

УДК 544.478+546.82+546.92+621.315.592

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРА СО НА ОСНОВЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО НИТРИДА ТИТАНА И ПЛАТИНЫ

© 2019 г. Н. Н. Вершинин^{а, *}, В. И. Берестенко^а,
О. Н. Ефимов^а, Е. Н. Куркин^{а, б}, Е. Н. Кабачков^{а, б}

^аИнститут проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, Россия

^бНаучный центр РАН в Черноголовке, 142432 Черноголовка, Россия

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

Поступила в редакцию 11.04.2019 г.

После доработки 30.04.2019 г.

Принята к публикации 08.05.2019 г.

Синтезирован катализатор окисления СО, включающий кластеры Pt на наноразмерном носителе TiN с размером частиц 18 и 36 нм. Катализатор исследован методами ПЭМ, СРД и РФЭС и найдено, что на поверхности носителя формируются кластеры платины, покрытые смесью платины с оксидом платины. Область когерентного рассеяния кластера Pt близка к 8 нм на носителе с размером частиц нитрида титана 18 нм. Исследованы каталитические свойства в реакции окисления СО при 295 К и малых концентрациях СО (менее 100 мг/м³). Найдено, что при содержании платины в катализаторе от 9 до 15 мас. % скорость окисления СО выше в 120 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, нитрид титана, платина

DOI: 10.1134/S0023119319050140

Оксид углерода (СО) один из наиболее опасных загрязнителей воздуха. Поэтому создание катализаторов СО для устройств очистки воздуха от СО имеет важное значение. Краткий обзор публикаций по исследованию свойств катализаторов для окисления СО, содержащих кластеры металлов платиновой группы и золота на оксидных и углеродных носителях приведен в обзоре [1].

Проводятся исследования по созданию катализаторов СО, в которых в качестве носителя каталитических металлов используются наноматериалы [2–5]. 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) и карбид кремния (β -SiC), содержащие кластеры платины и палладия [6–9]. Данная работа посвящена синтезу, исследованию физико-химических и каталитических свойств катализатора СО на основе наночастиц плазмохимического нитрида титана и платины в области малых концентраций СО при комнатной температуре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика синтеза нитрида титана

Порошки нитрида титана были получены водородным восстановлением тетрахлорида титана в потоке микроволновой плазмы азота при атмосферном давлении. Смесь паров тетрахлорида титана с водородом в необходимом соотношении вводилась в плазменный поток азота со средне-массовой температурой около 3000 К, полученный в плазмотроне с помощью микроволнового генератора с частотой 2450 МГц и максимальной полезной мощностью 5 кВт. Объемный расход азота составлял 2.5 м³/ч. Расход TiCl₄ составлял 3 г/мин, расход водорода 0.4 м³/ч. Химическое взаимодействие реагентов и конденсация наночастиц нитрида титана происходили в трубчатом реакторе диаметром 50 мм и длиной 250 мм, внутренние стенки которого были футерованы кварцем. Образовавшиеся в реакторе частицы нитрида титана после охлаждения потока отделялись от газовой фазы фильтрацией на рукавном фильтре.

Методика синтеза катализаторов

Для получения катализатора на основе наночастиц нитрида титана был использован метод

восстановления на поверхности наночастиц носителя кластеров каталитического металла (Pt) из водного раствора $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10^{-2} моль/л) смешивали с водным раствором формиата лития (0.04–0.1 моль/л). Затем, в нагретую до 60°C водную суспензию нитрида титана с концентрацией твердых частиц 0.8 г/л, вводили необходимое количество водного раствора $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и формиата лития. После периода индукции (8–15 мин) происходит осаждение кластеров платины на поверхности наночастиц нитрида титана. После 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. Затем проводили частичное восстановление кластеров платины в среде азота, с объемной долей СО 10% при температуре 90°C в течение 4 ч. Водную суспензию нитрида титана (объемом 80 мл), получали ультразвуковой обработкой порошка в воде в течение 30 мин при мощности излучения 50% от максимальной с помощью ультразвукового (УЗ) гомогенизатора марки HD 3200. После приготовления катализатора получали водную суспензию катализатора, которую наносили на пористую пластину ($40 \times 40 \times 6$ мм), спеченную из стеклянных шариков диаметром 1 мм, а затем сушили при 80°C в течение 24 ч.

