

УДК 542.943.7:546.73:547.313.2

ИЗМЕНЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ И СЕЛЕКТИВНОСТИ КОБАЛЬТА В ОКИСЛЕНИИ ЭТИЛЕНА ПРИ СТУПЕНЧАТОМ ОКИСЛЕНИИ ЕГО ПОВЕРХНОСТИ

© 2023 г. В. Ю. Бычков^а, *, Ю. П. Тюленин^а, А. А. Гулин^а, В. Н. Корчак^а
^аФГБУН ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия
*e-mail: bychkov@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 01.02.2023 г.

После доработки 19.04.2023 г.

Принята к публикации 19.04.2023 г.

Исучена зависимость каталитической активности фольги Со в окислении этилена от степени окисленности поверхности Со при ступенчатом окислении фольги. Эксперименты проводили при температурах 500–800°C импульсным методом с попеременной подачей тестовых импульсов смеси 0.2% C₂H₄–0.25% O₂–1% Ar–He и окислительных импульсов смеси 1% O₂–1% Ar–He. Степень окисленности поверхности Со-фольги менялась от полностью восстановленной поверхности до глубины окисления порядка сотни “монослоев” оксида кобальта. С помощью рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) показано, что на первом этапе ступенчатого окисления (от 0 до ~60 “монослоев” оксида) при всех температурах образуется СоО, и можно проследить изменение морфологии поверхности. В таком состоянии образцы имеют относительно высокую активность в парциальном и глубоком окислении этилена при 500–600°C, однако при 700–800°C глубокое окисление практически отсутствует, и скорость парциального окисления гораздо ниже, чем при 500–600°C. На втором этапе окисления поверхности (от ~60 до ~120 “монослоев” оксида) при 500–600°C наблюдается образование Со₃О₄, а также постепенное упорядочение кристаллов оксида. В этом состоянии образцы имеют постоянную (500°C) или экстремальную (600°C) активность в глубоком окислении этилена. Напротив, повышение температуры до 800°C приводит к резкому снижению каталитической активности фольги Со в указанном интервале степени окисленности.

Ключевые слова: кобальт, оксиды кобальта, морфология поверхности металла, окисление этилена

DOI: 10.31857/S0453881123060047, EDN: KSEZBK

ВВЕДЕНИЕ

Катализаторы на основе кобальта широко применяются в реакциях глубокого и парциального окисления углеводородов, углекислотной конверсии метана, гидрирования и дегидрирования, синтезе Фишера–Тропша и др. [1–8]. Известно, что состояние кобальта в образце может меняться от металлического Со до Со³⁺ в зависимости от реакционных условий (состав реакционного газа, температура реакции). Обычно при этом также изменяются активность и селективность Со-содержащих систем. В литературе можно найти экспериментальные данные, подтверждающие влияние степени окисления Со на его каталитическую активность. Например, в работе [9] методами

рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и рентгеновской абсорбционной спектроскопии (ХАС) изучали активность кобальта в реакции окисления метанола. Было установлено, что на металлическом Со метанол превращается в H₂ и СО, Со₃О₄ катализирует глубокое окисление метанола, а СоО – парциальное окисление до СН₂О. Показано, что степень окисления кобальта меняется под действием реакционной среды, и в условиях реакции существует промежуточное состояние СоО_х. Авторы [10] исследовали нанесенные Со-катализаторы в реакциях гидрирования СО или СО₂, сравнивая активность и селективность полностью и не полностью восстановленных образцов. В случае Со/TiO₂ частично восстановленные образцы имели более высокую активность. Обратную зависимость наблюдали для образца Со/SiO₂. Влияние степени окисления Со на скорость окисления монооксида углерода наблюдали в [11–14]. В работе [11] изучали окисление СО на Со₃О₄, про-

Сокращения и обозначения: РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, ТПД – термопрограммированная десорбция, ЭДС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия; РФА – рентгенофазовый анализ; СЭМ – сканирующая электронная микроскопия.

каленном при разных температурах. Было обнаружено, что самая высокая каталитическая активность фиксировалась при достижении определенного отношения Co^{2+} и Co^{3+} . Авторы [12] методом РФЭС определяли отношение $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ на поверхности катализатора и показали, что, наряду с другими факторами, отношение $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ влияло на скорость окисления СО. В работе [13] установили важность трехвалентного состояния Со для достижения высоких скоростей реакции. В [14] окисление СО исследовали с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии при повышенном давлении (АР-ХПС). Было установлено, что в процессе окисления СО в интервале температур 140–180°C активная фаза СоО постепенно превращается в Co_3O_4 . По сравнению с поверхностной фазой СоО образующаяся поверхностная фаза Co_3O_4 более активна в окислении СО, что видно из меньшей величины энергии активации. Реакцию этанола на поверхностях металлического и окисленного кобальта изучали в работе [15], используя термопрограммированную десорбцию (ТПД) и РФЭС. Основной реакцией этоксидных частиц на поверхности металлического кобальта было декарбонилирование с появлением СО, H_2 и углерода. Напротив, CoO_x поверхности, которые преимущественно содержали Co^{2+} , были селективными в дегидрировании этоксидных групп с формированием ацетальдегида при 400 К. Более окисленные Со-поверхности, которые содержали и Co^{2+} , и Co^{3+} , были активны в глубоком окислении этанола с образованием СО, CO_2 и H_2O . Похожие результаты были получены в работе [16] для разложения метанола на Со(0001). Авторы [17] сообщали, что образцы, содержащие металлический кобальт, активны в паровой конверсии этанола, тогда как Co^{2+} способствует дегидрированию этанола. Окисление метана на $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ исследовали в [18]. Было показано, что увеличение содержания Co^{3+} способствовало повышению каталитической активности. Авторы [19] испытывали мезопористые оксиднокобальтовые катализаторы для полного окисления *o*-ксилола и установили, что самым лучшим был образец с наибольшим количеством Co^{2+} на поверхности.

Анализ литературы позволяет заключить, что для кобальтовых катализаторов характерно образование состояний с одновременным присутствием атомов/ионов кобальта с разными значениями степени окисления: Co^0 , Co^{2+} и Co^{3+} . В то же время есть разногласия в выводах о максимальной активности и селективности состояний с разными соотношениями Co^{2+} и Co^{3+} . Мы полагаем, что одной из причин таких разногласий является то, что в большинстве исследований авторы проводили тестирование каталитических свойств в ограничен-

ных интервалах изменения степени окисленности кобальта (как и в нашей предыдущей работе [20], мы используем выражение “степень окисленности”, чтобы оценить положение изучаемого образца кобальта на условной шкале, отражающей количество кислорода, поглощенного при окислении металлического кобальта). Поэтому представлялось интересным проследить изменение каталитической активности и селективности кобальта в максимально широком интервале степени окисленности Со — от полностью восстановленного (металлического) Со до максимально окисленного Со. Ранее [20] мы проводили подобные эксперименты для процесса окисления этилена на никеле. Реакция окисления этилена была выбрана в качестве тестовой, поскольку по сравнению с другими использованными нами углеводородами в случае этилена состав реакционной газовой среды был наиболее удобен для измерения каталитической активности нашими методами. Мы применяли методику, предусматривающую взаимодействие никелевой фольги в протоке с попеременными импульсами тестовой этилен-кислородной смеси и окисляющими импульсами кислородсодержащей смеси. Результатом было построение зависимостей активности и селективности катализатора от измеренной степени его окисленности при разных температурах реакции. Целью настоящей работы было проведение аналогичного исследования для кобальтовой фольги.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучали образцы фольги Со размером $5 \times 6 \times 0,1$ мм. Образцы помещали в трубчатый кварцевый реактор с внутренним диаметром 6 мм. Трубку реактора устанавливали вертикально. Образец фольги также располагали вертикально по центру трубки. Поток газа подавали в реактор сверху вниз, так что протекающий газ обтекал поверхность фольги. Через отверстие в печи реактора можно было визуально наблюдать изменение цвета поверхности образца, обращенной к наблюдателю.

