

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ  
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.478-03:621.793:621.763

ОСОБЕННОСТИ КОАЛЕСЦЕНЦИИ ЗОЛОТА НА ПОВЕРХНОСТИ  
РАЗЛИЧНЫХ НОСИТЕЛЕЙ В ХОДЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО  
ОКИСЛЕНИЯ СО

© 2021 г. И. В. Лукьянчук<sup>1,\*</sup>, М. С. Васильева<sup>1,2</sup>, А. А. Сергеев<sup>3</sup>, А. В. Непомнящий<sup>3</sup>,  
М. М. Серов<sup>4</sup>, Б. Л. Крит<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения  
Российской академии наук,  
пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
Дальневосточный федеральный университет,  
п. Аякс, 10, о. Русский, Владивосток, Приморский край, 690922 Россия

<sup>3</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт автомататики и процессов управления  
Дальневосточного отделения Российской академии наук,  
ул. Радио, 5, Владивосток, 690041 Россия

<sup>4</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),  
Волоколамское шоссе, 4, Москва, 125993 Россия

\*e-mail: lukiyanchuk@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 09.06.2020 г.

После доработки 20.06.2020 г.

Принята к публикации 03.07.2020 г.

На поверхность различных носителей методом электронно-лучевого напыления были нанесены ультратонкие (толщиной 10 нм) пленки золота. В качестве носителей использовали волокна из титана и циркония, сформированные методом экстракции висящей капли расплава, и титановые пластины, подвергнутые плазменно-электролитическому оксидированию. Композиты Au/Zr, Au/Ti (на основе волокон) и Au/TiO<sub>2</sub>/Ti (на основе оксидированного титана) были протестированы в реакции окисления СО. Показано, что нанесение золота увеличивает каталитическую активность волокон из титана, циркония, но мало влияет на активность оксидированного титана. Установлено, что при контакте с газовой смесью при температурах до 500°С частицы золота собираются в капли, размер и число которых зависят от природы металла и толщины оксидной пленки на его поверхности.

Ключевые слова: напыление золота, металлические волокна, экстракция висящей капли расплава, плазменно-электролитическое оксидирование, окисление СО, коалесценция золота

DOI: 10.31857/S0044185621040161

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Катализаторы на металлических носителях представляют практический интерес вследствие их высоких механической прочности и теплопроводности, возможности создания на их основе монолитов с более тонкими стенками, увеличенным числом ячеек и меньшим перепадом давлений, а также реакторов для проведения сопряженных реакций [1, 2]. Дизайн катализаторов, носителей и каталитических фильтров в виде изготовленных из фольги сотовых структур [3], проволочных сеток [4, 5], в том числе тканых и вязаных [6, 7] волокнистых материалов, металлических ват [8], имеющих значительную геометрическую поверхность и

низкое гидродинамическое сопротивление потоку газов или жидкостей, позволяет проводить процессы при малых временах контакта, достигая при этом полного превращения реагентов. Эти качества создают преимущества таким катализаторам по сравнению с традиционными монолитными, гранулированными или порошковыми.

К одним из технологичных способов получения неорганических волокон и пористых материалов на их основе относится метод высокоскоростного затвердевания расплава и его разновидность – метод экстракции висящей капли расплава (ЭВКР) [9]. Используя точное регулирование подачи материала в зону плавления и

управляя адгезионным взаимодействием расплава и диска, этот метод позволяет формировать длинномерные волокна с эквивалентным диаметром 30–80 мкм, а также дискретные частицы длиной 3–10 мм или пористые листовые нетканые материалы [9]. Благодаря бестигельной плавке можно получать волокна из тугоплавких и химически активных металлов, а также жаростойких, коррозионностойких и трудно-деформируемых сталей и сплавов [10–12]. Поскольку вытягивание волокна из расплава происходит при высоких скоростях охлаждения (до  $10^6$  К/с), то на поверхности волокон наблюдается большое число дефектов и повышенная концентрация легирующих или примесных элементов, что благоприятно для применения в катализе. По данным [13, 14] применение методов высокоскоростного затвердевания расплавов приводит к повышению их каталитической активности по сравнению с исходными массивными сплавами на основе никеля или железа. В работе [15] исследована каталитическая активность в окислении СО ряда волокнистых образцов, полученных методом ЭВКР. Из них наименьшей активностью обладали титановые образцы. В работе [16] было показано, что активность титановых волокон можно увеличить с помощью нанесения на их поверхность каталитически активных компонентов, например, меди.

В последние годы большое внимание уделяют получению и исследованию Au-содержащих катализаторов [17, 18]. Такие катализаторы с нанесенными на поверхность оксидных носителей наноразмерными частицами благородных металлов показывают активность в ряде окислительно-восстановительных реакций уже при комнатных температурах. Однако при повышенных температурах эти частицы спекаются, что приводит к увеличению их размеров, снижению площади их поверхности и активности катализатора. Поскольку золото имеет более низкую температуру плавления и меньшее сродство к оксидам металлов по сравнению с Pd и Pt, его довольно трудно нанести в виде наночастиц на подложки из оксидов металлов методами импрегнирования [17]. В связи с этим, мы наносили на поверхности металлических волокон тонкую золотую пленку.

