

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА, МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.653.1:66.097

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ОКСИДАМИ КОБАЛЬТА И/ИЛИ МЕДИ СИЛИКАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ТИТАНЕ И ИХ АКТИВНОСТЬ В ОКИСЛЕНИИ СО

© 2015 г. И. В. Лукиянчук¹, И. В. Черных¹, В. С. Руднев^{1,2}, Л. М. Тырина¹, А. Ю. Устинов^{1,2}

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии ДВО РАН, Владивосток

²Дальневосточный федеральный университет, Владивосток

e-mail: lukiyanchuk@ich.dvo.ru, rudnevvs@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 26.06.2014 г.

Методом плазменно-электролитического оксидирования титана в щелочном водном растворе силиката натрия сформированы композиты $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$. В результате их модифицирования с помощью пропитки в нитратных растворах с последующим отжигом получены оксидные композиции $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$, $\text{CuO}/\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$, $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CuO}/\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$, которые были испытаны в модельной реакции окисления СО в CO_2 . Установлен ряд активности: $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CuO}/\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti} > \text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti} > \text{CuO}/\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti} > \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$. Рассчитана энергия активации, которая для исходных композиций составляет 42,6 кДж/моль К, а для композиций, модифицированных оксидом кобальта, оксидом меди и оксидами кобальта и меди, – 141,8, 86,9 и 97,8 кДж/моль соответственно. Методами электронной сканирующей микроскопии, рентгеноспектрального микрозондового анализа и рентгеноэлектронной спектроскопии изучены морфология поверхности и состав покрытий. Установлены поверхностные морфологические структуры с наибольшей концентрацией переходных металлов: “чешуйки” (Co_3O_4), “зерна” (CuO) и “ежи” ($\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CuO}$), которые могут выполнять роль каталитически активных центров.

DOI: 10.7868/S0044185615030171

ВВЕДЕНИЕ

Катализаторы на основе как массивных, так и нанесенных оксидов кобальта и меди представляют интерес для ряда окислительно-восстановительных реакций: глубокого окисления СО [1–3] и углеводородов [4, 5], конверсии синтез-газа ($\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$) в спирты [6–8] и углеводороды [9] (синтез Фишера–Тропша), каталитического горения летучих органических соединений [10, 11] и дожига сажи [12, 13], восстановления оксидов азота [14, 15], предпочтительного окисления СО в смеси с водородом [16] благодаря стабильности, высокой активности и селективности [17].

По сравнению с керамическими сотовыми структурами преимуществами катализаторов на металлических носителях в виде сеток, гофрированных металлических лент, пористых блоков являются повышенные тепло- и электропроводность композиций, высокая плотность ячеек (вследствие более тонких стенок). Повышенные электро- и теплопроводность позволяют осуществлять быстрый старт каталитических процессов путем пропускания электрического тока и минимизировать градиент температуры [18]. Высокая плотность ячеек снижает газодинамическое сопротивление [19, 20] и способствует использованию композиций в реакциях экологического катализа [20], то есть для дожига и очистки

газовых выбросов автотранспорта и промышленных производств.

Для нанесения каталитически активных композиций на металлы на их поверхности предварительно формируют оксидный подслои, обеспечивающий хорошее сцепление с подложкой и выполняющий роль вторичного носителя. В случае нержавеющей стали, содержащей до 5% Al, такой подслои может быть сформирован методами термического окисления металла основы [20, 21], неравновесной плазмы [11], в случае вентильных металлов – методами анодного окисления [22–24] и плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) [25, 26]. ПЭО заключается в анодировании при высоких анодных потенциалах, вызывающих на границе раздела “вентильный металл/электролит” искровые и микродуговые электрические разряды [27, 28]. Варьируя состав электролита и электрические параметры формирования, метод ПЭО позволяет на поверхности обрабатываемого металла получать оксидные слои разнообразного элементного и фазового состава [29] с различной пористостью [30].

В работах [31, 32] показано, что метод ПЭО может быть применен для получения Со-содержащих оксидных композиций как единственный метод формирования, так и в сочетании с пропиткой и последующим отжигом. Со-содержащие

композиции $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$, полученные сочетанием методов, оказались активнее в окислении СО, чем сформированные одностадийным методом ПЭО. В первом случае температура полуконверсии СО (T_{50}) в условиях эксперимента (состав исходной реакционной смеси (ИРС): 79% Ar , 20% O_2 , 1% СО, скорость потока газа 70 мл/мин) составляла около 250°C, во втором — ~330°C [31].

Активность бинарных кобальтмедных оксидных систем в различных окислительно-восстановительных реакциях заметно выше, чем индивидуальных оксидов [2, 33]. По данным [34] T_{50} для образцов $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CuO}/\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$, полученных сочетанием ПЭО и пропитки с последующим отжигом, составляет ~200°C, то есть образцы должны быть активнее, чем полученные в работе [31], однако различные условия проведения реакции окисления СО (ИРС: воздух + 5% СО, скорость потока газа — 50 мл/мин) не позволяют сделать однозначный вывод. Кроме того, не были изучены состав и активность в окислении СО для $\text{CuO}/\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$ композиций.

Чтобы выяснить влияние каждого из компонентов в композициях $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CuO}/\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$, необходимо изучить особенности строения, состав и каталитическую активность бинарных и индивидуальных оксидов кобальта и меди, нанесенных на композиты $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$, предварительно сформированные методом ПЭО в силикатном электролите.

Цель работы — провести сравнительный анализ состава, строения и каталитической активности в окислении СО композиций $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$, $\text{CuO}/\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$, $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CuO}/\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$, сформированных сочетанием методов ПЭО и пропитки с последующим отжигом.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использовали плоские образцы из листового титана марки ВТ1-0 и размерами $0.7 \times 1.3 \times 0.1$ см, $2.2 \times 2.2 \times 0.1$ см, а также образцы, выполненные в виде скрученной в спирали титановой проволоки сечением 1.2 мм с рабочей поверхностью 20 см². Плоские образцы использовали для определения элементного и фазового состава поверхности и измерения толщины покрытий, скрученные в спирали — для проведения каталитических испытаний и определения удельной поверхности.

Для стандартизации поверхности перед анодированием титановые образцы полировали в смеси плавиковой и азотной кислот $\text{HF} : \text{HNO}_3 = 1 : 3$ при 70°C в течение 2–3 с [35]. После химического полирования образцы промывали сначала проточной, затем дистиллированной водой и сушили на воздухе при 70°C.

Раствор для плазменно-электролитического окисления, содержащий по 0.05 моль/л Na_2SiO_3 и NaOH , готовили на основе дистиллированной воды и коммерческих реактивов: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ марки “ЧДА” и NaOH марки “ХЧ”. Для приготовления пропиточных растворов использовали дистиллированную воду и нитраты кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки “Ч”.

