

На правах рукописи

ВАСИЛЬЕВА Марина Сергеевна

**КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ТИТАНЕ,  
ФОРМИРУЕМЫЕ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ  
ОКСИДИРОВАНИЕМ**

02.00.04 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Владивосток – 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток, и в Федеральном государственном автономном учреждении ВПО «Дальневосточный федеральный университет», г. Владивосток

**Научный консультант:** доктор химических наук  
**РУДНЕВ Владимир Сергеевич**  
(Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии ДВО РАН)

**Официальные оппоненты:** доктор технических наук  
**МАЛЫШЕВ Владимир Николаевич**  
(ФГБОУ ВПО «Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина», профессор кафедры)

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

доктор химических наук  
**ТИЩЕНКО Павел Яковлевич**  
(Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН, заведующий лабораторией)

**Ведущая организация:** ФГБОУ ВПО «МАТИ – Российский государственный технологический университет имени К.Э. Циолковского»

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

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке ДВО РАН.

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета к.х.н.

О.В. Бровкина

## Общая характеристика работы

**Актуальность работы.** Для решения широкого круга проблем, связанных с нейтрализацией вредных компонентов в промышленных и автомобильных газовых выбросах, очисткой и мониторингом сточных вод, особый интерес представляют катализаторы и электродные материалы на основе оксидов и других соединений переходных металлов, нанесенных в виде пленок или покрытий на металлические поверхности. Такие композиты обладают повышенной механической стойкостью, высокой электро- и теплопроводностью и относительно низкой стоимостью.

Одним из методов, позволяющих технологично формировать многокомпонентные оксидные покрытия на металлах, является плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО) – электрохимическое окисление поверхности металла или сплава в условиях действия электрических искровых и дуговых разрядов. Процессы, инициируемые электрическими разрядами на поверхности вентильных металлов (Al, Ti, Mg, Zr, Nb, W и др.) и сплавов, позволяют в одну стадию получать пористые слои толщиной от нескольких до сотен микрон, состоящие не только из оксида обрабатываемого металла, но и включающие в состав соединения на основе компонентов электролита. Последнее показано в основополагающих работах McNeil W. и Gruss L. L., Маркова Г. А., Снежко Л. А., Гордиенко П. С., Kurze P. и Krysmann W. и их коллег, а также в ряде публикаций других авторов. К началу исследований, обобщенных в диссертации, были известны единичные работы, принципиально показавшие возможность применения ПЭО-слоев в катализе и электрокатализе. Например, было показано, что система ПЭО-покрытие/алюминий может быть применена как носитель каталитически активных соединений (Садыков В. А. и Тихов С. Ф. с коллегами), ПЭО-слои с соединениями молибдена, никеля и меди активны в процессах дегидрирования углеводородов (Patkas F., Krysmann W.), покрытия, сформированные на поверхности титана в электролите с соединениями рутения, проявляют свойства, характерные для рутениево-

титановых электродов (Furtig Н. с коллегами), композиты  $\text{MeO}_x$  ( $\text{Me}=\text{Cr}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ )/Al активны в окислении метана (Мамаев А.И., Бутягин П.И.).

С технологической точки зрения, для получения каталитических систем представляют интерес следующие особенности метода ПЭО: 1) синтез высокотемпературных оксидов и соединений происходит на поверхности металлического анода в объеме водного электролита при нормальном давлении и средней температуре не более  $100\text{ }^\circ\text{C}$  в течение от нескольких до десятков минут; 2) образование между металлом и активным слоем подслоя оксида анодируемого металла, который может выполнять функции вторичного носителя; 3) возможность обрабатывать изделия сложной геометрической формы; 4) возможность восстановления свойств катализатора путем повторной обработки изделия; 5) получение слоев с высокотемпературными оксидами на легкоплавких металлах и сплавах, например, на алюминии и магнии; 6) хорошая адгезия между покрытием и субстратом; 7) высокая технологичность ПЭО-процесса; 8) относительно низкая стоимость, так как не требуется создания вакуума или газовой защиты.

Исследования, направленные на развитие метода ПЭО для получения на металлах и сплавах как оксидных носителей, так и каталитически активных систем определенного химического состава, научно и практически значимы и могут привести к новым технологическим решениям. Для высокотемпературного катализа представляют интерес вентильные металлы и сплавы с высокой температурой плавления, такие как титан, цирконий, вольфрам. Применение этих металлов в конструкциях катализаторов мало изучено.

**Цель работы** состояла в развитии физико-химических основ направленного формирования на поверхности титана многокомпонентных каталитически и электрокаталитически активных слоев, содержащих оксиды переходных металлов, используя как одностадийный метод плазменно-электролитического оксидирования, так и его сочетание с методом импрегнирования, а также в установлении взаимосвязей закономерности

образования – состав – строение – каталитическая активность оксидных структур.

В соответствии с поставленной целью необходимо было решить следующие **основные задачи**:

- выяснить перспективы применения электролитов, содержащих дисперсные частицы гидроксидов металлов, для направленного формирования методом ПЭО многокомпонентных оксидных слоев;
- установить закономерности одностадийного плазменно-электролитического формирования оксидных покрытий, содержащих соединения марганца, кобальта, никеля или меди и перспективных для применения в катализе, из разных по составу и состоянию электролитов, в том числе, из электролитов, включающих твердые частицы оксидов или комплексные соединения этих элементов;
- выявить взаимосвязи между характеристиками ПЭО-слоев и закономерностями введения в такие слои соединений переходных металлов методом импрегнирования;
- установить корреляции между активностью в окислении СО в СО<sub>2</sub> и фазовым, элементным составами, морфологией поверхности оксидных структур, содержащих соединения марганца, кобальта, никеля или меди, сформированных одностадийным методом ПЭО и комбинацией методов ПЭО и импрегнирования;
- определить влияние термических воздействий на состав и строение сформированных покрытий и выяснить возможность их применения в качестве катализаторов высокотемпературных процессов, в том числе, паровой конверсии нафталина;
- разработать подходы к формированию систем TiO<sub>2</sub>/Ti, модифицированных оксидами рутения или платиной, как электродов для электрокатализа и потенциометрии.

**Научная новизна работы.** Впервые выполнены системные исследования по применению метода ПЭО, в том числе, в сочетании с методом

импрегнирования для получения на поверхности титана многокомпонентных оксидных слоев, обладающих каталитическими, электрокаталитическими и индикаторными свойствами. Получены и систематизированы новые сведения о закономерностях плазменно-электролитического формирования на поверхности титана покрытий, содержащих оксиды переходных металлов, с использованием различных базовых электролитов, вводимых в них прекурсоров и условий оксидирования.

Разработан нетрадиционный способ формирования оксидно-рутениево-титановых анодов (ОРТА), обладающих более высокой коррозионной стойкостью по сравнению со стандартными ОРТА и не уступающих им по электрохимическим характеристикам и селективности к реакции выделения хлора. Показано, что электроаналитические свойства металлоксидных электродов Pt, TiO<sub>2</sub>/Ti позволяют применять их для потенциометрической индикации различных типов химических реакций, в том числе, определения щелочности и хлоридов в техногенных водах.

Установлены закономерности образования методом ПЭО на титане покрытий, содержащих кислородные соединения марганца, кобальта, никеля, никеля и меди, в электролитах с дисперсными частицами гидроксидов металлов, с твердыми микрочастицами MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, комплексными ионами ЭДТА-Mn<sup>2+</sup>, полифосфатными комплексами Ni<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup>. Выявлены взаимосвязи между составом, морфологией поверхности сформированных оксидных слоев и их каталитической активностью в модельной реакции окисления CO в CO<sub>2</sub>.

Показано, что дополнительное импрегнирование сформированных покрытий в водных растворах нитратов или ацетатов переходных металлов позволяет увеличить содержание активных компонентов в поверхностном слое покрытий и, соответственно, повысить активность формируемых катализаторов в реакции окисления CO в CO<sub>2</sub>. Установлено, что при комбинировании методов ПЭО и импрегнирования наилучшие каталитические, механические и адгезионные свойства имеют оксидные системы на основе ПЭО-покрытий,

сформированных на титане в силикатном электролите.

Установлено, что отжиг сформированных композитов  $MnO_x$ ,  $SiO_2/TiO_2/Ti$ ,  $CoO_x$ ,  $SiO_2/TiO_2/Ti$ ,  $NiO$ ,  $CuO/TiO_2/Ti$ ,  $NiO/TiO_2/Ti$ ,  $CeO_x$ ,  $ZrO_2/TiO_2/Ti$  на воздухе при температурах 600–900 °С приводит к перераспределению элементов по поверхности и толщине покрытий, кристаллизации оксидов титана и изменению морфологии поверхности, в том числе, и на наноуровне. Показано, что Mn- и Ce-, Zr-содержащие ПЭО-системы на поверхности титана каталитически активны в разложении нафталина и могут быть применены в процессах паровой конверсии биогаза.

Совокупность выполненных исследований может быть квалифицирована как развитие физико-химических основ направленного формирования на металлах и сплавах из водных электролитов, при напряжениях искрения и пробоев, каталитически и электрокаталитически активных оксидных структур определенного химического состава.

**Практическая значимость.** Установленные в работе закономерности, связывающие состав водного электролита с составом и морфологией полученных оксидных структур на поверхности титана, важны для развития теоретических представлений о физико-химических основах метода формирования на металлах и сплавах анодных многокомпонентных оксидных слоев при напряжениях электрических пробоев.

Установленная полифункциональность модифицированных платиной  $TiO_2/Ti$  систем может лечь в основу разработки способов получения электродов для потенциометрической индикации различных типов химических реакций и определения некоторых гидрохимических показателей качества техногенных вод.

Разработанные подходы к формированию активных оксидно-рутениево-титановых анодов (ОРТА) на основе ПЭО-покрытий  $TiO_2/Ti$  могут быть использованы при получении электродов с повышенной адгезией активной массы к подложке, со сниженной интенсивностью окисления титановой основы, т.е. с увеличенным сроком эксплуатации.

Разработанный одностадийный способ получения из электролитов-суспензий на поверхности вентильных металлов и сплавов покрытий с оксидами переходных металлов, позволяющий в широких пределах варьировать содержание указанных оксидов, нашел применение в лабораторной практике для формирования оксидных многокомпонентных систем с различными свойствами, в том числе, каталитическими и магнитными. Способ включен в базу данных Федерального Института Промышленной Собственности как перспективная Российская разработка для промышленного внедрения.

Развитые подходы получения на поверхности титана Me-содержащих каталитических структур (Me=Mn, Co, Ni, или Ni+Cu), активных в окислении CO при температурах выше 100–300 °С, используя метод ПЭО как единственный метод формирования или в сочетании с методом импрегнирования, могут составить основу разработки технологии изготовления оксидных катализаторов на металлических основах.

Исследованные Mn- или Ce- и Zr-содержащие покрытия на поверхности титана, показывающие сравнимую с промышленным катализатором активность в разложении нафталина, перспективны для применения в качестве катализаторов конверсии смол в процессе газификации биомассы.

Полученные в работе данные могут служить основой разработки нетрадиционных методов формирования каталитически и электрокаталитически активных поверхностей и технологий изготовления катализаторов, электрокатализаторов и индикаторных электродов. 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 и электродов. Разработанные методы изготовления каталитических покрытий и определения каталитической активности используются в учебном процессе, при выполнении курсовых и дипломных работ.



**На защиту выносятся:**

- установленные взаимосвязи между концентрацией тетрабората натрия в водном электролите, состоянием электролита (насыщенный, ненасыщенный), условиями формирования и фазовым составом, морфологией поверхности плазменно-электролитических оксидных слоев на поверхности титана;
- результаты исследования электроаналитических свойств модифицированных платиной оксидных слоев, сформированных в тетраборатном электролите;
- выявленные закономерности влияния предварительно сформированных слоев  $TiO_2$  на состав, морфологию поверхности и электрохимические свойства ОРТА;
- способ формирования на поверхности вентильных металлов и сплавов слоев, содержащих оксиды и соединения двух-, трех- и поливалентных металлов;
- зависимости между характеристиками оксидных покрытий (влагопоглощением, пористостью, составом, морфологией), полученных методом ПЭО в различных электролитах, содержанием активных компонентов в поверхностном слое, наносимых в результате пропитки в растворах соответствующих солей, и их каталитической активностью в окислении  $CO$ ;
- закономерности формирования  $Mn$ -содержащих покрытий в различных базовых электролитах, содержащих растворимые соли марганца, комплексные ионы, твердые частицы гидроксидов и оксидов марганца. Установленные взаимосвязи между составом, морфологией и каталитическими свойствами в окислении  $CO$  полученных  $Mn$ -содержащих покрытий;
- закономерности формирования  $Co$ -,  $Ni$ -,  $Cu$ -содержащих оксидных слоев на поверхности титана методом ПЭО в фосфатно-боратном, силикатном, полифосфатном электролитах. Результаты изучения их состава (объемного и поверхностного), морфологии и каталитической активности в окислении  $CO$ ;
- результаты исследования состава, морфологии поверхности и каталитической активности ПЭО-покрытий, сформированных комбинированием методов ПЭО и импрегнирования;
- закономерности влияния высокотемпературного отжига на состав,

морфологию поверхности ПЭО-покрытий;

– результаты исследования каталитической активности Mn- и Ce-, Zr-содержащих оксидных слоев на поверхности титана в парогазовой конверсии нафталина – основного компонента смол при получении биогаза.

**Достоверность полученных результатов** подтверждена взаимной согласованностью данных, полученных при использовании комплекса физико-химических методов исследования: рентгенофазового анализа (РФА), элементного анализа (методы рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС) и рентгеноспектрального анализа (РСА)), ЯМР-спектроскопии, атомной силовой (АСМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, подтверждается согласованностью полученных результатов с мировым уровнем исследований в области ПЭО и применения оксидных катализаторов.

**Личный вклад автора.** В основу диссертации положены результаты исследований, выполненных непосредственно автором или при его участии. Автор принимал непосредственное участие в выборе объектов исследования и постановке задач, разрабатывал способы решения последних; определял круг методов исследования, руководил приготовлением образцов либо готовил их самостоятельно, обрабатывал результаты экспериментов, интерпретировал либо принимал деятельное участие в интерпретации и представлении результатов. Индикаторные свойства Pt, TiO<sub>2</sub>/Ti электродов изучены совместно с Лапиной А.С., ДВФУ.

**Соответствие паспорту научной специальности.** Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в пунктах: 3 («Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях»), 10 («Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции»), 11 («Физико-химические основы процессов химической технологии»).

**Апробация работы.** Основные положения и результаты работы доложены или представлены на международных, всероссийских конференциях и симпозиумах, в том числе на II, III, IV и V Международном симпозиуме «Химия и химическое образование» (2000, 2003, 2007 и 2011 гг., Владивосток), Международной конференции «Слоистые композиционные материалы» (2001 г., Волгоград), Всероссийском симпозиуме «Химия: фундаментальные и прикладные исследования, образование» (2002 г., Хабаровск), на Международном симпозиуме (II и III Самсоновские чтения) «Принципы и процессы создания неорганических материалов» (2002, 2006 гг., Хабаровск), на 1-ой Международной Школе-конференции молодых ученых по катализу «Каталитический дизайн – от исследований на молекулярном уровне к практической реализации» (2002 г., Новосибирск), V, VI Российских конференциях «Проблемы дезактивации катализаторов», «Научные основы приготовления и технологии катализаторов» (2004 г. Омск), Международной конференции «Новые перспективные материалы и технологии их получения» (2004 г. Волгоград), I-ой Всероссийской конференции «Химия для автомобильного транспорта-2004» (2004 г., Новосибирск), I и II Международном экологическом форуме «Природа без границ» (2006, 2007 гг., Владивосток), II международной конференции «Проблемы экологии, безопасности жизнедеятельности и рационального природопользования Дальнего Востока и стран АТР» (2006 г., Владивосток), Asian Pacific Conference on Surface Science and Engineering (2006 г., Hong Kong), III International Conference "Catalysis: Fundamentals and Application» (2007 г., Новосибирск), Общероссийской с международным участием научной конференции, посвященной 75-летию химического факультета Томского государственного университета (2007 г., Томск), IV-ой Международной научно-практической конференции «Нанотехнологии – производству – 2007» (2007 г., Фрязино), Joint China-Russia Symposium on Advanced Materials and Processing Technology (2008 г., Harbin, China), VIII International Conference «Mechanisms of Catalytic Reactions» (2009 г., Новосибирск), II Международном симпозиуме по сорбции и

экстракции (2009 г., Владивосток), Российском конгрессе по катализу (2011 г., Москва), IV Всероссийской конференции по наноматериалам: Нано 2011 (2011 г., Москва), VIII Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды: Экоаналитика-2011 (2011 г., Архангельск), VII Международной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения» (2012 г., Иваново), III Международной научной конференции «Наноструктурные материалы–2012: Россия-Украина-Беларусь» (2012 г., Санкт-Петербург), International Conference on Frontiers of Mechanical Engineering, Materials and Energy (ICFMEME 2012) (2012 г., Beijing, China), IX научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (2012 г., Красноярск), Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы-2012» (2012 г., Екатеринбург), Global conference on environmental studies (CENVISU-2013), (2013 г., Antalya, Turkey), I зимней молодежной школе-конференции с международным участием «Новые методы аналитической химии» (2013 г., Санкт-Петербург).