Для нанесения золотых нанопленок на поверхность металлических волокон, мы использовали метод электронно-лучевого напыления, который позволяет точно контролировать толщину нанесенного слоя, совместим с подложками большой площади, может использоваться для целого ряда материалов, включая чистые металлы, сплавы и оксидные полупроводники, и может применяться для разработки различных устройств [19, 20].

Такие же слои золота были нанесены на оксидный слой, предварительно сформированный на поверхности титана методом плазменно-элек-

тролитического оксидирования (ПЭО). Суть метода – в электрохимическом оксидировании вентильных металлов и сплавов при напряжениях, вызывающих искровые и микродуговые электрических разряды на их поверхности [21, 22].

Следует отметить, что из-за контакта с кислородом воздуха на поверхности металлических волокон всегда присутствует очень тонкая (толщиной 5–50 нм) естественная оксидная пленка [23, 24]. Толщина оксидного слоя, сформированного методом ПЭО, составляет десятки микрон [21, 22]. Логично предположить, что толщина оксидного слоя способна оказывать влияние на адгезию золота и активность получаемых композитов.

*Целью данной работы* является получение каталитически активных композитов на основе волокон из титана, циркония, а также ПЭО-слоев на титане, путем нанесения на их поверхность ультратонких пленок золота методом электронно-лучевого испарения, а также сравнение особенностей коалесценции наночастиц золота на поверхности оксидированного титана и металлических волокон в процессе каталитического окисления СО.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Композиты Au/Zr, Au/Ti готовили на основе волокон, полученных методом ЭВКР, а композит Au/TiO<sub>2</sub>/Ti – на основе титановой пластинки, предварительно оксидированной методом ПЭО.

Волокна из титана и циркония предварительно не обрабатывали, их поверхность была покрыта естественной оксидной пленкой. Пластины технического титана ВТ1–0 размером 2.0 × 2.0 × 0.1 см механически шлифовали, затем химически полировали в смеси концентрированных кислот HF : HNO<sub>3</sub> = 1 : 3 при 60–80°C в течение 2–3 с, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

ПЭО-обработку титановых пластин проводили при эффективной плотности анодного тока 0.1 А/см<sup>2</sup> в течение 10 мин в водном электролите, содержащем 0.1 моль/л Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Электрохимическая ячейка для формирования ПЭО-слоев представляла собой термостойкий стакан объемом 1000 мл. Катодом служил полый змеевик из нержавеющей стали, через который пропускали воду для охлаждения электролита. В качестве источника питания использовали тиристорный преобразователь ТЕР4-100/460Н (Россия) с униполярным импульсным током. Электролит перемешивали с помощью магнитной мешалки. Температура раствора в ходе ПЭО не превышала 35°C.

Слои золота толщиной ~10 нм были нанесены как на металлические волокна, так и на ПЭО-покрытие, используя систему VACLEADER для испарения электронным пучком (ADVAVAC Surface

**Таблица 1.** Характеристики образцов и результаты каталитических испытаний до и после напыления золота на их поверхность

Образец	$l$ , см	$d$ , мм	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$S_{\text{уд. геом}}$ , см <sup>2</sup> /г	$m$ , г	$S$ , см <sup>2</sup>	$S_{\text{Au}}$ , см <sup>2</sup>	$T_{50}$ , °C		$X_{500}$ , %	
								1	2	1	2
Au/Zr					0.4108	50.5	25.3	$\frac{450}{431.4}$	$\frac{452.9}{456.8}$	66.7	60.00
Zr	10–20	$0.05 \pm 0.01$	6.506	123	0.4146	51.0	25.5	Не достигается		16.9	–
Au/Ti					0.4023	50.4	25.2	$\frac{478.0}{450}$	$\frac{435.5}{424.1}$	59.3	64.4
Ti	10–30	$0.07 \pm 0.02$	4.505	125	0.4461	55.9	28.0	Не достигается		4.0	–
Au/TiO <sub>2</sub> /Ti					1.2431	11.5	5.8	Не достигается		8.2	–

Примечания:  $l$  – длина волокон;  $d$  – диаметр волокон;  $S_{\text{уд. геом}} = 4/\rho d$  – удельная геометрическая поверхность Zr и Ti волокон;  $m$  – масса образца в реакторе;  $S$  – геометрическая площадь поверхности образца в реакторе;  $S_{\text{Au}} = 1/2 S$  – геометрическая площадь поверхности, покрытой золотом;  $T_{50}$  – температура полуконверсии CO;  $X_{500}$  – конверсия CO при 500°C.

Technologies). Во время испарения Au давление, максимальная температура и средняя скорость осаждения Au в вакуумной камере составлял ~0.45 Па, 54°C и 1.5 А/с, соответственно. Отметим, что в результате такой операции золото наносилось только на одну сторону титановой пластины и на те участки металлических волокон, которые были обращены к мишени.