ПЭО-слои формировали гальваностатически при анодной поляризации, эффективная плотность тока $i = 0.1$ А/см², длительность обработки $t = 10$ мин, используя управляемый компьютером multifunctional источник тока, созданный в ООО “Флерон” (г. Владивосток, Россия) на базе серийного тиристорного агрегата “ТЕР-4/460Н” (Россия). Электрохимическая ячейка для анодирования состояла из стеклянного стакана объемом 1 л, катода, выполненного в виде змеевика из полый трубки коррозионно-стойкой стали марки 12Х18Н10Т, и магнитной мешалки. Температура раствора в ходе процесса не превышала 50°C.

Пропитку полученных образцов с ПЭО-покрытиями проводили в водном растворе, содержащем 1 моль/л $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и/или 1 моль/л $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ в течение 1 ч. Затем образцы подсушивали над электроплитой и отжигали на воздухе в муфельной печи при 500°C в течение 4 ч. В зависимости от состава композиции ПЭО-слой/Тi с нанесенными оксидами кобальта и/или меди будут обозначены как “Co”, “Cu” и “CoCu” образцы.

Данные о морфологии поверхности образцов и их элементном составе получали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) высокого разрешения Hitachi S5500 (Япония), оснащенного приставкой для энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа (далее по тексту, энергодисперсионный анализ) Thermo Scientific (США). Для предотвращения зарядки поверхности предварительно на образцы напыляли золото. Глубина проникновения зондирующего луча ~1 мкм. Средний элементный состав композиций определяли при сканировании не менее пяти площадок размерами ~100 × 100 мкм.

Рентгенограммы снимали на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (Германия) в CuK_α -излучении. При выполнении рентгенофазового анализа (РФА) использована программа поиска “EVA” с банком данных “PDF-2”.

Для анализа состава поверхности был применен метод рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС). Рентгеноэлектронные (РЭ) спектры измерены на образцах размерами 0.7×1.3 см на глубину ~3 нм с помощью сверхвысоковакуумной установки фирмы Specs (Германия) с использованием 150-мм электростатического полусферического анализатора. Анализировали участок поверхно-

сти образца диаметром ~ 5 мм. Для ионизации применялось MgK_{α} -излучение. Рабочий вакуум составлял 2×10^{-7} Па. Калибровка спектров проводилась по C1s-линиям углеводородов, энергия которых полагалась равной 285.0 эВ. Для снятия поверхностного слоя толщиной ~ 3 нм применяли травление высокоэнергетическим пучком аргона.

Толщину слоев измеряли вихретоковым толщиномером ВТ-201. Удельную поверхность композиций определяли по методу Грегга–Синга с помощью анализатора удельной поверхности “Сорбтометр М” (ЗАО “Катакон”, Новосибирск) с использованием азота в качестве адсорбата. Пять образцов титановой проволоки с покрытием (геометрическая площадь поверхности 100 см^2) разрезали на кусочки длиной 5–7 мм и помещали в ампулу адсорбера. Предварительно для удаления адсорбированных молекул воды и кислорода проводили термотренировку образцов в потоке азота при температуре 150°C в течение 30 мин. Величина удельной поверхности приведена для полного веса образца: металл + покрытие.

Эти же образцы в дальнейшем использовали и для проведения каталитических испытаний на проточно-циркуляционной каталитической установке ВІ-САТ-EXP (ООО “Современное лабораторное оборудование”, Новосибирск) в реакции окисления СО в CO_2 . Прибор предназначен для определения каталитической активности (стационарной удельной скорости реакции W , мл/г с) при фиксированных параметрах – заданных температуре реакции (T , К) и составе контактирующей с поверхностью катализатора контактной реакционной смеси (КРС) [36]. Нарезанные образцы помещали внутри цилиндрического съемного стакана трубчатого металлического реактора (объем реактора 20 мл, диаметр – 30 мм). Исходная реакционная смесь содержала 1% СО и воздух. Концентрацию СО в составе исходной и конечной реакционной смеси определяли с помощью встроенного в прибор хроматографа, оснащенного термокаталитическим детектором. Для каждой заданной температуры T находили скорость протекания реакции W_{50} при условии 50%-ной степени превращения СО в CO_2 ($X = 50\%$).

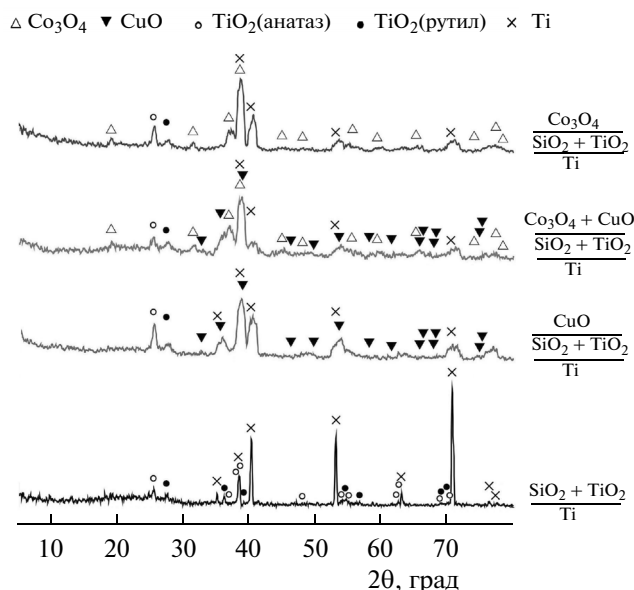


Рис. 1. Рентгенограммы образцов с ПЭО-покрытиями до и после нанесения оксидов переходных металлов.

При расчете W_{50} учитывали полный вес образца: металл + покрытие. Скорость потока газа регулировали от 50 до 1200 мл/мин. Энергию активации $E_{\text{акт}}$ оценивали на основании Аррениусовских графиков зависимости $\lg W_{50}$ от $1000/T$: $E_{\text{акт}} = 1000 \times R \times 2.3 \frac{\Delta \lg W_{50}}{\Delta(1000/T)} = 19.2 \frac{\Delta \lg W_{50}}{\Delta(1000/T)}$, где $R = 8.3$ Дж/моль К – универсальная газовая постоянная, коэффициент пересчета 19.2 имеет размерность кДж/моль К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным РФА, в составе ПЭО-покрытий, сформированных в силикатном щелочном электролите, обнаружен только оксид титана в модификациях рутил и анатаз (рис. 1). Поскольку кремний присутствует в составе покрытий (табл. 1), можно предположить, что он находится в виде аморфного кремнезема. Отношение концентрации кислорода к суммарной концентрации крем-

Таблица 1. Элементный состав поверхности ПЭО покрытий до и после модифицирования оксидами кобальта и/или меди по данным энергодисперсионного анализа