**Связь работы с научными программами.** Представляемая диссертация выполнена в лаборатории плазменно-электролитических процессов Института химии ДВО РАН по теме, государственный номер регистрации № 01.2009.64163, «Направленный синтез и исследование строения и свойств новых веществ и материалов, в том числе наноразмерных, с уникальными свойствами, перспективными для морских технологий и техники» и на кафедре физической и аналитической химии Школы естественных наук Дальневосточного федерального университета по теме «Формирование и исследование оксидных наноструктурных покрытий на металлах и сплавах для получения катализаторов и электродов». Часть работы выполнена в рамках грантов РФФИ № 06-03-32184 «Каталитически активные структуры на металлах», № 09-03-98511-р\_восток\_а «Многокомпонентные оксидные слои на металлах», и программ фундаментальных исследований Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создания новых материалов» и Отделения химии и наук о материалах Президиума РАН

«Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов».

**Публикации.** По материалам диссертации опубликованы 82 печатные работы, в том числе 36 статей в журналах, рекомендованных перечнем ВАК, 3 патента и 40 тезисов и материалов докладов на научных конференциях, 3 учебно-методических пособия.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, 8 глав, списка литературы. Работа изложена на 385 страницах, содержит 49 таблиц и 126 рисунков. Список цитируемой литературы включает 538 наименований.

### Основное содержание работы

**Глава 1** посвящена обзору оксидных анодных материалов и катализаторов, а также методов их получения. Приведены сведения по применению ПЭО для получения оксидных структур, проявляющих каталитическую и электрокаталитическую активность в различных процессах.

**В главе 2** приведены результаты исследования закономерностей образования и состава ПЭО-покрытий на поверхности титана в тетраборатном электролите, химически инертном по отношению к алюминию и титану. Сформированные в тетраборатном электролите покрытия включают в состав  $\text{TiO}_2$  в модификации рутил (рисунки 1, 2).

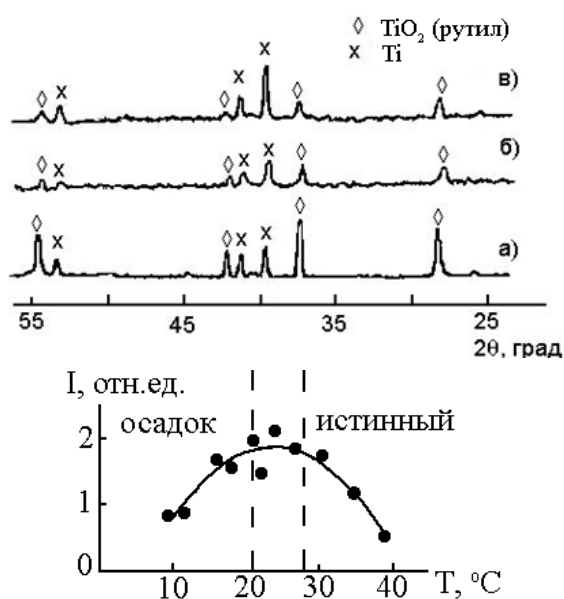


Рисунок 1 – Рентгенограммы ПЭО-слоев, сформированных в тетраборатных электролитах. Условия оксидирования: концентрация  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , моль/л: а – 0.3; б – 0.2; в – 0.1; плотность тока,  $\text{A}/\text{cm}^2$ : а, б – 0.1; в – 0.05; температура, °C: а – 34, б – 19, в – 12

Рисунок 2 – Влияние температуры электролита на содержание рутила в покрытиях, сформированных в 0.3 М  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  при  $i = 0.1 \text{ A}/\text{cm}^2$  в течение 10 мин

Данный факт можно объяснить влиянием боратов на протекание твердофазных реакций при образовании ПОЭ-покрытий. Максимальное содержание рутила в покрытиях наблюдается при переходе от раствора с осадком к истинному, что очевидно, обусловлено увеличением в электролите количества боратных анионных комплексов. Таким образом, изменяя состояние электролита, можно управлять содержанием рутильной модификации  $TiO_2$ , что важно для получения ряда каталитических и электрокаталитических систем.

Изменяя длительность процесса, можно контролировать толщину и морфологию поверхности покрытий. Поверхность покрытий толщиной 2–3 мкм представляет собой чередующиеся поднятия и впадины (рисунок 3а). На поверхности покрытий толщиной 8–10 мкм, наряду с малыми порами, имеются впадины микронных размеров (рисунок 3б). Малые поры – устья каналов искровых электрических разрядов, крупные впадины – следы более мощных микродуговых разрядов. Размеры пор, их плотность, величина поверхностной пористости приведены в табл. 1.

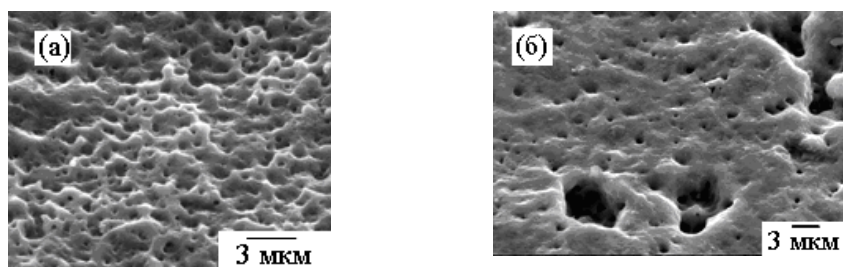


Рисунок 3 – Снятые под углом  $45^\circ$  СЭМ изображения поверхности оксидных слоев, сформированных в течение 2 (а) и 10 мин (б),  $i = 0.2 \text{ А/см}^2$

Таблица 1 – Результаты анализа снимков, полученных методом СЭМ

Параметр	Время оксидирования, мин	
	2 мин	10 мин
	Наиболее вероятные поры	
Диаметр, мкм	0.08	0.27
Число пор, $\text{см}^{-2}$	$2.2 \cdot 10^8$	$1.1 \cdot 10^7$
Поверхностная пористость, %	2	0.6
	Большие поры (впадины)	
Средний размер, мкм	Не обнаружены	3.8
Глубина, мкм	-//-	3.0
Число пор, $\text{см}^{-2}$	-//-	$6 \cdot 10^5$

Поскольку формируемые на поверхности титана в тетраборатном электролите ПЭО-слои обладают развитой (за счет пор) поверхностью и содержат термостабильную рутильную модификацию  $\text{TiO}_2$ , то их можно применять в качестве носителей каталитически и электрокаталитически активных соединений. А сам тетраборатный электролит может служить в качестве базового при разработке составов электролитов для плазменно-электролитического формирования функциональных покрытий на поверхности титана и его сплавах.

В главе 3 приведены результаты исследования электроаналитических свойств металлоксидных электродов, сформированных методом ПЭО в тетраборатном электролите, в том числе импрегнированных в водном растворе  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  с концентрацией, моль/л:  $3 \cdot 10^{-1}$  ( $\text{Pt, TiO}_2/\text{Ti-1}$ ) и  $1 \cdot 10^{-4}$  ( $\text{Pt, TiO}_2/\text{Ti-2}$ ).

Электродные функции  $E$ - $\text{pH}$  всех исследуемых электродов линейны в диапазоне  $\text{pH}$  от 2 до 10 (рисунок 4а), а в кислотно-основном титровании в точке эквивалентности происходит скачок потенциала порядка 500 мВ/мл (рисунок 4б).

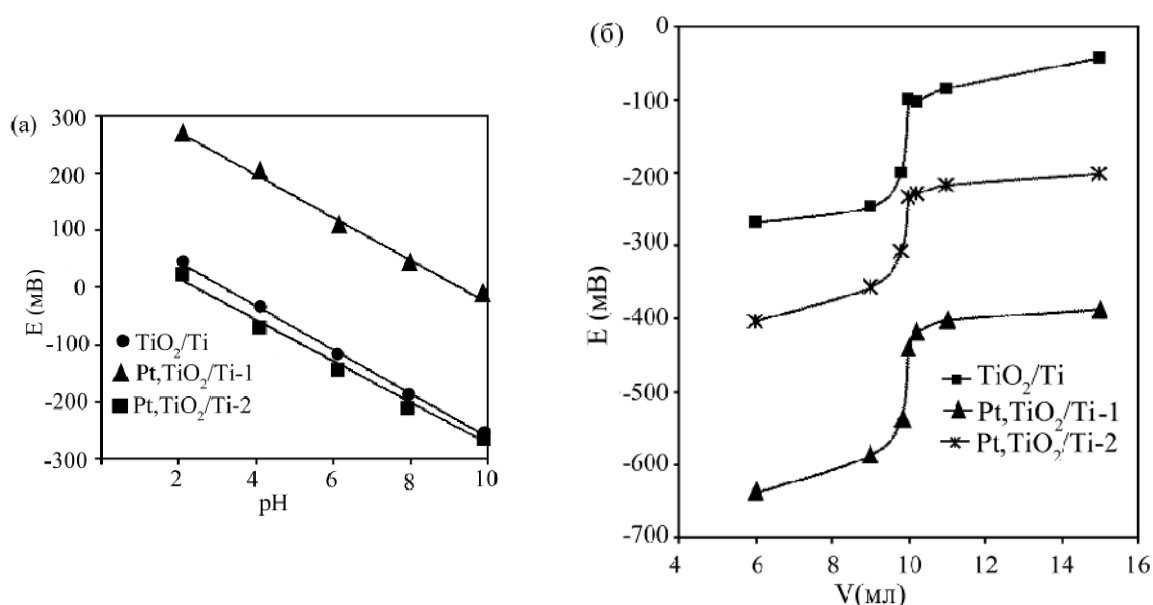


Рисунок 4 –  $E$ - $\text{pH}$  зависимость (а) и интегральные кривые кислотно-основного титрования 0.1 М раствора  $\text{HCl}$  0.1 М раствором  $\text{NaOH}$  (б)

Следовательно, ПЭО-слои на поверхности титана проявляют наиболее характерную для металлоксидных электродов  $\text{pH}$ -функцию как в прямой потенциометрии, так и в кислотно-основном титровании.

В потенциометрических окислительно-восстановительном и осадительном титрованиях величина скачка потенциала в точке эквивалентности для модифицированных ПЭО-электродов сопоставима с указанной величиной для известных Pt и Ag электродов, соответственно (рисунок 5). При комплексонометрическом титровании железа (III) величина скачка потенциала для Pt,TiO<sub>2</sub>/Ti-1 несколько больше величины скачка для Pt электрода.

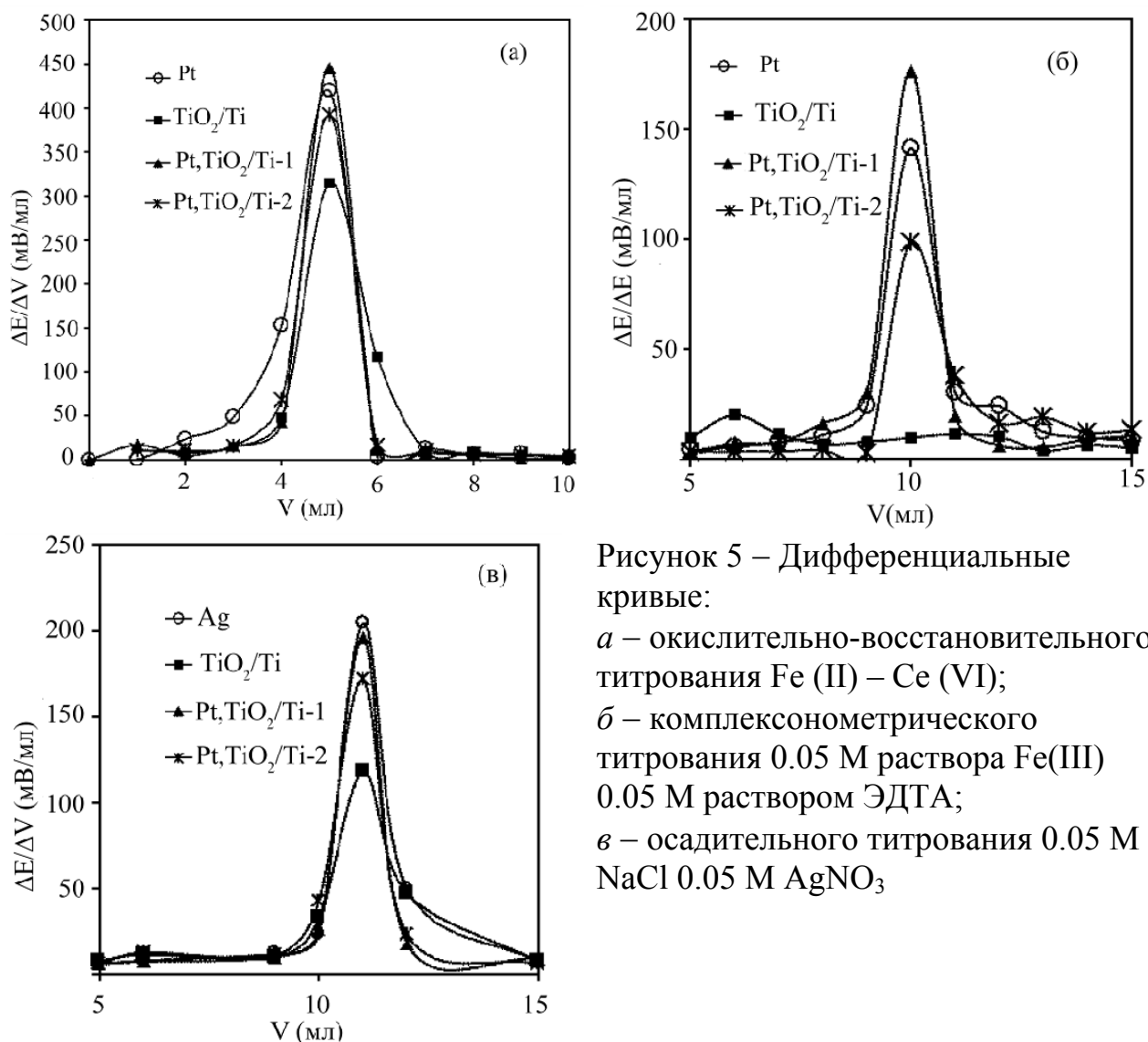


Рисунок 5 – Дифференциальные кривые:  
*а* – окислительно-восстановительного титрования Fe (II) – Ce (VI);  
*б* – комплексонометрического титрования 0.05 М раствора Fe(III) 0.05 М раствором ЭДТА;  
*в* – осадительного титрования 0.05 М NaCl 0.05 М AgNO<sub>3</sub>

При определении щелочности и хлоридов в техногенных водах величина аналитического сигнала для Pt,TiO<sub>2</sub>/Ti-1 электрода оказалась большей по сравнению со стеклянным и Ag электродами, что возможно, связано с влиянием компонентов техногенных вод на состав и свойства поверхности этих электродов (рисунок 6).