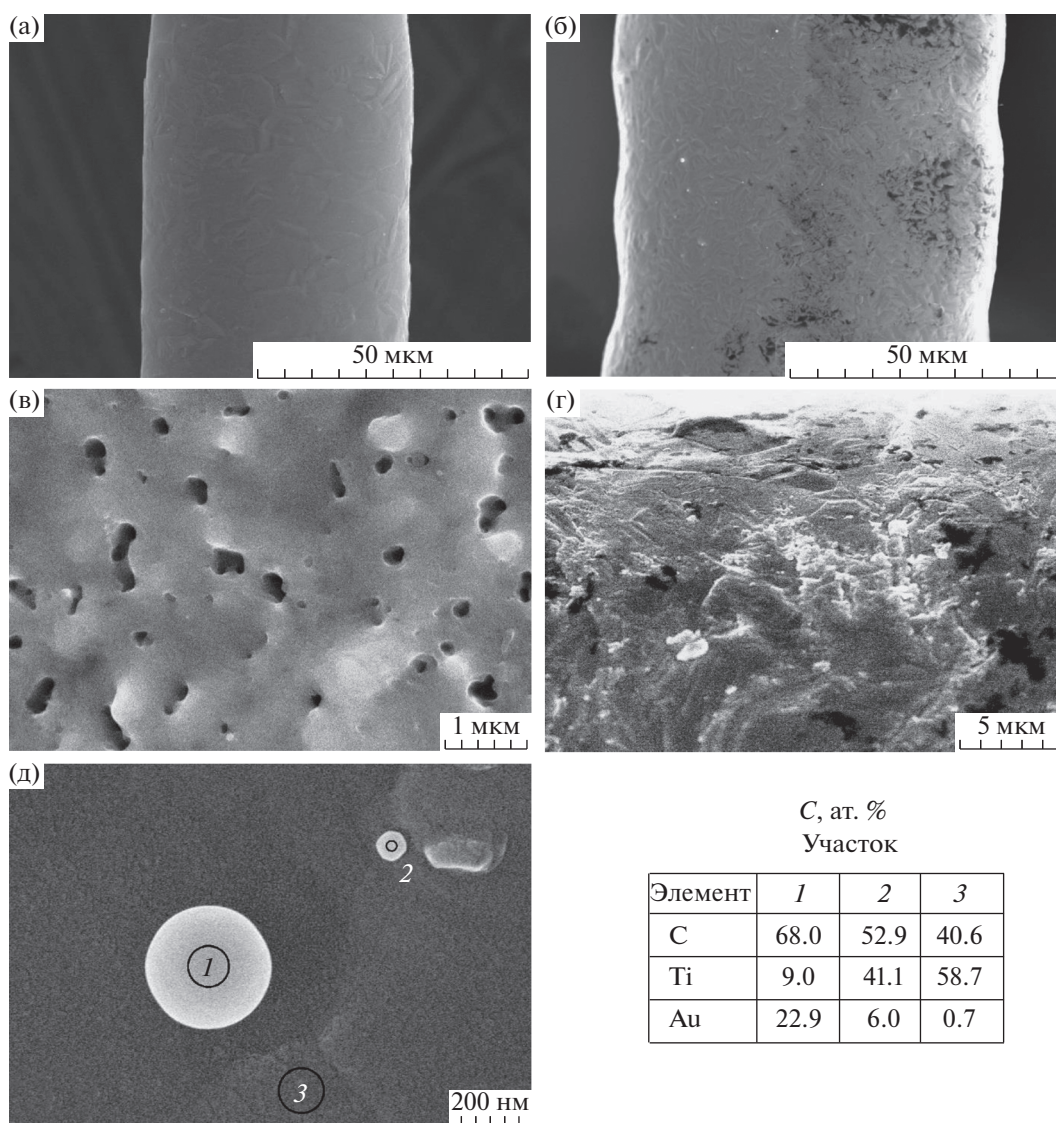
Измерения толщины  $d$  металлических волокон проводили с помощью микрометра, среднее значение рассчитывали на основании 5–15 измерений. Удельную поверхность  $S_{\text{уд}}$  рассчитывали геометрическим методом по формуле:  $S_{\text{уд}} = 4/\rho d$ , где  $\rho$  – плотность сплава, полагая, что площадь торцов волокон много меньше их боковой поверхности. Допускали, что нанесение золота на поверхность образцов не изменяет их площадь, и покрытая золотом поверхность составляет  $1/2$  от общей поверхности волокон. Диаметр металлических волокон, плотность сплава, расчетная удельная геометрическая поверхность приведены в табл. 1.

Толщину ПЭО-покрытий определяли как среднее значение из не менее чем 10 измерений на обеих сторонах образца с помощью вихретокового толщиномера ВТ201 (Россия). Рентгенограммы покрытых золотом титановых образцов с ПЭО-покрытиями были получены на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (Германия) в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении, используя съемку с накоплением сигнала при инкрементном сканировании каждые 0.02° и времени накопления сигнала в точке 15 с. При выполнении рентгенофазового анализа (РФА) использовали программу поиска “EVA” с банком данных “PDF-2”. Выполнить РФА образцов спрессованных волокон не представлялось возможным в виду большого количе-

ства шумов, возникающих из-за их неровной поверхности.

Данные о морфологии поверхности и элементном составе образцов получали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) высокого разрешения Hitachi S5500 (Япония), оснащенного приставкой для энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа (Thermo Scientific (США). Глубина проникновения зондирующего луча ~1 мкм. Средний элементный состав композиций определяли при сканировании не менее пяти площадок размерами ~25 × 25 мкм.

