

ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СТИМУЛИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПЛАТИНОВЫХ НАНОПОКРЫТИЙ ПРИ ОКИСЛЕНИИ СО

© 2020 г. М. В. Гришин¹, А. К. Гатин¹, В. Г. Слущкий^{1*},
А. С. Федотов², В. А. Харитонов¹, Б. Р. Шуб¹

¹Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 18.02.2019;

после доработки 10.04.2019;

принята в печать 20.05.2019

Измерено увеличение скорости каталитического окисления СО на платиновых нанопокрывах при подаче на покрытия электрического напряжения различной полярности и величины от внешнего источника. В условиях эксперимента при 250 °С, атмосферном давлении и начальном составе смеси 1.8% СО + 10.2% О₂ + Аг подача на покрытие положительного напряжения +10 или +30 В приводит к увеличению скорости окисления СО на 18% или 54% соответственно. Подача отрицательного напряжения –10 или –30 В приводит к меньшему ускорению окисления – на 4% или 8%. Показано, что эффект от подачи напряжения не зависит от размера частиц в покрытии и линейно растет с ростом напряжения. Выполнены квантово-химические расчеты теплот ассоциации СО и О₂ с простейшим электронейтральным или электрически заряженным кластером платины Pt₂. Установлено, что создание на Pt₂ положительного заряда приводит к уменьшению теплоты ассоциации СО на 6.1 ккал/моль и увеличению теплоты ассоциации О₂ на 4.7 ккал/моль, в то время как создание на Pt₂ отрицательного заряда приводит к меньшему эффекту – уменьшению теплоты ассоциации СО на 3.0 ккал/моль и увеличению теплоты ассоциации О₂ на 4.2 ккал/моль. По результатам расчетов предложено объяснение увеличения скорости каталитического окисления СО на платине, электрически заряженной с помощью внешнего источника напряжения.

Ключевые слова: каталитическое окисление СО, стимулирование катализа, платиновое нанопокрывание под электрическим напряжением.

DOI: 10.31857/S0207401X20050039

ВВЕДЕНИЕ

Нанопокрывания 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 нанопокровых способно повысить эффективность конверторов, а также уменьшить требуемую для конверсии массу дорогостоящей платины и на этой основе удешевить конверторы и расширить область их применения.

В настоящее время основным приемом, позволяющим влиять на активность каталитических нанопокровых, является варьирование материала подложки, на которую наносится покрытие (см. обзоры [5, 6]). В общем случае подложка может оказывать следующее воздействие на состояние нанесенных на нее наночастиц: предотвращать их слипание 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 рассмотрена в ряде работ, например [7–13].

Возможность увеличения активности платиновых нанопокровых методом подачи на них электрического напряжения установлена нами впервые на примерах каталитического разложения аммиака [14] и гидрирования этилена [15] на указанных покрытиях. Обнаружено, что подача на покрытия даже небольшого положительного напряжения, до +10 В, способна увеличить скорости гидрирования С₂Н₄ и разложения NH₃ на 40–70%. В то же время эффект от подачи на покрытия аналогичного отрицательного напряже-

