

НАНОРАЗМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ И МАТЕРИАЛЫ

УДК 544.478+546.82+546.92+546.831.4

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА И НАНОЧАСТИЦ ПЛАТИНЫ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

© 2023 г. Н. Н. Вершинин^{а, *}, И. Л. Балихин^{а, б}, Е. Н. Куркин^{а, б},
Е. Н. Кабачков^{а, б}, Ю. М. Шульга^а

^а Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
просп. Академика Семенова, Черноголовка, Московская обл., 1142432 Россия

^б Институт физики твердого тела РАН, ул. Академика Осипяна, 2, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*E-mail: vernik@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 15.02.2023 г.

После доработки 14.03.2023 г.

Принята к публикации 15.03.2023 г.

Синтезированы катализаторы окисления СО, включающие кластеры Pt на диоксиде титана с размером частиц оксида 6 и 20 нм. Катализаторы исследованы методами ПЭМ, СРД и РФЭС и найдено, что на поверхности носителя формируются кластеры платины, покрытые смесью оксидов платины. Область когерентного рассеяния кластера Pt близка к 5–6 нм на исследованных оксидных носителях. Исследованы каталитические свойства в реакции окисления СО при 295 К и малых концентрациях СО (менее 100 мг/м³). Найдено, что для катализатора на основе диоксида титана с размером частиц 20 нм при содержании платины 10 мас. % скорость окисления СО выше в 100 раз скорости окисления СО на платиновой черни с удельной поверхностью 30 м²/г. Катализаторы перспективны для применения в каталитических системах очистки воздуха.

Ключевые слова: катализатор СО, наночастицы, диоксид титана, платина

DOI: 10.31857/S0023119323040149, **EDN:** QOBUDD

Оксид углерода (СО) один из наиболее опасных загрязнителей воздуха, поэтому проводятся исследования по созданию катализаторов СО для систем очистки воздуха, в которых в качестве носителя каталитических металлов используются наноматериалы [1–5]. Ранее нами найдено, что перспективными носителями для создания каталитических систем для окисления СО при комнатной температуре в области малых концентраций (менее 100 мг/м³), характерных для бытовых и производственных помещений являются детонационный наноалмаз (ND), плазмохимический карбид кремния (β-SiC) и нитрид титана (TiN), содержащие кластеры платины или палладия [6–9]. Данная работа посвящена синтезу, исследованию физико-химических и каталитических свойств катализатора СО на основе диоксида титана с размером частиц TiO₂ 6 и 20 нм, включающих кластеры платины, в области малых концентраций СО при комнатной температуре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика синтеза катализаторов

В качестве носителя для кластеров платины использовали наночастицы диоксида титана

(TiO₂). Были использованы следующие наноматериалы: TiO₂(Ch) (Shanghai Xinglu Chemical Co., Ltd, China) с удельной поверхностью 76 м²/г и TiO₂(G) марки Hombicat UV-100 (Sachtleben Chemie GmbH, Germany) с удельной поверхностью 380 м²/г. В табл. 1 указаны характеристики TiO₂ в качестве носителей для катализаторов.

Для получения катализатора на основе наночастиц диоксида титана был использован метод восстановления на поверхности наночастиц носителя кластеров каталитического металла (Pt) из водного раствора H₂PtCl₆·6H₂O и восстановителя (формиата лития – LiCOOH) в присутствии в растворе наночастиц носителя, аналогичный методу, описанному нами ранее [6]. Катализатор получали следующим образом: при 20°C водный раствор H₂PtCl₆·6H₂O (10^{–2} моль/л) смешивали с водным раствором формиата лития (0.04–0.1 моль/л). Затем, в нагретую до 65°C водную суспензию диоксида титана с концентрацией твердых частиц 0.8 г/л, вводили необходимое количество водного раствора H₂PtCl₆·6H₂O и формиата лития. После периода индукции (8–15 мин) происходит осаждение кластеров платины на поверхности наночастиц диоксида титана. После