Каталитическую активность образцов волокон в реакции окисления CO в CO<sub>2</sub> оценивали на основании зависимости конверсии CO от температуры аналогично [15]. По графикам зависимости  $X = f(T)$  рассчитывали значения температур полуконверсии  $T_{50}$  и конверсии при 500°C  $X_{500}$ . Навески металлических волокон для каталитических испытаний подбирались таким образом, чтобы площадь их поверхности составляла около 50 см<sup>2</sup> (табл. 1). Поскольку диаметр реактора составлял около 0.8 см, титановую пластину с нанесенным слоем золота (Au/TiO<sub>2</sub>/Ti), разрезали на 3 части перед тем, как поместить в реактор. Во всех случаях полагали, что геометрическая площадь покрытой золотом поверхности составляла половину их общей площади. Подготовленные образцы (волокон или пластину) помещали в реакционную зону трубчатого кварцевого реактора между слоями кварцевого песка. Условия каталитических испытаний: проточная каталитическая установка VI-CATflow 4.2(A) (Институт катализа СО РАН, Россия), состав исходной газовой смеси: 5% CO + воздух, скорость потока газа через реактор объемом 3 см<sup>3</sup> – 50 мл/мин. При каждой температуре образец предварительно выдерживали 20 мин для установления равномерного распределения тем-



**Рис. 1.** СЭМ-изображения покрытых золотом волокон и ПЭО-покрытий: Au/Zr (а, г), Au/Ti (б, д), Au/TiO<sub>2</sub>/Ti (в) и данные энергодисперсионного анализа для участков 1, 2 и 3 на поверхности волокон Au/Ti (д).

пературы по объему образца, после чего выполняли измерения концентраций CO и CO<sub>2</sub> на входе и выходе из реактора, используя ИК-газоанализатор Тест-1 (ООО Бонэр, Россия).

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Внешний вид волокон и ПЭО-покрытий после нанесения золота показан на рис. 1. Поскольку волокна и ПЭО-покрытия морфологически неоднородны, после нанесения золота методом электронно-лучевого испарения на их поверхности образуются отдельные частицы или гранулы. Анализ данных на рис. 1д показывает, что гранулы обогащены золотом. Учитывая, что при выполнении энергодисперсионного анализа затрагиваются также и нижележащие слои образцов, можно

уверенно утверждать, что гранулы — это частицы золота. Наличие металлического золота на поверхности ПЭО-покрытий подтверждается методом РФА (рентгенограмма 1 на рис. 2). Усредненный состав поверхности и гранул приведен в табл. 2. Во всех случаях в гранулах концентрация золота выше, чем на поверхности. При этом в гранулах на поверхности волокон концентрация кислорода выше. Возможно, золото собирается в капли на дефектных участках поверхности волокон, например, на участках с более толстой оксидной пленкой (естественной или образованной при охлаждении волокон в процессе их получения).

Результаты каталитических испытаний в реакции окисления CO в CO<sub>2</sub> для образцов с напыленной золотой пленкой и без приведены на рис. 3 и

в табл. 1. Отметим изменение цвета циркониевых и титановых волокон в ходе каталитических испытаний: циркониевые волокна становятся черными, а титановые – синими. Учитывая температуру нагрева реактора (до 500°C), синий цвет титановых волокон после каталитических испытаний, а также данные работы [25], можно предположить, что толщина термической оксидной пленки, образованной в таких условиях, составляет ~50 нм ( $5 \times 10^{-8}$  м). Толщина ПЭО-покрытий, измеренная с помощью вихретокового толщиномера, составляет  $5 \pm 1$  мкм ( $5 \times 10^{-6}$  м). То есть заведомо толщина ПЭО-покрытия  $\text{TiO}_2$  на титане на два порядка больше, чем толщина термической оксидной пленки на титановых волокнах. Циркониевые волокна как с нанесенным золотом, так и без после каталитических испытаний приобретают черный цвет. Согласно данным работы [26] защитная черная оксидная пленка на цирконии представляет собой твердый раствор циркония в  $\text{ZrO}_2$ .

Как видно по кривым зависимости конверсии CO от температуры (рис. 3), напыление золота однозначно увеличивает активность циркониевых (рис. 3а) и титановых волокон (рис. 3б). В первом цикле каталитических испытаний образцы Au/Ti и Au/Zr активируются: температура полуконверсии  $T_{50}$  при понижении температуры уменьшается (табл. 1), наблюдается петля гистерезиса “против часовой стрелки”, при этом образцы Au/Zr активнее, чем Au/Ti. Более высокая активность Au/Zr по сравнению с Au/Ti соответствует более

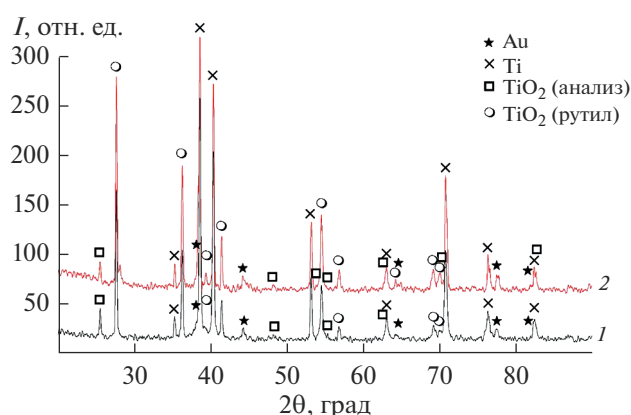


Рис. 2. Рентгенограммы образцов Au/TiO<sub>2</sub>/Ti до (1) и после (2) каталитических испытаний.

