

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ  
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 544.47+544.02

УВЕЛИЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПЛАТИНОВОГО  
НАНОРАЗМЕРНОГО ПОКРЫТИЯ ПРИ ОКИСЛЕНИИ СО ПУТЕМ  
ПОДАЧИ НА НЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО НАПРЯЖЕНИЯ

© 2020 г. М. В. Гришин<sup>1</sup>, А. К. Гатин<sup>1</sup>, В. Г. Слущкий<sup>1\*</sup>,  
А. С. Федотов<sup>2</sup>, В. А. Харитонов<sup>1</sup>, Б. Р. Шуб<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: slusky@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 08.02.2019;

после доработки 08.02.2019;

принята в печать 20.02.2019

Впервые экспериментально установлена возможность увеличения каталитической активности платинового наноразмерного покрытия при окислении СО путем подачи на него положительного электрического напряжения. Напряжение +10 В приводит к увеличению скорости окисления СО на 18% при 250 °С, атмосферном давлении и начальном составе смеси 1.8% СО + 10.2% О<sub>2</sub> + Ar.

*Ключевые слова:* каталитическое окисление СО, ускорение катализа, платиновое нанопокрывтие.

DOI: 10.31857/S0207401X2003005X

## ВВЕДЕНИЕ

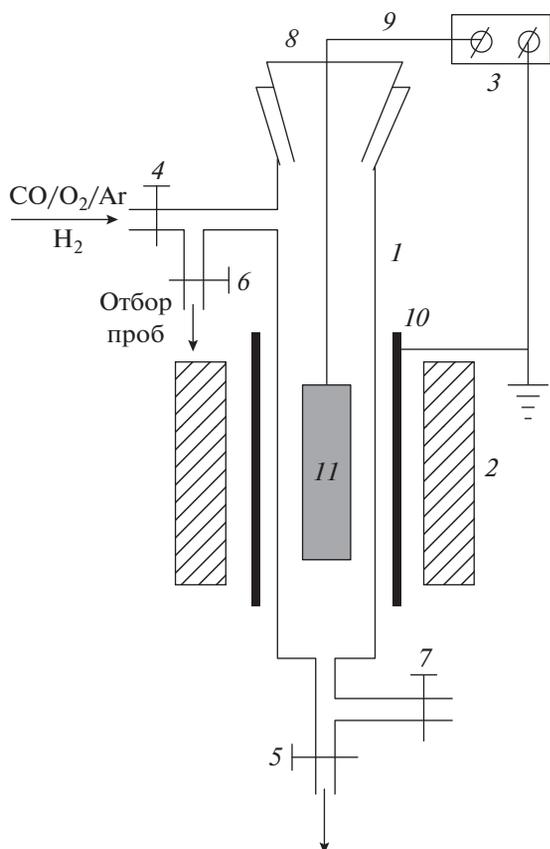
Наноразмерные покрытия из платины используются в качестве катализаторов окисления СО в автомобильных конверторах, предназначенных для повышения экологической чистоты отработанных газов двигателей внутреннего сгорания [1–4]. Увеличение активности указанных нанопокровтий способно повысить эффективность конверторов, уменьшить требуемую для конверсии массу дорогостоящей платины, а также удешевить конверторы и расширить область их применения.

В настоящее время основным приемом, позволяющим влиять на активность каталитических нанопокровтий, является варьирование материала подложки, на которую наносится покрытие (см. обзоры [5, 6]). В общем случае подложка может оказывать следующие воздействия на состояние нанесенных на нее наночастиц: предотвращать слипание наночастиц либо способствовать противоположному процессу, изменять форму, состав и заряд наночастиц, стабилизировать промежуточные продукты реакции. В результате описанных выше эффектов взаимодействия в системе наночастица–подложка химические свойства первых могут изменяться в широких пределах. Взаимосвязь каталитических свойств и структуры, электронных свойств, природы подложки и других параметров наноструктурированных покрытий рассмотрено в ряде работ, например [7–13].

Впервые возможность увеличения активности электропроводящих каталитических нанопокровтий методом подачи на них электрического напряжения от внешнего источника установлена в нашей работе [14]. Примером катализируемой реакции являлось разложение аммиака, а примером нанопокровтий – покрытия их электропроводящих борорганических наночастиц (БОН) со средним размером 14.6 нм и составом (C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub>. В экспериментах, приведенных в работе [14], подача на БОН положительного напряжения +6 В приводила к увеличению скорости разложения NH<sub>3</sub> на 26%.