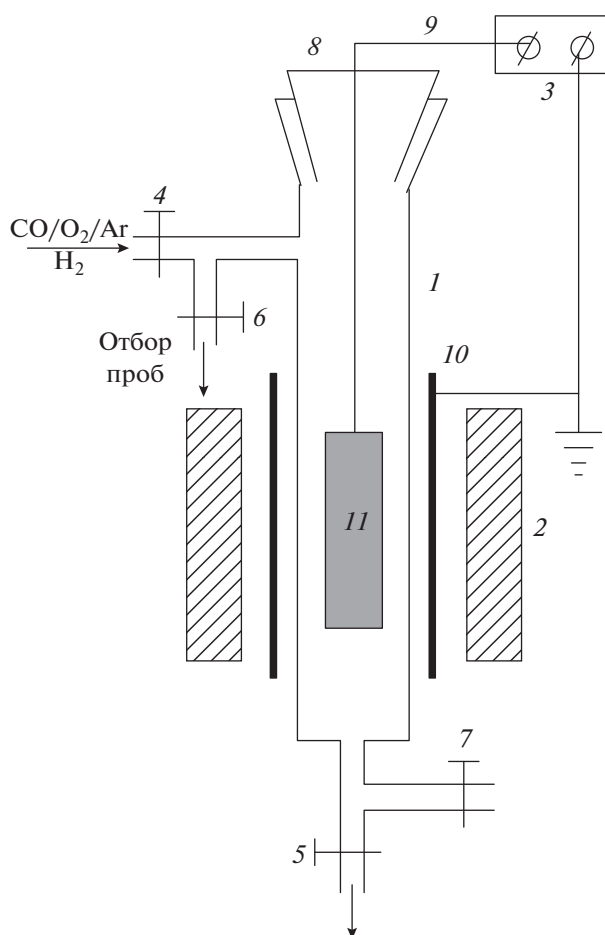


Рис. 1. Схема установки для каталитического окисления СО: 1 – реактор, 2 – электронагреваемая печь, 3 – источник напряжения, 4–7 – вентили, 8 – разъемный шлиф, 9 – электрод, 10 – металлическая фольга, 11 – алюминиевая пластина с двухсторонним платиновым нанопокрывтием.

ния был существенно ниже. Предложено объяснение полученных результатов, связывающее увеличение каталитической активности платиновых покрытий с электрическим зарядом, возникающим на платине при подаче на нее напряжения.

Возможность увеличения каталитической активности платиновых нанопокрывтий при окислении СО разрабатываемым методом подачи напряжения на покрытия впервые продемонстрирована в наших опытах, представленных в работе [16]. В условиях эксперимента [16] подача на платиновое нанопокрывтие +10 В приводила к увеличению скорости окисления СО на 18%. Данная работа продолжает начатые в работе [16] экспериментальные исследования, расширяя как диапазон, так и полярность подаваемого на платиновые нанопокрывтия электрического напряжения.

Кроме того, выполнены квантово-химические расчеты теплот ассоциации СО и О₂ с простейшим электронейтральным или электрически заряженным кластером платины Pt₂, поясняющие влияние подаваемого на платину напряжения на ее каталитическую активность при окислении СО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ

Эксперименты по окислению СО в смеси с начальным составом 1.8% СО + 10.2% О₂ + 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 осуществлялось следующим образом. Вначале на каждую из сторон пластины наносили и высушивали на воздухе 150 мкл водного раствора платино-хлористоводородной кислоты H₂PtCl₆ · 6H₂O с содержанием платины 0.7 · 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 с использованием печи 2 до 400 °С в течение 1 ч. При этом происходило разложение кислоты и на пластине образовывалось платиновое нанопокрывтие. После этого печь выключали и приготовленный образец пластины с нанопокрывтием охлаждали до комнатной температуры в потоке водорода. Затем реактор продували указанной смесью СО/О₂/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 по окислению СО 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 несколько серий экспериментов. В первой серии напряжение U от источника 3 на образец 11 с платиновым нанопокрывтием не подавали, $U = 0$. Первый опыт этой серии начинали сразу по достижении реактором температуры 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 помо-

стью подсоединенного к вентилю б шприца проводили отбор пробы из реактора для хроматографического анализа состава продуктов реакции. Затем реактор опять продували исходной смесью (время продувки 5 мин, расход смеси 30 мл/мин) и аналогично первому проводили второй опыт с целью подтверждения полученного в первом опыте результата.

После этого 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 СО₂ в отобранной пробе. Подобная процедура проводилась дважды. 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 с $U = 0$ связано с тем, что подача на образец напряжения приводит к частичному уносу с образца заряженных платиновых наночастиц под действием электрического поля и последующему уносу этих частиц из реактора во время его продувки свежей смесью [16]. Вследствие этого для корректного определения влияния напряжения на конверсию СО в СО₂ данные по конверсии с подачей напряжения должны сравниваться с данными по конверсии при $U = 0$, полученными после подачи напряжения. Затем аналогичным образом проводились еще три серии экспериментов с $U = -10$ В и $U = 0$, $U = +30$ В и $U = 0$, $U = -30$ В и $U = 0$.