высокой активности исходных волокон без Au-пленки (рис. 3а, 3б, зависимости  $X = f(T)$  для образцов Ti и Zr). В втором цикле каталитических испытаний уже титановые образцы активнее, чем циркониевые: для них ниже температуры полуконверсии и выше конверсия при 500°C ( $X_{500}$ ). Учитывая, что при каталитических испытаниях происходит окисление волокон, такая ситуация соответствует литературным данным, согласно которым при равном размере и количестве наночастиц на поверхности катализаторы Au/TiO<sub>2</sub> активнее, чем Au/ZrO<sub>2</sub> [27]. Активность ПЭО-по-

Таблица 2. Средние составы поверхности и гранул для образцов Au/Zr, Au/Ti и Au/TiO<sub>2</sub>/Ti до и после каталитических испытаний согласно данным энерго-дисперсионного анализа

Образец	Исходные образцы		После катализа	
	поверхность	гранулы	поверхность	гранулы
Au/Zr	58.8 C	60.0 C	25.8 C	29.9 C
	4.0 N	1.5 N		
	11.8 O	19.5 O	58.2 O	57.1 O
	0.5 P	0.2 P		
	24.8 Zr	18.5 Zr	16.0 Zr	12.4 Zr
	<b>0.1 Au</b>	<b>0.3 Au</b>	<b>0.1 Au</b>	<b>0.7 Au</b>
Au/Ti	20.0 C	29.8 C	17.8 C	22.7 C
		2.9 N	4.6 N	5.8 N
	79.2 Ti	46.3 O	31.2 O	32.5 O
	<b>0.8 Au</b>	<b>3.1 Au</b>	<b>0.04 Au</b>	<b>1.4 Au</b>
Au/TiO <sub>2</sub> /Ti	11.0 C	5.6 C		22.7 C
	2.6 N	3.5 N		5.8 N
	52.5 O	50.2 O	55.6 O	32.5 O
	32.2 Ti	37.8 Ti	43.3 Ti	37.5 Ti
	<b>1.7 Au</b>	<b>2.9 Au</b>	<b>1.1 Au</b>	<b>1.4 Au</b>

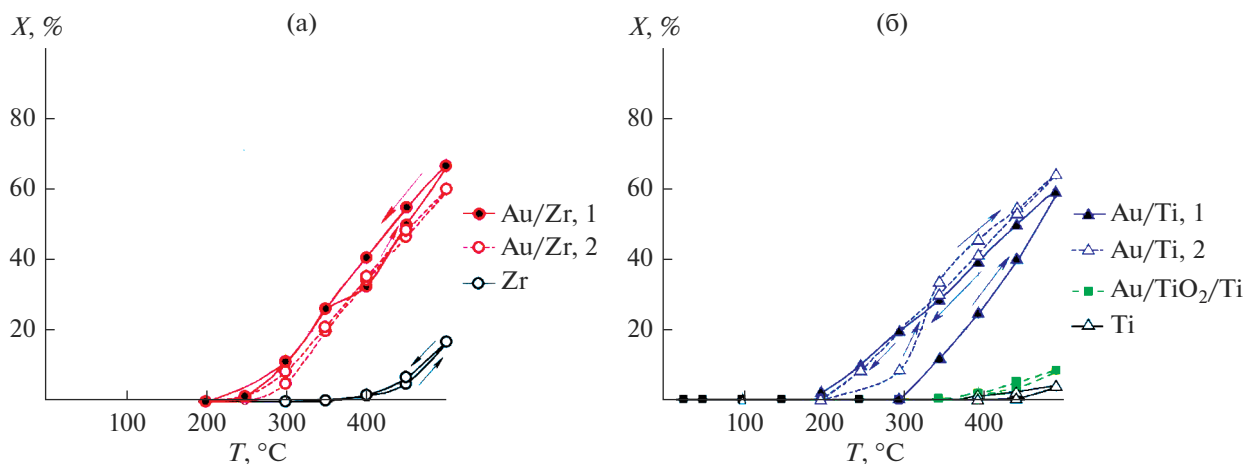
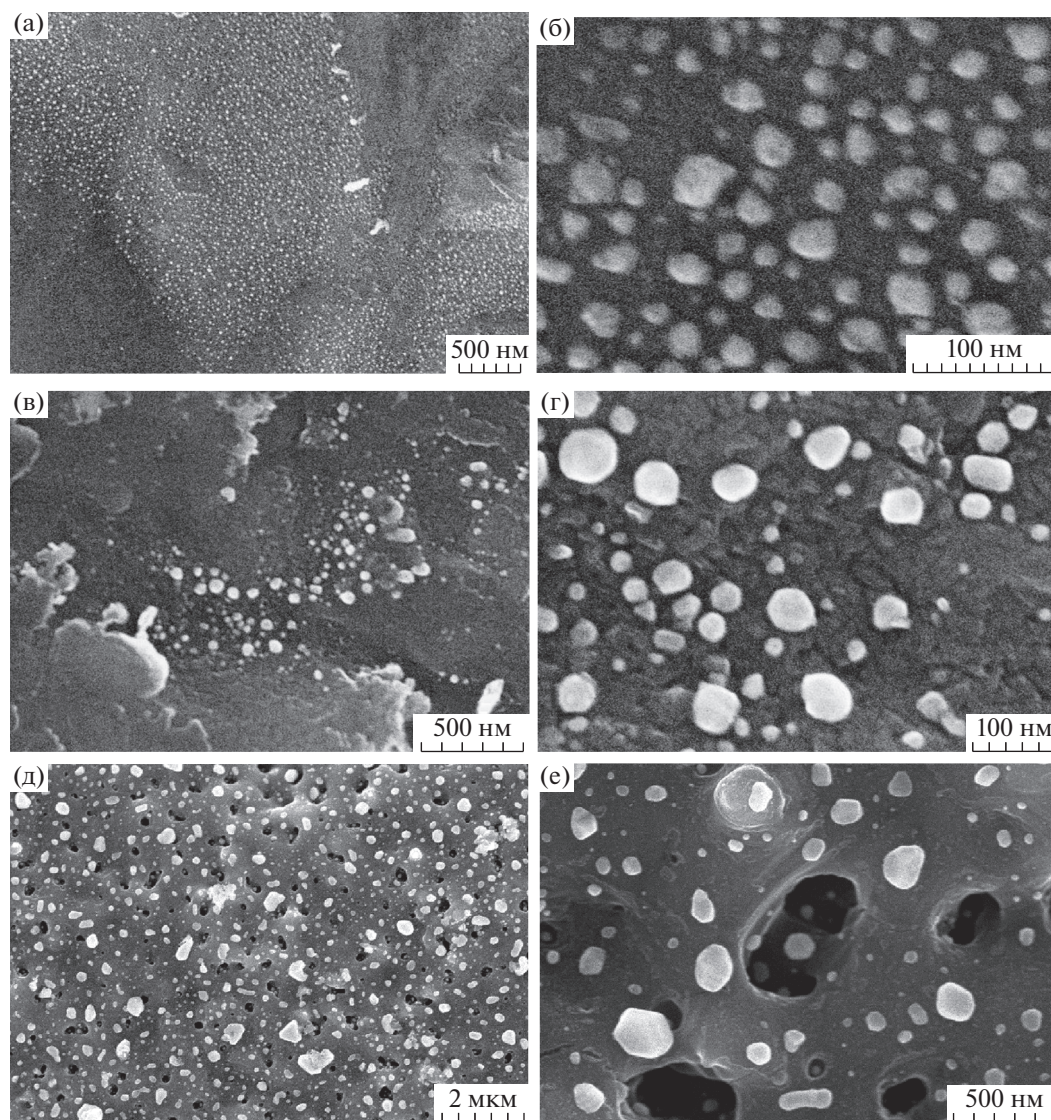