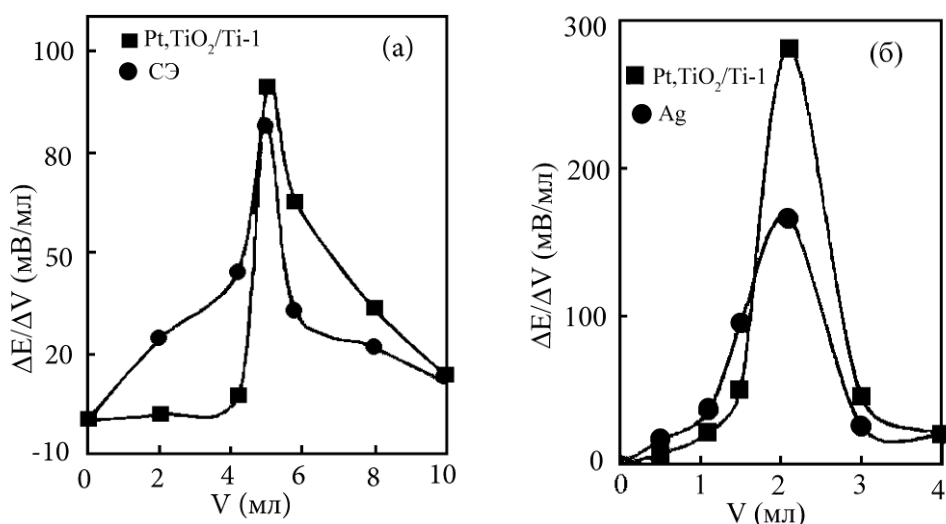


Рисунок 6 – Дифференциальные кривые кислотно-основного титрования сточных вод Партизанской ГРЭС (вод шламового озера) (а); осадительного титрования шахтной воды шахты «Глубокая», (г. Партизанск) (б)

Отметим, что на поверхности модифицированных ПЭО-электродов платина находится в атомарном состоянии в виде наночастиц и их агломератов (рисунки 7, 8).

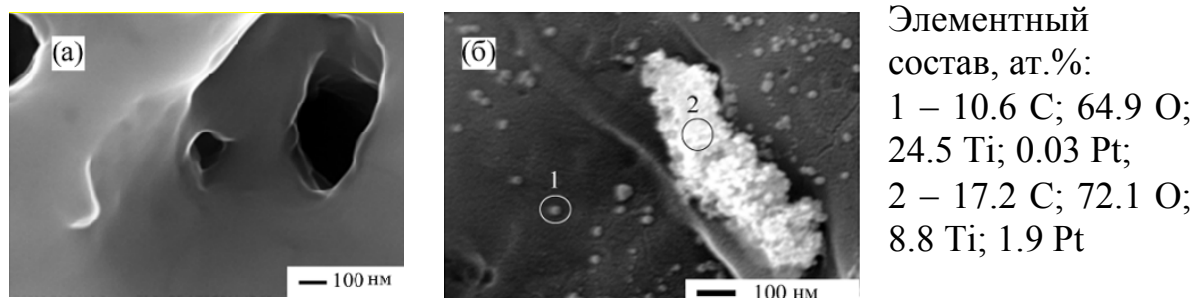


Рисунок 7 – СЭМ изображения поверхности электродов: а –  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ ; б –  $\text{Pt,TiO}_2/\text{Ti-1}$

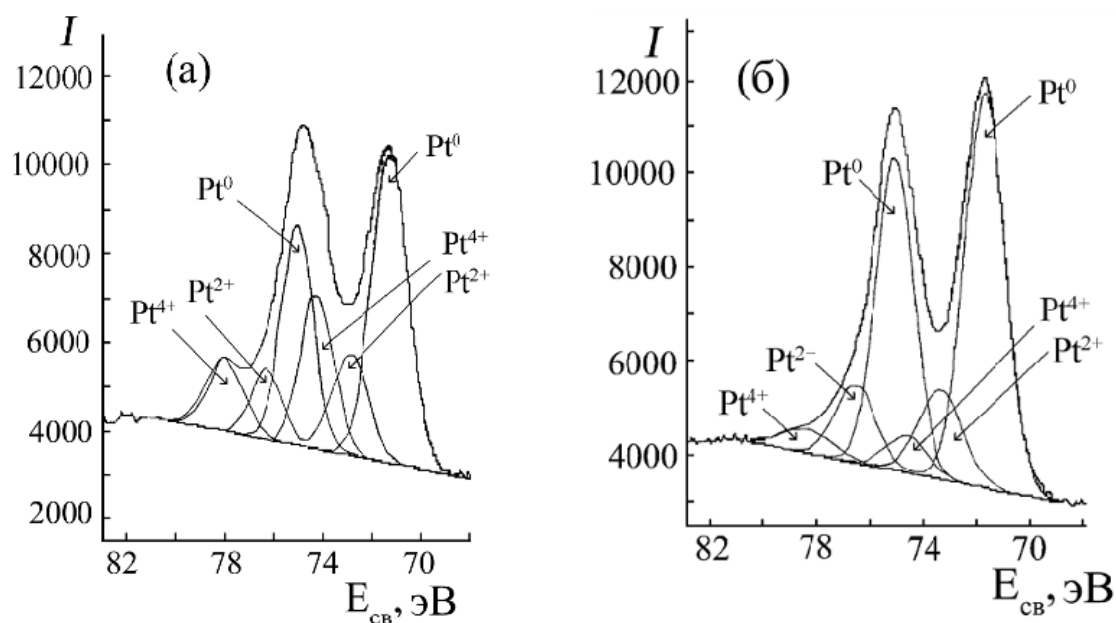


Рисунок 8 –  $\text{Pt}_{4f}$  рентгеноэлектронный спектр для  $\text{Pt,TiO}_2/\text{Ti-1}$  электрода; а – до травления; б – после травления высокоэнергетичным пучком аргона

Таким образом, ПЭО-слои на титане, сформированные в тетраборатном электролите, в том числе модифицированные платиной, проявляют характерные для металлоксидных электродов электроаналитические свойства и перспективны для практического применения. Получен патент на способ изготовления индикаторных электродов.

В главе 4 приведены результаты исследования активированных рутением ПЭО-слоев на поверхности титана. Поскольку оксиды  $\text{RuO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  (рутил) изоморфны, то формируемые на поверхности титана в тетраборатном электролите ПЭО-слои, содержащие рутильную модификацию  $\text{TiO}_2$ , могут являться основой для получения электродов типа ОРТА, использующихся для производства хлора и каустической соды, электролизе морской воды, очистке сточных вод.

Нанесение активной массы  $\text{RuO}_2$  на оксидированный титан способом термического разложения  $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$  (ОРТА1) или смеси  $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$  и  $\text{TiCl}_3$  в соотношении 30:70 моль%  $\text{Ru}:\text{Ti}$  (ОРТА2) с последующим отжигом приводит к резкому снижению электрического сопротивления оксидного слоя за счет высокой электрической проводимости оксида рутения. По-видимому, проводящие участки локализованы в порах оксидного подслоя и обусловлены наличием оксида рутения или образованием твердого раствора  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$  как в полостях, так и на стенках и дне пор. Полученные электроды имеют поляризационные характеристики близкие к стандартным ОРТА (рисунок 9а).

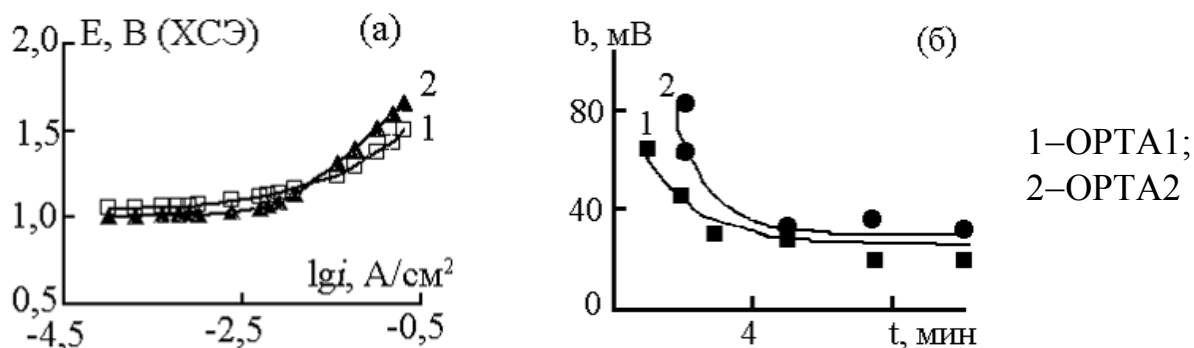


Рисунок 9 – Поляризационные кривые (а) и зависимость коэффициента « $b$ » от времени формирования оксидного подслоя (б). Электролит – 3%  $\text{NaCl}$

Для полученных анодов с увеличением времени оксидирования титановой основы до 5 мин происходит уменьшение величины коэффициента  $b$

в уравнении Тафеля  $\Delta E = a + b \lg i$  (рисунок 9б). При  $t > 5$  мин величина  $b$  перестает изменяться и близка к 30 мВ, что соответствует значению для стандартного ОРТА. Одновременно уменьшается содержание рутения в поверхностном слое анода, и увеличивается выход по току активного хлора ( $ВТ_{а.х}$ ) от 65 до 75 % (рисунок 10).

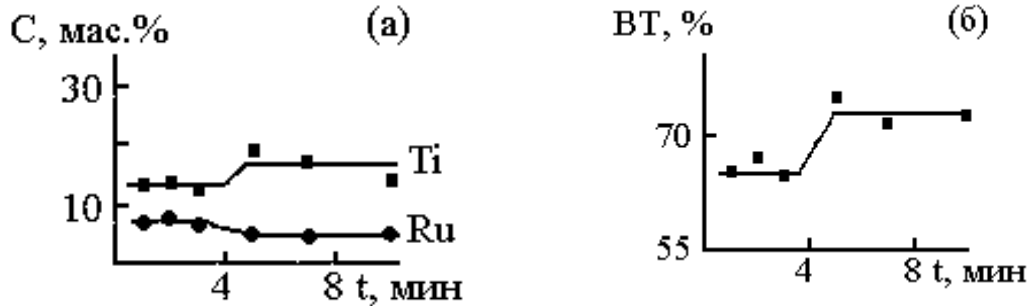


Рисунок 10 – Влияние времени формирования оксидного подслоя на элементный состав (а) и величину выхода по току (б) для ОРТА2

$ВТ_{а.х}$  на стандартном ОРТА в этих же условиях составляет  $\sim 67$  %. Изменение микроструктуры оксидного подслоя с длительностью обработки (рисунок 3), по-видимому, способствует проникновению рутения вглубь оксидного слоя.

Время жизни ОРТА2 определяли в условиях ускоренных испытаний по постоянству потенциала до резкого его скачка при плотности тока  $0.5 \text{ А/см}^2$  в 2 М растворе серной кислоты, температура в ячейке составляла  $90\text{--}95$  °С. Исследования показали, что дополнительное нанесение ПЭО-подслоя в течение 10 мин увеличивает продолжительность работы ОРТА2 на 100–120 мин в условиях ускоренных испытаний (рисунок 11).

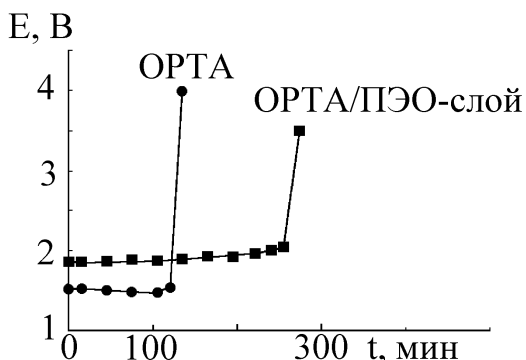


Рисунок 11 – Изменение потенциала ОРТА от времени электролиза при коррозионных исследованиях. Время формирования оксидного подслоя 10 мин

Таким образом, предварительное ПЭО в тетраборатном электролите не снижает, а в ряде случаев повышает электрокаталитические свойства ОРТА.

ПЭО-покрытия увеличивают коррозионную стойкость электродов. На способ приготовления электродных материалов получен патент на изобретение.

**В главе 5** обоснованы общие подходы к формированию с использованием метода ПЭО каталитически активных покрытий, содержащих соединения переходных металлов. Известно, что при введении в щелочные растворы соединений переходных металлов во многих случаях образуются малорастворимые гидроксиды этих металлов. При ПЭО частицы гидроксидов могут осаждаться на поверхность анода и под действием электрических разрядов участвовать в образовании покрытий. В работе показано, что применение щелочных электролитов, содержащих ацетаты металлов в концентрациях, обеспечивающих образование суспензии, позволяет получать ПЭО-слои, содержащие соединения соответствующих металлов (таблица 2).

Таблица 2 – Фазовый (ФС) и элементный (ЭС) составы покрытий, сформированных в электролитах-суспензиях, содержащих ацетаты металлов

№	Состав электролита	pH	Me	ФС	ЭС, мас%
1	0.1 M Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> 2,20·10 <sup>-2</sup> M Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	9	Ti	TiO <sub>2</sub> (p)	Zn 11.1; Ti 48.6
2	0.1 M Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> 1.68·10 <sup>-2</sup> M Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	9	Ti	TiO <sub>2</sub> (p) NiO, Ni	Ni 44.0; Ti 10.,0
3	0.1 M Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> 2.96·10 <sup>-2</sup> M Y(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub>	8	Ti	TiO <sub>2</sub> (p, a)	Y 6.8; Ti 46.1
4	2.00·10 <sup>-2</sup> M NaOH 9.05·10 <sup>-2</sup> M Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	11	Ti	p/a	Mn 56,4; Ti 5,8
5	4.00·10 <sup>-2</sup> M Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> 1.05·10 <sup>-2</sup> M Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	9	Al	p/a	Ni 12.0; Si 5.0; Al 33,0
6	0.1 M Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> 2.01·10 <sup>-2</sup> M Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> 3.56·10 <sup>-2</sup> M Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	10	Ti	NiO CuO	Ni 19.6; Cu 13.1; Ti 36.7
7	0,1 M Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	10	Al	p/a	Ba 2.6; Al 51.8
8	2.84·10 <sup>-2</sup> M Ba(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>		Ti	TiO <sub>2</sub> (p, a)	Ba 6.9; Ti 54.1
9	0.1 M Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> 3.56·10 <sup>-2</sup> M Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> 4.50·10 <sup>-2</sup> M Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	9.5	Ti	p/a	Mn 22.3; Cu 24.8; Ti 8.0

Варьируя концентрации и соотношение ацетатов металлов, можно направленно изменять содержание и соотношение оксидов металлов в каталитическом

покрытии. На способ получен патент РФ.

Подтверждена возможность получения каталитически активных систем на поверхности титана комбинированием методов ПЭО и импрегнирования с последующим отжигом. Оксидные слои на поверхности титана, сформированные методом ПЭО в различных электролитах ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 0.066 моль/л  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ + 0.034 моль/л  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ +0.006 моль/л  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (далее PBW)), модифицировали соединениями никеля и меди, помещая образцы на 1 ч в водный раствор, содержащий нитраты этих металлов. После импрегнирования полученные образцы прокачивали на воздухе при 500 °С.

Обнаружена корреляция между влагопоглощением ( $B$ , %), содержанием активных компонентов в поверхностном слое ( $C_{\Sigma}(\text{Ni,Cu})$ , ат.%), и каталитической активностью ПЭО-покрытий в конверсии СО (рисунок 12). Наибольшую каталитическую активность проявляют модифицированные ПЭО-слои, полученные в силикатном электролите и характеризующиеся наибольшим влагопоглощением (рисунок 12б). Очевидно, что высокое влагопоглощение силикатных покрытий приводит к наибольшему встраиванию никеля и меди при импрегнировании.