Композиция	C, ат. %						
	C	O	Na	Si	Ti	Co	Cu
$\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$	10.2	59.3	0.8	20.6	9.1	—	—
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$	14.7	45.9	0	12.0	3.6	23.8	—
$\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CuO}/\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$	20.3	42.4	0	8.4	4.8	11.9	12.2
$\text{CuO}/\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$	12.5	50.1	0	12.8	8.4	—	16.2

Таблица 2. Содержание (*C*, ат. %) и энергии связи ($E_{\text{св}}$, эВ) элементов поверхностных (в числителе) и приповерхностных (в знаменателе) композиций по данным РЭС

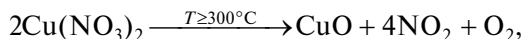
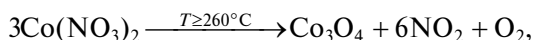
Композиция	Cu		Co		O				Ti		C*		Si**	
	$E_{\text{св}}$ Cu2p _{3/2}	<i>C</i>	$E_{\text{св}}$ Co2p _{3/2}	<i>C</i>	$E_{\text{св}}$ O1s	<i>C</i>	$E_{\text{св}}$ O1s	<i>C</i>	$E_{\text{св}}$ Ti2p _{3/2}	<i>C</i>	$E_{\text{св}}$ C1s	<i>C</i>	$E_{\text{св}}$ Si2p	<i>C</i>
Co ₃ O ₄ /SiO ₂ + TiO ₂ /Ti			$\frac{780.5}{780.3}$	$\frac{13.1}{19.2}$	$\frac{532.9}{532.6}$	$\frac{31.6}{31.7}$	$\frac{530.4}{530.0}$	$\frac{17.7}{16.4}$	$\frac{459.6}{459.3}$	$\frac{1.4}{1.5}$	$\frac{285.0}{285.0}$	$\frac{13.7}{4.9}$	$\frac{103.7}{103.4}$	$\frac{22.4}{26.2}$
Co ₃ O ₄ + CuO/SiO ₂ + + TiO ₂ /Ti	$\frac{934.2}{932.7}$	$\frac{12.9}{23.2}$	$\frac{780.1}{780.4}$	$\frac{13.6}{32.0}$	$\frac{531.6}{531.5}$	$\frac{15.2}{7.1}$	$\frac{529.8}{529.8}$	$\frac{23.7}{28.6}$	—	—	$\frac{285.0}{285.0}$	$\frac{34.6}{9.1}$	—	—
CuO/SiO ₂ + TiO ₂ /Ti	$\frac{933.9}{933.0}$	$\frac{18.3}{32.6}$			$\frac{532.7}{533.2}$	$\frac{29.2}{25.8}$	$\frac{530.0}{530.4}$	$\frac{21.1}{18.6}$	$\frac{458.9}{459.1}$	$\frac{1.1}{1.8}$	$\frac{285.0}{285.0}$	$\frac{14.3}{4.7}$	$\frac{103.7}{103.3}$	$\frac{15.9}{16.5}$
					SiO ₂ , —OH, —OC—		M _m O _n				—CC—, —CH			

* Приведены энергия связи алифатического углерода и содержание всего углерода, который наряду с доминирующей алифатической формой частично находится в окисленных формах.

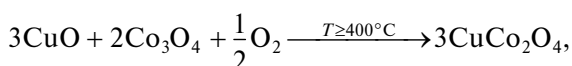
** В Co-содержащем покрытии значение концентрации кобальта примерно на 25% определяется вкладом Co3s.

ния и титана близко к двум, то есть соответствует фазам SiO₂ и TiO₂. Это дает нам право обозначить полученные композиции как SiO₂ + TiO₂/Ti.

В результате пропитки в растворах соответствующих нитратов и отжига при 500°C в составе покрытий образуются оксиды кобальта и меди:



причем характер разложения нитратов кобальта и меди в двойных системах практически не отличается от разложения этих нитратов в однокомпонентных системах [37]. В бинарном “CoCu” образце при $T \geq 400^\circ\text{C}$ возможно взаимодействие между оксидами кобальта и меди с образованием шпинели [33]:



а при $T \geq 500^\circ\text{C}$ разложение шпинели на исходные оксиды. Поскольку рентгенограммы Co₃O₄ и CuCo₂O₄ близки [33], то в образце, содержащем бинарные оксиды кобальта и меди, может присутствовать и кобальтмедная шпинель CuCo₂O₄. Нельзя исключить, что результирующий состав “CoCu” композиции может выглядеть следующим образом: Co₃O₄ + CuCo₂O₄ + CuO/SiO₂ + TiO₂/Ti.

Согласно данным энергодисперсионного анализа (табл. 1) в состав силикатных ПЭО-покрытий толщиной ~13 мкм входят титан (металл основы) и кремний (элемент электролита), а также кислород и углерод. Причины появления последнего подробно обсуждались в работах [38, 39] и могут быть связаны с проведением ПЭО-процесса в атмосфере воздуха, в котором присутствует

углекислый газ, легко растворяющийся в щелочных и нейтральных электролитах, а также с загрязнением поверхности при манипуляциях с образцами. После нанесения оксидов переходных металлов в составе композиций уменьшается концентрация кислорода, кремния и титана, увеличивается концентрация углерода. Согласно убыли концентрации переходных металлов в импрегнированных покрытиях (табл. 1) композиции можно расположить в ряд CoCu (24.07 ат. %) $\geq$ Co (23.75 ат. %) $>$ Cu (16.23 ат. %), что согласуется с пропиточной способностью нитратных солей, установленной в работе [37] для ряда керамических носителей. В то же время отношение концентраций переходных металлов в “CoCu” образце такое же, как и в пропиточном растворе — 1 : 1.

На рис. 2 приведены рентгеноэлектронные спектры импрегнированных образцов, а в табл. 2 представлены определенные методом РЭС энергии связи и содержания элементов в поверхностном и приповерхностном слоях. Как следует из спектров, в составе покрытий присутствуют оксиды элементов основы (TiO₂, SiO₂), оксиды переходных металлов, а также углерод, частично в окисленных формах, а большей частью алифатический (связи —C—C—, —C—H—). Для исходных поверхностных слоев (глубина анализа около 3 нм) “Co” и “Cu” образцов характерно наличие значительных количеств SiO₂ и оксидов переходных металлов (Co₃O₄, CuO), о чем свидетельствуют особенности спектров 2p-электронов. В верхнем слое смешанного покрытия SiO₂ отсутствует, что может характеризовать либо большую толщину нанесенного слоя, либо отсутствие непокрытых участков подложки. После удаления верхних слоев