Свежие образцы нагревали в потоке Не до 700°C и затем подвергали трехкратному окислению (1% O_2 –1% Ar–Не, 3 мин, 20 мл/мин) и восстановлению (H_2 , 3 мин, 20 мл/мин). Такая обработка приводила к воспроизводимому развитию поверхности фольги. Подготовленные указанным образом образцы выступали в качестве исходных для дальнейших экспериментов. Их охлаждали или нагревали в потоке Не до выбранной температуры в интервале 500–800°C и восстанавливали водородом (3 мин, 20 мл/мин). Затем поток H_2 заменяли на поток Не (20 мл/мин) и через 3 мин начинали попеременно пускать 0.5 мл импульсы тестовой реакционной смеси 0.2% C_2H_4 –0.25% O_2 –1% Ar–Не и окислительной смеси

Таблица 1. Предельно достигаемое окисление Со-фольги в ходе импульсного окисления при разных температурах и соответствующие величины глубины окисления в “монослоях”

$T, ^\circ\text{C}$	Поглощение O_2 , мкмоль	“Монослой” O_2 , мкмоль	Число “монослоев”
500	7.9	0.0625	125
600	6.6	0.0625	105
700	5.4	0.0625	85
800	5.5	0.0625	88

1% O_2 –1% Ar – He . Интервал времени между импульсами был 1 мин. Часть газового потока, выходящего из реактора, направляли в масс-спектрометр OmniStar GSD 301 (“Pfeiffer Vacuum”, Германия). Масс-спектрометр непрерывно регистрировал сигналы с $m/z = 2$ (H_2), 18 (H_2O), 27 (C_2H_4), 28 (CO , CO_2 , C_2H_4), 32 (O_2), 40 (Ar), 44 (CO_2). Чтобы определить содержание CO в продуктах, из сигнала с $m/z = 28$ вычитали величины, соответствующие вкладам от CO_2 и C_2H_4 . Используя сигнал от Ar в качестве внутреннего стандарта, вычисляли содержание компонентов в реакционных импульсах после контакта с катализатором. В импульсах окислительной смеси 1% O_2 –1% Ar – He после реакции измеряли концентрацию кислорода и вычисляли количество поглощенного кислорода в молях по формуле:

$$n_{\text{O}_2} = \frac{(C_{\text{O}_2\text{исх}} - C_{\text{O}_2})V_{\text{имп}}}{100 \times 24}$$

где n_{O_2} – количество поглощенного O_2 (моль); $C_{\text{O}_2\text{исх}}$ и C_{O_2} – концентрацию O_2 в импульсе (об. %) до и после реакции; $V_{\text{имп}}$ – объем импульса (л). Рассчитанные величины n_{O_2} для каждого импульса окислительной смеси суммировали, получая величины степени окисленности образца (величины, приведенные в табл. 1 и на рис. 1а–1г). Данные о каталитической активности образца в импульсах тестовой реакционной смеси 0.2% C_2H_4 –0.25% O_2 –1% Ar – He считали относящимися к суммарной величине степени окисленности, достигнутой в предшествующем импульсе окислительной смеси.

Величину “монослойного” окисления поверхности данных металлических образцов определяли, используя термовесы SETSYS EVOLUTION 16/18 (“Setaram”, Франция), соединенные с масс-спектрометром OmniStar GSD 301. Образцы фольги Со помещали в ячейку термовесов, восстанавливали в потоке H_2 при 500°C и затем окисляли в потоке смеси 1% O_2 – He при 100°C в течение 20 мин. После окисленные образцы нагревали в потоке H_2 (30 мл/мин) со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 500°C и находили величину снижения веса образца в интервале 150 – 250°C из-за восстановления оксида металла.

Фазовый состав исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра Smartlab SE (“Rigaku”, Япония) с излучением $\text{CuK}\alpha$. При измерениях шаг сканирования был 0.005° , скорость сканирования – $1^\circ/\text{мин}$. Массовый состав и параметры решетки определяли с помощью программы SmartLab Studio II, используя метод Ритвилда. Для получения каждого образца для РФА брали новый кусок Со-фольги, осуществляли предварительную подготовку, как описано выше, и выполняли эксперимент с попеременными импульсами смесей 0.2% C_2H_4 –0.25% O_2 –1% Ar – He и 1% O_2 –1% Ar – He , заканчивая его после заданного числа импульсов. Затем образец быстро охлаждали в потоке гелия и выполняли измерение РФА *ex situ*. В экспериментах, проведенных при температурах 500, 600, 700 и 800°C , было подготовлено 4, 6, 4 и 5 образцов соответственно (далее данные образцы обозначаются сочетанием температуры эксперимента и буквы: А-500, В-500, С-500, D-500 соответственно, А-600 и т.д.). На рис. 1а–1г отмечено буквами, какому положению по шкале степени окисленности соответствуют приготовленные образцы. Эти же образцы использовали для СЭМ-исследований.

Морфологию поверхности Со-фольги после различных обработок изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Prisma E (“Thermo Fisher Scientific”, Чехия), также оснащенного детектором для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Образцы были теми же, что и для рентгенофазового анализа.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Определение максимальной степени окисленности и глубины окисления поверхности кобальта

В наших экспериментах по импульсному окислению Со-фольги в первых импульсах кислородной смеси наблюдалось практически полное поглощение O_2 . По мере увеличения степени окисленности Со величины конверсии O_2 в импульсе постепенно уменьшались вплоть до практического прекращения поглощения газообразного кислорода. В табл. 1 приведены величины окисленности, достигнутые для образцов Со-фольги при разных температурах. Эти величины пред-

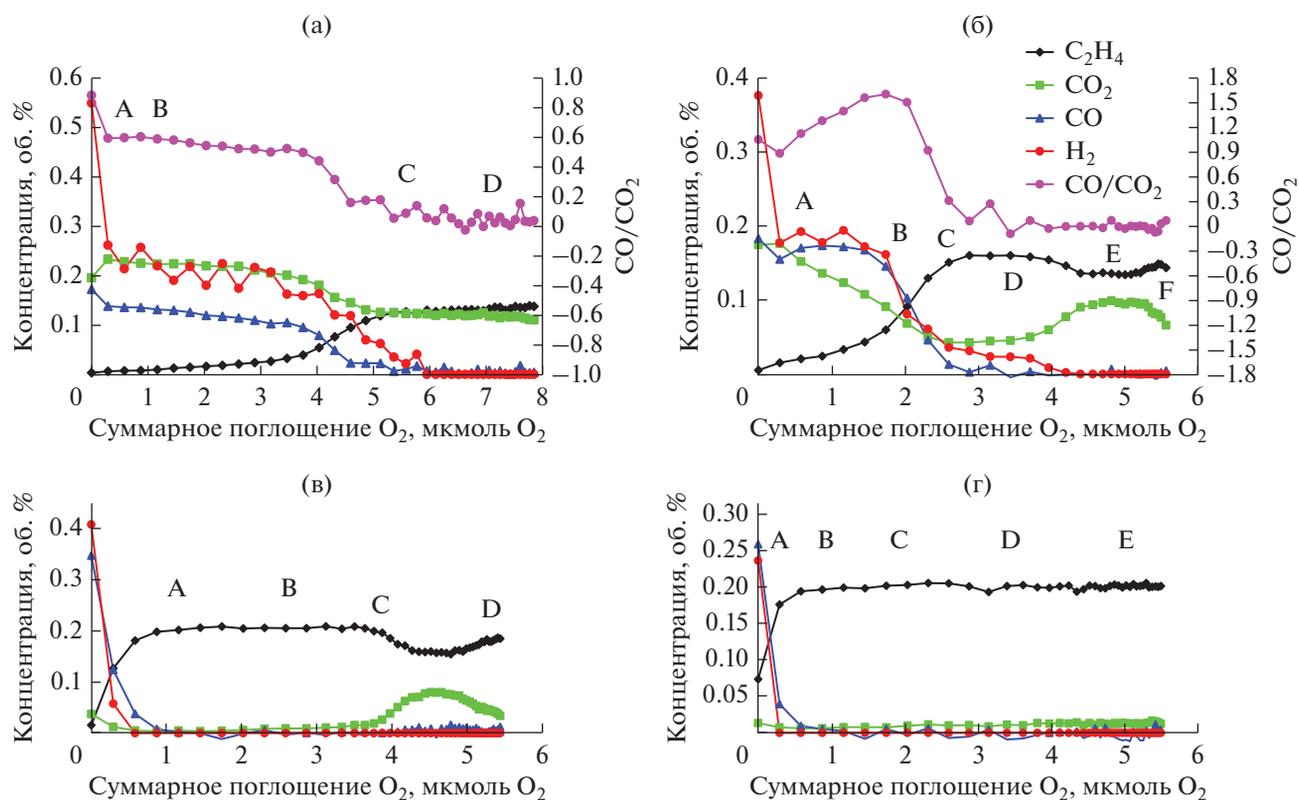


Рис. 1. Изменение концентраций этилена, CO_2 , CO и H_2 при взаимодействии восстановленной Co -фольги с попеременными импульсами смесей $0.2\% \text{C}_2\text{H}_4-0.25\% \text{O}_2-1\% \text{Ag-He}$ и $1\% \text{O}_2-1\% \text{Ag-He}$, построенные относительно суммарных величин O_2 , поглощенного образцом, при температурах 500 (а), 600 (б), 700 (в) и 800°C (г).