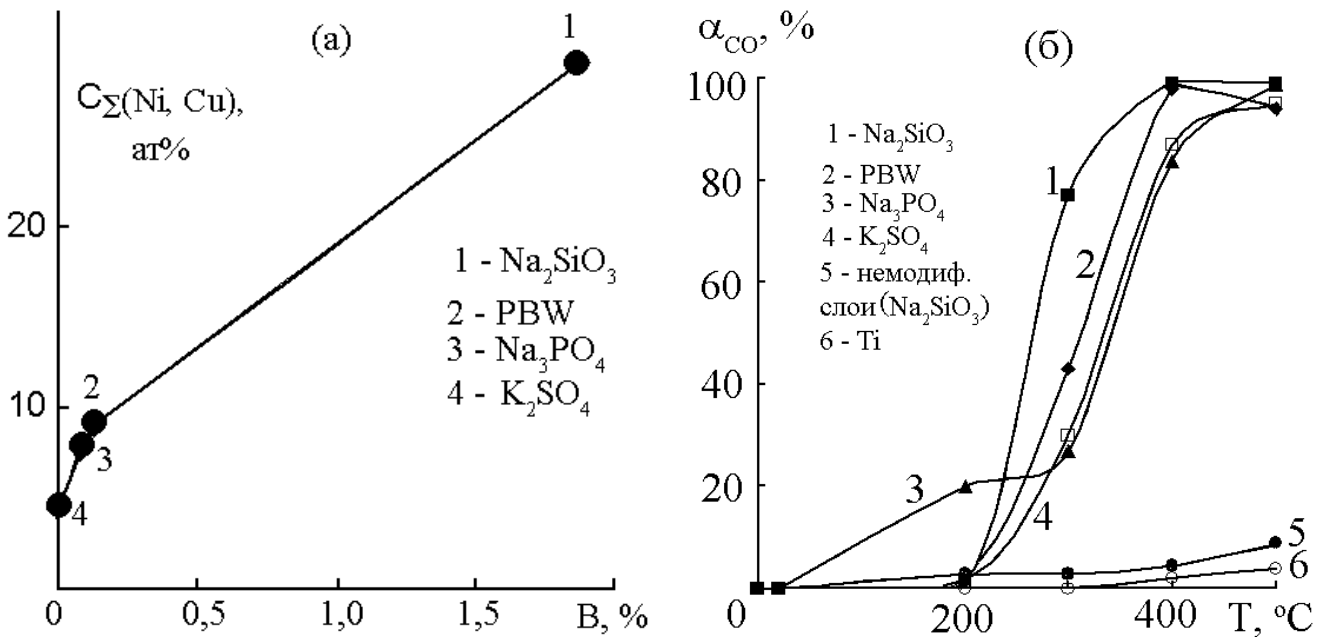
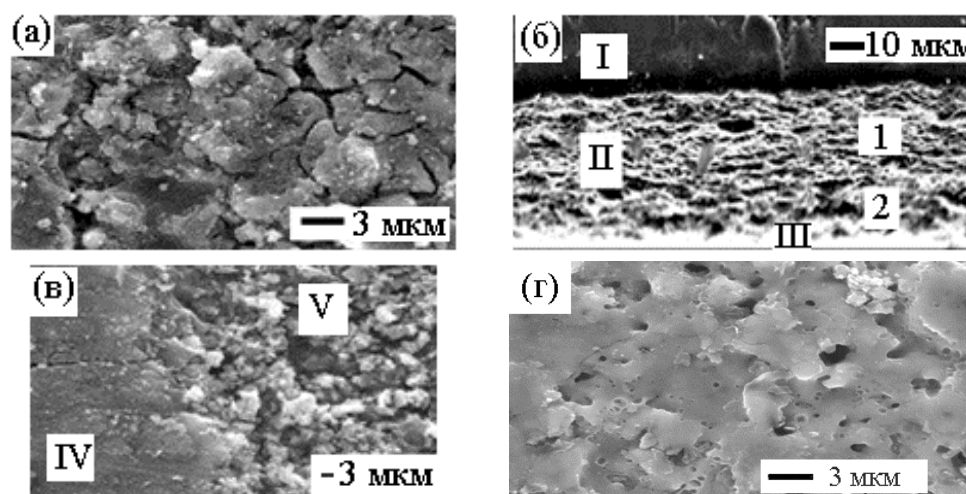


Рисунок 12 – Зависимости суммарной концентрации никеля и меди в модифицированных слоях от величины влагопоглощения исходных ПЭО-покрытий (а); конверсии СО от температуры в присутствии модифицированных слоев (б)

Таким образом, при получении катализаторов комбинированием методов ПЭО и импрегнирования, в качестве носителя каталитически активной массы перспективны ПЭО-покрытия, сформированные в силикатных электролитах.

Оксиды марганца являются одними из наиболее активных катализаторов окислительных процессов. В главе 6 представлены закономерности формирования, состав и характеристики Mn-содержащих слоев на поверхности титана.

В тетраборатном электролите с добавлением  $\text{KMnO}_4$  в зависимости от условий ПЭО-формирования получены рентгеноаморфные или содержащие кристаллические фазы  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiVO}_3$ ,  $\text{MnTiO}_3$  и  $\beta\text{-Mn}_2\text{TiO}_4$  анодные слои. Образование титанатов марганца, по-видимому, происходит вследствие восстановления  $\text{MnO}_4^-$ -иона в прианодной области до  $\text{MnO}_2$  и взаимодействия последнего в условиях высоких температур в околопробойной области с оксидами титана с последующей кристаллизацией. Внешний вид поверхности таких покрытий приведен на рисунке 13а.



I – титан; II – ПЭО-слой, 1 внутренняя и 2 внешняя части; III – граница раздела покрытие/воздух. IV – плотный участок; V – участок, содержащий неплотно упакованные частицы

Рисунок 13 – СЭМ изображения поверхности покрытий (а, в, г) и поперечного сечения образца с покрытием (б). Покрытия содержат фазы: а –  $\text{MnTiO}_3$ ,  $\beta\text{-Mn}_2\text{TiO}_4$ ; б, в –  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ; г –  $\text{Mn}_3(\text{BO}_3)_2$

В водных электролитах, содержащих 0.1 моль/л  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  и более  $1.80 \cdot 10^{-2}$  моль/л  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , получены покрытия с  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (таблица 3, рисунок 13б,в).

Таблица 3 – Элементный и фазовый составы покрытий, сформированных в гальваностатическом режиме,  $i = 0.2 \text{ A/cm}^2$

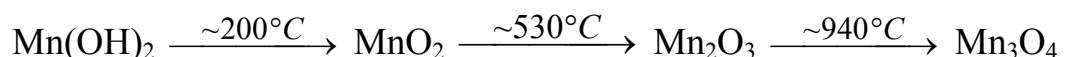
№	$C \cdot 10^2$ , моль/л	$t$ , мин	Элементный состав, ат. %			Фазовый состав
			Mn	Ti	Na	
1	1.81	4	8.8	15.6	0.2	TiO <sub>2</sub> (рутил)
2	1.81	10	5.1	20.3	0.2	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ?
3	4.53	4	22.9	17.3	0.2	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
4	4.53	10	31.4	8.4	0.5	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
5	9.05	4	35.7	4.0	0.2	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
6	9.05	10	39.7	1.9	0.3	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>

Покрытия, содержащие кристаллические оксиды марганца, в изучаемых условиях, формируются только в электролите-суспензии (таблица 4).

Таблица 4 – Элементный и фазовый составы покрытий, полученных в электролите, содержащем 0.1 моль/л Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> и 9.05·10<sup>-2</sup> моль/л Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, и его фильтрате в режиме падающей мощности,  $U_0 = 450 \text{ В}$ ,  $t = 4 \text{ мин}$

№	Состояние электролита	Элементный состав, мас. %			Фазовый состав
		Mn	Ti	Na	
1	фильтрат	7.6	49.7	0.0	TiO <sub>2</sub> (рутил, анатаз)
2	суспензия	58.2	2.3	0.1	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>

Из этого факта следует, что основную роль в образовании содержащих кристаллические оксиды марганца покрытий на поверхности титана играет наличие в электролите дисперсных частиц гидроксида марганца. Полагаем, что высокая температура в окрестностях каналов электрических пробоев вызывает термопревращения соединений марганца согласно известной схеме:



Добавление в данный электролит этанола, изменяющее растворимость тетрабората натрия, приводит к формированию ПЭО-слоев, содержащих кристаллический Mn<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (рисунок 13г).

Таким образом, водные электролиты на основе тетрабората натрия

перспективны для формирования на поверхности титана ПЭО-слоев, содержащих различные соединения марганца.

Каталитическую активность в окислении СО полученных Мп-содержащих покрытий определяли статическим методом по изменению давления в реакторе с ростом температуры. В присутствии в реакторе образцов, содержащих более 20 мас.% марганца, в области 200–350 °С давление уменьшается (рисунок 14), т.е. происходит изменение молярного соотношения газов, обусловленное протеканием реакции  $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ , что подтверждают данные хроматографического анализа (рисунок 15).

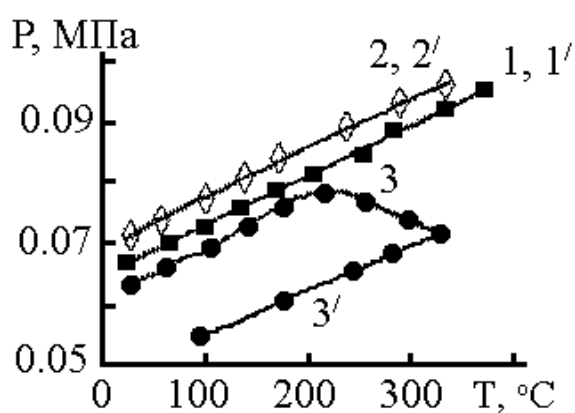


Рисунок 14 – Изменение давления в реакторе с газовой смесью СО и  $\text{O}_2$  (1:2) с температурой в отсутствие (1,1') и при наличии оксидных систем: 2, 2' –  $\text{TiO}_2$  (рутил),  $C_{\text{Mn}} = 7.9$  ат%; 3, 3' –  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $C_{\text{Mn}} = 35.7$  ат%. Кривые 1, 2, 3 – нагревание; 1', 2', 3' – охлаждение

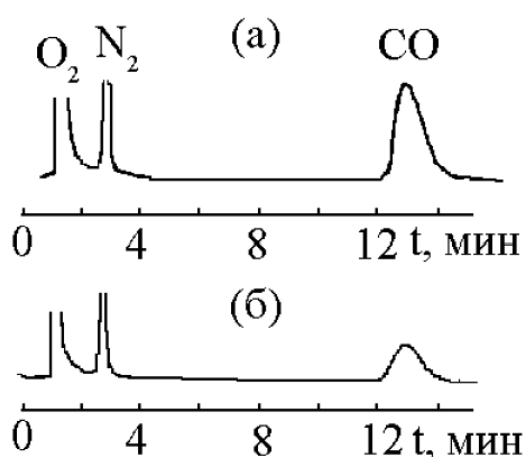


Рисунок 15 – Хроматограммы смеси газов СО и  $\text{O}_2$  (1:2) на выходе из реактора после её выдерживания в течение 30 мин при температуре 340 °С в отсутствие (а) и в присутствии (б) ПЭО-слоев с оксидами марганца,  $C_{\text{Mn}} = 35.7$  ат%

На рисунке 16 приведены характерные кинетические кривые реакции окисления СО в  $\text{CO}_2$  в координатах  $\ln P_0/P_t$  от  $t$  для сформированных ПЭО методом покрытий с различным содержанием марганца (кривые 1, 3, 4, 5) и полученного пиролитическим способом  $\beta\text{-MnO}_2$  на поверхности титана (кривая 2). Полученные линейные зависимости указывают на то, что окисление СО в данных условиях формально соответствует реакции первого порядка.



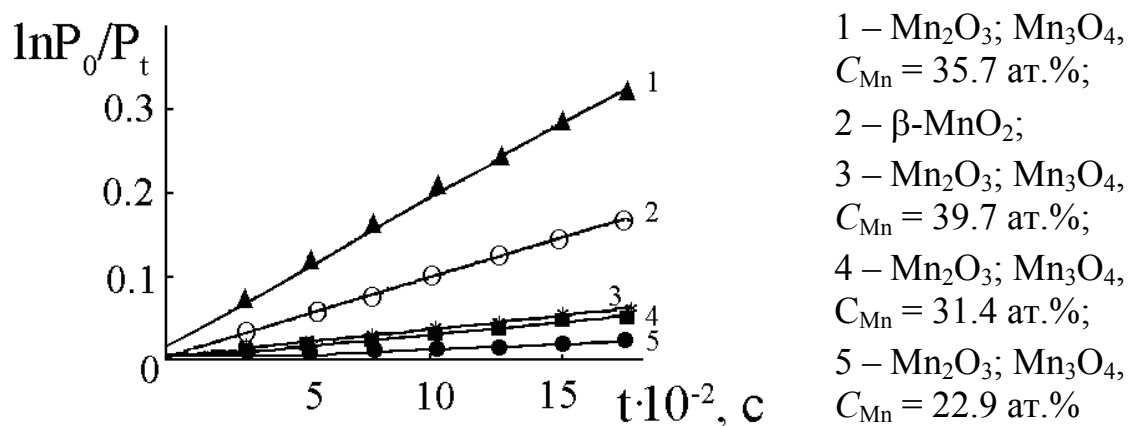


Рисунок 16 – Зависимости  $\ln P_0/P_t$  от времени в реакции окисления СО в присутствии Mn-содержащих покрытий при температуре 290 °С

Рассчитанные константы скорости реакции приведены в таблице 5. Каталитическая активность покрытий зависит от содержания марганца и морфологии поверхности. Низкие значения энергии активации, очевидно, объясняются тем, что, лимитирующей стадией окисления является образование переходного комплекса оксида углерода, и, следовательно, энергия активации определяется начальной энергией активации адсорбционного процесса.

Таблица 5 – Кинетические параметры конверсии СО для различных Mn-содержащих систем при температурах 260 и 290 °С

Кинетические параметры	Марганецсодержащая система				
	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>				β-MnO <sub>2</sub>
$C_{Mn}$ , ат.%	22.9	31.4	35.7	39.7	63
$k_{260} \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>	0.15	0.19	1.75	0.24	0.88
$k_{290} \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>	0.16	0.23	1.90	0.34	0.9
$E_a$ , кДж/моль	5.5	15.9	6.9	28.9	1.9
Примечание – * – расчетное содержание марганца					

Максимальная скорость реакции была определена для покрытия, содержащего 35.7 ат.% марганца. По-видимому, различная каталитическая активность образцов связана с разными концентрациями элементов и их распределением в поверхностном слое покрытий, соотношениями оксидов Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, и морфологией поверхности (рисунок 17).

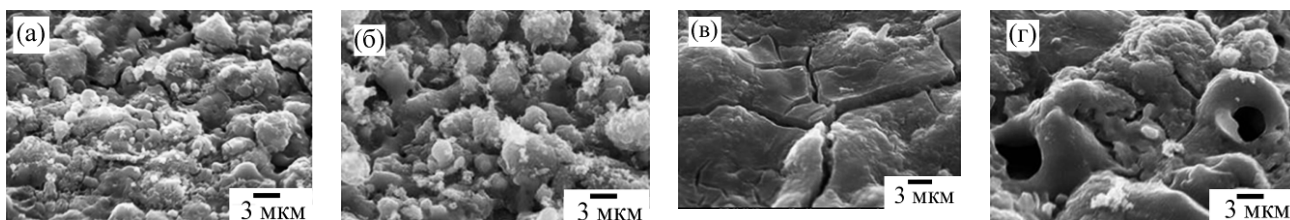
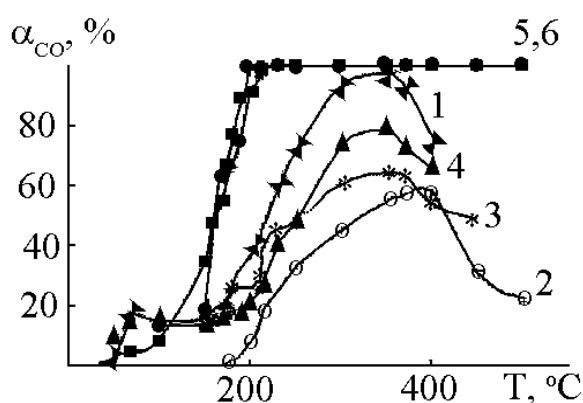


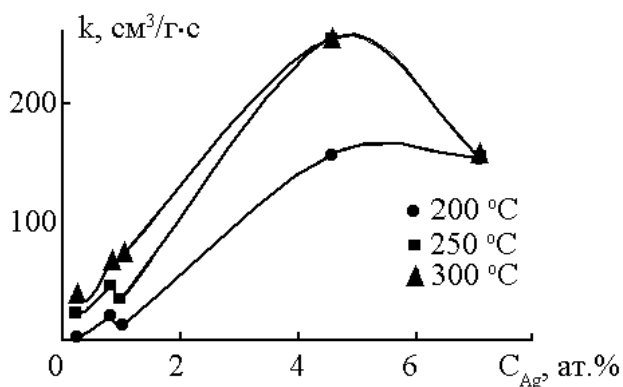
Рисунок 17 – СЭМ изображения поверхности анодных слоев с различным содержанием марганца, ат.‰: а – 22.9; б – 31.4; в – 35.7; г – 39.7

Каталитические испытания, выполненные в проточных условиях, также показали, что Mn-содержащие покрытия проявляют достаточно высокую активность в окислении CO (рисунок 18 *кривая 1*). Дополнительное введение серебра до 1 ат.‰ ингибирует, а до 4–7 ат.‰ повышает (прототирует) каталитическую активность оксидно-марганцевых слоев в окислении CO (рисунок 18). В этом случае температура полуконверсии снижается более чем на 40 градусов, значения рассчитанной константы скорости реакции имеют наибольшие значения (рисунок 19).