Таблица 1. Характеристики носителей для катализаторов

№	Состав	Изготовитель	Структура	Средний размер кристаллитов, нм
1	TiO ₂ (G)	Sachtleben Chemie GmbH, Germany	Анатаз, тетрагональная (пр. гр. I4/amd, Z = 4)	6 ± 1
2	TiO ₂ (Ch)	Shanghai Xinglu Chemical Co., Ltd, China	Анатаз, тетрагональная (пр. гр. I4/amd, Z = 4)	20 ± 2

выдержки раствора в течение 24 ч при комнатной температуре проводили промывку дистиллированной водой (5–6 раз) катализатора от продуктов реакции. Катализатор СО сушили при температуре 80°C в течение 24 ч. После высушивания проводили частичное восстановление поверхности кластеров платины в среде азота, с объемной долей СО 10% при температуре 90°C в течение 4 ч. Водную суспензию диоксида титана (объемом 80 мл), получали ультразвуковой обработкой порошка в воде в течение 30 мин с помощью ультразвукового (УЗ) гомогенизатора марки HD 3200. Затем получали водную суспензию катализатора, которую наносили на пористую пластину (40 × 40 × 6 мм), спеченную из стеклянных шариков диаметром 1 мм, а затем сушили при 80°C в течение 24 ч и дополнительно проводили обработку СО пластины с катализатором.

Приборы для исследования физико-химических свойств катализатора

Изотермы адсорбции/десорбции азота и измерение удельной поверхности образцов диоксида титана методом БЭТ получали при температуре жидкого азота с помощью анализатора Quantachrome Quadrasorb SI. Образцы были кондиционированы при 573 К в среде гелия на станции дегазации FloVac Degasser в течение 3 ч непосредственно перед измерениями. Спектры рентгеновской дифракции регистрировались с помощью дифрактометра DRON ADP-2-02, применяя CuK α -излучение ($\lambda = 0.154056$ нм). Для исследования структуры и состава поверхности катализатора, кластеров платины, нанесенных на диоксид титана, использовали электронный просвечивающий микроскоп марки JEOL JEM 2100 и электронный спектрометр для химического анализа SPECS Phoibos 150 MCD9. Для взвешивания реактивов и образцов использовали электронные весы Acculab марки ALC-80d4.

Методика исследования каталитических свойств

Исследование кинетики окисления СО в воздухе на катализаторе проводили по методике, описанной нами ранее [8]. Вначале через испытательную камеру в течение 600 с продували газовую

смесь оксида углерода с воздухом с концентрацией СО 150 мг/м³. Затем закрывали вентили испытательной камеры и включали побудитель расхода, обеспечивая циркуляцию газовой смеси через образец с катализатором со скоростью 30 см³/с. После снижения концентрации СО до 100 мг/м³ включали цифровой секундомер и регистрировали показания сенсоров. Испытательная камера объемом 0.3 ± 0.003 дм³ снабжена сенсорами СО, СО₂, влажности и температуры (RH/T). В качестве сенсоров использовали: сенсор СО марки NAP-505 (Nemoto), оптический сенсор СО₂ марки MSH-P/CO₂/NC/5/V/P (Dynament), сенсор влажности и температуры марки SHT75 (Sensirion).

Результаты исследования физико-химических свойств катализатора

На рис. 1 приведены дифрактограммы катализаторов, а на рис. 2 и 3 показано изображение поверхности катализатора на основе диоксида титана, содержащего 10 мас. % Pt. Были исследованы 2 катализатора: состав (а) – TiO₂ с размером кристаллитов 6 нм, содержащий 10 мас. % Pt, состав (б) – TiO₂ с размером частиц 20 нм, содержащий 10 мас. % Pt. По уширению линии 111 платины определяли область когерентного рассеяния (ОКР) кластеров Pt по формуле Шерера. ОКР платины на TiO₂ близка к 6 ± 1 нм для состава (а) и 5 ± 1 нм для состава (б). Из рентгеновских данных была определена ОКР диоксидов титана, которая составила 6 ± 1 нм для состава (а) и 20 ± 2 нм для состава (б). На рис. 2 и 3 видно, что на поверхности катализаторов на основе диоксида титана для состава (а) средний размер кластера платины близок 5 ± 1 нм, а для состава (б) средний размер кластера платины близок 4 ± 1 нм. Следует заметить, что наблюдаются также и сростки кластеров Pt на поверхности носителя, а это очевидно приводит к увеличению ОКР платины по сравнению с одиночными кластерами.