ставляют собой граничные значения интервалов, в которых мы изучали влияние степени окисленности Co на его каталитическую активность.

Чтобы оценить толщину окисленного слоя на поверхности Co -фольги, мы измерили величину “монослойного” окисления образцов при 100°C . Принято считать, что при этой температуре переходные металлы окисляются практически без диффузии кислорода вглубь кристаллов [21–24]. Методика описана в экспериментальной части. Для изученного образца Co величина “монослойного” окисления поверхности составила 0.0625 мкмоль O_2 , что гораздо меньше, чем количество O_2 , суммарно поглощаемое фольгой Co при $500-800^\circ\text{C}$ в ходе импульсного окисления. Это означает, что интервалы окисленности поверхности Co , которые мы исследовали, соответствуют глубине окисления поверхности в десятки атомарных слоев. Вычисленные оценки числа “монослоев” также приведены в табл. 1.

Имеет смысл сопоставить измеренную величину “монослойного” окисления с расчетной величиной атомарного покрытия, ожидаемого для указанной геометрии образца фольги Co . Для суммарной площади фольги ~ 60 mm^2 в расчете на 1×10^{19} атомов/ m^2 поверхности металла монослой

поверхности должен содержать 6×10^{14} атомов или 10^{-3} мкмоль адсорбента. Измеренная величина 0.0625 мкмоль O_2 более чем на порядок превосходит эту расчетную оценку. Очевидно, такое превышение вызвано большой шероховатостью поверхности нашего образца, что подтверждается данными сканирующей электронной микроскопии (см. ниже).

Изменение каталитической активности кобальта при его ступенчатом окислении

Попеременные импульсы тестовой смеси $0.2\% \text{C}_2\text{H}_4-0.25\% \text{O}_2-1\% \text{Ag-He}$ и окислительной смеси $1\% \text{O}_2-1\% \text{Ag-He}$ пускали на предварительно восстановленную Co -фольгу при температурах $500, 600, 700$ и 800°C . Результаты опытов приведены на рис. 1а–1г.

Восстановленный Co имеет самую высокую каталитическую активность в парциальном окислении этилена до CO и H_2 . Неожиданно скорость реакции в первом импульсе уменьшается с ростом температуры (табл. 2). При повышении температуры от 500 до 800°C конверсия этилена снижается от 98.3 до 63.1% . Если при $T = 500$ и 600°C скорости образования CO и CO_2 близки, то при

Таблица 2. Конверсия этилена и содержание продуктов реакции в первых импульсах взаимодействия смеси 0.2% C₂H₄–0.25% O₂–1% Ar–He с восстановленной фольгой Co

T, °C	X(C ₂ H ₄), %	H ₂ , об. %	CO, об. %	CO ₂ , об. %
500	98.3	0.55	0.17	0.2
600	97.3	0.38	0.18	0.18
700	92.2	0.41	0.35	0.037
800	63.1	0.24	0.26	0.014

T = 700 и 800°C количество CO на порядок превышает количество CO₂.

Ступенчатое окисление Co при 500°C на начальном этапе не приводит к резким скачкам каталитической активности и селективности. В процессе добавления 10 импульсов смеси 1% O₂–1% Ar–He конверсия этилена снижается с 98.3 до 88%. Состав продуктов при этом почти не меняется, отношение CO/CO₂ находится в интервале 0.5–0.6. Визуальное наблюдение изменения цвета поверхности Co фольги при ее импульсном окислении (цвета побежалости) показывает, что окисление поверхности происходит неравномерно: сначала окисляется первый по течению участок фольги, а затем область окисления распространяется в направлении потока газа. После ~11 импульсов окисления поверхность Co становится равномерно серой и уже не меняется с последующими импульсами O₂–He. Это означает достижение значительной глубины окисления поверхности (суммарное поглощение кислорода составляет ~4 мкмоль O₂). В этот момент отмечается снижение каталитической активности образца: образование CO и H₂ падает почти до нуля, а образование CO₂ уменьшается в ~2 раза. Дальнейшее окисление катализатора не вызывает существенного изменения каталитической активности.

При 600°C начальный этап окисления поверхности Co сокращается: равномерное серое окрашивание без цветов побежалости наблюдается уже после 8 импульсов смеси O₂–He. Как и при 500°C, в данном интервале поглощения O₂ (0–2 мкмоль O₂) фиксируется высокая активность Co в парциальном и глубоком окислении (рис. 1б). Интересно, что на этом этапе отношение CO/CO₂ в продуктах реакции заметно растет от 0.9 до 1.6 (рис. 1б). При дальнейшем окислении образца в интервале 2–4 мкмоль O₂ величина конверсии этилена падает до 20%, но потом опять начинает расти, достигая максимума 35% при 5 мкмоль O₂, после чего снова снижается до 30%. В таком состоянии кобальт катализирует только глубокое окисление этилена до CO₂.

При 700°C зависимость каталитической активности от степени окисления Co снова изменяется. Скорость глубокого окисления на предвари-

тельно восстановленном Co резко уменьшается, и отношение CO/CO₂ в первых двух импульсах (рис. 1в) составляет ~10. При величине степени окисления 1 мкмоль O₂ активность резко снижается, и конверсия этилена падает практически до 0. Такая активность сохраняется при дальнейшем окислении до ~3.5 мкмоль O₂, после чего она постепенно возрастает, достигая максимума (конверсия этилена – 22%) при 4.6 мкмоль O₂. При этом происходит только глубокое окисление этилена. Последующее окисление до 5.5 мкмоль O₂ приводит к снижению конверсии до 7%.

При повышении температуры до 800°C каталитическая активность предварительно восстановленного кобальта заметно уменьшается (рис. 1г). В первом импульсе смеси 0.2% C₂H₄–0.25% O₂–1% Ar–He конверсия этилена составляет только 63% и падает почти до 0 после окисления до ~0.5 мкмоль O₂. Такая низкая активность сохраняется в ходе дальнейшего окисления до 5.5 мкмоль O₂.

Рентгенофазовый анализ

На рис. 1а–1г буквами (А, В, С и т.д.) отмечены точки, в которых определяли фазовый состав образца с помощью РФА. Для получения каждого образца для РФА брали новый кусок Co фольги, проводили предварительную подготовку и выполняли эксперимент с попеременными импульсами смесей 0.2% C₂H₄–0.25% O₂–1% Ar–He и 1% O₂–1% Ar–He, заканчивая его после заданного числа импульсов. Затем образец быстро охлаждали в потоке гелия и выполняли измерение РФА *ex situ*. В табл. 3 приведены данные о фазовом составе образцов и параметрах кристаллической решетки образующихся оксидов CoO и Co₃O₄. В качестве примера на рис. 2 представлены дифрактограммы четырех образцов, приготовленных при 500°C.