Для оценки влияния материала подложки на окисление СО проводили контрольные опыты, в которых использовали алюминиевую пластину без покрытия. Опыты проводили по той же методике, что и опыты с платиновым покрытием. Структуру платинового нанопокрyтия, созданного на алюминиевой пластине 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 0.5–3 нм.

На рис. 3 приведены экспериментальные данные по степени окисления (конверсии) СО:

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

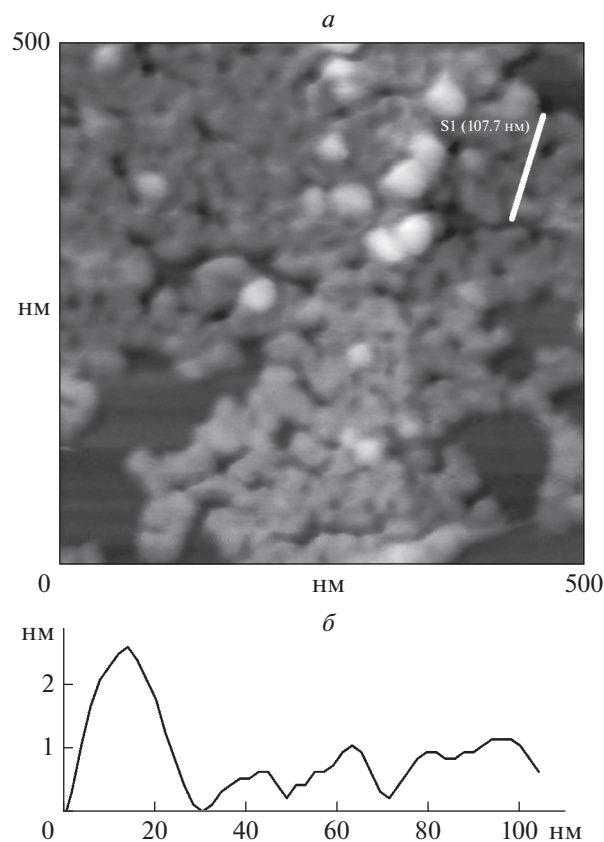


Рис. 2. Топографическое изображение платинового нанопокрyтия на поверхности алюминиевой пластины (а) и профиль покрытия (б) вдоль линии, указанной на фотографии.

при последовательной подаче на образец как положительного, так и отрицательного напряжения (черные метки). Там же приведены данные по конверсии при $U = 0$ как до подачи напряжения на образец, так и после каждой подачи напряжения (светлые метки). Как следует из рисунка, при $U = 0$ конверсия уменьшается после подачи на образец как положительного, так и отрицательного напряжения. Так, после подачи на образец +10 или –10 В конверсия СО в последующих опытах с $U = 0$ падает на 25% по сравнению с конверсией при $U = 0$ до подачи напряжения, а после подачи на образец +30 или –30 В конверсия падает на 48%. Это означает, что при подаче напряжения на образец и возникновении заряда на платиновых наночастицах часть из них уносится с поверхности образца под действием электрического поля с последующим уносом из реактора во время его продувки. В результате количество наночастиц на образце уменьшается, что и объясняет падение каталитической активности образца после подачи на него напряжения.

Отметим, что при последовательном увеличении подаваемого на образец напряжения с его по-