Возможность увеличения активности платиновых нанопокровтий методом подачи на них электрического напряжения установлена в наших опытах по каталитическому разложению аммиака [15] и гидрированию этилена [16] на указанных покрытиях. Показано, что подача на них даже небольшого положительного напряжения (до +10 В) способна увеличить скорости гидрирования C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и распада NH<sub>3</sub> на 40–70%. В то же время эффект от подачи на покрытия аналогичного отрицательного напряжения был существенно ниже.

Цель данной работы – экспериментальное доказательство возможности увеличения каталитической активности платиновых наноразмерных покрытий при окислении СО разрабатываемым



**Рис. 1.** Схема установки для каталитического окисления СО: 1 – реактор, 2 – электронагреваемая печь, 3 – источник напряжения, 4–7 – вентили, 8 – разъемный шлиф, 9 – электрод, 10 – металлическая фольга, 11 – алюминиевая пластина с двусторонним платиновым нанопокрывтием.

нами методом подачи на покрытия электрического напряжения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ

Эксперименты по окислению СО в смеси с начальным составом 1.8% СО + 10.2% О<sub>2</sub> + Аг проводили при температуре 250°С и атмосферном давлении в статической установке, состоящей из вертикального реактора 1, электронагреваемой печи 2 и источника напряжения 3 (рис. 1). Реактор состоял из стеклянной трубки высотой 250 мм с внутренним диаметром 5 мм, снабженной вентилями 4–7 и шлифом 8 с впаянным в него электродом 9 из молибденовой проволоки диаметром 0.25 мм. Электрод подсоединяли к незаземленной клемме источника напряжения 3. Заземленную клемму соединяли с металлической фольгой 10, охватывающей стеклянную трубку реактора. К электроду крепили алюминиевую пластину 11 размером 100 × 3 мм с нанесенным на нее с двух сторон платиновым нанопокрывтием. Нанесение

покрытия осуществляли следующим образом. Вначале на каждую из сторон пластины наносили и высушивали на воздухе 150 мкл водного раствора платино-хлористоводородной кислоты  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с содержанием платины  $0.7 \cdot 10^{-2}$  мг/мл. Затем пластину подсоединяли к электроду 9 и с помощью шлифа 8 помещали в реактор, где в потоке водорода (30 мл/мин) пластину прогревали в печи 2 до 400°С в течение 1 ч. При этом происходило разложение кислоты и образование платинового нанопокрывтия. После этого печь выключали и приготовленный образец пластины с нанопокрывтием охлаждали до комнатной температуры в потоке водорода. Затем реактор продували указанной смесью СО/О<sub>2</sub>/Аг, (расход смеси 30 мл/мин), вентили 4 и 5 закрывали и в таком виде реактор оставляли в течение нескольких часов до начала экспериментов.

Эксперименты начинали с прогрева реактора до 250°С в потоке исходной смеси с расходом 30 мл/мин при открытых вентилях 4 и 5. После этого проводили три серии экспериментов. В первой серии напряжение  $U$  от источника 3 (рис. 1) на образец 11 с платиновым нанопокрывтием не подавали,  $U = 0$ . Первый опыт этой серии начинали сразу по достижении реактором температуры в 250°С. После этого реактор дополнительно продували исходной смесью с указанным расходом в течение 5 мин. Затем вентили 4 и 5 закрывали и заполнившую реактор смесь выдерживали в нем в течение 10 мин. По истечении этого времени вентили 6 и 7 открывали и с помощью подсоединенного к вентилу 6 шприца проводили отбор пробы из реактора для хроматографического анализа состава продуктов реакции. Затем реактор снова продували исходной смесью (время продувки 5 мин, расход смеси 30 мл/мин) и аналогично первому проводили второй, а затем и третий опыты с целью оценки воспроизводимости результатов.

После завершения первой серии на платиновое покрытие подавали положительное напряжение  $U = +10$  В и начинали вторую серию экспериментов. Реактор снова продували исходной смесью в течение 5 мин с расходом смеси 30 мл/мин, закрывали реактор и выдерживали в нем смесь в течение 10 мин, осуществляли отбор пробы из реактора и хроматографическим методом определяли содержание СО и СО<sub>2</sub> в отобранной пробе. Подобная процедура проводилась трижды. Затем напряжение отключали,  $U = 0$ , и по той же методике, что и в экспериментах с подачей напряжения на образец, определяли состав продуктов реакции при отсутствии напряжения на платиновом покрытии. Повторное проведение экспериментов при  $U = 0$  связано с тем, что подача на образец напряжения могла приводить к частичному уносу с образца заряженных платиновых наночастиц под действием электрического поля и последующему уносу этих частиц из реактора во время его про-

дувки свежей смесью. Третья серия экспериментов полностью повторяла вторую серию с целью доказательств воспроизводимости результатов.