Результаты РФА образцов, тестированных при температуре 500°C, свидетельствуют, что в интервале степени окисленности 0–4 мкмоль O₂ (точки А и В на рис. 1а) наблюдается уменьшение содержания металлического кобальта и образование оксида кобальта CoO. Формирования Co₃O₄ в этом интервале не происходит. При дальнейшем окислении образца свыше 4 мкмоль O₂ кроме роста

Таблица 3. Фазовый состав образцов и параметры кристаллической решетки по данным РФА

Образец	Со, мас. %	СоО, мас. %	Со ₃ О ₄ , мас. %	<i>a</i> (СоО), Å	<i>a</i> (Со ₃ О ₄), Å	ОКР СоО, Å
500°C						
A-500	85	15	—	4.2642	—	353
B-500	81	19	—	4.2622	—	387
C-500	56	26	18	4.2722	8.137	416
D-500	40	40	20	4.2649	8.1305	445
600°C						
A-600	87	13	—	4.2664	—	630
B-600	76	24	—	4.2747	—	628
C-600	61	39	—	4.2687	—	663
D-600	47	53	—	4.2682	—	746
E-600	32.5	57.5	10	4.2656	8.1725	522
F-600	24	46	30	4.2644	8.1004	Не определяли
700°C						
A-700	65	35	—	4.2715	—	1027
B-700	55	45	—	4.267	—	966
C-700	30	70	—	4.2665	—	1086
D-700	20	80	—	4.2613	—	908
800°C						
A-800	90	10	—	4.2649	—	706
B-800	80	20	—	4.2743	—	732
C-800	50	50	—	4.2645	—	847
D-800	25	75	—	4.2639	—	1015
E-800	8	92	—	4.2646	—	1164

Прочерки означают, что фаза Со₃О₄ в образце отсутствует.

количества СоО зафиксировано появление оксида Со₃О₄.

Изменения фазового состава Со-фольги в ходе тестирования при температуре 600°C также показывают постепенное снижение содержания металла и возрастание доли СоО вплоть до величины степени окисленности ~5 мкмоль. При дальнейшем окислении количество СоО снижается за счет повышения содержания Со₃О₄. Заметно, что параметр решетки *a* у СоО постепенно уменьшается по мере увеличения степени окисленности (от состояния В к F) (табл. 3).

В опытах при температурах 700 и 800°C образование фазы Со₃О₄ не наблюдается даже при высоких степенях окисленности. При 700°C также отмечается постепенное уменьшение параметра решетки *a* у СоО, тогда как в опытах при 800°C величины *a* остаются приблизительно постоянными.

Микроскопическое исследование

На рис. 3 показана микрофотография образца Со-фольги после предварительной подготовки при 700°C перед каталитическим тестированием.

На изображении видны кристаллиты Со размером 0.5–1 мкм с гладкой поверхностью. Между некоторыми кристаллитами заметны микропоры размером 0.5–1 мкм. Таким образом, образцы перед каталитическим тестированием содержат пористый поверхностный слой, более развитый относительно исходной Со-фольги.

Кроме того, проведены ЭДС- и СЭМ-исследования некоторых образцов, выбранных для рентгеновского анализа (см. выше) после испытания каталитической активности при температурах 500, 600, 700 и 800°C. Среди тестированных при 500°C для микроскопического исследования отобраны образцы В и D (рис. 1а, далее В-500 и D-500), для которых активность и селективность окисления этилена принципиально различалась. Из тестированных при 600°C взяты образцы Е и F (рис. 1б) (далее Е-600 и F-600), также интересные с точки зрения изменения каталитической активности. Из этих же соображений выбраны образцы А-700 и D-700 (рис. 1в) и А-800 и D-800 (рис. 1г).

На рис. 4 приведены кривые содержания Со и О на поверхности образцов В-500 и D-500 после испытания каталитической активности при 500°C.

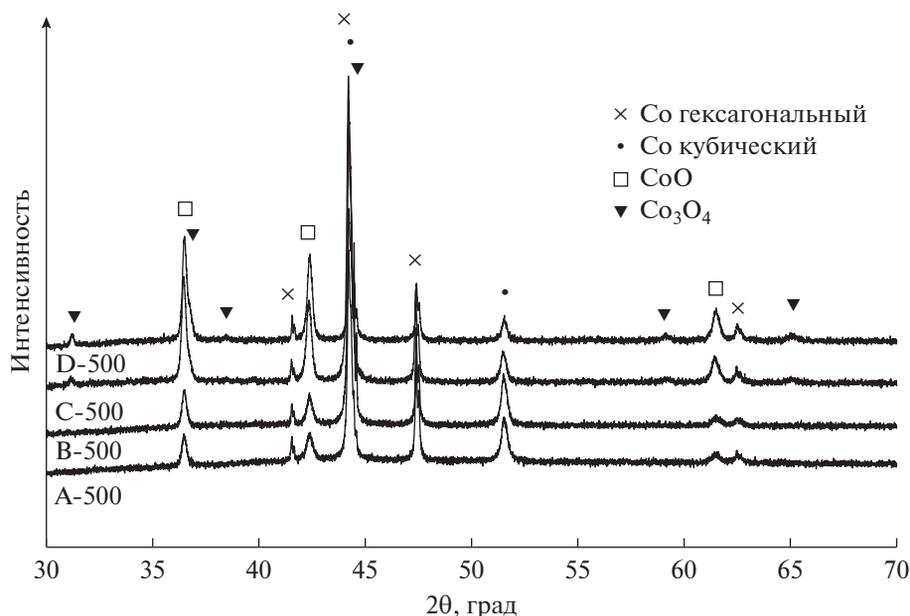


Рис. 2. Дифрактограммы образцов А-500, В-500, С-500 и D-500.

Серию измерений для каждого образца выполняли вдоль прямой линии, проходящей вдоль направления потока протекающего газа, с шагом ~0.1 мм. Наиболее интенсивными были линии Co и O на энергодисперсионных спектрах. Оценочное суммарное количество Co и O – свыше 90 ат. %. В качестве примесей зарегистрированы C, N, Al, Fe. Для образца D-500 соотношение интенсивностей сигналов Co и O (I_{Co}/I_O) составляет примерно 1.1 и существенно не варьируется вдоль поверхности фольги. Напротив, для образца В-500 среднее соотношение $I_{Co}/I_O = 3.1$, но значения в отдельных точках постепенно меняются вдоль линии, соответствующей протеканию газа у по-

верхности фольги. Для изученного интервала длиной 4 мм в верхнем по течению положении $I_{Co}/I_O = 1.5$, а в нижней по течению точке $I_{Co}/I_O = 7.0$, то есть верхняя область поверхности образца является относительно более окисленной.

Микроснимки СЭМ на рис. 5а–5г, сделанные для образца В-500 вдоль направления течения газа от менее окисленного до более окисленного состояния согласно результатам ЭДС, позволяют проследить изменение морфологии поверхности фольги по мере роста степени окисленности. На первом этапе (рис. 5а) на поверхности кристаллитов Co образуются пластинчатые кристаллы (“че-

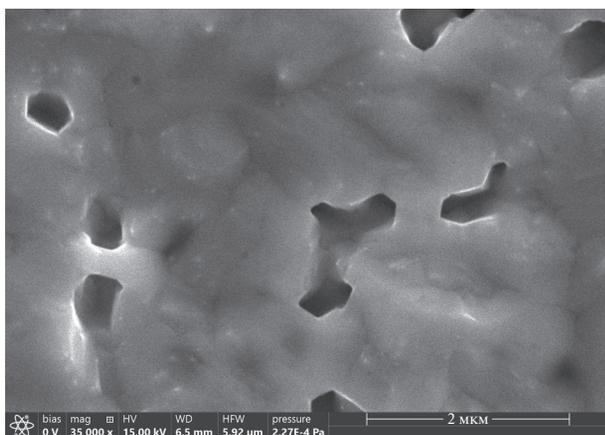


Рис. 3. Микрофотография образца Co-фольги после предварительной подготовки при 700°C перед каталитическим тестированием.