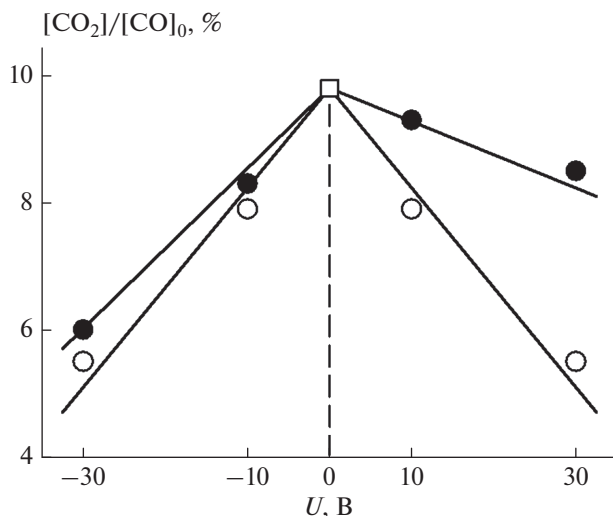


Рис. 3. Конверсия СО на платиновом нанопокрывтии при различных напряжениях, подаваемых на покрытие. Черные метки – конверсия при последовательной подаче положительных и отрицательных напряжений. Светлые метки – конверсия при $U = 0$ как до подачи напряжения, так и после подачи напряжений, указанных на оси абсцисс.

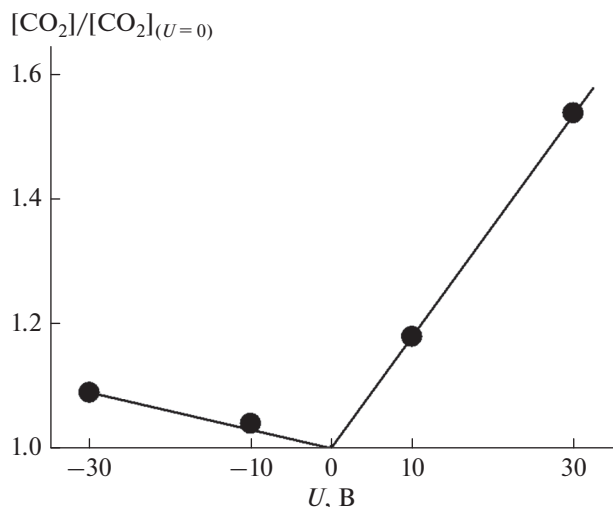


Рис. 4. Увеличение конверсии СО на платиновом нанопокрывтии под напряжением.

верхности также последовательно уносятся вначале мелкие, а затем более крупные заряженные платиновые частицы в силу лучшего сцепления крупных частиц с разномасштабными неоднородностями на поверхности подложки. При этом предложенная методика проведения опытов позволяет определять влияние (или отсутствие влияния) размера частиц платины на эффект увеличения их каталитической активности при подаче на них напряжения.

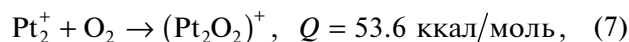
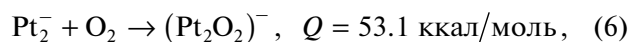
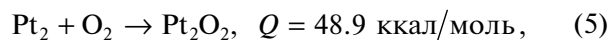
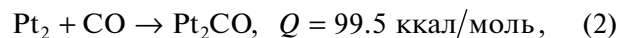
Установленный эффект уноса означает, что для корректного определения влияния напряже-

ния на каталитическую активность образца с платиновым нанопокрывтием необходимо сравнивать конверсию СО при подаче напряжения с конверсией СО при $U = 0$ после подачи напряжения. Такое сравнение приведено на рис. 4. Из рис. 4 следует, что эффект увеличения конверсии при подаче на покрытие отрицательного напряжения крайне мал и не превышает 8%, в то время как эффект от подачи положительного напряжения существенно выше, составляя 18% или 54% для $U = +10$ или $+30$ В соответственно. Из этого рисунка следует также, что в опытах с положительным напряжением увеличение конверсии растет пропорционально подаваемому напряжению с коэффициентом роста 1.8%/В. Этот коэффициент одинаков как для относительно малых частиц в опытах с $U = +10$ В, так и для более крупных частиц в опытах с $U = +30$ В. Это означает, что эффект от подачи положительного напряжения не зависит от размера частиц платины в покрытии и линейно растет с ростом подаваемого напряжения. Отметим, что в контрольных опытах с образцом без платинового покрытия конверсия СО не наблюдалась как при $U = 0$, так и при подаче на образец напряжения.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Известно, что теплота адсорбции (ассоциации) СО на платине на несколько десятков ккал/моль превышает теплоту адсорбции O_2 на платине – по разным данным на 17–37 ккал/моль [17–22]. Вследствие этого при $T < 2000$ К концентрация O_2 на поверхности платины на несколько порядков меньше концентрации СО и именно концентрация O_2 определяет скорость каталитического окисления СО на платине.