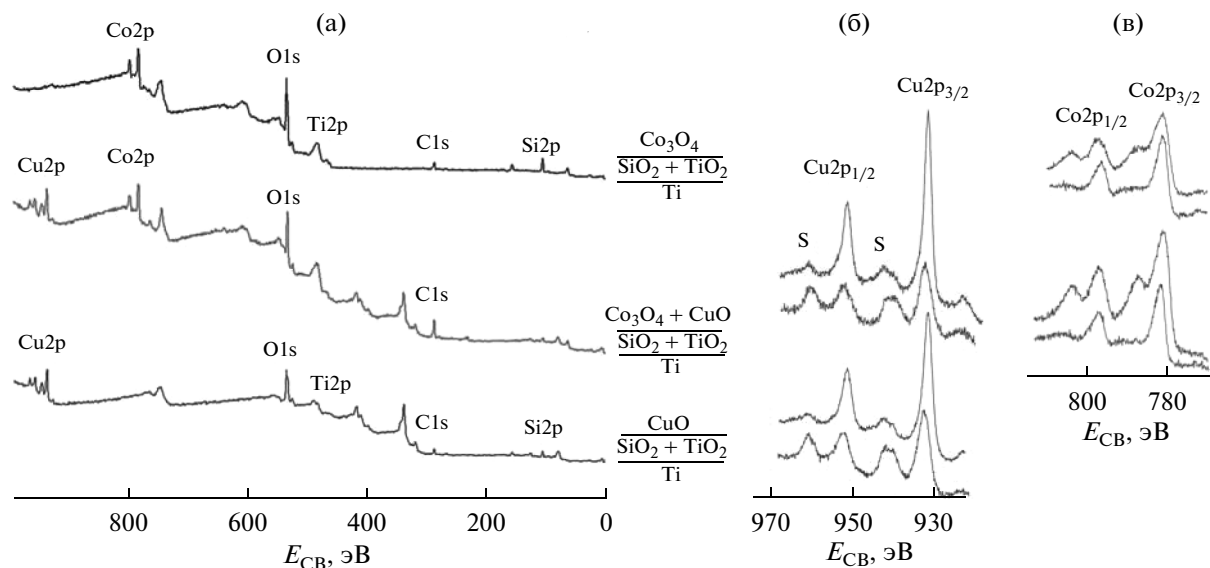


Рис. 2. Общие рентгеноэлектронные спектры (а) композиций, полученных в результате пропитки образцов с ПЭО-покрытиями в растворах нитратов кобальта и/или меди с последующим отжигом, а также спектры $\text{Cu}2p$ (б) и $\text{Co}2p$ (в) до (нижние кривые) и после (верхние кривые) травления ионами аргона. s – shake-up сателлиты.

покрытий толщиной ~ 3 нм у обнажающихся нижележащих слоев наблюдаются следующие особенности: в “Co” образце состояние кобальта очевидно отличается от исходного – наличие интенсивных shake-up сателлитов в $\text{Co } 2p$ спектре свидетельствует о присутствии значительного количества Co^{2+} (CoO), и наоборот, существенное уменьшение вклада в спектр $\text{Cu}2p$ shake-up сателлитов указывает на уменьшение степени окисления меди до Cu^+ либо даже до Cu^0 в анализируемом слое. Указанные различия верхних и приповерхностных слоев покрытий могут быть связаны либо с обнажением менее окисленных форм металлов при травлении, либо с восстановлением исходных оксидов при травлении, что характерно для переходных металлов [40]. Скорее всего, имеют место оба случая. При этом в случае образца “CoCu” восстановление протекает легче, о чем может свидетельствовать более значительное уменьшение после травления интенсивности сателлитных пиков и энергии связи $\text{Cu}2p_{3/2}$ и большая доля shake-up сателлитов $\text{Co}2p$ в образце “CoCu” по сравнению с “моно”-образцами. Известно [41], что энергия связи в оксидах меди, нанесенных на SiO_2 , зависит от степени окисления меди и от дисперсности образцов. Так, для CuO/SiO_2 энергия связи $\text{Cu}2p_{3/2}$ составляет 933.6 эВ для массивного и 935.4 эВ – для дисперсного образца, в то время как для $\text{Cu}_2\text{O/SiO}_2$ она меняется от 932.5 эВ для массивного образца до 932.85 эВ – для дисперсного. Приведенные значения согласуются с нашими данными и могут указывать на преобладание массивных фрагментов CuO в верх-

них слоях образцов и, возможно, на наличие дисперсных частиц Cu_2O в приповерхностных слоях.

Согласно полученным данным (табл. 2) в поверхностных слоях всех композиций присутствуют переходные металлы, углерод и кислород. В “моно”-образцах также наблюдается большое количество кремния и наличие титана как в поверхностных, так и в приповерхностных слоях, что может свидетельствовать о неполном закрывании оксидами кобальта или меди, образовавшимися после отжига, поверхности ПЭО-слоя. Отсутствие титана и кремния (элементы ПЭО-слоя) в “CoCu” образце, по-видимому, свидетельствует о том, что “корка”, образовавшаяся из оксидов кобальта и меди, более сплошная и/или толстая. Последнее предположение подтверждается более высоким содержанием кобальта и меди в “CoCu” образце, чем в образцах с нанесенными индивидуальными оксидами. В этом же образце выше концентрация углерода и ниже содержание кислорода, что подтверждается и методом РСА.

Сопоставление данных энергодисперсионного анализа (табл. 1) и РЭС (табл. 2), дающих информацию о поверхностных слоях разной толщины (~ 1 мкм и ~ 3 нм), позволяет сделать предположение и о локализации переходных металлов. Так, в “Co” образце кобальт сконцентрирован в глубине покрытия, в двух других образцах кобальт и медь концентрируются в приповерхностных слоях.

Морфология поверхности исходных ПЭО-слоев и нанесенных покрытий показана на СЭМ снимках на рис. 3. ПЭО-слои, сформированные в силикатном электролите, имеют развитую поверх-

Таблица 3. Элементный состав (ат. %) участков поверхности композиций $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$ по данным энергодисперсионного анализа (к рис. 3а, б)

Площадка	Поверхность	Выступ в поре	Дно поры
пример	по площади рис. 3а	1 на рис. 3б	2 на рис. 3б
C	10.2	7.2	1.7
O	59.3	60.2	60.8
Na	0.8	0.9	0.7
Si	20.6	28.4	19.2
Ti	9.1	3.3	17.6
Σ	100	100	100

ность. Элементный анализ (табл. 3) показывает, что поверхность неоднородна по составу: имеются участки, обогащенные кремнием (1 на рис. 3б), и участки, в которых повышена концентрация титана (2 на рис. 3б). То есть выступающие участки поверхности обогащены кремнием — элементом электролита, а в порах и “долинах” выше концентрация титана — элемента металла основы.

При нанесении Cu-содержащего покрытия оксид меди довольно равномерно заполняет поверхность (рис. 3в), однако имеются и незакрытые участки (рис. 3г). Такие участки (2 на рис. 3г, табл. 4) близки по составу исходным ПЭО-покрытиям (табл. 1). Нанесенный слой имеет зернистую структуру (рис. 3д), его поверхность построена из шарообразных “зерен” размером 150–400 нм с высоким содержанием меди (~40–60 ат. %, табл. 4). Отметим низкую концентрацию кислорода в составе таких участках (3 на рис. 3г и 1, 2 на рис. 3д), что может быть связано либо с особенностями анализа в более низких участках поверхности, либо с восстановлением меди из ее оксида.