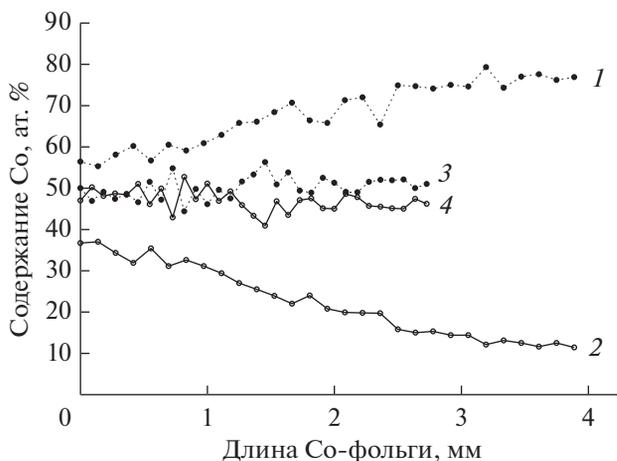


Рис. 4. Содержание Co (1, 3) и O (2, 4) на поверхности образцов В-500 (1, 2) и D-500 (3, 4) по данным ЭДС по направлению течения газа.

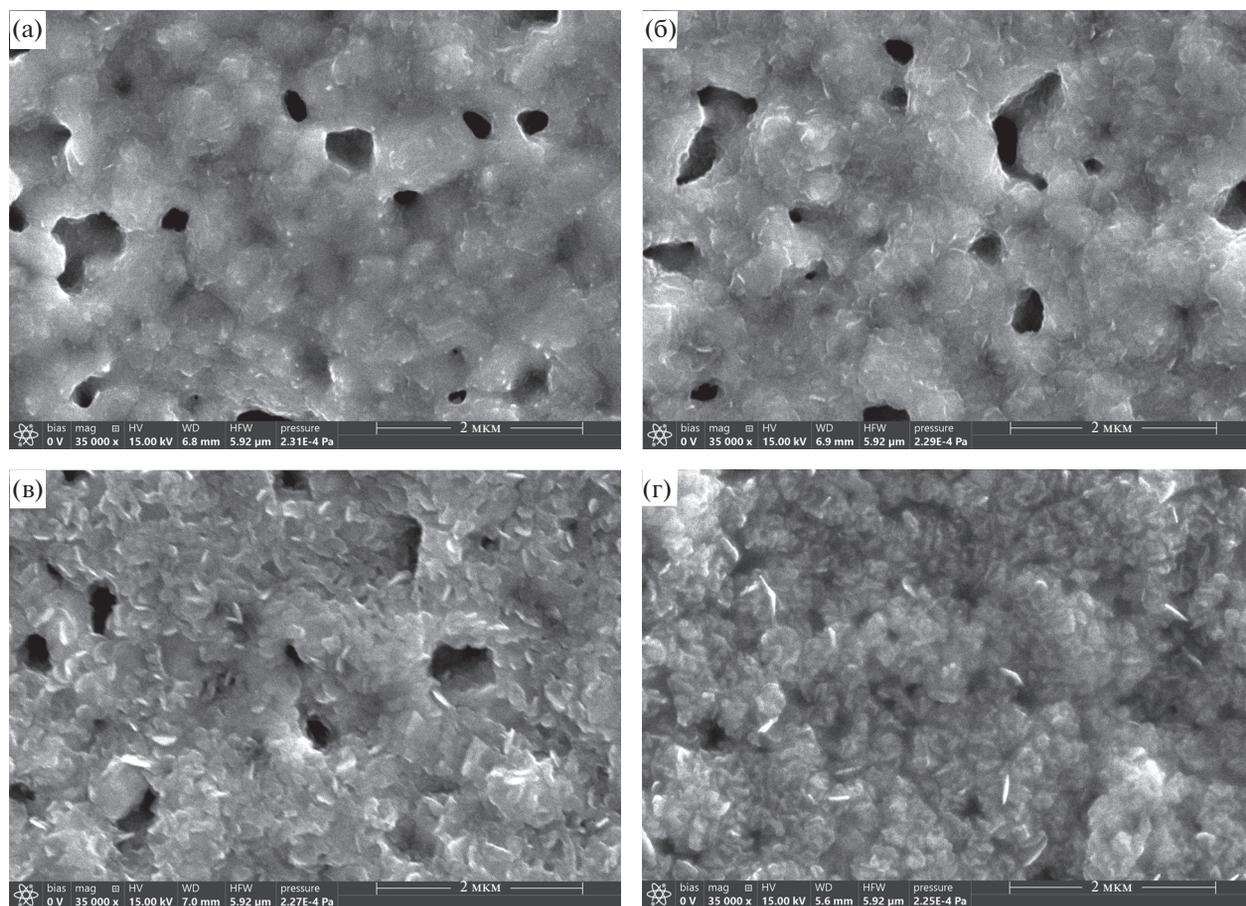


Рис. 5. СЭМ-изображения образца В-500, сделанные вдоль направления течения газа навстречу потоку (а–г).

шуйки”) оксида кобальта CoO (по данным РФА); цвет фольги практически не отличается от цвета исходного восстановленного образца. Затем (рис. 5б) количество этих “чешуек” увеличивается, и они покрывают все видимые кристаллиты Co . В таком состоянии поверхность фольги имеет черный

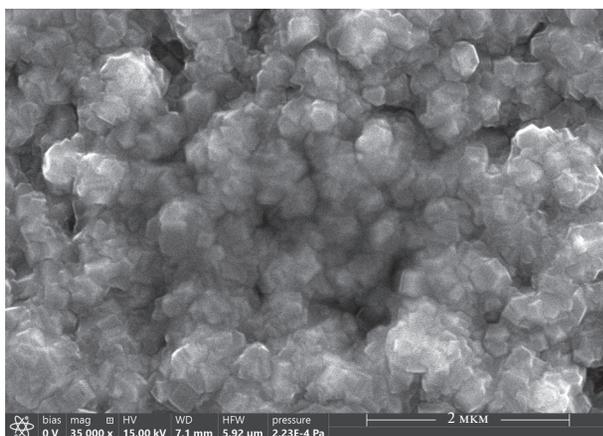


Рис. 6. СЭМ-изображение образца D-500.

цвет. На следующем этапе (рис. 5в) заметно образование пластинчатых кристаллов, расположенных под большим углом к поверхности металла – вплоть до 90° . В этом состоянии фольга имеет ярко синий цвет. В наиболее окисленной области образца В-500 частицы оксида начинают заполнять микропоры между кристаллитами Co (рис. 5г). Поверхность приобретает серый цвет, который практически не меняется при дальнейшем окислении Co -фольги. Поверхность образца D-500 (рис. 6) равномерно покрыта кристаллами оксида размером ~ 100 нм, форма которых близка к кубической.

Оба образца E-600 и F-600, выбранные для СЭМ-исследования (рис. 7 и 8 соответственно), характеризуются полностью окисленной поверхностью. Различие между ними проявляется в том, что на поверхности более окисленного F-600 видны хорошо ограненные кристаллы оксида кобальта, тогда как кристаллиты оксида на поверхности E-600 не имеют четкой ограненности.

Согласно результатам ЭДС, образец A-700, подобно В-500, обладает неравномерно окисленной поверхностью. Линии изменения концентраций Co и O по поверхности образца A-700 вдоль на-

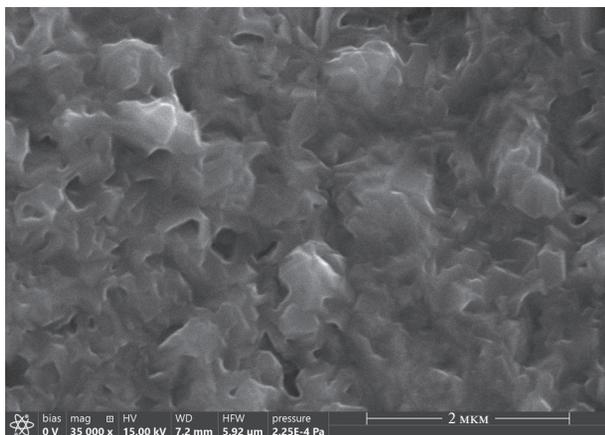


Рис. 7. СЭМ-изображение образца E-600.