Рис. 3. Зависимости конверсии от температуры образцов Au/Zr и Zr (а); Au/Ti, Ti и Au/TiO<sub>2</sub>/Ti (б). Цифры 1 и 2 относятся к первому и второму циклам каталитических испытаний.

крытий после напыления золота не высока (рис. 3б): конверсия CO при 500°C не достигает даже 10% (табл. 1). Такая низкая активность образцов Au/TiO<sub>2</sub>/Ti может быть связана с тем, что их геометрическая поверхность в 4.3 раза меньше по сравнению с волокнами. В то же время если пересчитать  $X_{500}$  для образца Au/TiO<sub>2</sub>/Ti на площадь поверхности, сравнимую с волокнами ( $X_{500} \times 4.3 = 35.6\%$ ), то и тогда конверсия CO будет почти в 2 раза ниже.

СЭМ-изображения поверхности образцов волокон Au/Ti, Au/Zr, а также плоских образцов Au/TiO<sub>2</sub>/Ti после каталитических испытаний показывают, что на их поверхности имеются участки с большим количеством белых частиц (рис. 4), обогащенных золотом (табл. 2). Следовательно, в ходе каталитических испытаний, т.е. при высокотемпературном ( $T = 500^\circ\text{C}$ ) взаимодействии с реакционной газовой смесью (CO + CO<sub>2</sub> + воздух), нанослой золота на поверхности волокон и ПЭО-покрытий собираются в капли. При этом, согласно РФА (рентгенограмма 2 на рис. 2), не происходит изменений фазового состава образцов, и золото остается в металлическом состоянии. По данным [28] из-за высокого поверхностного натяжения пленка напыленного золота толщиной 5–100 нм является нестабильной, и в процессе отжига при температурах, когда подвижность атомов металла становится достаточно высокой, превращается в островковую. Причиной коалесценции частиц, образующих пленку, служит более высокое поверхностное натяжение золота по сравнению с адгезией его к оксиду металла основы. Напомним, что на поверхности всех металлических волокон, контактирующих с воздухом, имеется естественная оксидная пленка, а золото обладает слабой адгезией к оксидам металлов, поскольку имеет слабое сродство к кис-