На поверхности Co-содержащих покрытий имеются участки двух типов: шероховатые и сглаженные, отличающиеся по составу (рис. 3е). Выступающие шероховатые участки обогащены кремнием, в то время как в более гладких участках поверхности количество кремния и титана практически одинаково. Гладкие участки содержат больше кобальта и меньше кислорода (табл. 5). На снимках, выполненных с большим разрешением (рис. 3ж), видно, что поверхность гладких участков построена из плоских “чешуек” размером $\sim 1 \times 5$ мкм.

Можно предположить, что сглаженные участки модифицированных оксидом кобальта композиций образовались в результате заполнения пропиточным раствором (и последующего отжига) более низких участков ПЭО-покрытия, а шероховатые — развитой поверхности. Если исключить взаимодействие с подложкой ($T_{\text{отж}} \leq 500^\circ\text{C}$), то состав наносимого покрытия должен быть одинаков во всех участках. Однако в области шероховатых выступающих обогащенных кремнием участков толщина наносимого слоя оксида кобальта будет меньше, в то время как на гладких участках, расположенных в низинах, толщина слоя может быть и больше. При анализе затрагивается слой небольшой толщины — около 1 мкм. Поэтому более тонкие слои на шероховатых выступающих участках будут давать и меньшую концентрацию кобальта. А более толстые слои на гладких участках, по результатам энергодисперсионного анализа, содержат больше кобальта.

В то же время не исключено, что встраивание кобальта зависит от состава подложки. В этом случае нужно принять во внимание тот факт, что оксид кремния более инертен, чем оксид титана [42], в связи с чем он меньше растворяется в пропиточных растворах и в меньшей степени взаимодействует с оксидом кобальта. Поэтому участки, содержащие более высокие концентрации титана,

Таблица 4. Элементный состав (ат. %) участков поверхности композиций $\text{CuO}/\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$ по данным энергодисперсионного анализа (к рис. 3в, г, д)

Площадки	Общая поверхность	Участок поверхности с нанесенным слоем CuO и незакрытой поверхностью, рис. 3г			Нанесенный слой, рис. 3д	
		по площади	незакрытый участок, точка 2	нанесенное покрытие, точка 3	по площади	“зерно”, точка 2
пример	по площади рис. 3в					
C	12.5	16.4	7.0	8.8	12.3	6.3
O	50.1	47.9	47.1	20.6	21.8	11.5
Si	12.8	15.6	22.2	11.0	12.8	12.5
Ti	8.4	5.5	23.7	12.5	7.0	6.8
Cu	16.2	14.6	0	47.1	46.1	62.9
Σ	100	100	100	100	100	100

Примечание: в данной таблице усреднен только состав поверхности в целом, остальные участки сняты по точкам.

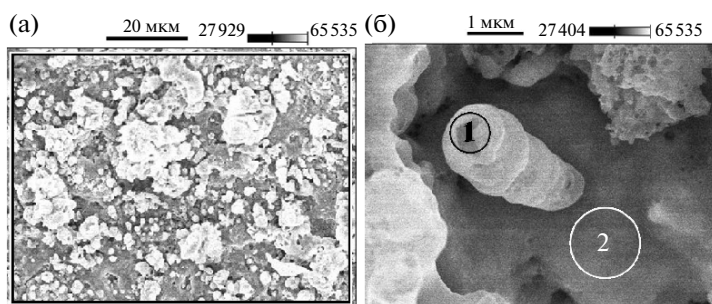
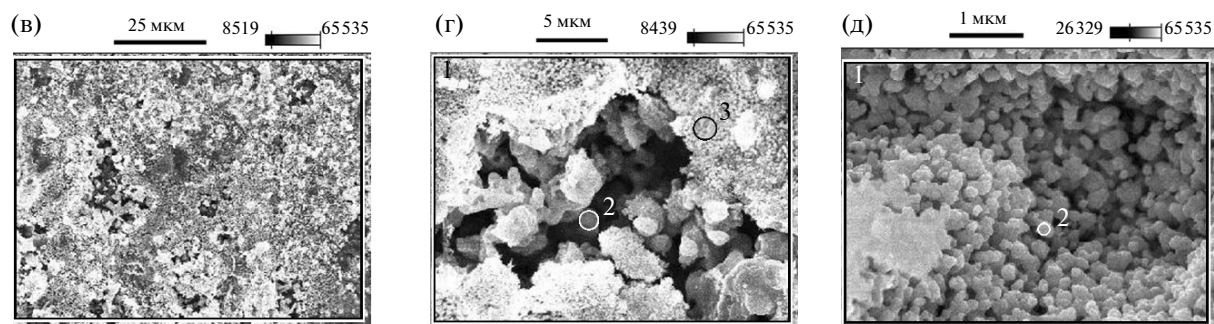
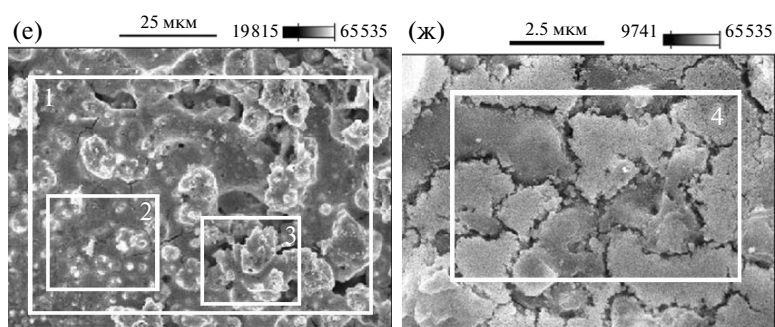
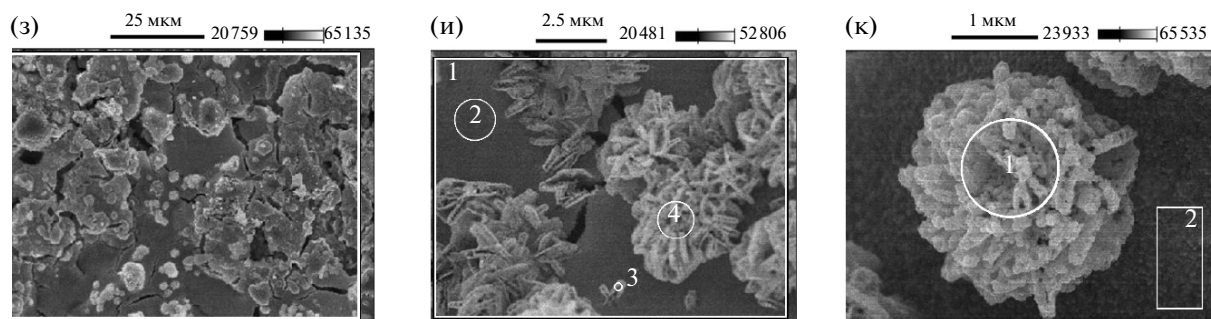
$\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$  $\text{CuO}/\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$  $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CuO}/\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$ 

Рис. 3. СЭМ изображения поверхности ПЭО-покрытий до (а, б) и после нанесения оксидов меди (в, г, д), кобальта (е, ж) и кобальта и меди (з, и, к).