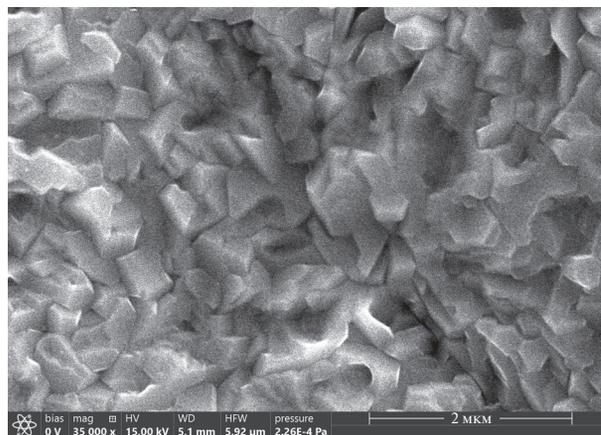


Рис. 8. СЭМ-изображение образца F-600.

правления течения газа аналогичны таковым для В-500 на рис. 4. В менее окисленной области частицы металла покрыты кристалликами оксида размером 60–80 нм, но микропоры между металлическими частицами еще хорошо различимы (рис. 9а). В более окисленной области на поверхности видны только кристаллы оксида, образующие рыхлый слой (рис. 9б). Образец D-700 (рис. 10) покрыт равномерным слоем хорошо окристаллизованных частиц с характерными углами между гранями ~60°.

Из двух образцов А-800 и D-800 первый также имеет неравномерную степень окисленности вдоль направления течения газа, и можно заметить переход от состояния с чешуйками оксида, частично покрывающими исходные частицы металла (рис. 11а), до полного покрытия такими чешуйками (рис. 11б) и далее до состояния (рис. 11в), в котором наблюдаются кристаллы близкой к прямоугольной формы размером 140–170 нм. Гораздо сильнее окисленный образец D-800 содер-

жит более окристаллизованные и “остроугольные” кристаллы (рис. 12).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты позволяют проследить процесс окисления поверхности кобальта в температурном интервале 500–800°С от исходного металлического Со до фактически предельного насыщения поверхности связанным кислородом. Измеренная глубина окисления составляет порядка сотни “монослоев”. Продуктами окисления являются СоО и Со₃О₄ при 500–600°С и только СоО при 700–800°С. Вероятно, сравнительно большее количество поглощенного О₂ при 500–600°С относительно 700–800°С (табл. 1) связано с образованием оксида Со₃О₄, содержащего больше кислорода на один атом Со. В процессе окисления поверхности кобальта можно выделить первый этап, который характеризуется практически полным поглощением газофазного кислорода из им-

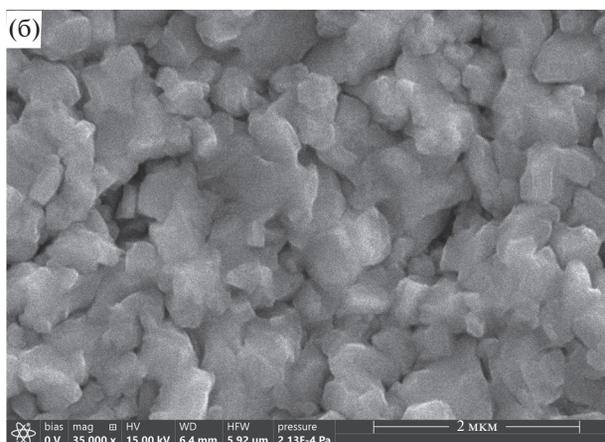
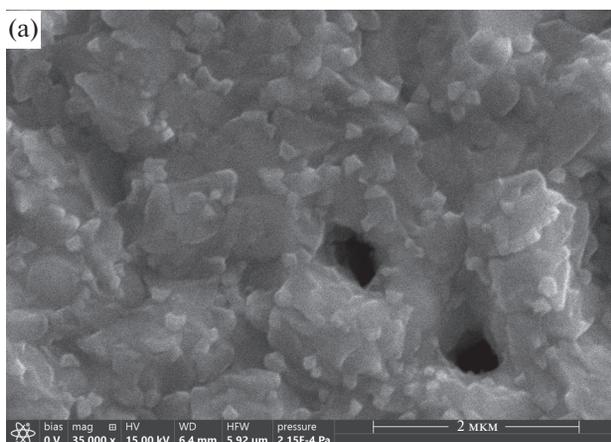


Рис. 9. СЭМ-изображения образца А-700, сделанные вдоль направления течения газа навстречу потоку (а, б).

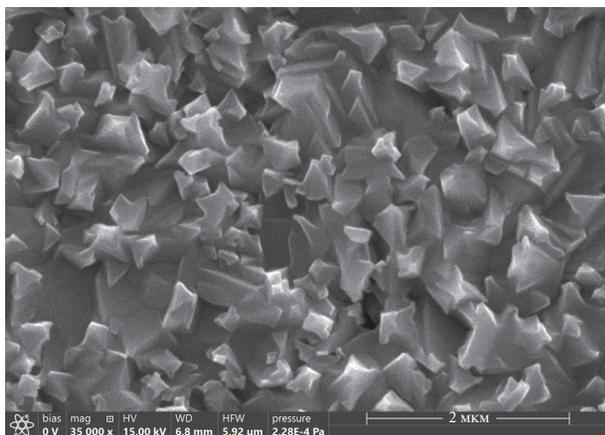


Рис. 10. СЭМ-изображение образца D-700.

пульсов окисляющей смеси и заметной неоднородностью степени окисленности вдоль направления течения газа над образцом (см. результаты ЭДС). При всех температурах на этом этапе формируется оксид CoO . Из снимков СЭМ видно, что ступенчатое окисление кобальта происходит путем образования пластинчатых кристаллов CoO (“чешуек”) на поверхности кристаллов металла. По мере увеличения количества кислорода, поглощенного образцом, наблюдается постепенное повышение содержания CoO , пластинчатые кристаллы которого сначала покрывают поверхность металла своими большими плоскостями, а после полного покрытия формируются под большими углами к геометрической поверхности. Первый этап окисления завершается после суммарного поглощения ~ 4 мкмоль O_2 при 500°C и ~ 3 мкмоль O_2 при $600\text{--}800^\circ\text{C}$ (рис. 1а–1г).

На втором этапе процесса окисления поверхности Co поглощение кислорода из импульсов газовой смеси уменьшается. На графиках, приведенных на рис. 1а–1г, это проявляется в том, что величины прироста количества поглощенного кислорода (шаг точек по оси абсцисс) заметно снижаются и стремятся к нулю. На этом этапе проявляются различия в фазовом составе при разных температурах. При $500\text{--}600^\circ\text{C}$ образование CoO замедляется, и начинается формирование Co_3O_4 (см. данные табл. 3, например, точки D, E и F при 600°C). Напротив, при $700\text{--}800^\circ\text{C}$ продолжается накопление CoO . Для второго этапа окисления поверхности характерно появление более компактных, хорошо сформированных кристаллов (кубические или остроугольные кристаллы вместо пластинчатых).

При температурах 600 и 700°C удается проследить уменьшение постоянной решетки a CoO по мере ступенчатого окисления образца (табл. 1). Вероятно, это является результатом того, что при начальных степенях окисления образующийся