лороду [29], и для него адгезия определяется силами Ван-дер-Ваальса. Адгезия в системе металл–оксид растет с ростом сродства металла пленки (то есть золота) к кислороду. Можно считать, что химическое взаимодействие металла с оксидом тем сильнее, чем менее прочной является связь между металлом и кислородом в оксиде [29]. Поскольку связь Zr–O прочнее ( $\Delta G_{\text{ZrO}_2} = -1043$  кДж/моль), чем Ti–O ( $\Delta G_{\text{TiO}_2} = -889$  кДж/моль) [30], сродство к кислороду для циркония также выше, чем для титана, то адгезия золота к оксиду титана должна быть выше, чем к оксиду циркония. При равной исходной толщине золотой пленки на титановых и циркониевых волокнах следует ожидать большую степень растекания золота по титану. Учитывая большую толщину оксида титана в ПЭО-покрытии по сравнению с термической пленкой TiO<sub>2</sub> на поверхности титановых волокон, можно было бы ожидать его меньшую смачиваемость золотом. Однако, анализ распределения частиц золота по размерам (рис. 5), выполненный на основании отдельных СЭМ-изображений, показывает, что степень заполнения гранулами золота поверхности циркониевых, титановых волокон и ПЭО-покрытия составляет 25, 16 и 24%, соответственно, то есть, вполне сопоставима по величине. Возможно, на степень заполнения в данном случае большее влияние оказывает толщина исходной золотой пленки. В то же время размер и плотность Au-частиц, очевидно, зависят как от материала основы, так и от толщины оксидного слоя. Преимущественный диаметр Au-частиц составляет 11, 14 и 38 нм, а их максимальная плотность (число на единицу поверхности) –  $1.3 \times 10^{14}$ ,  $6.4 \times 10^{13}$  и  $3.7 \times 10^{12}$  нм для образцов Au/Zr, Au/Ti и Au/TiO<sub>2</sub>/Ti, соответственно. То есть, на поверхности титановых и циркониевых волокон золото собирается в капли более мелкого размера, чем на



**Рис. 4.** СЭМ-изображения поверхности волокон Au/Zr (а, б), Au/Ti (в, г) и композитов Au/TiO<sub>2</sub>/Ti (д, е) после каталитических испытаний.

поверхности оксидированного титана, а число этих капель на 1–2 порядка больше. Учитывая размерный фактор, который показывает, что с увеличением размера кластера доля доступных для катализа поверхностных атомов уменьшается [31], следует ожидать, что образцы, на поверхности которых золото собирается в более крупные капли, будут менее активными. Иными словами, меньшая активность образца Au/TiO<sub>2</sub>/Ti по сравнению с Au/Ti связана не только с меньшей площадью поверхности, но и с образованием более крупных наночастиц золота в ходе каталитических испытаний.

Отметим, что выполненные оценки весьма приблизительны, поскольку исходная толщина золотого слоя на поверхности волокон была не

одинакова: если на фронтальной поверхности толщина Au-слоя составляла ~10 нм, то на боковых поверхностях она была от 0 до 10 нм, а на обратной стороне волокон, а также на участках, экранированных другими волокнами, золото отсутствовало. Очевидно, что размер частиц золота, образующихся при отжиге, будет зависеть от исходной толщины золотого слоя на том или ином участке волокна. На участках с более толстым слоем эти частицы могут быть крупнее. На боковых поверхностях волокон, где слой нанесенного золота тоньше, это будут частицы более мелкого размера. Возможно, что основной вклад в каталитическую активность волоконных образцов вносит золото на боковой поверхности волокон. В этом случае даже при спекании оно образует более мелкие частицы.

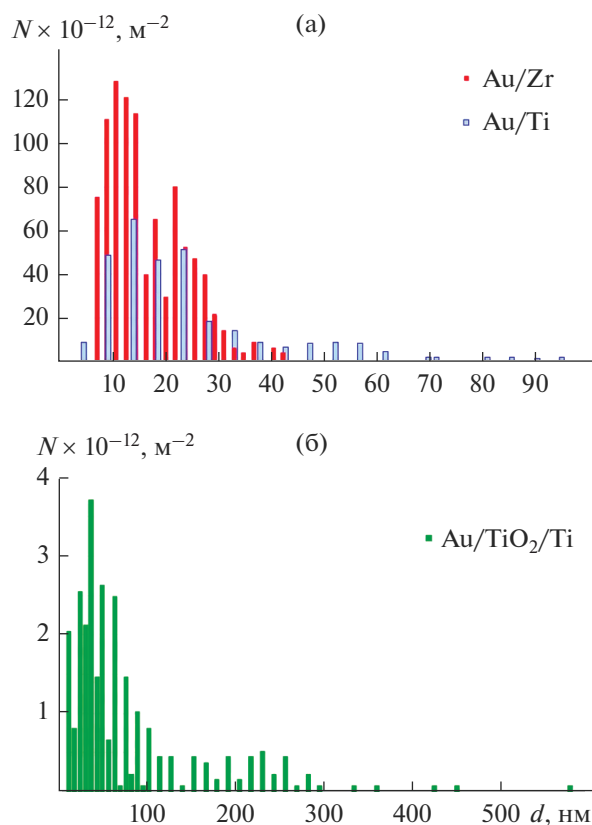


Рис. 5. Примеры распределения частиц золота по размеру на образцах Au/Zr, Au/Ti (а) и Au/TiO<sub>2</sub>/Ti (б) после каталитических испытаний.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе показано, что нанесение золота методом электронно-лучевого напыления увеличивает каталитическую активность металлических волокон из титана и циркония. Контакт с реакционной газовой смесью (CO + CO<sub>2</sub> + воздух) при температуре до 500°C приводит к коалесценции золота на поверхности металлических волокон и оксидированного титана, снижению степени ее заполнения до 16–25% за счет образования Au-частиц, размер и число которых зависят от природы металла и толщины оксидной пленки на поверхности металла, толщины и равномерности золотого слоя. Наименьший размер капель и наибольшее их число наблюдаются для волокон из циркония ( $d_{\max} = 11$  нм,  $N_{\max} = 1.3 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ ), далее следуют волокна из титана ( $d_{\max} = 14$  нм,  $N_{\max} = 6.4 \times 10^{13} \text{ м}^{-2}$ ) и покрытые золотом ПЭО-слои на титане ( $d_{\max} = 38$  нм,  $N_{\max} = 3.7 \times 10^{12} \text{ м}^{-2}$ ).