Содержание серебра  $C_{Ag}$ , ат.‰:  
1 – 0.0; 2 – 0.2; 3 – 1.0; 4 – 0.8;  
5 – 4.6; 6 – 7.1

Рисунок 18 – Степень конверсии CO как функция температуры реакции в присутствии Ag, MnO<sub>x</sub>, TiO<sub>2</sub>/Ti композитов. Использована проточная каталитическая установка VI-CATflow. Состав исходной реакционной смеси: 75% Ar, 20% O<sub>2</sub>, 5% CO. Скорость потока газа – 50 мл/мин



$$k = - \frac{F \cdot \ln(1 - \alpha)}{[CO] \cdot W}, \text{ где; } F - \text{ скорость}$$

потока CO, моль/с;  $[CO]$  – входная концентрация CO, моль/см<sup>3</sup>;  $W$  – масса катализатора, г,  $\alpha$  – конверсия CO

Рисунок 19 – Зависимость константы скорости реакции от  $C_{Ag}$  в Ag/MnO<sub>x</sub>-слоях при различных температурах

Таким образом, каталитическая активность Mn-содержащих ПЭО-слоев на титане может быть улучшена путем введения 4-7 ат. % серебра с помощью пропитки и отжига.

Для получения Mn-содержащих ПЭО-покрытий достаточно эффективным оказалось использование в качестве прекурсора комплексных ионов ЭДТА- $Mn^{2+}$ . Экспериментально установлено, что покрытия формируются, когда отношение  $Mn^{2+}/ЭДТА$  в электролите близко или больше стехиометрического для образования комплекса (рисунок 20).

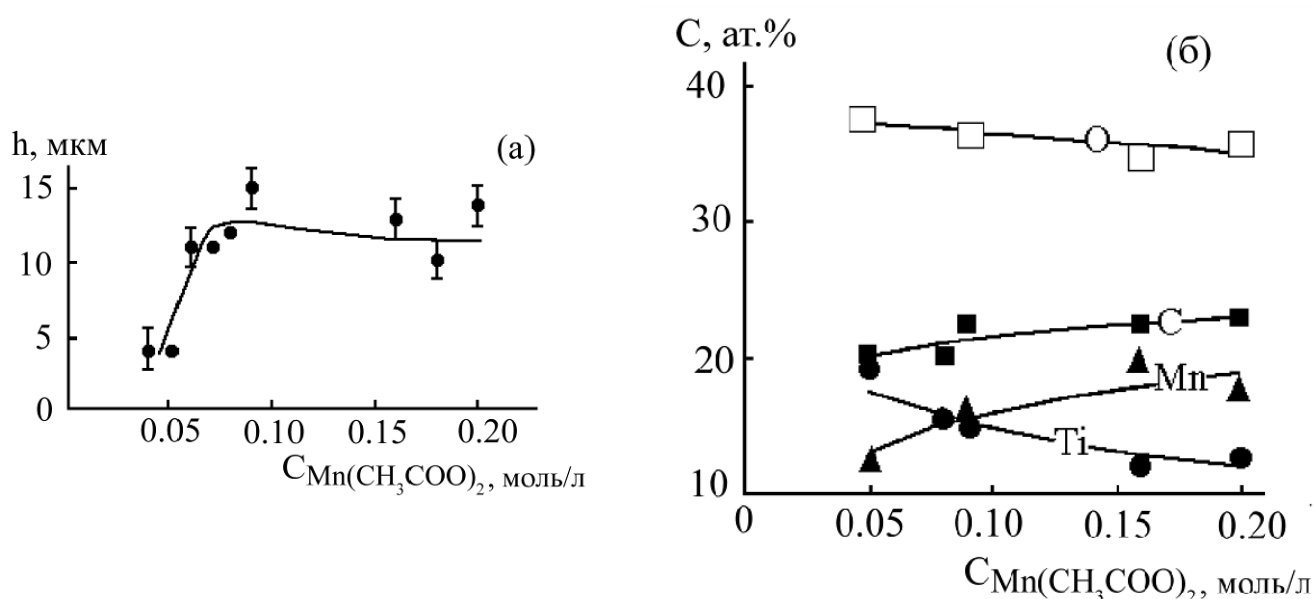


Рисунок 20 – Зависимость толщины (а) и содержания элементов в ПЭО-слоях (б) от концентрации ацетата марганца, добавленного к 0.05 М раствору ЭДТА. Условия оксидирования:  $i = 0.2 \text{ A/cm}^2$ ,  $t = 10 \text{ мин}$

С увеличением отношения  $Mn^{2+}/ЭДТА$  в электролите поверхность покрытий становится более развитой, неоднородной (рисунок 21). В электролитах, содержащих 0.05 моль/л ЭДТА и более 0.1 моль/л  $Mn(CH_3COO)_2$  получены двухслойные покрытия, с обогащенным марганцем вторичным слоем. Так, например, для образца, сформированного в электролите при соотношении  $Mn^{2+}/ЭДТА=3.2$ , в составе первичного слоя обнаружено, ат. %: 22.9 C; 53.8 O; 15.5 Ti; 6.1 Mn, в составе вторичного, ат. %: 24.8 C; 49.2 O; 3.9 Ti; 18.9 Mn.

Полученные Mn-содержащие ПЭО-покрытия катализируют окисление CO при температурах выше 200 °C. С увеличением отношения  $Mn^{2+}/ЭДТА$  в

электролите, а, соответственно, и с ростом неоднородности поверхности (рисунок 21) каталитическая активность Mn-содержащих покрытий возрастает (рисунок 22).

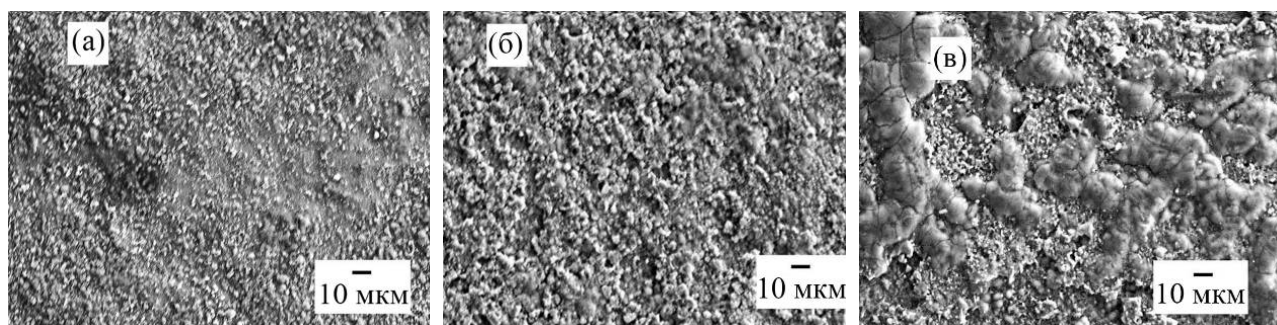


Рисунок 21 – СЭМ изображения поверхности покрытий, сформированных в электролитах, содержащих 0.05 моль/л ЭДТА и  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , моль/л: а – 0.05; б – 0.09; в – 0.20

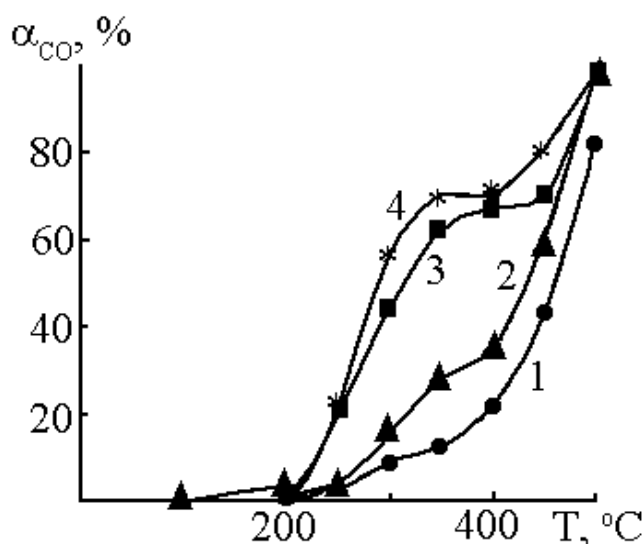


Рисунок 22 – Зависимость конверсии СО от температуры для ПЭО-слоев, полученных в электролите, содержащем 0.05 моль/л ЭДТА и  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , моль/л: 1–0.05, 2– 0.08, 3–0.09, 4–0.20

Для образцов, сформированных в электролите при отношении  $\text{Mn}^{2+}/\text{ЭДТА}=9/5$  (кривая 3), температура полуконверсии  $T_{50}$  в условиях эксперимента составляет 300 °С. Данные значения сопоставимы с величинами  $T_{50}$ , полученными для Mn-содержащих образцов, сформированных методом ПЭО в электролитах-суспензиях. Однако покрытия, сформированные в электролитах с комплексными ионами ЭДТА- $\text{Mn}^{2+}$ , обладают более высокой адгезией, что определяет перспективность использования данного подхода для получения каталитически активных систем на металлических поверхностях с удовлетворительными эксплуатационными свойствами.

Поскольку для получения ПЭО покрытий определенного состава и строения перспективно применение электролитов, содержащих дисперсные частицы оксидов металлов и неметаллов, были сформированы покрытия в ряде базовых электролитов ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$  и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) с частицами  $\text{MnO}_2$ . Установлено, что в электролитах на основе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и  $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (кислые, нейтральные и слабощелочные растворы) формируются покрытия с концентрацией марганца в поверхностном слое до  $\sim 1$  ат.%. В щелочном электролите на основе  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  встраивание марганца в состав поверхности в несколько раз выше ( $\sim 8$  ат.%). Согласно результатам рентгенофазового анализа в этих покрытиях присутствуют как встроенные частицы  $\text{MnO}_2$  из электролита, так и силикаты марганца – продукты их взаимодействия в зонах электрических пробоев с оксидами кремния. Последний факт свидетельствует о совместном встраивании кремнийсодержащих соединений и частиц оксида марганца в растущее покрытие.

Оксидные слои, сформированные в силикатном электролите с добавлением частиц  $\text{MnO}_2$ , в условиях испытаний проявляют низкую активность в конверсии СО, степень которой достигает 11 % при температуре  $500^\circ\text{C}$ . Возможно частицы оксидов марганца капсулированы в неактивную оболочку или низкая активность – следствие образования неактивных силикатов марганца.

Для получения Mn-содержащих покрытий использовали комбинирование методов ПЭО и импрегнирования. С этой целью предварительно сформированные в силикатном электролите системы  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$  пропитывали в водном 1 М растворе  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  и отжигали на воздухе. Наиболее активными образцами, для которых температура полуконверсии СО является наименьшей ( $\sim 180^\circ\text{C}$ ), являются оксидно-марганцевые системы, прокаленные при  $350^\circ\text{C}$  (рисунок 23). С увеличением температуры отжига образцов до  $500$  и  $700^\circ\text{C}$   $T_{50}$  увеличивается до  $\sim 300$  и  $\sim 380^\circ\text{C}$ , соответственно.

Согласно результатам рентгенофазового анализа основной фазой, кристаллизующейся в составе импрегнированных покрытий, является оксид

марганца  $Mn_2O_3$ . В составе поверхностных слоев обнаружены углерод, кислород, кремний, титан и марганец, содержание которых практически не изменяется после отжига (таблица 6).

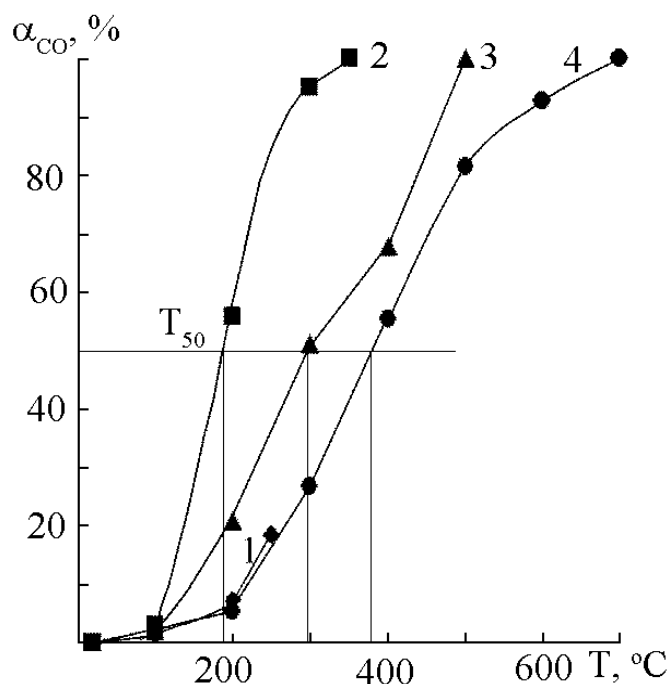


Рисунок 23 – Зависимость конверсии CO от температуры реакции для  $MnO_x, SiO_2/TiO_2/Ti$  систем, прокаленных при различных температурах, °C: 1 – 250; 2 – 350; 3 – 500; 4 – 700

Таблица 6 – Фазовый и элементный составы  $MnO_x, SiO_2/TiO_2/Ti$  систем, прокаленных при различных температурах

№	$T_{отжига},$ °C	Фазовый состав	Элементный состав, ат.%					
			C	O	Na	Si	Ti	Mn
1	250	$TiO_2$ (рутил), $Mn_2O_3$ , $MnOOH$	9.7	62.7	0.4	18.2	1.0	8.1
2	350	$TiO_2$ (рутил), $Mn_2O_3$	17.1	58.7	0.9	16.2	0.6	6.6
3	500	$TiO_2$ (рутил), $Mn_2O_3$	10.0	63.7	0.8	17.3	0.9	7.5
4	700	$TiO_2$ (рутил), $Mn_2O_3$	5.7	63.4	1.2	19.5	0.4	9.6

На поверхности оксидно-марганцевых структур, отожженных после пропитки при 350 и 500 °C, присутствуют нановискеры (рисунок 24а, б). На поверхности покрытий, отожженных при 250 °C, 600 °C и более, нановискеры не обнаружены (рисунок 24в, г). В первом случае, вероятно, недостаточно

энергии для роста подобных структур, во втором – происходит спекание каталитически активных оксидных систем.

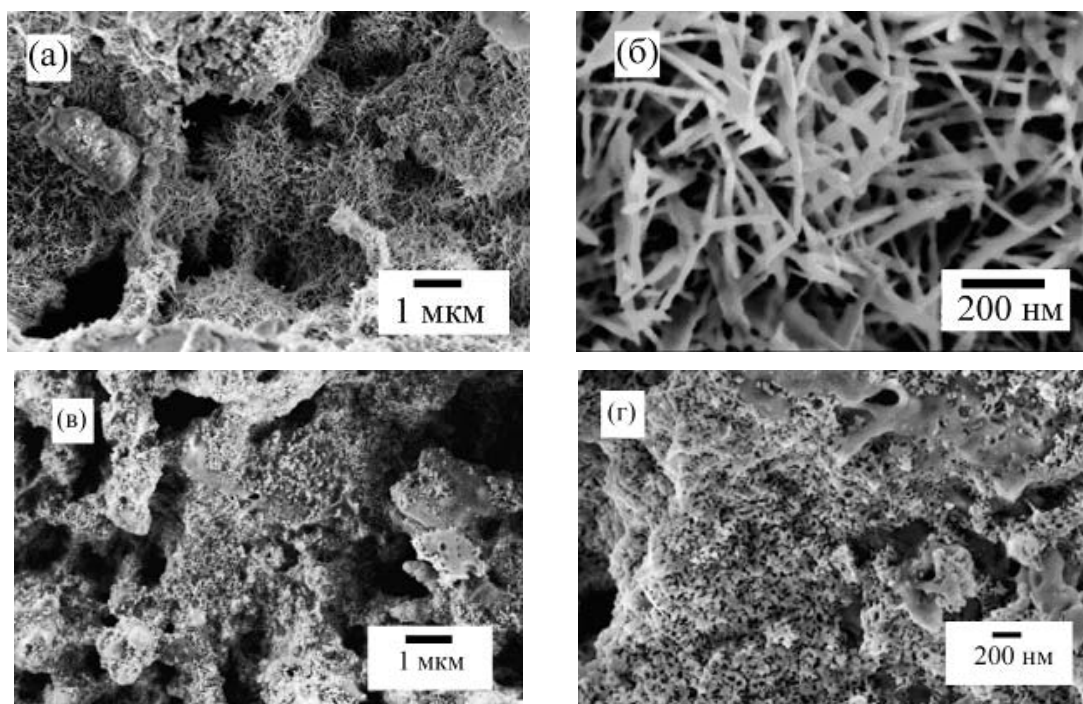


Рисунок 24 – СЭМ изображения поверхности исходных  $\text{MnO}_x$ ,  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$  композитов (а, б), отожженных при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  (в, г)

Таким образом, температура отжига Mn-содержащих оксидных слоев влияет на морфологию их поверхности и каталитическую активность в реакции окисления CO. Для изученных систем оптимальная температура отжига для приготовления низкотемпературных  $\text{MnO}_x$ ,  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$  катализаторов окисления CO составляет  $350\text{ }^\circ\text{C}$ . Высокотемпературный отжиг Mn-содержащих покрытий не приводит к уменьшению содержания марганца на поверхности, не нарушает целостности покрытий и не ухудшает их адгезии, что предполагает возможность их использования в высокотемпературных процессах.