Приборы для исследования физико-химических свойств катализатора

Изотермы адсорбции/десорбции азота и изменение удельной поверхности образцов нитрида титана методом БЭТ получали при температуре жидкого азота (77 К) с помощью анализатора Quantachrome Quadrasorb SI. Образцы TiN 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, приемля $\text{CuK}\alpha$ -излучение ($\lambda = 0.154056$ нм). Для исследования структуры и состава поверхности катализатора, кластеров платины, нанесенных на TiN, использовали электронный просвечивающий микроскоп марки JEOL JEM 2100 и электронный спектрометр для химического анализа SPECS Phoibos 150 MCD. 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]. Исследование каталитических свойств проводили следующим образом: испытательную камеру в течение 600 с продували газовой смесью оксида углерода с воздухом с концентрацией СО 150 мг/м³ со скоростью 50 см³/с. Затем закрывали входной и выходной вентили испытательной камеры и включали побудитель расхода, находящийся в испытательной камере, обеспечивая циркуляцию газовой смеси через образец с катализатором со скоростью 30 см³/с. После снижения концентрации СО за счет каталитической реакции до уровня 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). Для обработки сигналов сенсоров использовали микропроцессорный преобразователь. 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

По методике, описанной выше, были получены: порошок TiN со средним размером частиц 18 ± 2 нм и 36 ± 2 нм, которые были рассчитаны из рентгеновских данных и данных измерения удельной поверхности TiN. Было найдено, что нитрид титана имеет кубическую модификацию с параметром решетки $a = 0.4239$ нм. На рис. 1 приведены дифрактограммы катализаторов, а на рис. 2 показано изображение поверхности катализатора на основе нитрида титана с размером частиц 18 нм, содержащего 12 мас. % Pt. Были исследованы 2 катализатора: состав А – TiN с размером частиц 18 нм, содержащий 12 мас. % Pt и состав В – TiN с размером частиц 36 нм, содержащий 12 мас. % Pt. По уширению линии 111 платины определяли область когерентного рассеяния (ОКР) кластеров Pt по формуле Шерера. ОКР платины близка к 8 ± 1 нм на нитриде титана с размером частиц TiN 18 нм, а ОКР платины близка к 12 ± 1 нм на нитриде титана с размером частиц TiN 36 нм. На рис. 2 видно, что на поверхности катализатора встречаются как одиночные кластеры платины с размером частиц 4–5 нм, так и сростки кластеров Pt, что и приводит к повышению ОКР кластеров платины.

Анализ поверхности катализатора осуществлялся методом РФЭС с рентгеновской трубкой с магниевым анодом (Mg $\text{K}\alpha$ -излучение 1253.6 эВ).

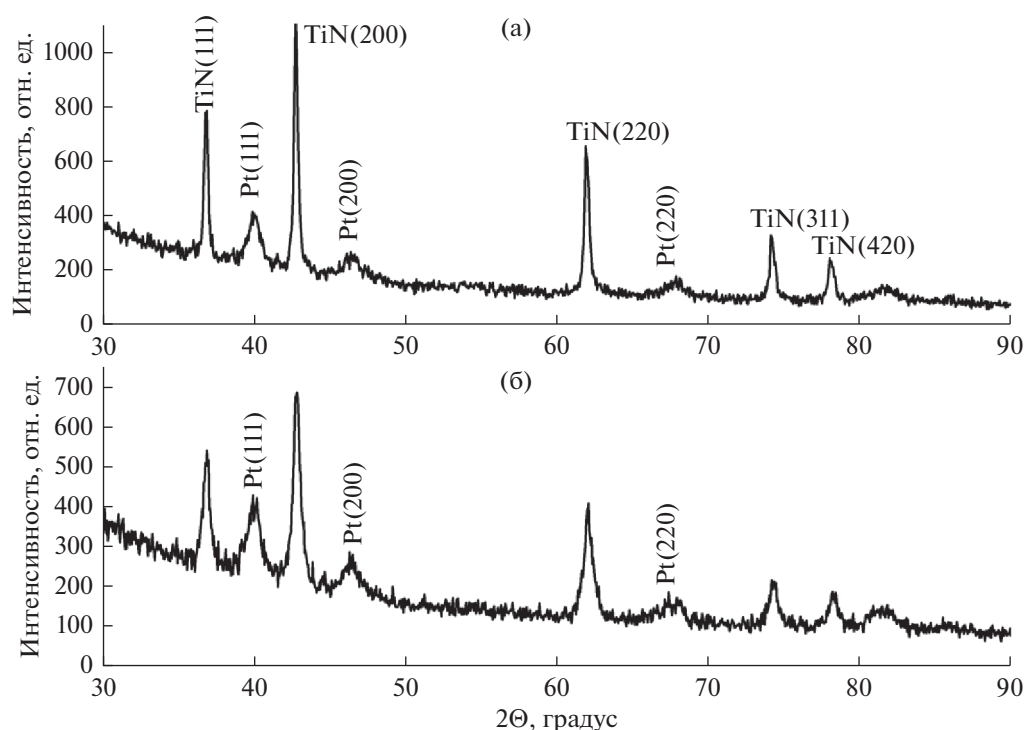


Рис. 1. Дифрактограмма порошка TiN содержащего 12 мас. % Pt: (а) – размер частиц TiN – 18 нм, (б) – размер частиц TiN (36 нм).