Для оценки влияния материала подложки на окисление CO проводили контрольные опыты, в которых использовали алюминиевую пластину без покрытия. Эксперименты проводили по той же методике, что и с платиновым покрытием. Структуру платинового нанопокрyтия, созданного на алюминиевой подложке описанным выше методом, определяли по данным сканирующей туннельной микроскопии.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 2 приведено топографическое изображение платинового покрытия на поверхности алюминиевой пластины (а) и профиль покрытия (б). Как следует из рисунка, покрытие состоит из отдельных наночастиц с характерным размером 2–4 нм. На рис. 3 приведены экспериментальные данные по влиянию электрического напряжения на степень окисления (конверсии) CO:

$$[\text{CO}_2]/[\text{CO}]_0 = [\text{CO}_2]/([\text{CO}] + [\text{CO}_2]), \quad (1)$$

как без подачи на платиновое покрытие электрического напряжения  $U = 0$  (светлые метки), так и при подаче на покрытие положительного напряжения  $U = +10$  В (черные метки). Из рисунка следует, что после подачи на покрытие напряжения конверсия в последующих опытах с  $U = 0$  падает по сравнению с конверсией до подачи напряжения. В условиях эксперимента такое падение составляет 20%. Можно предположить, что при подаче напряжения на образец и возникновения заряда на платиновых наночастицах, часть из них уносится с поверхности образца под действием электрического поля с последующим уносом их из реактора во время его продувки. В результате количество наночастиц на поверхности образца уменьшается, что и объясняет падение каталитической активности образца после подачи на него напряжения.

Обнаруженный эффект уноса означает, что для корректного определения влияния напряжения на каталитическую активность образца с платиновым нанопокрyтием необходимо сравнить конверсию CO при подаче напряжения с конверсией CO при  $U = 0$  после подачи напряжения. Сравнивая подобным образом данные рис. 3 при  $U = +10$  В с данными при  $U = 0$  после подачи напряжения, приходим к выводу, что в условиях эксперимента подача на платиновое покрытие напряжения +10 В приводит к увеличению каталитической активности покрытия на 18%.

Отметим, что в контрольных опытах с образцом без платинового покрытия конверсия CO не наблюдалась как при  $U = 0$ , так и при  $U = +10$  В.

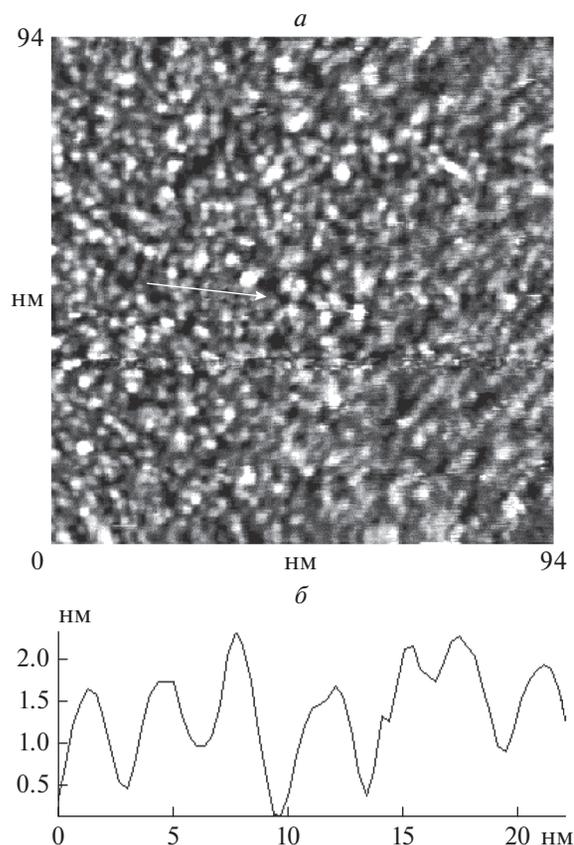


Рис. 2. Топографическое изображение платинового нанопокрyтия на поверхности алюминиевой пластины (а) и профиль покрытия (б) вдоль линии, указанной на рис. 2а.