Результаты декомпозиции РФЭ-спектров катализатора Pt/TiO₂ представлены на рис. 3. Спектр Pt4f хорошо описывается двумя дублетами Pt4f_{7/2} и Pt4f_{5/2} (рис. 3 пик 1 и 2), один из которых с E_{св}(Pt4f_{7/2}) = 71.4 эВ по своему положению соответствуют металлической платине, второй

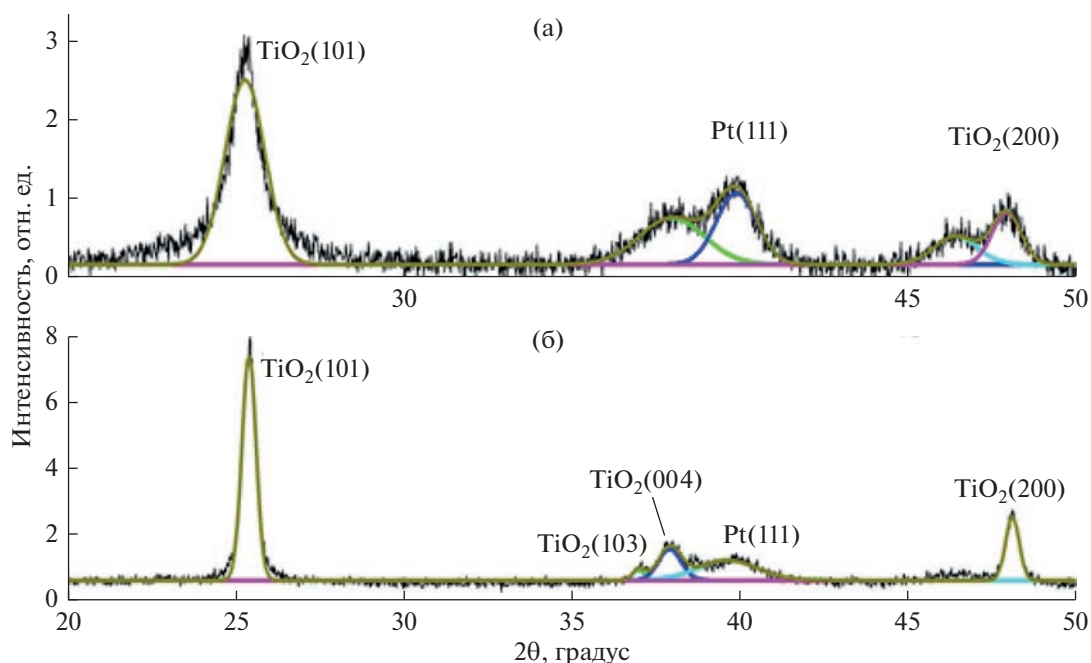


Рис. 1. Дифрактограммы TiO_2 с содержанием 10 мас. % Pt: а – Pt/TiO_2 (Germany) и б – Pt/TiO_2 (China).