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания 0265-2019-0001.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Avila P., Montes M., Miro E.E. // Chem. Eng. J. 2005. V. 109. № 1–3. P. 11–36.
2. Tonkovich A.L.Y., Yang B., Perry S.T. et al. // Catal. Today. V. 120. № 1. P. 21–29.
3. Tikhov S.F., Chernykh G.V., Sadykov V.A. et al. // Catal. Today. 1999. V. 53. № 4. P. 639–646.
4. Kierzkowska-Pawlak H., Tracz P., Redzynia W., Tyczkowski J. // J. CO<sub>2</sub> Util. 2017. V. 17. P. 312–319.
5. Li Y.F., Li Y., Yu Q., Yu L. // Catal. Commun. 2012. V. 29. P. 127–131.
6. Neagoe C., Boffito D.C., Ma Z.N. et al. // Catal. Today. 2016. V. 270. P. 43–50.
7. Kolodziej A., Lojewska J., Tyczkowski J. et al. // Chem. Eng. J. 2012. V. 200. P. 329–337.
8. Benito P., de Nolf W., Nuyts G. et al. // ACS Catal. 2014. V. 4. № 10. P. 3779–3790.
9. Васильев В.А., Митин Б.С., Пашков И.Н., Серов М.М., Скуридин А.А., Лукин А.А., Яковлев В.Б. Высоко-скоростное затвердевание расплава (теория, технология и материалы) / Под ред. Митина Б.С. М: СП ИНТЕРМЕТ ИНЖИНИРИНГ, 1998. 400 с.
10. Борисов Б.В., Серов М.М. // Изв. Вуз.: Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2011. № 4. С. 36–40.
11. Antsyferov V., Serov M. Manufacturing of a rapid solidification materials and fibers. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014, 62 p.
12. Volkovich Y.M., Filippov A.N., Bagotsky V.S. Structural properties of porous materials and powders used in different fields of science and technology, in: Eng. Mater. Process. Springer-Verlag London Ltd., 2014, 328 p.
13. Zhang H.F., Wang A.M., Li H. et al. // Mater. Lett. 2001. V. 48. № 6. P. 347–350.
14. Fan J.G., Zong B.N., Zhang X.X. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. № 16. P. 5918–5923.
15. Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Серов М.М. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 2. С. 185–191.
16. Lukiyanchuk I.V., Rudnev V.S., Serov M.M. et al. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 436. P. 1–10.
17. Haruta M. // Gold Bull. 2004. V. 37. № 1–2. P. 27–36.
18. Ma Z., Dai S. // ACS Catal. 2011. V. 1. № 7. P. 805–818.
19. Иванов А., Смирнов Б. // Наноиндустрия. 2012. Т. 36. № 6. С. 28–34.
20. Sivakumar K., Rosnagel S.M. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2010. V. 28. № 4. P. 515–522.
21. Мамаев А.И., Мамаева В.А. Сильнотокковые микроплазменные процессы в растворах электролитов. Новосибирск: издательство СО РАН, 2005. 255 с.
22. Эпельфельд А.В., Белкин П.Н., Борисов А.М., Васин В.А., Крит Б.Л., Людин В.Б., Сомов О.В., Сорокин, В.А. Суминов И.В., Францкевич В.П. / Современные технологии модификации поверхности материалов и нанесения защитных покрытий: в 3 т. Т. I: Микро-дуговое оксидирование. М.; СПб.: Реноме, 2017. 648 с.
23. Сайфуллин Р.С. Физикохимия неорганических полимерных и композиционных материалов. М.: Химия, 1990. 239 с.



24. *Лаворко П.К.* Оксидирование металлов. Киев, М.: Машгиз, 1951. 112 с.
25. *Бай А.С., Лайнер Д.И., Слесарева Е.Н., Цытин М.И.* Окисление титана и его сплавов. М.: Metallurgy, 1970. 320 с.
26. *Саркисов Э.С., Чеботарев Н.Т., Невзорова А.А., Зверьков А.И.* // Атомная энергия. 1958. Т. 5. № 5. С. 550–553.
27. *Grunwaldt J.D., Kiener C., Wögerbauer C., Baiker A.* Preparation of supported gold catalysts for low-temperature CO oxidation via “size-controlled” gold colloids // *J. Catal.* 1999. V. 181. № 2. P. 223–232.
28. *Naidich Y.V., Gab I.I., Stetsyuk T.V., Kostyuk B.D.* Kinetics of dispersion-coagulation during annealing of metal nanofilms deposited onto the surface of non-metallic materials. In: *Fesenko O., Yatsenko L. (Eds.) Nanoplasmonics, Nano-Optics, Nanocomposites, and Surface Studies.* Springer Proceed. Phys. 2015. V. 167. P. 25–34.
29. *Шауцукоев А.Г.* // Прикладная физика. 2006. № 5. P. 16–21.
30. *Ахметов Н.С.* Общая и неорганическая химия. Учеб. для вузов. 4-е изд., испр. М.: Высш. шк., Изд. центр “Академия”, 2001. 743 с.
31. *Aiken J.D., Finke R.G.* // *J. Mol. Catal. A-Chem.* 1999. V. 145. № 1–2. P. 1–44.