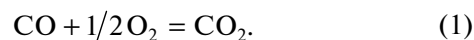
При съемке спектров вакуум в камере спектрометра не превышал 3×10^{-9} мбар. Мощность источника рентгеновского излучения составляла 225 Вт. Спектры регистрировались в режиме постоянной энергии пропускания (40 эВ для обзорного спектра и 10 эВ для отдельных линий). Обзорный спектр записывался с шагом 1 эВ, спектры отдельных линий – с шагом 0.1 эВ.

Анализ обзорных спектров показал, что на поверхности катализаторов присутствуют следующие основные химические элементы: платина, титан, азот, кислород и углерод. После анализа состава поверхности катализаторов было найдено, что атомное отношение Ti/Pt равно 13 для катализатора на основе нитрида титана с размером частиц 18 нм, а для катализатора на основе нитрида титана с размером частиц 36 нм отношение Ti/Pt равно 11. На рис. 3 приведены РФЭ-спектры в области Pt 4f, полученные с использованием излучения Mg K α для образца нитрида титана с размером частиц 18 нм, содержащего 12 мас. % Pt. Все спектры были нормированы на соответствующие интенсивности C1s. Энергия связи $E_{cb}(\text{Pt } 4f_{7/2})$ в исходном состоянии 71.8 эВ, что характерно для мелких частиц платины в металлическом состоянии. Найденные значения E_{cb} выше, чем для массивной платины, на 1.3–0.6 эВ, что можно связать с эффектом SMSI (Strong Metal-Support Interaction) [10]. В результате деконволюции спектры

были разложены на три дублетные линии, отвечающие металлическому состоянию платины ($E_{cb} = 71.8\text{--}72.3$ эВ) и оксидам платины ($E_{cb} = 73.2\text{--}74.6$ эВ). Значения E_{cb} , полученные для оксидов, укладываются в диапазоны энергий связи, определенные для PtO (72.4–72.8 эВ) и PtO₂ (74.2–74.8 эВ), обозначенных как PtO_x. Из сравнения отношений интенсивностей соответствующих пар линий оксидов и металлической платины предполагается, что частицы окисленной платины формируют структуру ядро (Pt)-оболочка (PtO + PtO₂).

Результаты исследования каталитических свойств образцов

На рис. 4 представлены результаты исследования каталитических свойств при комнатной температуре для трех типов катализаторов CO: 1 – платина на TiN с размером частиц 18 нм, 2 – платина на TiN с размером частиц 36 нм 3 – платиновая чернь с удельной поверхностью 30 м²/г. Составы исследованных катализаторов представлены в табл. 1. При снижении концентрации CO в испытательной камере одновременно происходит возрастание концентрации CO₂ за счет необратимой реакции окисления CO кислородом воздуха на поверхности катализатора:



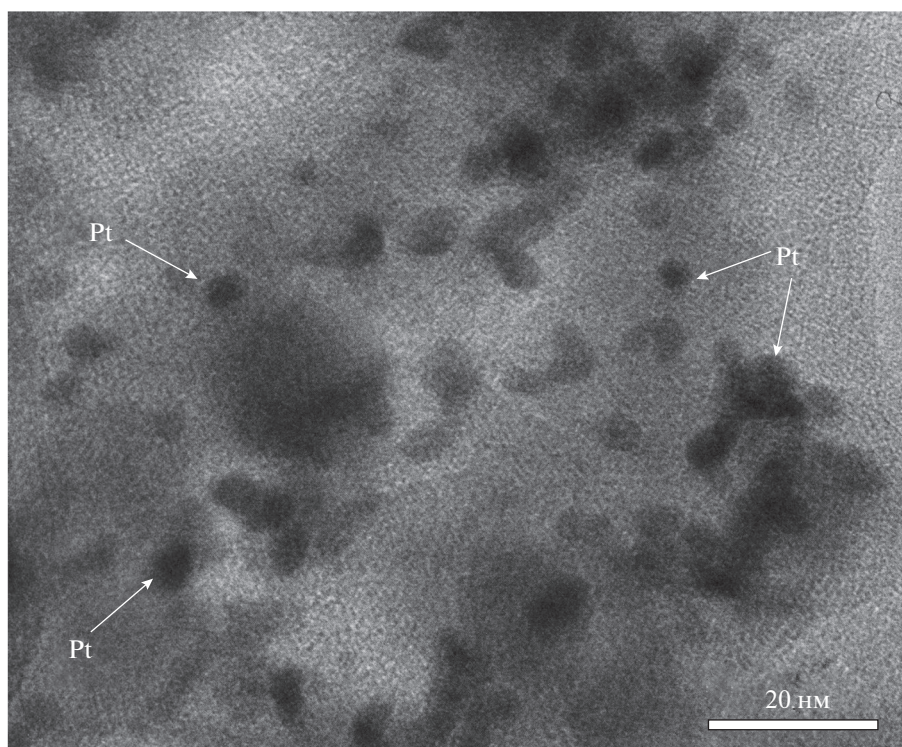


Рис. 2. Изображение кластеров Pt на поверхности TiN (18 нм).