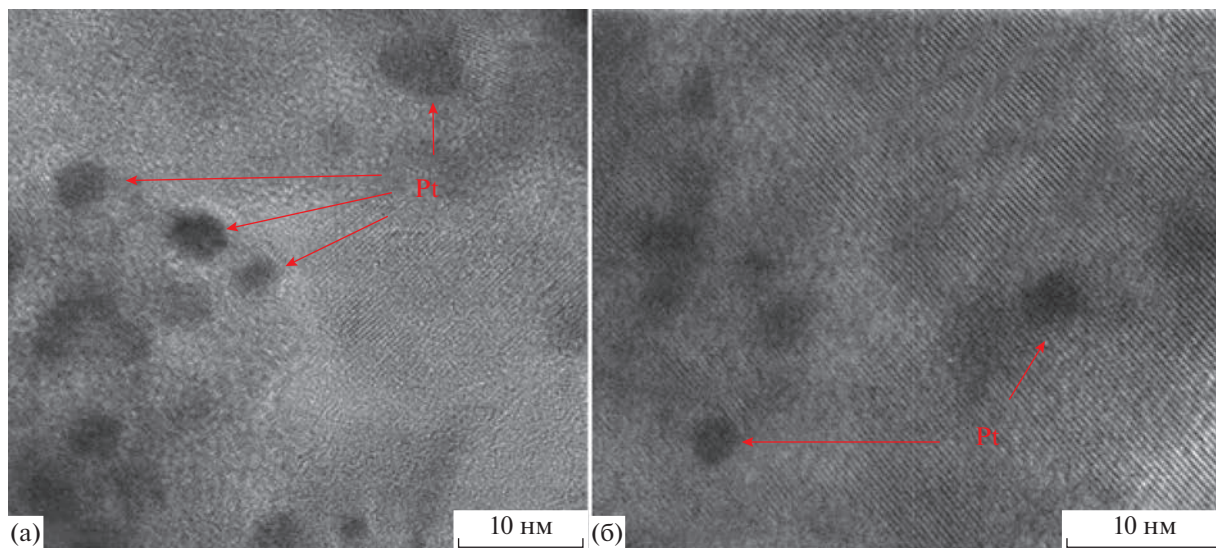


Рис. 2. Микрофотографии просвечивающей электронной микроскопии образцов: а – Pt/TiO_2 (Germany) и б – Pt/TiO_2 (China).

($E_{\text{св}}(\text{Pt}4f_{7/2}) = 73.7$ эВ) – оксиду платины общей формулой PtO_x . Спин-орбитальное расщепление подуровней $\Delta E_{\text{св}} = (E_{\text{св}}(\text{Pt}4f_{7/2}) - (E_{\text{св}}(\text{Pt}4f_{5/2}))$ составляет 3.43 эВ с соотношением интенсивностей 3 : 4. Стоит отметить, что обработка катализатора монооксидом углерода не приводит к полному восстановлению платины на поверхности носителя TiO_2 .

Результаты исследования каталитических свойств образцов

На рис. 4 представлены результаты исследования каталитических свойств при комнатной температуре для трех типов катализаторов CO: 1 – платиновая чернь с удельной поверхностью $30 \text{ м}^2/\text{г}$ и массой 90 мг, 2 – платина на $\text{TiO}_2(\text{G})$ с размером

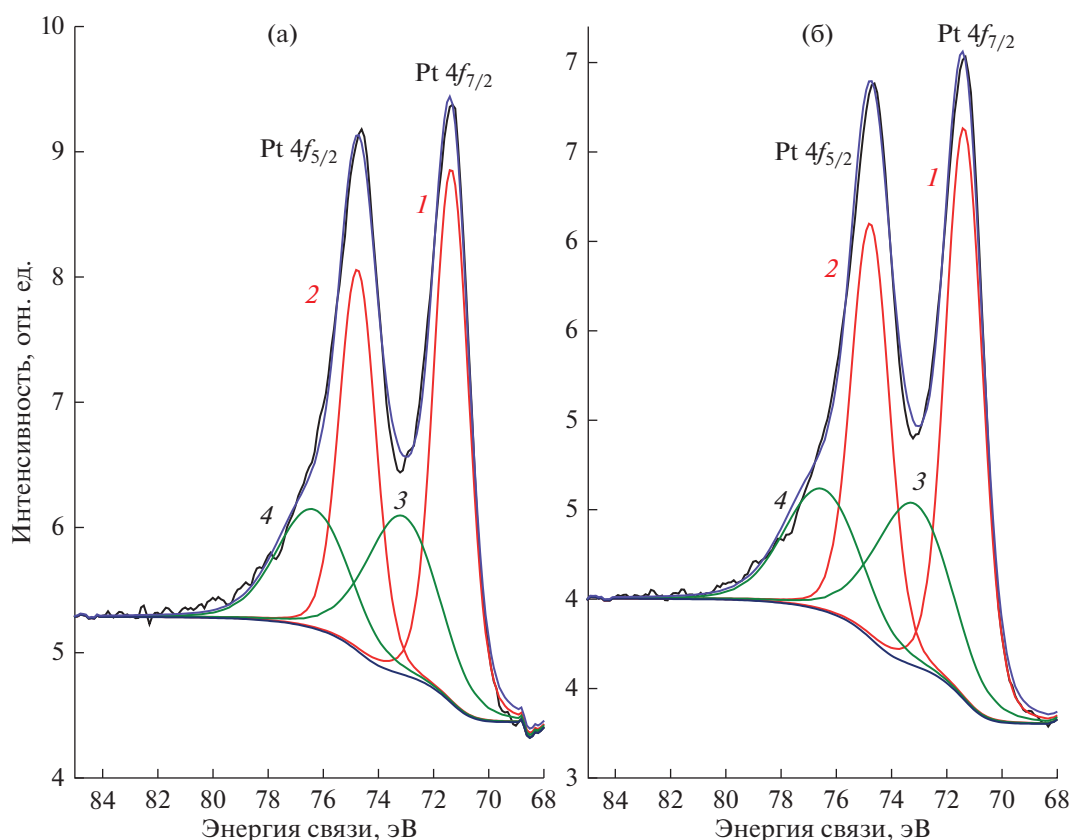
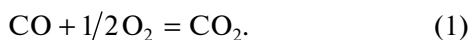