**В главе 7** приведены результаты применения предложенных общих подходов, рассмотренных в главе 5, для формирования Co-, Ni-, Cu-содержащих оксидных покрытий на титане. Оксиды и соединения кобальта, никеля и меди – одни из наиболее активных катализаторов окисления CO и углеводородов.

ПЭО-покрытия, полученные в течение 5 мин при добавлении в PBW электролит до  $0.09$  моль/л  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , рентгеноаморфны или включают в состав  $\text{TiO}_2$  (таблица 7). При концентрации ацетата Co(II) в электролите  $0.09$

моль/л и более ПЭО-слои содержат кристаллический CoO, содержание кобальта возрастает в 1.5–2 раза. Изменение условий формирования и/или последующий отжиг образцов на воздухе приводят к кристаллизации соединений  $\text{CoWO}_4$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{Co}_9(\text{PO}_4)_7$ .

Таблица 7 – Влияние концентрации ацетата кобальта (C) в PBW-электролите, времени формирования и температуры отжига ( $T$  °C) на состав покрытий

C, моль/л	Время, мин	$T$ °C	Фазовый состав	Элементный состав, мас.%				
				Co	Ti	O	W	P
0.04	5	-	рентгеноаморфное	15.4	28.2	37.4	5.6	8.5
0.06	5	-	$\text{TiO}_2$ (анатаз)	19.4	21.9	35.0	7,0	8.4
0.09	5	-	CoO	42.6	5.4	29.4	5,5	5.0
0.12	2	-	рентгеноаморфное	32.8	20.6	42.6	6,1	6.0
	5	-	CoO	44.4	4.1	29.6	8,3	8,0
		300	CoO	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
		500	$\text{Co}_3\text{O}_4$					
		800	$\text{TiO}_2$ (рутил), $\text{CoWO}_4$ , $\text{Co}_3\text{O}_4$ , $\text{Na}_3\text{Co}_9(\text{PO}_4)_7$					
	10	-	CoO, $\text{TiO}_2$ (рутил), $\text{Na}_2\text{TiO}_3$					
	15	-	CoO, $\text{Na}_2\text{TiO}_3$ , $\text{TiO}_2$ (рутил)	33.9	7.8	28.2	12.0	7.7
	20	-	CoO, $\text{Na}_2\text{TiO}_3$ , $\text{TiO}_2$ (рутил), $\text{Co}_2\text{O}_3$	38.7	2.8	30.7	7.4	10.2

Таким образом, из полученных результатов следует, что описанный в главе 5 способ получения ПЭО-слоев в электролитах-суспензиях, позволяет формировать Co-содержащие слои на поверхности титана с регулируемым содержанием кобальта (до 30–40 мас.%).

С точки зрения стабильности и активности, перспективными термоустойчивыми оксидными катализаторами окисления CO и углеводородов являются системы  $\text{CoO}_x/\text{SiO}_2$ . На рисунке 25 приведены результаты каталитических исследований в окислении CO композиций  $\text{CoO}_x$ ,  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ , сформированных как одностадийным методом ПЭО (Способ I), так и путем пропитки в кобальтсодержащих водных растворах предварительно сформированных методом ПЭО в силикатном электролите оксидных структур с последующим отжигом (Способ II). Очевидно, что во втором случае получены



более активные структуры. Последнее обстоятельство, по-видимому, связано с различиями в их составе и строении, зависящими от способа приготовления и концентрации модификатора. Для «импрегнированных» оксидных слоев содержание кобальта и на поверхности, и в приповерхностном слое значительно выше (таблица 8).

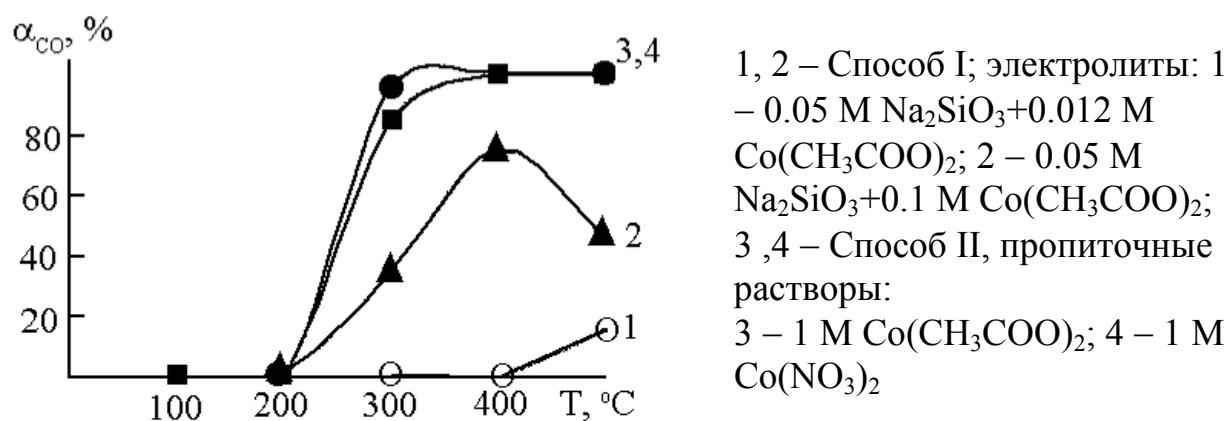


Рисунок 25 – Зависимость конверсии CO от температуры реакции для Co-содержащих покрытий, сформированных различными способами

Таблица 8 – Элементный состав (данные рентгеноэлектронной спектроскопии) поверхностного и приповерхностного слоев систем CoO<sub>x</sub>, SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Ti до и после удаления поверхностного слоя толщиной ~3 нм в результате травления поверхности высокоэнергетическим пучком аргона

Метод формирования	Слои	Элементный состав, ат. %			
		Co	O	C	Si
Способ I: ПЭО в 0.05 М Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> +0.1 М Co(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	Перед травлением	10.9	56.8	11.6	20.7
	После травления	10.2	56.3	6.3	27.1
Способ II: ПЭО в 0.05 М Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> +пропитка в 1 М Co(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	Перед травлением	29.2	46.8	24.0	-
	После травления	41.7	42.2	16.1	-

Достоинство способа I заключается в его простоте и одностадийности. В некоторых ситуациях данное обстоятельство может быть важным фактором для его применения, несмотря на меньшую каталитическую активность формируемых оксидных композиций.

Для получения Ni-, Cu-содержащих ПЭО-слоев на поверхности титана

использовали PBW ( $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{WO}_4$ ) и полифосфатные электролиты, в которые вводили ацетаты соответствующих металлов. В некоторых случаях использовали дополнительную пропитку полученных ПЭО-слоев в концентрированных растворах нитратов переходных металлов.

Ni-, Cu-содержащие оксидные покрытия на поверхности титана, сформированные в щелочном электролите на основе PBW с добавками ацетатов никеля и меди (далее PBWNiCu-электролит), в условиях эксперимента проявляют относительно низкую каталитическую активность в конверсии CO (кривая 1, рисунок 26). Покрытия содержат кристаллический  $\text{TiO}_2$  в модификации рутил и по данным рентгеноспектрального анализа включают в состав (ат.%) до 2 Cu, до 16 Ni и до 8 P (таблица 9). Предполагаемые причины низкой активности заключаются в возможном образовании в покрытиях титанатов или титанофосфатов никеля и меди.

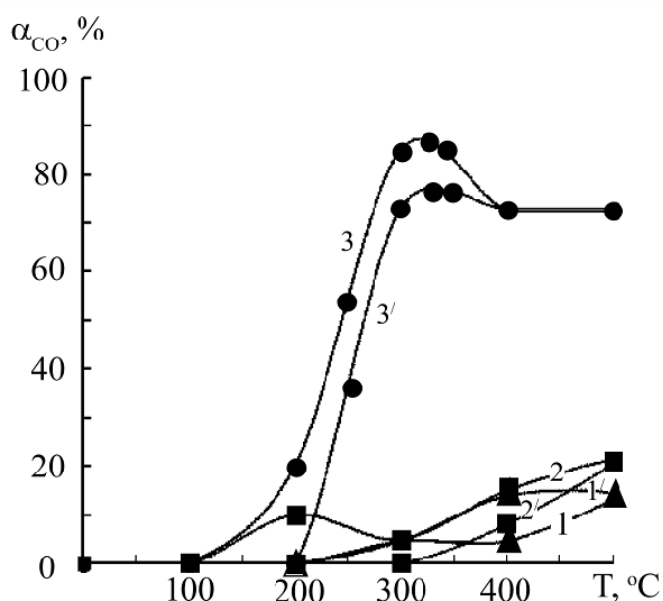


Рисунок 26 – Зависимость конверсии CO от температуры в присутствии ПЭО-слоев, сформированных в PBWNiCu-электролите, до и после модифицирования: 1 – исходных; 2 – дополнительно отожженных; 3 – дополнительно пропитанных в растворе нитратов Ni(II) и Cu(II) и отожженных. 1', 2', 3' – конверсия при понижении температуры

После импрегнирования таких систем в растворах, содержащих нитраты Ni(II) и Cu(II), с последующим отжигом, каталитическая активность образцов в конверсии CO заметно увеличивается (кривая 3).

Таблица 9 – Элементный (рентгеноспектральный анализ) и фазовый составы Ni-, Cu-содержащих покрытий

№	Элементный состав, ат.%						Фазовый состав
	O	P	Ti	Ni	Cu	W	
1	59.5	7.9	12.7	16.2	2.1	1.6	TiO <sub>2</sub> (рутил)
2	61.4	5.6	19.8	10.0	2.0	1.1	TiO <sub>2</sub> (рутил)
3	59.3	5.0	9.5	21.4	9.6	1.1	TiO <sub>2</sub> (рутил), NiO, CuO
Примечание – Номера соответствуют образцам на рисунке 26							

В результате модифицирования в поверхностном слое происходит значительное увеличение содержания меди и никеля, уменьшение концентрации титана. В составе модифицированных образцов наряду с диоксидом титана в модификации рутил обнаружены кристаллические оксиды CuO и NiO. С помощью рентгеноэлектронной спектроскопии установлено, что в обоих случаях в поверхностных слоях медь присутствует в виде Cu<sup>+</sup> и Cu<sup>2+</sup> (таблица 10), что очевидно играет достаточно важную роль в каталитической активности обоих типов образцов.

Таблица 10 – Элементный состав (рентгеноэлектронная спектроскопия) Ni-, Cu-содержащих покрытий

Элемент	Элементный состав, ат.%			
	PBWNiCu		PBWNiCu + пропитка + отжиг	
	До катализа	После катализа	До катализа	После катализа
C	27.2 (7.3)	16.6 (6.1)	35.8 (13.2)	19.9 (12.2)
O	47.9 (54.4)	51.0 (50.8)	38.6 (36.1)	42.9 (40.0)
Na	1.9 (2.8)	2.5 (1.6)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)
P	9.4 (10.2)	11.5 (12.6)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)
Ti	1.3 (4.1)	0.9 (2.5)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)
Ni	7.9 (17.6)	15.0 (21.1)	14.3 (35.3)	20.5 (30.8)
Cu	4.5 (5.0)	2.4 (4.3)	11.3 (15.4)	16.8 (16.9)
Cu <sup>2+</sup>	1.6 (0.0)	0.9 (0.0)	4.0 (0.0)	6.7 (0.0)-
Cu <sup>+</sup>	2.9 (5.0)	1.5 (4.3)	7.3 (15.4)	10.1 (16.9)
Примечание – В скобках приведен состав приповерхностного слоя (после травления поверхности аргоном)				

Согласно данным атомно-силовой микроскопии (АСМ), поверхность исходных оксидных слоев построена из повторяющихся частиц размерами ~35–200 нм (рисунок 27). Поверхность модифицированных покрытий образована более мелкими (~ 30–50 нм) регулярно расположенными частицами, закрывающими исходный рельеф и состоящими из продуктов термоллиза пропиточного раствора («корка»).

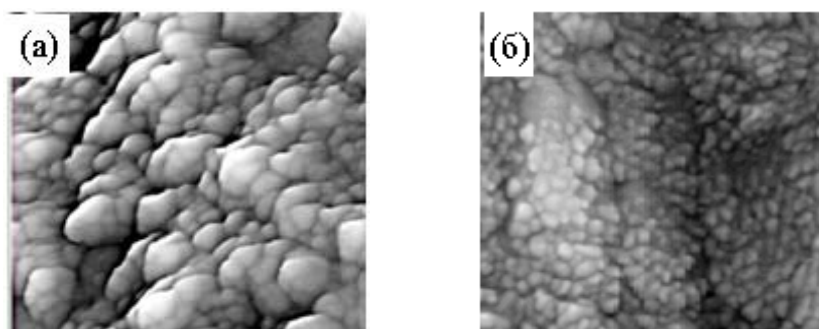


Рисунок 27 – АСМ снимки ПЭО-слоев, сформированных в РВWNiCu электролите: *а* – исходных; *б* – пропитанных в смеси нитратов меди и никеля и отожженных при 500 °С. Площадь сканирования 1×1 мкм

По-видимому, увеличение количества никеля и меди, образование их кристаллических оксидов, как и изменение рельефа поверхности, определяют более высокую активность модифицированных слоев в окислении СО в СО<sub>2</sub>.

В результате отжига при 800 °С Ni-, Cu-содержащих оксидных структур на поверхности титана, сформированных методом ПЭО, содержание всех элементов, кроме меди, в поверхностной части покрытий меняется незначительно. Медь не обнаружена, что, вероятно, обусловлено ее термодиффузией во внутренние слои покрытия. На поверхности происходит образование кристаллов с повышенным содержанием никеля ат.% (3,9 С, 69,4 Ti; 8,4 Р; 1,2 Ti; 16,9 Ni; 0,3 W) (рисунок 28).

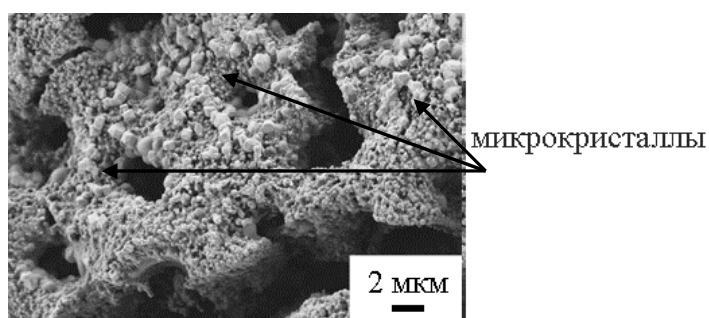


Рисунок 28 – СЭМ изображение поверхности Ni-, Cu-содержащих ПЭО-слоев, отожженных при температуре 850 °С

Для формирования на поверхности титана ПЭО-покрытий, содержащих регулируемое количество никеля и меди, использовали электролиты, содержащие полифосфатные комплексы Ni(II) и Cu(II) в различном соотношении. Изменение содержания никеля в слоях (от 7.2 ат.%) коррелирует с концентрацией в растворе полифосфатных комплексов никеля (рисунок 29). Наибольшее содержание меди получено для слоев, сформированных в смешанных электролитах при мольном отношении  $m = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$  в растворе в пределах 0.5–0.7. В электролитах только с полифосфатными комплексами Cu(II), встраивание меди в формируемые покрытия незначительно.