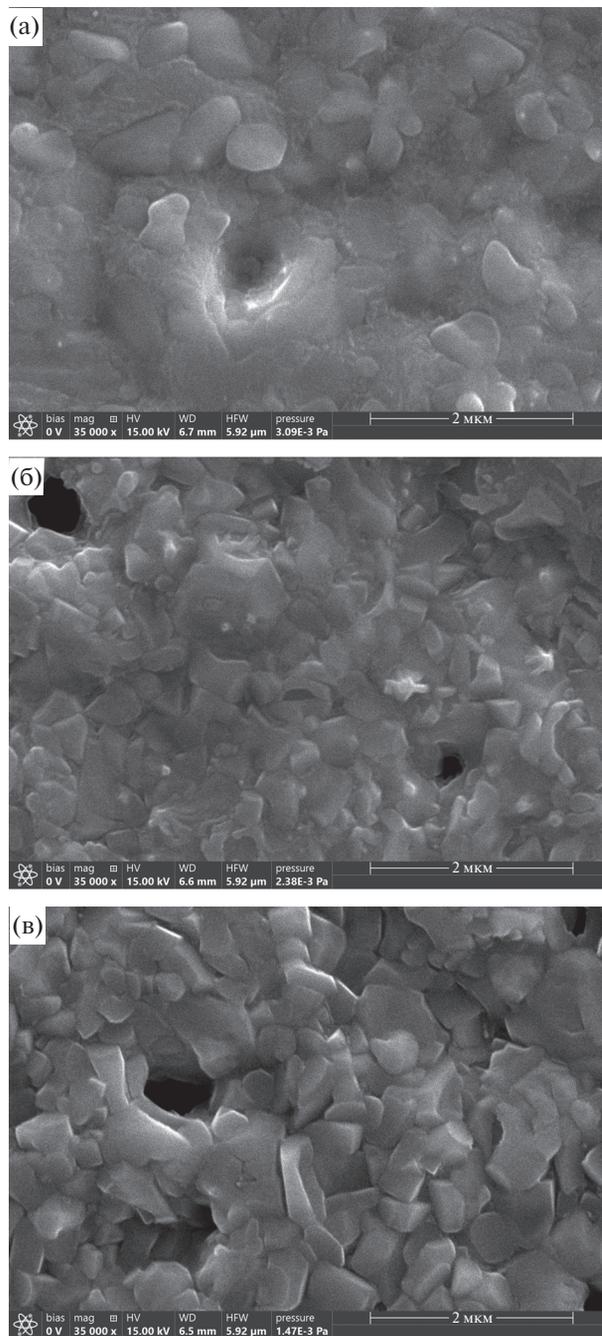


Рис. 11. СЭМ-изображение образца A-800, сделанные вдоль направления течения газа навстречу потоку (а–в).

CoO имеет дефектную структуру, которая становится более упорядоченной с увеличением степени окисленности. Для фазы Co_3O_4 также наблюдается уменьшение постоянной решетки a по мере окисления образца.

В целом, можно говорить, что поведение каталитической активности коррелирует с изменением степени окисленности наших образцов, но характер

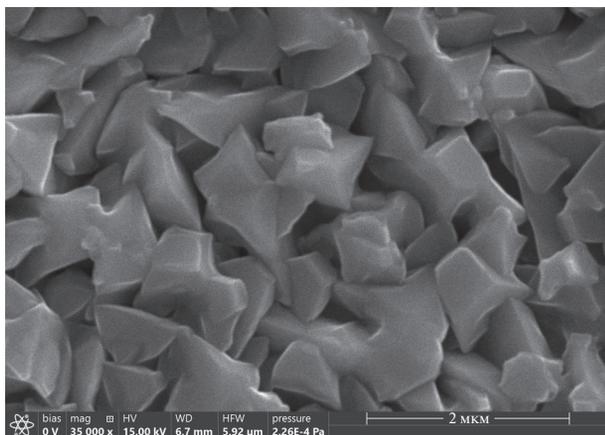


Рис. 12. СЭМ-изображение образца D-800.

этих изменений сильно зависит от температуры эксперимента. При всех изученных температурах максимальная каталитическая активность наблюдается в первом импульсе этилен-кислородной смеси, которая реагирует с предварительно восстановленной поверхностью кобальта. Тот факт, что величина конверсии этилена заметно уменьшается с повышением температуры реакции, свидетельствует, что, по-видимому, даже в импульсном режиме измерения не получается зафиксировать каталитическую активность чистой металлической поверхности. Возможно, снижение скорости окисления с температурой связано с тем, что при более высокой температуре на поверхности металлического кобальта образуется меньше реакционноспособного хемосорбированного кислорода из-за его быстрой десорбции или, напротив, переноса в подповерхностные слои.

В ходе первого этапа окисления поверхности кобальта при температурах 500 и 600°C отмечается высокая каталитическая активность с величинами конверсии этилена 80–90%. При этом одновременно протекают глубокое и парциальное окисление этилена (рис. 1а, 1б). При 500°C соотношение скоростей этих процессов почти не меняется в интервале поглощения кислорода 0–4 мкмоль O_2 . Напротив, при 600°C по мере накопления кислорода до 2 мкмоль O_2 скорость парциального окисления (образование CO и H_2) остается почти постоянной, тогда как скорость образования CO_2 снижается, в результате чего парциальное окисление этилена преобладает над глубоким окислением. Этот результат кажется заслуживающим внимания, так как обычно в окислительном катализе в присутствии более окисленного катализатора появляется больше продуктов глубокого окисления.

Совсем другая картина наблюдается при температурах 700–800°C. По данным РФА, в ходе первого этапа окисления поверхности кобальта

также имеет место постепенное накопление оксида CoO , но величина конверсии этилена резко падает после первых импульсов ступенчатого окисления (рис. 1в, 1г). При этом преобладают продукты парциального окисления CO и H_2 . Очевидно, что в данных условиях формирующийся оксид кобальта имеет очень низкую каталитическую активность. Разная каталитическая активность CoO при разных температурах может быть связана с различной дефектностью поверхности оксида. Как упоминается выше, при всех температурах установлено образование более упорядоченных по форме кристаллов с ростом степени окисленности. Кроме того, в опытах при 600 и 700°C было заметно снижение параметра решетки a по мере окисления образца, что также, возможно, указывает на наличие дефектности кристаллической решетки у образующихся кристаллов CoO . Предположительно, при высоких температурах за счет большей подвижности атомов решетки образующийся CoO имеет меньше дефектов на поверхности. Кроме того, так как при 500–600°C устойчивой является также фаза Co_3O_4 , можно ожидать появления на поверхности CoO дефектов, содержащих Co^{3+} .

Второй этап окисления поверхности кобальта начинается после накопления ~4 мкмоль O_2 при 500°C и ~3 мкмоль O_2 при 600°C (формально соответствует 50–60 “монослоям” оксида). При этих температурах происходит заметное снижение конверсии этилена и исчезновение продуктов парциального окисления H_2 и CO . При 500°C в ходе дальнейшего окисления поверхности кобальта до ~125 “монослоев” наблюдается почти постоянная скорость глубокого окисления этилена с образованием 0.12% CO_2 . Напротив, при 600°C после уменьшения содержания CO_2 до 0.04% в интервале 3–4 мкмоль O_2 (рис. 1б) отмечается заметный рост его образования, которое проходит через максимум 0.1% при достижении степени окисленности 5 мкмоль O_2 . Дальнейшее накопление кислорода в образце приводит к снижению содержания CO_2 до 0.06%. Сопоставление данных, представленных на рис. 1б и в табл. 3, показывает, что образец E-600 включает 10% фазы Co_3O_4 , тогда как в образце D-600 до момента прироста CO_2 эта фаза отсутствует. Еще более окисленный образец F-600 содержит уже 30% Co_3O_4 , но скорость образования CO_2 в его присутствии меньше. Вероятно, здесь имеет место наложение нескольких эффектов: образование фазы Co_3O_4 способствует увеличению каталитической активности в глубоком окислении этилена, но упорядочение (уменьшение дефектности) этой фазы снижает этот показатель. Об упорядочении Co_3O_4 свидетельствует сокращение величины параметра решетки a от E-600 к F-600 (табл. 3), а также

переход от плохо ограненных частиц (рис. 7) к хорошо ограненным кристаллам (рис. 8).

Похожий эффект роста и последующего уменьшения содержания CO_2 отмечали при температуре 700°C в интервале степени окисленности 4–5.5 мкмоль O_2 (рис. 1в). При этом также наблюдали улучшение ограненности кристаллов оксида при переходе от образца А-700 к D-700 (рис. 9 и 10), но не фиксировали образования фазы Co_3O_4 , поэтому причина возрастания и снижения каталитической активности в данных условиях остается под вопросом.