Рис. 3. РФЭ-спектры Pt4f катализаторов: а – Pt/TiO₂ (Germany), б – Pt/TiO₂ (China) после обработки СО.

частиц диоксида 6 нм, 3 – платина на TiO₂(Ch) с размером частиц диоксида 20 нм. Масса Pt в каждом образце 2 и 3 равна 3 мг при содержании Pt в образце 10 мас. %.

При снижении концентрации СО в испытательной камере одновременно происходит возрастание концентрации СО₂ за счет необратимой реакции окисления СО кислородом воздуха на поверхности катализатора:



Как видно из рис. 4 зависимость концентрации СО от времени в испытательной камере с катализатором описывается уравнением (2):

$$C_{\text{CO}}(t) = C_{\text{CO}}(0)e^{-kt}, \quad (2)$$

где $C_{\text{CO}}(t)$ – измеренное значение концентрации СО в испытательной камере, $C_{\text{CO}}(0)$ – значение концентрации СО в начальный (нулевой) момент времени, k – константа скорости реакции, t – время.

Для определения адсорбционных свойств платины в катализаторах и платиновой черни проводили измерение поглощения СО из газовой фазы. Для этого образец с катализатором помещали в испытательную камеру объемом 50 см³ из нержавеющей стали, снабженную входным и выходным

вентилем для подачи газовой смеси. Испытательную камеру продували сухим азотом со скоростью 50 см³/с в течение 100 с, а затем продували смесью СО и N₂ в течение 5 с со скоростью 50 см³/с. Затем закрывали входной и выходной вентили и через 10 мин анализировали содержание объемной доли СО. Экспериментально установили, что в течение 10 мин устанавливается близкое к равновесному значение объемной доли СО в испытательной камере. Для анализа СО через 10 мин отбирали 3 см³ пробы из испытательной камеры, а затем впрыскивали пробу в измерительную камеру объемом 300 см³, заполненную воздухом. Объемную долю СО в измерительной камере анализировали сенсором СО марки NAP-505 (Nemoto). Количество адсорбированных поверхностью Pt молекул СО в расчете на единицу массы платины можно вычислить по следующей формуле (3):

$$N_{\text{CO}} = (C_{\text{ic}} - C_{\text{fc}})V_o N_A / 100m_{\text{Pt}}V_M, \quad (3)$$

где C_{ic} – начальная объемная доля СО в %, C_{fc} – конечная объемная доля СО в %, V_o – объем испытательной камеры в дм³, N_A – число Авогадро, m_{Pt} – масса платины в катализаторе в г, V_M – молярный объем газа в дм³. Массу катализатора под-