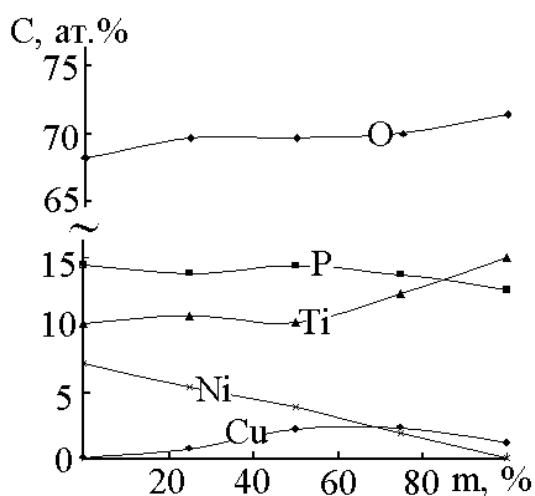


Рисунок 29 – Зависимость элементного состава ПЭО-слоев от мольного отношения  $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$  в электролите

Полученные покрытия рентгеноаморфны, в том числе, после отжига на воздухе при 500 °С или после каталитических испытаний. При температурах выше 200–300 °С все полученные композиции в той или иной степени катализируют реакцию окисления CO в CO<sub>2</sub> (рисунок 30).

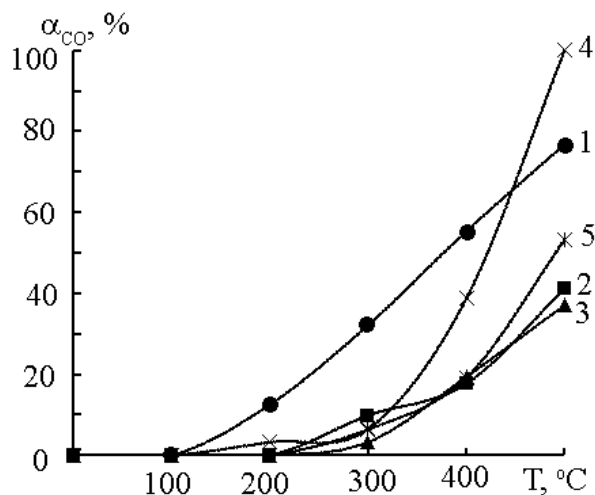


Рисунок 30 – Зависимость конверсии CO от температуры для ПЭО-слоев, полученных в полифосфатных электролитах с  $m = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$ : 1 – 1:0; 2 – 3:1; 3 – 1:1; 4 – 1:3; 5 – 0:1

Сопоставление данных рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС) и рентгеноспектрального анализа (РСА), таблица 11, позволяет сделать заключение, что элементный состав поверхностных слоев существенно отличается от элементного состава объема покрытий. На поверхности содержание титана незначительно, концентрируется, при общем небольшом объемном содержании, медь. Причем медь присутствует в двух состояниях  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$ . Их соотношение зависит от предыстории образца. Для образцов с никелем и медью общее содержание меди на поверхности покрытия больше, чем никеля, и преимущественно она находится в состоянии  $\text{Cu}^+$ , около 20% ее находится в состоянии  $\text{Cu}^{2+}$ . Изученные покрытия проявляют определенную активность в конверсии СО и могут лечь в основу соответствующих разработок.

Таблица 11 – Элементный состав Ni- и Ni-, Cu-содержащих ПЭО-покрытий (РСА) и их поверхностных слоев (РЭС)

Элемент	Ni-содержащий образец			Ni-, Cu-содержащий образец		
	РСА	РЭС		РСА	РЭС	
		исходный	после катализа		исходный	после катализа
C	-	41 (23)	44 (27)	-	30 (8)	20 (3)
O	68	41 (47)	40 (46)	70	46 (49)	47 (45)
Na	1	2 (3)	1 (1)	-	1 (2)	-
P	15	13 (15)	11 (12)	14	15 (16)	12 (13)
Ti	10	-	0 (1)	12	1 (3)	1 (2)
Ni	7	3 (13)	4 (14)	2	2 (5)	6 (15)
Cu	-	-	-	2	6 (20)	14 (21)

Примечание – В скобках приведен состав приповерхностного слоя (после травления поверхности аргоном)

Для одностадийного ПЭО формирования Ni-содержащих структур на поверхности титана может быть использован подход, разработанный для получения Mn-содержащих структур и связанный с введением в электролиты дисперсных частиц соответствующего оксида, в том числе с использованием ПАВ.

В составе покрытий, сформированных в 0.1 М  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  электролите с дисперсными частицами  $\text{NiO}$ , обнаружен только кристаллический оксид титана в модификациях рутил и анатаз, а содержание никеля не превышает 1 ат.%. При формировании покрытий в силикатном электролите, содержащем 10 г/л оксида никеля и более, в составе покрытий (наряду с оксидом титана в модификациях рутил и анатаз) обнаружены кристаллические фазы  $\text{NiO}$  и силиката никеля  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$ .

Добавление анионных ПАВ к суспензии с частицами  $\text{NiO}$  приводит к уменьшению размеров видимых пор и изменению рельефа поверхности, в несколько раз повышает встраивание оксида никеля в ПЭО-слои (таблица 12). При этом в состав покрытий встраиваются частицы оксида никеля, образуется силикат никеля, а также происходит частичное восстановление никеля из его оксида до металлического состояния.

Таблица 12 – Элементный и фазовый составы покрытий, полученных в электролитах, содержащих 0.1 моль/л  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и 20 г/л  $\text{NiO}$  без и с добавлением анионных ПАВ

ПАВ	$C_{\text{ПАВ}}$ , г/л	Фазовый состав	Элементный состав, ат.%					
			C	O	Na	Si	Ti	Ni
-	-	$\text{TiO}_2$ (рутил), $\text{NiO}$ , $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$ (следы)	23.9	57.6	1.2	11.5	2.5	3.2
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$	0.5	$\text{NiO}$ , Ni, $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$	32.7	40.8	1.9	13.6	0.3	10.7
	5.0	$\text{NiO}$ , Ni, $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$	18.0	54.9	2.1	10.4	0.2	14.3
$\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{NaO}_2$	0.5	$\text{NiO}$ , Ni, $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$	18.1	55.1	1.7	11.1	0.0	14.0
	5.0	$\text{NiO}$ , Ni, $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$	23.2	46.3	1.4	14.3	0.3	14.6

Добавление в электролит ПАВ приводит к росту общего содержания никеля в ПЭО-покрытиях, что влияет на каталитическую активность композиций. В присутствии никельсодержащих ПЭО-слоев, сформированных в электролитах-суспензиях с добавлением олеата натрия, конверсия  $\text{CO}$  в  $\text{CO}_2$  повышается от 10 до 70–77 % при температуре 500 °С (рисунок 31).

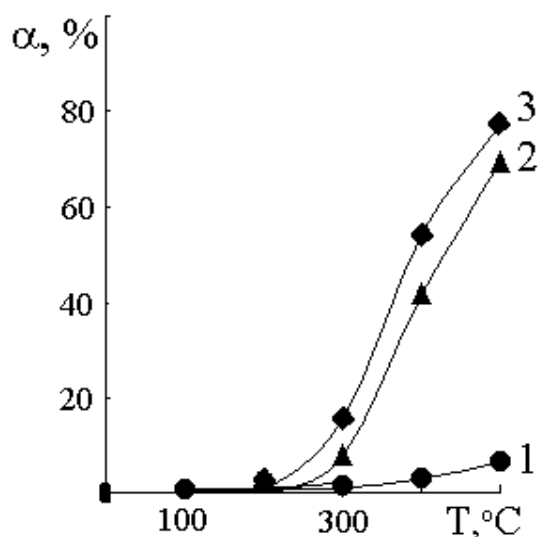


Рисунок 31 – Зависимость конверсии СО от температуры реакции для Ni-содержащих ПЭО-слоев, полученных в электролитах, содержащих 0.1 М  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  + 20 г/л NiO и ПАВ:  
 1 – без ПАВ ( $C_{\text{Ni}}=3.2$  ат. %);  
 2 – 0.5 г/л  $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{NaO}_2$  ( $C_{\text{Ni}}=10.7$  ат. %);  
 3 – 5 г/л  $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{NaO}_2$  ( $C_{\text{Ni}}=14.3$  ат. %).

Установлено, что термическая обработка на воздухе при температурах до  $850^\circ\text{C}$  не влияет на элементный состав поверхности Ni-содержащих слоев, однако приводит к росту наностержней на поверхности, количество которых зависит от присутствия в электролите-сuspензии олеата натрия при формировании ПЭО-слоев (рисунок 32). Стабильность элементного состава Ni-содержащих ПЭО-слоев на поверхности титана при температурных воздействиях до  $850^\circ\text{C}$ , образование наноструктур на их поверхности предполагает возможность их использования в качестве катализаторов в высокотемпературных реакциях.

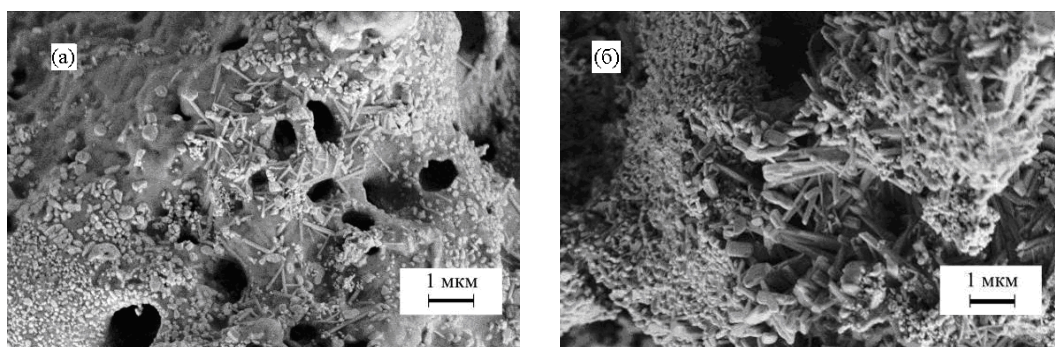


Рисунок 32 – СЭМ изображения поверхности ПЭО-слоев, отожженных при  $850^\circ\text{C}$ . ПЭО-слои сформированы в электролитах: а – 0.1 М  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  + 20 г/л NiO, б – 0.1 М  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  + 20 г/л NiO + 5 г/л  $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{NaO}_2$

В главе 8 приведены результаты исследования влияния отжига на состав и строение поверхности Ce-, Zr-содержащих покрытий на титане, а также их каталитической активности в процессе разложения нафталина.

Композиты  $\text{CeO}_x, \text{ZrO}_2, \text{TiO}_2/\text{Ti}$  получали оксидированием титановой



проводами в течение 10 мин при эффективной плотности тока  $0.05 \text{ А/см}^2$  в водном электролите, содержащем сульфаты церия и циркония, мольное отношение церия и циркония составляло 1:1.

Таблица 13 – Элементный состав Ce-, Zr-содержащих ПЭО-слоев, отожженных при различных температурах

Элемент	C, ат.%					
	Температура отжига, °C					
	-	600	750°	800	850	900
C	7.6	-	-	-		4.5
O	68.3	71.3	72.2	73.3	76.2	64.5
Ti	18.8	22.0	20.8	20.4	21.2	31.0
Zr	4.0	4.9	5.4	4.6	2.6	-
Ce	1.4	1.8	1.6	1.6	-	-

Структура поверхности, распределение элементов по поверхности незначительно различаются для исходных Ce-, Zr-содержащих образцов и образцов, отожженных до  $800 \text{ °C}$  (таблица 13). Данный факт свидетельствует об относительно высокой термической устойчивости Ce-, Zr-содержащих образцов и возможности их использования в качестве катализаторов высокотемпературных процессов. При температуре  $850 \text{ °C}$  и выше наблюдается значительное увеличение содержания титана и, соответственно, уменьшение в поверхностных слоях концентрации церия и циркония, по-видимому, вследствие термодиффузии титана из глубины покрытий. Одновременно изменяется поверхность образцов (рисунок 33).

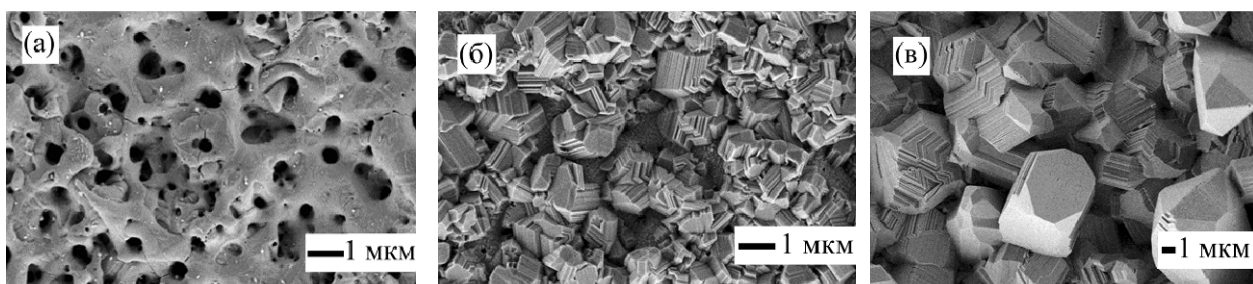


Рисунок 33 – СЭМ изображения исходных Ce-, Zr-содержащих ПЭО-слоев (а) и отожженных при температурах, °C: (б) –  $850$ ; (в) –  $900$

Поверхность образцов, отожженных при  $850 \text{ °C}$ , частично покрыта кристаллами правильной формы размерами до  $1 \text{ мкм}$ . В составе кристаллов

обнаружены кислород (~ 45.9 ат%), титан (~ 51.5 ат.%) и небольшое количество циркония (~2.5 ат.%). Последний факт может свидетельствовать об образовании смешанных Ti, Zr-содержащих оксидных систем. После отжига при 900 °C поверхность образцов полностью покрыта более крупными правильно ограниченными столбчатыми кристаллами размерами до 10 мкм.

Испытания каталитической активности ПЭО-слоев на поверхности титана в газификации биомассы были проведены в университете г. Зиген, Германия. В качестве модельного соединения смол, образующихся при газификации биомассы, был использован нафталин.

Полученные результаты по каталитическому разложению нафталина в присутствии систем  $MnO_x$ ,  $SiO_2/TiO_2/Ti$  и  $CeO_x$ ,  $ZrO_2/TiO_2/Ti$  представлены на рисунке 34. В присутствии в реакторе системы  $CeO_x$ ,  $ZrO_2/TiO_2/Ti$  при температурах 800–850 °C происходит практически полное разложение нафталина, о чем свидетельствуют результаты термогравиметрического анализа ( $\alpha_{нафт} = 90\%$ ). Каталитическая активность этих композиций в конверсии нафталина сравнима с активностью современных материалов, подобных Ni-содержащим катализаторам G117 (Südchemie AG, Munich, Germany), хорошо изученных в газификации биомассы.

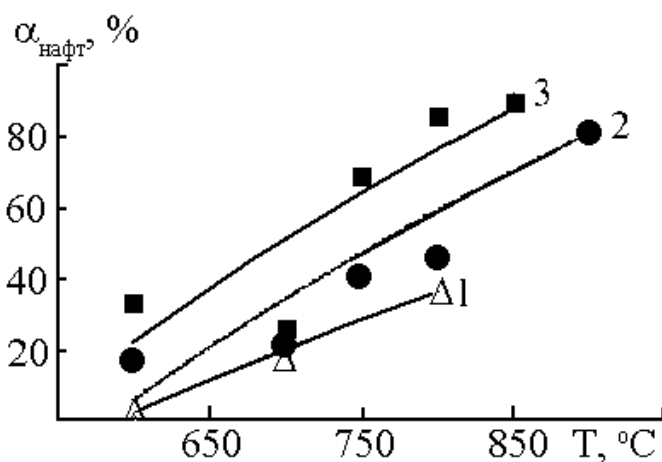


Рисунок 34 – Зависимость степени превращения нафталина от температуры в присутствии различных катализаторов:

- 1 – без катализатора;
- 2 –  $MnO_x$ ,  $SiO_2/TiO_2/Ti$ ;
- 3 –  $ZrO_2$ ,  $CeO_2/TiO_2/Ti$

Mn-содержащие катализаторы показали несколько меньшую степень конверсии нафталина. Установленные факты важны для оптимизации условий получения и свойств покрытий с целью использования в различных каталитических процессах, в том числе в газификации биомассы.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые проведены системные исследования закономерностей формирования Ru-, Pt-, Mn-, Co-, Ni-, Cu-содержащих оксидных слоев на поверхности титана с использованием как одностадийного метода плазменно-электролитического оксидирования, так и в сочетании с методом импрегнирования. Изучены состав, строение, каталитическая активность в окислении CO, электрокаталитические и электроаналитические свойства сформированных композитов. Предложены способы получения металлоксидных систем, перспективных для применения в гетерогенном катализе, электрокатализе, электроаналитике.