Таблица 5. Элементный состав (ат. %) участков поверхности композиций $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$ по данным энергодисперсионного анализа (к рис. 3е, ж)

Площадки	Общая поверхность	Сглаженные участки	Шероховатые участки	“Чешуйки” на сглаженном участке
пример	1	2	3	4
C	14.7	9.3	17.9	5.7
O	45.9	32.7	48.7	46.8
Si	12.0	7.0	11.2	15.1
Ti	3.6	7.7	3.3	10.4
Co	23.8	43.3	18.9	22.0
Σ	100	100	100	100

Примечание: состав чешуек приведен только для одного снимка, в остальных случаях выполнено усреднение не менее чем по пяти участкам.

могут обладать большим сродством к оксиду кобальта, чем участки, содержащие более высокие концентрации оксида кремния.

На СЭМ снимках покрытий, модифицированных оксидами кобальта и меди, видны гладкие участки (2 на рис. 3и, к) и ежеподобные структуры (4 на рис. 3и, 1 на рис. 3к) с диаметром “ежей” 3–5 мкм. Если в состав гладких участков кобальт и медь встраиваются пропорционально их концентрациям в пропиточном растворе, в то время как в составе ежеподобных структур меди в 2.5 раза больше, чем кобальта (табл. 6). Образование подобных структур, но с более выраженными иглами, наблюдали в работе [43] для оксида меди в модификации тенорит, полученного простым дефлегмационным методом (*facile reflex method*, рис. 4а), и

Таблица 6. Элементный состав поверхности $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CuO}/\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$ по данным энергодисперсионного анализа (к рис. 3з, и, к)

площадки	Поверхность	Гладкие участки	“Ежи”
пример	по площади рис. 3з	точка 2 на рис. 3и, к	точка 4 на рис. 3и, точка 1 на рис. 3к
C	20.3	10.7	14.3
O	42.4	35.8	41.1
Si	8.4	4.9	4.8
Ti	4.8	4.7	1.9
Co	11.9	22.6	11.3
Cu	12.2	21.3	26.6
Σ	100	100	100

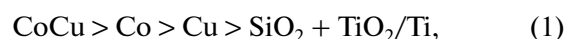
Примечание: во всех случаях приведены усредненные значения по 5–7 однотипным участкам.

в работе [44] для модифицированных оксидами никеля и меди ПЭО-покрытий после отжига при 800°C (рис. 4б). В нашем случае также обнаружен тенорит, но вместе с оксидом кобальта (рис. 1).

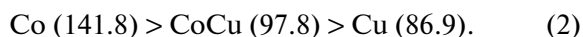
В работе [45] мы отмечали, что при нанесении оксидов переходных металлов на ПЭО слои результирующее покрытие повторяет рельеф поверхности исходного, одновременно сглаживая его. В данном случае морфология поверхности на микроуровне зависит от природы наносимого оксида. При модифицировании оксидом кобальта образуются “чешуйки” (рис. 3ж), при нанесении оксида меди – “зерна” (рис. 3д), а оксидов кобальта и меди – ежеподобные структуры (рис. 3и, к). Состав этих микроструктурных объектов, как правило, отличается от состава других участков, табл. 4–6. В “зернах” повышена концентрация меди (табл. 4), в ежеподобных структурах отношение Cu/Co в 2.5 раза выше, чем в среднем по поверхности (табл. 6).

Удельная поверхность сформированных катализаторов на проволочных носителях $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$ весьма невелика – 0.07 м²/г (табл. 7). Пропитка с последующим отжигом приводит к ее незначительному увеличению до 0.1–0.13 м²/г. Эти значения несколько ниже литературных данных (0.2–0.7 м²/г [46]) для композиций “ПЭО-слой/вентильный металл”, полученных в одну стадию.

Данные каталитических испытаний образцов в реакции окисления CO в CO_2 (рис. 5 и в табл. 7) показали, что согласно уменьшению каталитической активности образцы можно расположить в ряд:



который отличается от ряда, установленного по уменьшению энергии активации (кДж/моль):



Первый из приведенных рядов коррелирует с уменьшением суммарной концентрации пере-

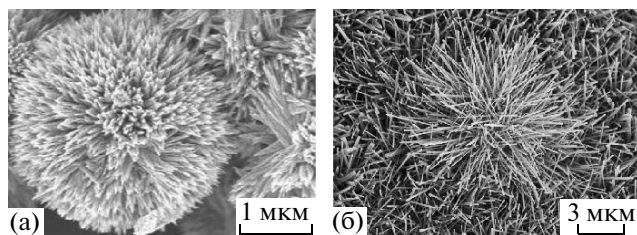


Рис. 4. СЭМ изображения ежеподобных Cu-содержащих структур: (а) образец CuO (тенорит), полученный дефлегмационным методом [45], (б) поверхность ПЭО-покрытий, модифицированных оксидами никеля и меди, после отжига при 800°C (иглы содержат Ni_5TiO_7) [46].

ходных металлов (по данным РЭС и энергодисперсионного анализа), второй совпадает с последовательностью, полученной для оксидных катализаторов, нанесенных на проволочные сетки из нержавеющей стали, при испытании в реакциях каталитического горения н-гексана (E_a , кДж/моль): Co (137.5) > CoCu (111.5) > Cu (72.6) [11].

Более высокая активность “CoCu” образца (при 180°C скорость реакции окисления CO на нем в ~25 раз выше, чем на “Co” и “Cu” образцах при 180 и 200°C соответственно) свидетельствует о наличии синергетического эффекта. Такой эффект наблюдали и в работах [11, 17, 47, 48]. Так, по данным [47], если на оксиде кобальта полное окисление CO достигалось при 197°C, то на меднокобальтовом образце – при 157°C. Синергетический эффект отмечали в [48] для массивных “CuCo” оксидных катализаторов, которые показали более высокую активность в окислении летучих органических соединений (толуол, этилацетат) по сравнению с индивидуальными оксидами меди и кобальта. Согласно [11, 49] синергетический эффект связан с тем, что биметаллические кобальтмедные оксидные катализаторы восстанавливаются легче, чем индивидуальные оксиды. С одной стороны, восстановление кобальта заметно усиливается в присутствии оксида меди, с другой, – добавление Co_3O_4 в CuO/SiO₂ катализатор