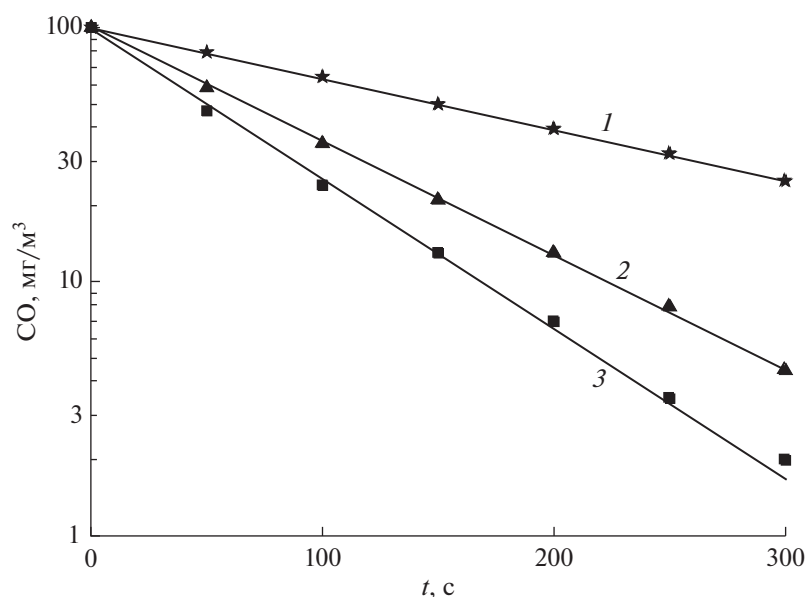


Рис. 4. Кинетика окисления CO в воздухе при 295 К и RH = 30%. 1 – Pt-чернь, 2 – Pt/TiO₂ (Germany), 3 – Pt/TiO₂ (China).

бирали так, чтобы обеспечить значение конечной концентрации в пределах от 0.45 до 0.55 от начальной объемной доли CO равной 1%. Измерения проведены при 295 К и давлении в испытательной камере 101 кПа.

В табл. 2 приведены результаты исследования после обработки экспериментальных данных с использованием уравнений (2) и (3).

$N_{CO(K)}/N_{CO(Pt-чернь)}$ – отношение количества адсорбированных поверхностью Pt молекул CO в расчете на единицу массы Pt на катализаторе к количеству адсорбированных поверхностью Pt-черни молекул CO, $I(K)/I(Pt-чернь)$ – отношение скоростей реакции окисления CO на катализаторе к скорости реакции CO на Pt-черни при концентрации CO равной 100 мг/м³, Pt/TiO₂(G) – платина на диоксиде титана с размером кристаллитов диоксида титана 6 нм, Pt/TiO₂(Ch) – платина на диоксиде титана со средним размером частиц диоксида титана 20 нм. В табл. 2 приведена масса платины для образцов катализаторов, которые были исследованы в реакции окисления CO (рис. 1).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из экспериментальных данных, представленных на рис. 4 и в табл. 2 найдено, что скорость окисления CO на исследованных наноразмерных платинированных оксидных катализаторах в 66–100 раз выше скорости окисления CO на платиновой черни с удельной поверхностью 30 м²/г. Увеличение скорости реакции окисления CO может быть связано, как с увеличением концентрации молекул CO, адсорбированных поверхностью платины на оксидах по сравнению с платиновой чернью, так и со снижением энергии активации константы скорости реакции окисления CO на поверхности катализатора. Основной вклад в увеличение скорости реакции вносит снижение энергии активации константы скорости реакции окисления CO. Увеличение скорости реакции за счет снижения энергии активации близко к 20 ± 2 для исследованных платинированных оксидов. Из уравнения Аррениуса следует, что при увеличении скорости реакции в 20 ± 2 раз расчетное значение снижения энергии активации составит от 7.0 до 7.6 кДж/моль.

Таблица 2. Результаты исследования свойств катализаторов

Параметр	Pt-чернь	Pt/TiO ₂ (G)	Pt/TiO ₂ (Ch)
Масса платины в образце, мг	90	3	3
Размер частиц носителя, нм	—	6	20
$N_{CO(K)}/N_{CO(Pt-чернь)}$	1	3.3	5.0
Удельная поверхность Pt, м ² /г	30	99	150
$I(K)/I(Pt-чернь)$	1	66	100

Причиной снижения энергии активации может служить то, что при образовании кластеров Pt на поверхности наночастиц носителя возможно образование гетероэпитаксиального слоя платины, а также образование на поверхности кластера Pt оксидных слоев платины.