Полученные результаты, свидетельствующие о существовании промежуточного по степени окисленности состояния поверхности Со с максимальной каталитической активностью перекликаются с приведенными во введении литературными данными о высокой активности кобальтовых катализаторов с некоторым промежуточным соотношением $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$. Возможно, описанные в литературе эффекты имели такую же природу, как и обнаруженные в настоящей работе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам исследования были определены зависимости активности и селективности каталитического окисления этилена на кобальте от степени окисленности поверхности Со в интервале от 0 до ~120 “монослоев” оксида при температурах $500\text{--}800^\circ\text{C}$. Показано, что можно выделить первую и вторую ступени окисления поверхности Со на глубину 50–60 и 100–120 “монослоев” соответственно. Окисление кобальта на первом этапе характеризуется неоднородностью вдоль направления течения газа и образованием фазы СоО; каталитическое окисление этилена дает продукты парциального ($500\text{--}800^\circ\text{C}$) и глубокого ($500\text{--}600^\circ\text{C}$) окисления, причем скорость каталитической реакции в целом снижается с ростом температуры. На втором этапе окисления поверхности Со при $500\text{--}600^\circ\text{C}$ наблюдается формирование Co_3O_4 и упорядочение структуры оксидов. Каталитическое окисление этилена дает при этом только продукты глубокого окисления. Кроме того, при 600 и 700°C зафиксировано экстремальное поведение каталитической активности с достижением максимума при средней глубине окисления поверхности. Высказано предположение о том, обнаруженные изменения каталитической активности связаны, в том числе, с протеканием процессов упорядочения кристаллов оксида.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке госзадания ФИЦ ХФ РАН N 122040500058-1. СЭМ и ЭДС измерения выполнены в ЦКП № 506694 ФИЦ ХФ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ильичев А.Н., Быховский М.Я., Фаттахова З.Т., Шашкин Д.П., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 5. С. 573. (Ilichev A.N., Bykhovskiy M.Ya., Fattakhova Z.T., Shashkin D.P., Korchak V.N. // *Kinet. Catal.*, 2022. V. 63. P. 505.)
2. Иванин И.А., Кротова И.Н., Удалова О.В., Занавескин К.Л., Шилина М.И. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 6. С. 757. (Ivanin I.A., Krotova I.N., Udalova O.V., Zhanavetskin K.L., Shilina M.I. // *Kinet. Catal.*, 2021. V. 62. P. 798.)
3. Яковенко Р.Е., Бакун В.Г., Зубков И.Н., Панета О.П., Салиев А.Н., Аглиуллин М.Р., Савостьянов А.П. // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 4. С. 470. (Yakovenko R.E., Bakun V.G., Zubkov I.N., Papeta O.P., Saliyev A.N., Agliullin M.R., Savost'yanov A.P. // *Kinet. Catal.*, 2022. V. 63. P. 399.)
4. Соломоник И.Г., Грязнов К.О., Пушина Е.А., Приходько Д.Д., Мордкович В.З. // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 3. С. 333. (Solomonik I.G., Gryaznov K.O., Pushina E.A., Prikhodko D.D., Mordkovich V.Z., *Kinet. Catal.*, 2022. V. 63. P. 279.)
5. Чернавский П.А., Панкина Г.В., Казанцев Р.В., Максимов С.В., Купреенко С.Ю., Харланов А.Н., Елисеев О.Л. // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 3. С. 363. (Chernavskii P.A., Pankina G.V., Kazantsev R.V., Maksimov S.V., Kupreenko S.Yu., Kharlanov A.N., Eliseev O.L. // *Kinet. Catal.*, 2022. V. 63. P. 304.)
6. Бычков В.Ю., Туленин Ю.П., Горенберг А.Я., Гулин А.А., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 6. С. 733. (Bychkov V.Yu., Tulenin Yu.P., Gorenberg A.Ya., Gulin A.A., Korchak V.N. // *Kinet. Catal.*, 2021. V. 62. P. 778.)
7. Bychkov V.Yu., Tulenin Yu.P., Slinko M.M., Gorenberg A.Ya., Shashkin D.P., Korchak V.N. // *React. Kinet. Mech. Catal.* 2019. V. 128. P. 587.
8. Osaki T. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 6. С. 797. (Osaki T. // *Kinet. Catal.*, 2019. V. 60. P. 818.)
9. Zafeiratos A.S., Dintzer T., Teschner D., Blume R., Hävecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R. // *J. Catal.* 2010. V. 269. P. 309.
10. Melaet G., Ralston W.T., Li C.-S., Alayoglu S., An K., Musselwhite N., Kalkan B., Somorjai G.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 2260.
11. Pollard M.J., Weinstock B.A., Bitterwolf T.E., Griffiths P.R., Newbery A.P., Paine J.B. III // *J. Catal.* 2008. V. 254. P. 218.
12. Jain R., Reddy K.P., Ghosal M.K., Gopinath C.S. // *J. Phys. Chem. C.* 2017. V. 121. P. 20296.
13. Iablokov V., Barbosa R., Pollefeyt G., van Driessche I., Chenakin S., Kruse N. // *ACS Catal.* 2015. V. 5. P. 5714.
14. Tang Y., Ma L., Dou J., Andolina C.M., Li Y., Ma H., House S.D., Zhang X., Yang J., Tao F. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. V. 20. P. 6440.
15. Hyman M.P., Vohs J.M. // *Surf. Sci.* 2011. V. 605. P. 383.

16. Chen J., Guo Q., Wu J., Yang W., Dai D., Chen M., Yang X. // *J. Phys. Chem. C*. 2019. V. 123. P. 9139.
17. Tuti S., Pepe F. // *Catal. Lett.* 2008. V. 122. P. 196.
18. Wang Q., Peng Y., Fu J., Kyzas G.Z., Billah S.M.R., An S. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2015. V. 168–169. P. 42.
19. Xie S., Liu Y., Deng J., Yang J., Zhao X., Han Z., Zhang K., Dai H. // *J. Catal.* 2017. V. 352. P. 282.
20. Бычков В.Ю., Тюленин Ю.П., Горенберг А.Я., Корчак В.Н. // *Кинетика и катализ*. 2020. Т. 61. № 4. С. 561. (Bychkov V.Yu., Tulenin Yu.P., Gorenberg A.Ya., Korchak V.N. // *Kinet. Catal.*, 2020. V. 61. P. 631.)
21. Benson J.E., Boudart M. // *J. Catal.* 1965. V. 4. № 6. P. 704.
22. Holloway P.H. // *J. Vac. Sci. Technol.* 1981. V. 18. P. 653.
23. Mitchell D.F., Sewell P.B., Cohen M. // *Surf. Sci.* 1977. V. 69. P. 310.
24. Klingerberg B., Grellner F., Borgmann D., Wedler G. // *Surf. Sci.* 1993. V. 296. P. 374.

Variations of Cobalt Catalytic Activity and Selectivity in Ethylene Oxidation against Stepwise Oxidation of Cobalt Surface

V. Yu. Bychkov^{1,*}, Yu. P. Tulenin¹, A. A. Gulin¹, and V. N. Korchak¹

¹*Semenov Institute of Chemical Physics, Kosygina str., 4, Moscow, 119991 Russia*

*e-mail: bychkov@chph.ras.ru

Catalytic activity of Co foil in ethylene oxidation was studied against oxidation degree of Co surface at stepwise foil oxidation. Experiments were conducted at temperatures of 500–800°C by a pulse method using alternative pulses of 0.2% C₂H₄–0.25% O₂–1% Ar–He testing mixture and 1% O₂–1% Ar–He oxidative mixture. Oxidation degree of Co foil varied from a totally reduced surface to an oxidation depth about a hundred of cobalt oxide “monolayers”. Using XRD, SEM and EDS, it was shown that CoO phase formed during a first stage of the stepwise oxidation (from 0 to ~60 oxide “monolayers”) at the all tested temperatures and modifications of surface morphology could be observed. At this stage the samples had a relatively high activity in both partial and total oxidation of ethylene at 500–600°C. On the contrary, at 700–800°C total oxidation was practically absent and the rate of partial oxidation was much lower than that at 500–600°C. During a second stage of Co surface oxidation (from ~60 to ~120 oxide “monolayers”) at 500–600°C also Co₃O₄ phase was found as well as a gradual ordering of the oxide crystals. In that state, the samples demonstrated a stationary (at 500°C) or an extremal (at 600°C) activity in total oxidation of ethylene. On the contrary, a temperature increase up to 800°C led to a sharp decrease of catalytic activity of the Co foil in this interval of oxidation degree.

Keywords: cobalt, cobalt oxides, morphology of metal surface, ethylene oxidation