2. Разработан нетрадиционный способ формирования оксидно-рутениево-титановых анодов (ОРТА), обладающих более высокой коррозионной стойкостью по сравнению со стандартными ОРТА и не уступающих им по электрохимическим характеристикам и селективности к реакции выделения хлора.

3. Показано, что электроаналитические свойства металлоксидных электродов Pt, TiO<sub>2</sub>/Ti позволяют применять их для потенциометрической индикации различных типов химических реакций, в том числе, определения щелочности и хлоридов в техногенных водах.

4. Предложен и обоснован одностадийный способ формирования каталитически активных оксидных покрытий, содержащих соединения переходных металлов, в том числе в определенном соотношении, из электролитов-суспензий с дисперсными частицами гидроксидов соответствующих металлов.

5. Показано, что для увеличения содержания каталитически активных оксидов переходных металлов на поверхности ПЭО-покрытий и, соответственно, увеличения каталитической активности может быть применено импрегнирование в соответствующих растворах с последующим отжигом. Найдено, что при комбинировании методов перспективно применение для ПЭО электролитов на основе силикатов щелочных металлов.

6. Установлены закономерности одностадийного плазменно-электролитического формирования Mn-содержащих оксидных покрытий в электролитах с различными прекурсорами ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , частицы  $\text{MnO}_2$  и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , комплексные ионы ЭДТА- $\text{Mn}^{2+}$ ), изучены их строение, состав и каталитическая активность. Сформированные композиции  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ , характеризуются температурами полуконверсии  $T_{50}$  в пределах 200–350 °С. Показано, что сформированные сочетанием методов ПЭО и импрегнирования с последующим отжигом системы  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2, \text{TiO}_2/\text{Ti}$  имеют  $T_{50}=180$  °С.

7. Установлены закономерности формирования методом ПЭО Co-, Ni-, Cu-содержащих оксидных покрытий на поверхности титана в электролитах с различными прекурсорами (ацетатами, твердыми частицами, в том числе, с добавлением ПАВ, полифосфатными комплексами), изучены их строение, состав, каталитическая активность в реакции окисления CO в  $\text{CO}_2$ . Найдены условия направленного получения на поверхности титана покрытий с соединениями  $\text{CoO}$ ,  $\text{CoWO}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Сочетанием методов ПЭО и импрегнирования получены композиты  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$  активные в окислении CO при температурах выше 200 °С.

8. Показано, что композиты  $\text{MnO}_x$ ,  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$  и  $\text{CeO}_x$ ,  $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$  в области температур 600–850 °С каталитически активны в разложении нафталина. Их активность сравнима с используемыми для этих целей никелевыми катализаторами G117 (Германия). Эти результаты позволяют рекомендовать полученные сложные оксидные композиты на поверхности титана для испытаний в качестве катализаторов конверсии органических соединений.

9. Выявлены закономерности термического поведения ряда многокомпонентных оксидных слоев на поверхности титана. Композиты  $\text{MnO}_x$ ,  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$  имеют развитую поверхность, покрытую нановискерами, которые не обнаружены после термической обработки при температурах выше 600 °С. На поверхности Ni- и Cu-содержащих оксидных покрытий в результате

отжига при 800 С образуются нано- и микрокристаллы с повышенным содержанием никеля. Композиты  $\text{CeO}_x$ ,  $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$  при температурах выше 800 °С покрываются нано- и микрокристаллами оксидов титана с примесью оксидов циркония.

**Основное содержание работы изложено в следующих публикациях**

1. Кондриков Н. Б., Щитовская Е. В., Васильева М. С., Курявый В. Г., Бузник В. М. Фракталоподобное строение пленок оксидов металлов, полученных в условиях прокаливания // Перспективные материалы. – 2001. – № 2. – С. 65–68.
2. Васильева М. С., Руднев В. С., Тырина Л. М., Лукиянчук И. В., Кондриков Н. Б., Гордиенко П. С. Фазовый состав микродуговых покрытий на поверхности титана // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т. 75, № 4. – С. 583–586.
3. Кондриков Н. Б., Щитовская Е. В., Васильева М. С., Курявый В. Г., Руднев В. С., Тырина Л. М., Гордиенко П. С. Влияние предварительной обработки титана на морфологию поверхности и электрохимические свойства селективных электродов на основе оксидов рутения и титана // Электронный журнал «Исследовано в России». – 2002. – № 92. – С. 1005–1010. – Режим доступа : <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2002/092.pdf>.
4. Kondrikov N. B., Shchitovskaya E. V., Vasilyeva M. S., Kuryavy V. G., Bouznik V. M. Morphological elements of the  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$  coating as displayed at different scale levels and possible models of its conductivity // Surface Review and Letters. – 2003. – Vol. 10, N 1. – P. 101–104.
5. Васильева М. С., Руднев В. С., Тырина Л. М., Кондриков Н. Б., Гордиенко П. С. Формирование и свойства содержащих Mn, Co, Pb, Fe анодных слоев на поверхности титана // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2003. – Т. 46, № 5. – С. 164–165.
6. Руднев В. С., Васильева М. С., Тырина Л. М., Яровая Т. П., Курявый В. Г., Кондриков Н. Б., Гордиенко П. С. Марганецсодержащие анодные слои на поверхности титана // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76, № 7. – С. 1092–1098.

7. Васильева М. С., Руднев В. С., Кондриков Н. Б., Тырина Л. М., Решетарь А. А., Гордиенко П. С. Каталитическая активность марганецсодержащих слоев, сформированных анодно-искровым осаждением // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77, № 2. – С. 222–223.
8. Руднев В. С., Васильева М. С., Лукиянчук И. В., Курявый В. Г. О строении поверхности покрытий, формируемых анодно-искровым методом // Защита металлов. – 2004. – Т. 40, № 4. – С. 393–399.
9. Васильева М. С., Руднев В. С., Тырина Л. М., Кондриков Н. Б., Курявый В. Г., Щитовская Е. В. Влияние плазменно-электролитической обработки на состав и свойства оксидно-рутениево-титановых анодов // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77, № 12. – С. 1968–1973.
10. Руднев В. С., Кондриков Н. Б., Тырина Л. М., Богута Д. Л., Васильева М. С., Лукиянчук И. В. Каталитически активные структуры на металлах // Мембраны. – 2005. – Т. 28, № 4. – С. 63–67.
11. Кондриков Н. Б., Руднев В. С., Васильева М. С., Тырина Л. М., Яровая Т. П., Рожков А. В. Перспективы применения в автомобилях оксидных пленочных катализаторов, сформированных плазменно-электролитическим оксидированием // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – Т. 13, № 6. – С. 851–853.
12. Васильева М. С., Руднев В. С., Тырина Л. М., Кондриков Н. Б., Будина А. Н. Состав и каталитическая активность плазменно-электролитических оксидно-марганцевых пленок на поверхности титана, модифицированных соединениями серебра // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78, № 11. – С. 1891–1894.
13. Rudnev V. S., Vasilyeva M. S., Kondrikov N. B., Tyrina L. M. Plasma-electrolytic formation, composition and catalytic activity of manganese oxide containing structures on titanium // Applied Surface Science. – 2005. – Vol. 252, N 4. – P. 1211–1220.
14. Руднев В. С., Васильева М. С., Бондаренко М. В., Курявый В. Г., Кондриков Н. Б. Кобальтсодержащие слои на поверхности титана // Неорганические

материалы. – 2007. – Т 43, № 6. – С. 729–731.

15. Тырина Л. М., Руднев В. С., Лукиянчук И. В., Устинов А. Ю., Сергиенко В. И., Васильева М. С., Кондриков Н. Б. Ni, Cu-содержащие оксидные слои на алюминии. Получение, состав и каталитические свойства // Доклады Академии наук. – 2007. – Т. 415, № 2. – С. 219–222.

16. Лукиянчук И. В., Тырина Л. М., Руднев В. С., Устинов А. Ю., Недозоров П. М., Васильева М. С. Каталитические свойства никель, медьсодержащих оксидных пленочных композиций на алюминии // Кинетика и катализ. – 2008. – Т. 49, № 3. – С. 461–467.

17. Руднев В. С., Лукиянчук И. В., Тырина Л. М., Wybornova S., Staedler Tosten, Васильева М. С. Поверхностная структура многокомпонентных оксидных покрытий на поверхности титана // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009. – Т. 45, № 6. – С. 627–630.

18. Руднев В. С., Васильева М. С., Устинов А. Ю., Недозоров П. М. Некоторые характеристики никель- и медьсодержащих оксидно-фосфатных слоев на поверхности титана // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009. – Т. 45, № 6. – С. 523–526.

19. Васильева М. С., Руднев В. С., Устинов А. Ю., Курявый В. С., Скляренко О. Е., Кондриков Н. Б. Ni-, Cu-содержащие оксидные пленки на поверхности титана // Журнал неорганической химии. – 2009. – Т. 54, № 11. – С. 1787–1791.

20. Кондриков Н. Б., Руднев В. С., Щитовская Е. В., Хабалов В. В., Моргун Н. П., Васильева М. С., Лукиянчук И. В., Устинов А. Ю., Тырина Л. М., Курявый В. Г., Артемьянов А. П., Цветнов М. А. Исследования в области адсорбции, катализа и электрокатализа на углеродных материалах, оксидных и наноструктурных покрытиях на металлах // Вестник ДВО РАН. – 2009. – Т. 144, № 2. – С. 77–83.

21. Васильева М. С., Руднев В. С., Коротенко И. А., Устинов А. Ю. Получение и исследование оксидных покрытий с соединениями марганца и никеля на

поверхности титана в электролитах-суспензиях // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2010. – Т. 46, № 5. – С. 521–526.

22. Васильева М. С., Руднев В. С., Скляренко О. Е., Тырина Л. М., Кондриков Н. Б. Никельмедные оксидные катализаторы окисления СО на титановой основе // Журнал общей химии. – 2010. – Т. 80, № 8. – С. 1247–1252.

23. Васильева М. С., Руднев В. С., Устинов А. Ю., Недозоров П. М., Кондриков Н. Б. Плазменно-электрохимическое формирование оксидных слоев на поверхности титана в водных электролитах с комплексами ЭДТА- $Mn^{2+}$ , их состав, строение и каталитические свойства // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83, № 3. – С. 435–440.

24. Vasilyeva M. S., Rudnev V. S., Ustinov A. Yu., Korotenko I. A., Modin E. B., Voitenko O. V. Cobalt-containing oxide layers on titanium, their composition, morphology, and catalytic activity in CO oxidation // Applied Surface Science. – 2010. – Vol. 257. – P. 1239–1246.

25. Руднев В. С., Васильева М. С., Недозоров П. М., Коротенко И. А., Ваганов-Вилькинс А. А. Распределение элементов в поверхностном слое плазменно-электролитических покрытий, сформированных на поверхности титана в электролитах с частицами  $MnO_2$  // Журнал физической химии. – 2011. – Т. 85, № 10. – P. 1928–1933.

26. Vasilyeva M. S., Rudnev V. S., Wiedenmann F., Wybornov S., Yarovaya T. P., Jiang X. Thermal behavior and catalytic activity in naphthalene destruction of Ce-, Zr- and Mn-containing oxide layers on titanium // Applied Surface Science. – 2011. – Vol. 258, N 2. – P. 719–726.

27. Руднев В. С., Васильева М. С., Яровая Т. П., Малышев И. В. Термическое поведение Ni, Cu и Ce, Zr-содержащих оксидных слоев на поверхности титана, сформированных методом плазменно-электролитического оксидирования // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. 84, № 12. – С. 1957–1962.

28. Васильева М. С., Руднев В. С., Кондриков Н. Б., Wiedenmann F., Wybornov S., Яровая Т. П., Jiang X. Каталитическая активность Ce-, Zr-и Mn-содержащих



слоев на поверхности титана в процессе газификации биомассы // Химия в интересах устойчивого развития. – 2012. – Т. 20, № 2. – С. 173–180.

29. Руднев В. С., Васильева М. С., Лукиянчук И. В., Черных И. В. Формирование кобальт-содержащих пленок на поверхности титана плазменно-электролитическим оксидированием // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85, № 6. – Р. 973–976.

30. Васильева М. С., Руднев В. С. Влияние отжига на состав и морфологию поверхности Ni-содержащих оксидных слоев на поверхности титана, сформированных методом плазменно-электролитического оксидирования в электролитах-суспензиях // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85, № 4. – С. 557–561.

31. Васильева М. С., Руднев В. С., Коротенко И. А., Недозоров П. М. Получение в электролитах-суспензиях и исследование оксидных покрытий с соединениями марганца и никеля на поверхности титана // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2012. – Т. 48, № 1. – С. 87–96.

32. Rudnev V. S., Wybornov S., Lukiyanchuk I. V., Staedler T., Jiang X., Ustinov A. Yu., Vasilyeva M. S. Thermal behavior of Ni- and Cu-containing plasma electrolytic oxide coatings on titanium // Applied Surface Science. – 2012. – Vol. 258, № 22. – P. 8667–8672.

33. Маринина Г. И., Васильева М. С., Лапина А. С. Поведение пленочного оксидного рутениево-титанового электрода в потенциометрии // Журнал аналитической химии. – 2012. – Т. 67, № 6. – С. 608–612.

34. Васильева М. С., Руднев В. С., Смирнов И. С. Влияние условий термообработки на каталитическую активность системы  $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$  // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86, № 1. – С. 123–126.

35. Marinina G. I., Vasilyeva M. S., Lapina A. S., Ustinov A. Yu., Rudnev V. S. Electroanalytical properties of metal–oxide electrodes formed by plasma electrolytic oxidation // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2013. – Vol. 689. – P. 262–268.

36. Маринина Г. И., Лапина А. С., Васильева М. С., Арефьева О. Д., Кондриков Н. Б. Металлоксидные электроды, полученные плазменно-электролитическим оксидированием, для потенциометрического определения щелочности и хлоридов в техногенных водах // Аналитика и контроль. – 2013.– Т. 17, № 3. – С. 281–287.
37. Пат. 2241541 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> В 01 J 37/34, 21/04, 21/06, 23/16, 23/70. Способ получения оксидных катализаторов / Руднев В. С., Васильева М. С., Яровая Т. П., Кондриков Н. Б., Тырина Л. М., Гордиенко П. С. : Заявители и патентообладатели Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (статус государственного учреждения) (Институт химии ДВО РАН), Министерство образования Российской Федерации Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Дальневосточный государственный университет. – № 2003123882/04 ; заявл. 30.07.03 ; опубл. 10.12.04, Бюл. № 34. – 7 с.
38. Пат. 2288973 Российская Федерация, МПК С 25 В 11/10, С 23 С 28/04. Электрод и способ его изготовления / Кондриков Н. Б., Щитовская Е. В., Васильева М. С., Руднев В. С., Тырина Л. М. : Заявители и патентообладатели Федеральное агентство по образованию Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Дальневосточный государственный университет» (ДВГУ), Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (статус государственного учреждения) (Институт химии ДВО РАН). – № 2005116926/02 ; заявл. 02.06.2005 ; опубл. 10.12.2006, Бюл. № 34. – 9 с.
39. Пат. 22487198 Российская Федерация, МПК С 25 В 11/14, С 25 В 11/10, С 23 С 28/04. Металлоксидный электрод, способ его получения и применение / Маринина Г.И., Васильева М.С., Лапина А.С. : Заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Дальневосточный федеральный университет». – № 2005116926/02 ; заявл. 22.05.2012 ; опубл. 10.07.2013, Бюл. № 19. – 12 с.