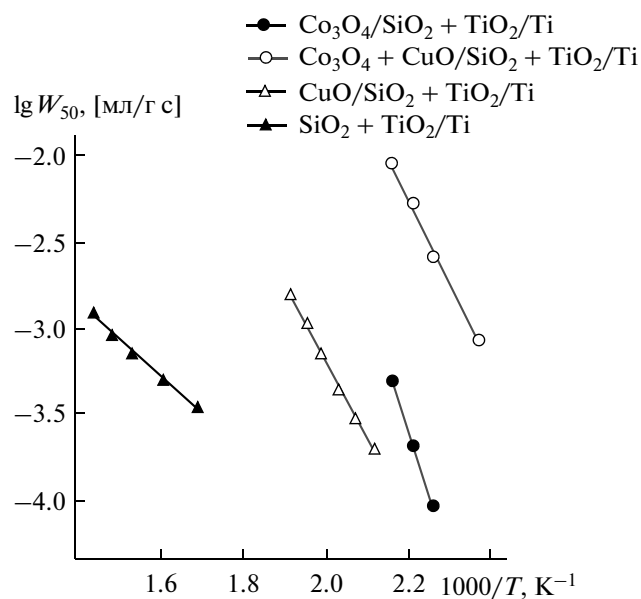


Рис. 5. Зависимости логарифма каталитической активности композиций $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$ и образцов Co, Cu и CoCu от обратной температуры.

способствует увеличению дисперсии и содержания аморфного CuO, способного более легко восстанавливаться до Cu_2O [49]. Авторы работы [17], полагают, что промотирующий эффект меди на восстановление кобальта может быть обусловлен сильным взаимодействием между CuO и Co_3O_4 с образованием $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ фазы. Металлоксидная шпинель, в свою очередь, имеет структуру, интересную с точки зрения каталитических окислительно-восстановительных свойств. Электронный перенос обеспечивается двумя окислительными состояниями металла и открытыми тетраэдрическими пустотами с низкой степенью окисления в кристаллической подрешетке кислорода. Кроме того, образование кобальтмедной шпинели должно препятствовать диффузии меди вглубь покрытия, увеличивая таким образом активность композиций.

Таблица 7. Скорость реакции окисления CO и энергия активации для катализаторов на основе исходных и модифицированных оксидами кобальта и/или меди ПЭО-покрытий

Композиция	h , мкм	$S_{уд}$, м ² /г	$W_{50} \times 10^4$, мл/г с					Диапазон температур, °C	E_a , кДж/моль
			150°C	180°C	200°C	320°C	350°C		
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$		0.13		2.1				170–190	141.8
$\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CuO}/\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$	12 ± 2	0.11	8.7	56.0				150–180	97.8
$\text{CuO}/\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$		0.10			2.1			200–250	86.9
$\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$	13 ± 2	0.07				3.5	5.2	320–420	42.6

h – толщина покрытий, $S_{уд}$ – удельная поверхность композиций.

Поскольку удельная поверхность изучаемых композиций невысока, то в нашем случае синергетический эффект может быть связан с большим содержанием переходных металлов в “CoCu” образце (по данным РСА и РЭС), а также с более высокой способностью к восстановлению, что подтверждается сравнением Co2p и Cu2p спектров образцов после травления (рис. 2). Кроме того, следует принять во внимание различие в морфологии поверхности полученных композиций на микроуровне. Отметим, что структуры микрообъектов в “Co” и “Cu” образцах не повторяются в образце “CoCu”. В последнем можно выделить участки двух типов, отличающиеся отношением Cu : Co, — это гладкие участки (Cu : Co ≈ 1) и ежеподобные структуры (Cu : Co ≈ 2.5) с развитой поверхностью. Не исключено, что последние могут играть роль каталитически активных центров.

Таким образом, на основании проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. Сочетанием плазменно-электролитического оксидирования в силикатном растворе и пропитки в растворах нитратов Co(II) и/или Cu(II) получены катализаторы на титановой основе. Для полученных композиций установлен ряд активности в окислении CO в CO₂: Co₃O₄ + CuO/SiO₂ + TiO₂/Ti > Co₃O₄/SiO₂ + TiO₂/Ti > CuO/SiO₂ + TiO₂/Ti > SiO₂ + TiO₂/Ti.

2. Показано, что синергетический эффект, связанный с одновременным присутствием оксидов кобальта и меди, имеет место и для композиций, нанесенных на ПЭО-слои на титане. Этот эффект может быть связан с увеличением концентрации переходных металлов, с возможным образованием кобальтмедной шпинели, приводящим к облегчению восстановления кобальта и меди.

3. Установлено, что на микроуровне морфология поверхности изученных катализаторов различна. В составе Co-содержащих слоев обнаружены “чешуйки” размером ~1 × 5 мкм, для Cu-содержащих композиций характерна зернистая структура с размерами “зерен” около 150–400 нм, на поверхности Co-, Cu-содержащих композиций появляются ежеподобные структуры (диаметр “ежей” 3–5 мкм).

Авторы выражают признательность сотруднику Института химии ДВО РАН к. х. н. Т.А. Кайдаловой за проведение рентгенофазового анализа.