Кроме того, при образовании слоя Pt на поверхности носителя возможны искажения решетки платины, которые могут приводить к увеличению количества каталитически активных центров реакции на поверхности кластера. Подобные явления наблюдаются для Pt, нанесенной на поверхность наночастиц Cu–Au [10] и на карбид кремния [8]. Ранее нами обнаружен аналогичный эффект при исследовании каталитических свойств платины, нанесенной на наночастицы нитрида титана [11]. Условия образования тонких слоев Pt на поверхности золота электрохимическим способом описаны в работе [12]. Следует заметить, что максимальной скоростью реакции обладает Pt/TiO₂(Ch) со средним размером частиц диоксида титана 20 нм. По сравнению с Pt/TiO₂(G) скорость реакции на Pt/TiO₂(Ch) выше в 1.5 раза за счет большего количества адсорбционных молекул CO.

ВЫВОДЫ

В работе показана перспективность использования наноразмерного диоксида титана в качестве носителя для платины с целью создания эффективных катализаторов окисления CO при комнатной температуре и малых концентрациях CO. Синтезированы катализаторы окисления CO, включающие кластеры Pt (10 мас. %) на диоксиде титана с размером частиц оксида 6 и 20 нм. Исследования, проведенные методами ПЭМ, СРД и РФЭС показали, что на поверхности оксидов формируются кластеры платины, покрытые смесью платины с оксидом платины. Исследованы каталитические свойства в реакции окисления CO при комнатной температуре (295 K) и малых концентрациях CO (менее 100 мг/м³). Найдено, что для катализатора на основе диоксида титана с размером частиц 20 нм при содержании платины 10 мас. % скорость окисления CO выше в 100 раз скорости окисления CO на платиновой черни с удельной поверхностью 30 м²/г. Катализаторы

перспективны для дальнейшего исследования с целью применения в каталитических и фотокаталитических системах очистки воздуха.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках Госзаданий ФИЦ ПХФ и МХ РАН (номер государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5, темкарта 0089-2019-007) и ИФТТ РАН (№ 075-00355-21-00) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН и Центра коллективного пользования НЦЧ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вершинин Н.Н., Гольдишлегер Н.Ф., Ефимов О.Н., Гусев А.Л. // Альтернативная энергетика и экология. 2008. № 8. С. 99.
2. Liyun Zhang, Hongyang Li, Xing Huang, Xueping Sun, Zheng Jiang, Robert Schlogl, Dangsheng Su // *Angewandte Chemie*, 2015. V. 127. P. 1.
3. Sen Lin, Xinxin Ye, Ryan S. Johnson, Hua Guo // *J. Phys. Chem. C* 2013. V. 117. P. 17319.
4. Rashkeev N.S., Lupini A.R., Overbury S.H., Pennycook S.J., Pantelides S.T. // *Phys. Rev. B* 2007. V. 47. P. 1.
5. Mingming Du, Daohua Sun, Hongwei Yang, Jiale Huang, Xiaolian Jing, Tareque Odoom-Wubah, Haitao Wang, Lishan Jia, Qingbiao Li // *J. Phys. Chem. C*. 2014. V. 118. P. 19150.
6. Вершинин Н.Н., Ефимов О.Н. // Патент РФ № 2348090 от 27.02.2009
7. Vershinin N.N., Efimov O.N., Bakaev V.A., Alekseenkii A.E., Baidakova M.V., Sitnikova A.A., Vul A. Ya. // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2011. 19: 1. P. 63–68.
8. Вершинин Н. Н., Бакаев В.А., Берестенко В.И., Ефимов О.Н., Куркин Е.Н., Кабачков Е.Н. // *Химия высоких энергий*. 2017. Т. 51. № 1. С. 50.
9. Вершинин Н.Н., Берестенко В.И., Ефимов О.Н., Куркин Е.Н., Кабачков Е.Н. // *Химия высоких энергий*. 2018. Т. 52. № 1. С. 75.
10. Jinhua Yang, Xiaojun Chen, Xianfeng Yang, Jackie Y. Ying // *Energy Environ. Sci.* 2012. V. 5. № 10. P. 8976.
11. Coyac D.C., Kabachkov E., Kurkin E., Vershinin N., Balikhin I., Berestenko V., Shulga Y. // *Modern Research in Catalysis*. 2022. T. 11. № 1. C. 1.
12. Liu D., Gokcen U., Bertocci T.P., Moffat // *Science*. 2012. V. 338. P. 1327.