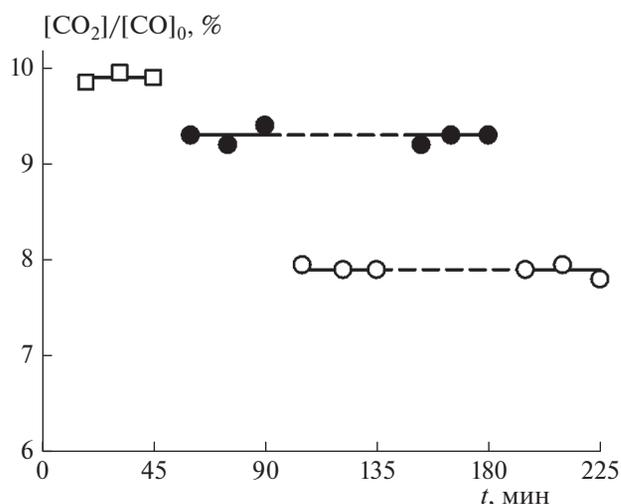


Рис. 3. Конверсия CO на платиновом нанопокрyтии с последовательной подачей напряжения на покрытие: □ – до подачи напряжения, ○ – при  $U = 0$ , ● – при  $U = +10$  В. Опыты проводились при 250°C, атмосферном давлении, начальном составе смеси 1.8% CO + 10.2% O<sub>2</sub> + Ar и времени экспозиции 10 мин.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности увеличения каталитической активности платиновых нанопокровтий при окислении СО путем подачи на них положительного напряжения.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые экспериментально доказана возможность увеличения каталитической активности платиновых наноразмерных покровтий при окислении СО путем подачи на покровтия положительного электрического напряжения. В условиях экспериментов при 250°C, атмосферном давлении и начальном составе смеси 1.8% СО + 10.2% О<sub>2</sub> + Аг скорость окисления СО возрастает на 18% при подаче на покровтие положительного напряжения +10 В.

Работа выполнена в рамках госзадания ИХФ РАН (тема 45.9, 0082-2014-0011, АААА-А17-117111600093-8) и при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 18-53-00013 Бел\_а).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Csere Csaba*. // Car and Driver. 1988. V. 33. № 7. P. 63.
2. *Kaspar J., Fornasiero P., Graziani M.* // Catal. Today. 1999. V. 50. № 2. P. 285.
3. *Brandt E., Wang Y., Grizzle J.* // IEEE Trans. Control Systems Technol. 2000. V. 8. № 5. P. 767.
4. *Алексахин А.В., Кириченко А.С.* // Экономика в промышленности. 2013. № 4. С. 3.
5. *Бухтияров В.И., Слинко М.Г.* // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 2. С. 167.
6. *Roldan Cuenya B.* // Thin Solid Films. 2010. V. 518. P. 3127.
7. *Grishin M.V., Gatin A.K., Dokhlikova N.V. et al.* // Kinet. Catal. 2015. V. 56. № 4. P. 532.
8. *Элерт О.Г., Цодиков М.В., Николаев С.А., Новоторцев В.М.* // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 8. С. 718.
9. *Николаев С.А., Смирнов В.В., Васильков А.Ю., Подшибихин В.Л.* // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 3. С. 396.
10. *Simakova I.L., Solkina Yu.S., Moroz B.L. et al.* // Appl. Catal., A: General. 2010. V. 385. № 1–2. P. 136.
11. *Roldan Cuenya B., Behafarid F.* // Surf. Sci. Rep. 2015. V. 70. P. 135.
12. *Ланин С.Н., Пичугина Д.А., Шестаков А.Ф. и др.* // ЖФХ. 2010. Т. 84. № 12. С. 2330.
13. *Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г., Харитонов В.А., Шуб Б.Р.* // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 7. С. 3.
14. *Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г., Харитонов В.А., Цыганов С.А., Шуб Б.Р.* // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 6. С. 85.
15. *Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г., Харитонов В.А., Цыганов С.А., Шуб Б.Р.* // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 10. С. 16.
16. *Корчак В.Н., Гришин М.В., Быховский М.Я., Гатин А.К., Слуцкий В.Г., Харитонов В.А., Цыганов С.А., Шуб Б.Р.* // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 11. С. 29.