Исследования частично поддержаны грантами Президиума ДВО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Angelov S., Mehandjiev D., Piperov B. et al. // Appl. Catal. 1985. V. 16. № 3. P. 431.
2. Завьялова У.Ф., Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н. и др. // Нефтехимия. 2005. Т. 45. № 4. С. 281–286.
3. [Zav'yalova U.F., Tref'yakov V.F., Burdeinaya T.N. et al. // Pet. Chem. 2005 V. 45. № 4. P. 255].
4. Zhu J., Gao Q. // Microporous Mesoporous Mater. 2009. V. 124. P. 144.
5. Водянкин А.Ю., Курина Л.Н., Шилиева Л.П. // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 6. С. 1021. [Vodyankin A.Y., Kurina L.N., Shilyaeva L.P. // Russ. J. Appl. Chem. 1999. V. 72. № 6. P. 1079].
6. Колотилов С.В., Гавриленко К.С., Канцерова М.Р. и др. // Теоретическая и экспериментальная химия. 2005. Т. 41. № 6. С. 331. [Kolotilov S.V., Gavrilenko K.S., Kantserova M.R. et al. // Theor. Exp. Chem. 2005. V. 41. № 6. P. 347].
7. Baker J.E., Burch R., Hibble S.J., Loader P.K. // Appl. Catal. 1990. V. 65. № 2. P. 281.
8. Courty P., Durand D., Freund E., Sugier A. // J. Mol. Catal. 1982. V. 17. № 2–3. P. 241.
9. Su J.J., Mao W., Xu X.C. et al. // AIChE J. 2014. V. 60. № 5. P. 1797.
10. Formasary G., Gusi S., Trifiro F., Vaccary A. // Ind. Eng. Chem. Res. 1987. V. 26. № 8. P. 1500.
11. Zavyalova U., Nigrovski B., Pollok K. et al. // Appl. Catal. B-Environ. 2008. V. 83. P. 221.
12. Lojewska J., Kolodziej A., Kapica R. et al. // Catal. Today. 2009. V. 147S. P. S94.
13. Galvez M.E., Ascaso S., Moliner R. et al. // Top. Catal. 2013. V. 56. № 1–8. P. 493.
14. Zabuga V.Y., Tsapyuk G.G., Ishchenko O.V. et al. // J. Superhard Mater. 2011. V. 33. № 5. P. 315.
15. Stoyanova D., Christova M., Dimitrova P. et al. // Appl. Catal. B-Environ. 1998. V. 17. № 3. P. 233.
16. Wojciechowska M., Zielinski M., Malczewska A. et al. // Appl. Catal. A-Gen. 2006. V. 298. P. 225.
17. Li D.B., Liu X.H., Zhang Q.H. et al. // Catal. Lett. 2009. V. 127. № 3–4. P. 377.
18. Fierro G., Lo Jacono M., Inversi M. et al. // Top. Catal. 2000. V. 10. P. 39.
19. Садыков В.А., Павлова С.Н., Бунина Р.В. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 2. С. 243. [Sadykov V.A., Pavlova S.N., Bunina R.V. et al. // Kinet. Catal. 2005. T. 46. № 2. C. 227].
20. Попова Н.М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. М.: Химия, 1991. 176 с. [Popova N.M. Katalizatory ochistki gazovykh vybrosov promyshlennykh proizvodstv (Catalysts for Purification of Exhaust Gases from Industrial Plants) Moscow: Khimiya, 1991. 176 s. in Russian].
21. Avila P., Montes M., Miro E.E. // Chem. Eng. J. 2005. V. 109. № 1–3. P. 11.
22. Кузьмина Р.И., Севостьянов В.П. // Рос. хим. журн. 2000. Т. 44. № 1. С. 71. [Kuzmina R.I., Sevost'yanov V.P. // Rus. Chem. J. 2000. V. 44. № 1. P. 71. In Russian].
23. Freund H.J. // Surf. Sci. 2007. V. 601. P. 1438.
24. Hönicke D. // Appl. Catal. 1983. V. 5. № 2. P. 179.
25. Ganley J.C., Riechmann K.L., Seebauer E.G. // J. Catal. 2004. V. 227. № 1. P. 26.
26. Tikhov S.F., Chernykh G.V., Sadykov V.A. et al. // Catal. Today. 1999. V. 53. № 4. P. 639.
27. Lebukhova N.V., Rudnev V.S., Chigrin P.G. et al. // Surf. Coat. Technol. 2013. V. 231. P. 144.
28. Walsh F.C., Low C.T.J., Wood R.J.K. et al. // Trans. Inst. Met. Finish. 2009. V. 87. № 3. P. 122.

28. Jiang B.L., Wang Y.M. Plasma electrolytic oxidation treatment of aluminium and titanium alloys, in: Dong H. (Ed.), *Surface Engineering of Light Alloys*, Wood-head Publishing Limited, Oxford, Cambridge / New Delhi, 2010. P. 110–154.
29. Руднев В.С. // Защита металлов. 2008. Т. 44. № 3. С. 283. [Rudnev V.S. // Prot. Met. 2008. V. 44. № 3. P. 263].
30. Curran J.A., Clyne T.W. // Acta Mater. 2006. V. 54. № 7. P. 1985–1993.
31. Vasilyeva M.S., Rudnev V.S., Ustinov A.Yu. et al. // Appl. Surf. Sci. 2010. V. 257. № 4. P. 1239.
32. Ведь М.В., Сахненко Н.Д. // Коррозия: материалы, защита. 2007. № 10. С. 36.
33. El-Shobaky H.G. Appl. Catal. A: Gen. 2004. V. 278. № 1. P. 1.
34. Лукиянчук И.В., Черных И.В., Руднев В.С. et al. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 2. С. 183. [Lukiyanchuk I.V., Chernykh I.V., Rudnev V.S. et al. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2014. V. 50. № 2. P. 209].
35. Гриликес С.Я. Обезжиривание, травление и полирование металлов. Л.: Машиностроение, 1977. 112 с. [Grilikhes S.Yu. Obezhirivanie, travlenie i polirovanie metallov (Metal degreasing, etching and polishing). Leningrad: Mashinostroenie, 1977. 122 p].
36. Бобров Н.Н., Леонов А.С., Белов А.Н. и др. // Катализ в промышленности. 2005. № 2. С. 50. [Bobrov N.N., Leonov A.S., Belov A.N. et al. // Catalysis in Industry. 2005. № 2. P. 50. In Russian].
37. Дульнев А.В., Ефремов В.Н., Обысов М.А. и др. // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. № 9. С. 1501. [Dul'nev A.V., Efremov V.N., Obysov M.A. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2004. V. 77. № 9. P. 1491].
38. Вовна В.И., Гнеденков С.В., Гордиенко П.С. и др. // Электрохимия. 1998. Т. 34. № 10. С. 1208. [Vovna V.I., Gnedenkov S.V., Gordienko P.S. et al. // Russ. J. Electrochem. 1998. V. 34. № 10. P. 1090].
39. Руднев В.С., Ваганов-Вилькинс А.А., Устинов А.Ю., Недозоров П.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 3. С. 277. [Rudnev V.S., Vaganov-Vil'kins A.A., Ustinov A.Y., Nedozorov P.M. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2011. V. 47. № 3. P. 330].
40. Biesinger M.C., Payne B.P., Grosvenor A.P. et al. // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 257. № 7. P. 2717.
41. Espinós J.P., Morales J., Barranco A. et al. // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. № 27. P. 6921.
42. Семтерфильд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. М.: Мир, 1984. 520 с. [Satterfield C.N. Heterogenous Catalysis in Practice. New York: McGraw Hill, 1980. 416 p].
43. Xu L.P., Sithambaram S., Zhang Y.S. et al. // Chem. Mater. 2009. V. 21. № 7. P. 1253.
44. Jiang X., Zhang L., Wybornov S. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. V. 4. № 8. P. 4062.
45. Lukiyanchuk I.V., Rudnev V.S., Chernykh I.V. et al. // Surf. Coat. Technol. 2013. V. 231. P. 433.
46. Patcas F., Krysmann W. // Appl. Catal. A-Gen. 2007. V. 316. № 2. P. 240.
47. Соловьев С.А., Орлик С.Г. // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. № 5. С. 734. [Solov'ev S.A., Orlik S.N. // Kinet. Catal. 2009. V. 50. № 5. P. 705].
48. Jia L., Guo Y., Tran T.P. et al. // J. Chem. Eng. Jpn. 2012. V. 45. № 8. P. 590.
49. Smith M.L., Campos A., Spivey J.J. // Catal. Today. 2012. V. 182. № 1. P. 60.