Ниже представлены результаты квантово-химического расчета теплот ассоциации СО и O_2 с электрически нейтральным, а также с положительно и отрицательно заряженным простейшим кластером платины Pt_2 , поясняющие влияние заряда платины на ее каталитическую активность при окислении СО (заряд на платине возникает при подаче на нее электрического напряжения). Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности с использованием программного пакета OpenMX-3.7 [23, 24].



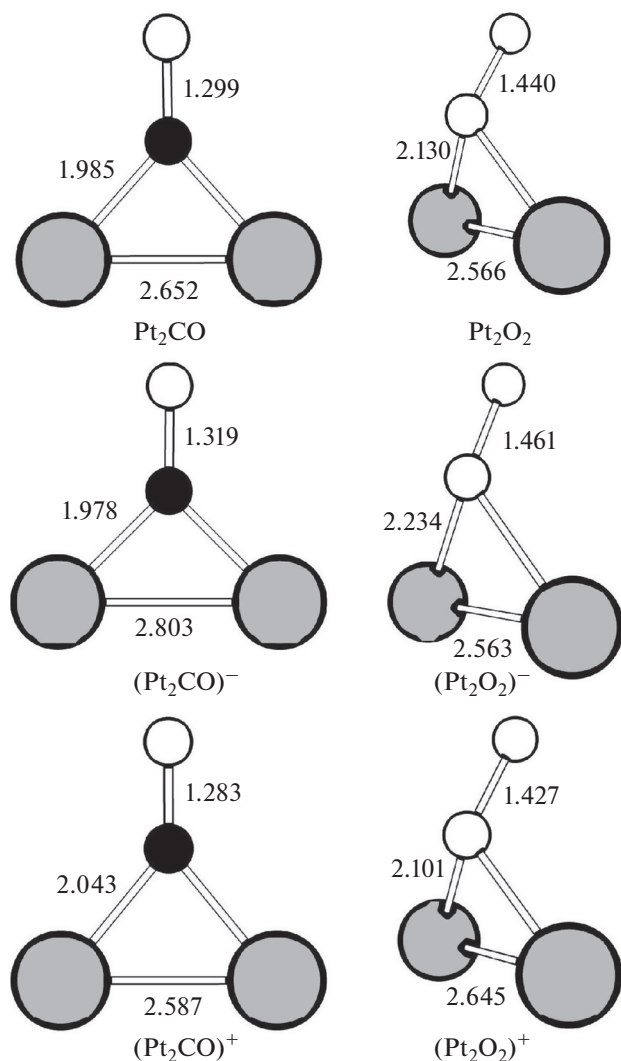


Рис. 5. Структуры электронейтральных, а также отрицательно и положительно заряженных ассоциатов Pt_2CO и Pt_2O_2 : серые метки – Pt, черные – C, белые – O; числа у связей – расстояния в Å.

где Q – теплота адсорбции (ассоциации).

Рассчитанные структуры электронейтральных и заряженных ассоциатов Pt_2CO и Pt_2O_2 представлены на рис. 5.

Как следует из (2)–(7), появление на частицах платины заряда понижает теплоту ассоциации CO и повышает теплоту ассоциации O_2 с частицами, причем указанные закономерности сильнее проявляются для положительно заряженных частиц, чем для отрицательно заряженных. Подобные закономерности, полученные на примере простейших частиц платины Pt_2 , должны быть справедливы и для более крупных частиц в силу общей природы взаимодействия платины с CO и O_2 .

