.]. Vladivostok, 2012. 21 p. (In Russian)
 7. Lebuхова N. V., Rudnev V. S., Chigrin P. G., Lukijanchuk I. V., Ustinov A. Ju., Makarevich K. S. Kompozicii $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2/\text{Ti}$ dlja kataliticheskogo dozhiga dizel'noj sazhi [Composition $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2/\text{Ti}$ catalytic afterburner diesel soot]. *Himicheskaja tehnologija* [Chemical technology], 2010, no. 12, pp. 740–746. (In Russian)
 8. Rudnev V. S. Mnogofaznye anodnye sloi i perspektivy ih primenenija [Multiphase anode layers and prospects of their application]. *Zashhita metallov* [Protection of metals], 2008, vol. 44, no. 3, pp. 283–292. (In Russian)
 9. Hol'kin A. I., Patrusheva T. N. *Jekstrakcionno-piroliticheskij metod. Poluchenie funkcional'nyh oksidnyh materialov* [Extraction-pyrolytic method. Preparation of functional oxide materials]. Moscow, KomKniga Publ., 2006, 288 p. (In Russian)
 10. Ostroushko A. A., Mogil'nikov Ju. V., Ostroushko I. P. Sintez slozhnyh oksidov, vključajushhij molibden, vanadij, iz polimerno-solevyh asociatov [Synthesis of the complex oxides comprising molybdenum, vanadium, polymer-salt of associates]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic materials], 2000, vol. 36, no. 12, pp. 1490–1497. (In Russian)
 11. Chen X., Mao S. S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications and applications. *Chemical Reviews*, 2007, vol. 107, pp. 2891–2959.
 12. Banus E. D., Ulla M. A., Miry E. E., Milt V. G. Co, Ba, K/ZrO₂ coated onto metallic foam (AISI 314) as a structured catalyst for soot combustion: Catalytic activity and stability. *Applied Catal. A: General*, 2011, vol. 393, pp. 9–16.
 13. Cebollada P. A. R., Bordejé E. G. Optimisation of physical properties of alumina coating microreactors used for the growth of a carbon nanofiber layer. *Chem. Eng. J.*, 2009, vol. 149, pp. 447–454.

Статья поступила 29 апреля 2014 г.

Институт материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения РАН, г. Хабаровск
Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток

© Лебухова Н. В., Руднев В. С., Кириченко Е. А., Чигрин П. Г., Лукьянчук И. В., 2014