Приведенные расчеты позволили предложить следующий механизм влияния заряда платины на ее каталитическую активность при окислении CO. Уменьшение теплоты ассоциации (адсорбции) CO на заряженной платине приводит к уменьшению занятой CO поверхности платины и, соответственно, к увеличению поверхности платины, занятой O_2 , а увеличение теплоты адсорбции O_2 приводит к увеличению концентрации O_2 на этой поверхности. В результате содержание O_2 на заряженной платине возрастает и обеспечивает увеличение скорости окисления CO, что согласуется с представленными выше результатами наших экспериментов. А поскольку на положительно заряженной платине уменьшение теплоты адсорбции CO и увеличение теплоты адсорбции O_2 более существенны, чем для отрицательно заряженной платины, то и эффект увеличения скорости окисления CO на платине при подаче на нее положительного напряжения должен превышать эффект от подачи отрицательного напряжения, что также согласуется с экспериментом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально определено, что подача на платиновое нанопокрывтие положительного напряжения +10 или +30 В приводит к увеличению скорости каталитического окисления CO на 18 или 54% при 250 °C, атмосферном давлении и начальном составе смеси 1.8% CO + 10.2% O_2 + Ar. При подаче отрицательного напряжения –10 или –30 В увеличение скорости существенно ниже. Показано, что эффект от подачи напряжения линейно растет с ростом напряжения и не зависит от размера частиц.

Квантово-химическими расчетами установлено, что создание на простейшем кластере платины Pt_2 как положительного, так и отрицательного заряда приводит к уменьшению теплоты ассоциации CO и увеличению теплоты ассоциации O_2 с кластером, однако указанные эффекты более существенны для положительно заряженного кластера.

По результатам расчетов предложен механизм, объясняющий увеличение каталитической активности платины при подаче на нее электрического напряжения. По аналогии с Pt_2 , возникновение заряда на платине при подаче напряжения приводит к уменьшению теплоты ассоциации (адсорбции) CO и увеличению теплоты ассоциации (адсорбции) O_2 на платине. Это приводит к увеличению концентрации O_2 на заряженной платине. Как следствие, скорость окисления CO на заряженной платине возрастает, так как концентрация O_2 на платине существенно ниже концентрации CO и именно концентрация O_2 определяет скорость окисления CO. А поскольку создание на платине

положительного заряда приводит к большим изменениям теплот адсорбции CO и O₂, то и подача на платину положительного напряжения приводит к большему увеличению скорости окисления CO, чем подача отрицательного напряжения.

Квантово-химические расчеты выполнялись с использованием суперкомпьютерных ресурсов МСЦ РАН. Работа выполнена в рамках государственного задания ИХФ РАН (тема 45.9, 0082-2014-0011, номер госрегистрации АААА-А17-117111600093-8) и при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 18-53-00013).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Csere C. // 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 Syst. 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., Слинько М.Г. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 2. С. 167.
6. Cuenya B.R. // Thin Solid Films. 2010. V. 518. P. 3127.
7. Grishin M.V., Gatin A.K., Dokhlikova N.V., Kirsankin A.A., Kulak A.I., Nikolaev S.A., Shub B.R. // Kinet. Catal. 2015. V. 56. № 4. P. 532.
8. Эллерт 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. 2010. V. 385. P. 136.
11. Cuenya B.R., 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. № 10. С. 16.
15. 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.
16. Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г., Федотов А.С., Харитонов В.А., Шуб Б.Р. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 29.
17. Ertl G., Neumann M., Streit K.M. // Surf. Sci. 1977. V. 64. P. 393.
18. Steining H., Lehwald S., Ibach H. // Surf. Sci. 1982. V. 123. P. 264.
19. Yeo Y.Y., Vattuone L., King D.A. // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. P. 392.
20. Brown W.A., Kose R., King D.A. // Chem. Rev. 1998. V. 98. P. 797.
21. Xu Y., Ruban A.V., Mavrikakis M. // J. Amer. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 4717.
22. Fischer-Wolfarth J.H., Hartmann J., Flores-Camacho J.M. et al. // Rev. Sci. Instrum. 2011. V. 82. P. 024102.
23. Ozaki T. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 155108.
24. Ozaki T., Kino H. // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 195113.