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

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

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

Из экспериментальных данных, приведенных на рис. 4 найдено, что скорость окисления СО на платине, нанесенной на нитрид титана с размером частиц 18 нм и содержанием платины 12 мас. % выше в 120 ± 20 раз по сравнению с платиновой чернью с удельной поверхностью $30 \text{ м}^2/\text{г}$. Следует также заметить, что скорость окисления СО на платине, нанесенной на нитрид титана с размером частиц 18 нм выше в 1.5 ± 0.1 раза по сравнению с платиной, нанесенной на нитрид титана с

размером частиц 36 нм. Для исследования влияния состава катализатора на каталитические свойства были синтезированы и испытаны пять образцов катализатора на основе нитрида титана с массовым содержанием платины 6–25%. В табл. 2 приведены экспериментальные данные по исследованию влияния состава катализатора Pt/TiN на его каталитические свойства для TiN с размером частиц 18 нм. Исследование реакции окисления СО этих образцов проводили по методике, описанной выше. При исследовании каталитических свойств массу катализатора изменяли в зависимости от состава, оставляя одинаковой массу платины в каждом образце равную 3 ± 0.3 мг. Скорости реакции окисления СО для каждого образца определяли после обработки экспериментальных данных на основании уравнения (2). Затем определяли отношение скоростей реакции V_x/V_{12} , где V_{12} – скорость окисления СО для состава, содержащего 12 мас. % платины, обладающего макси-

Таблица 1. Состав исследованных катализаторов

Тип носителя	Размер частиц носителя, нм	Масса катализатора, мг	Масса Pt в катализаторе, мг
1 – TiN	18 ± 2	25	3 ± 0.3
2 – TiN	36 ± 4	25	3 ± 0.3
3 – нет	–	90 (Pt-чернь)	90 ± 0.5

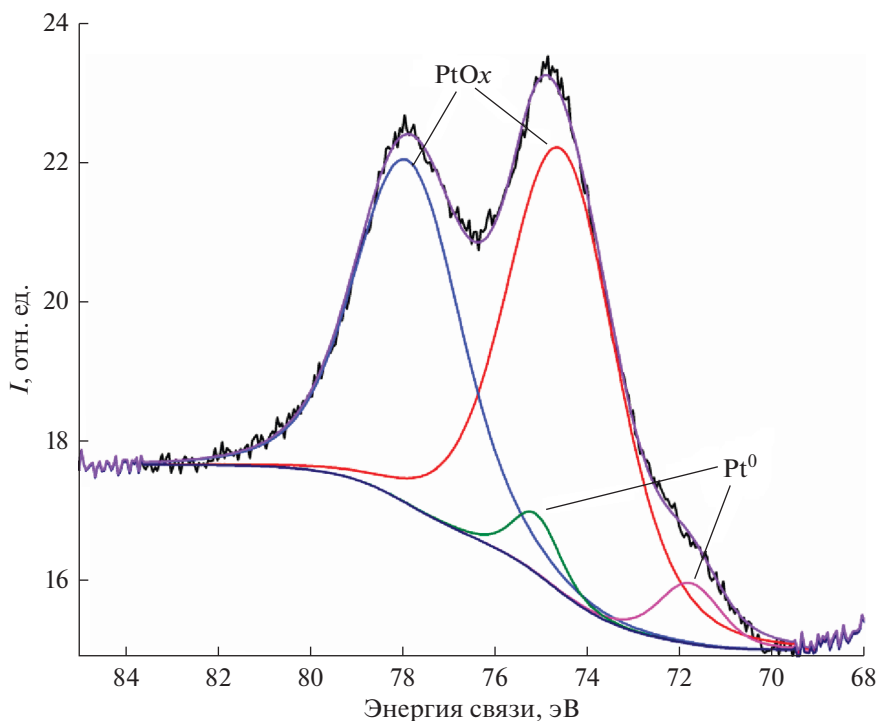


Рис. 3. Спектры РФЭС области Pt4f, полученные с использованием излучения Mg K α , для образцов Pt на поверхности TiN (18 нм) при комнатной температуре.

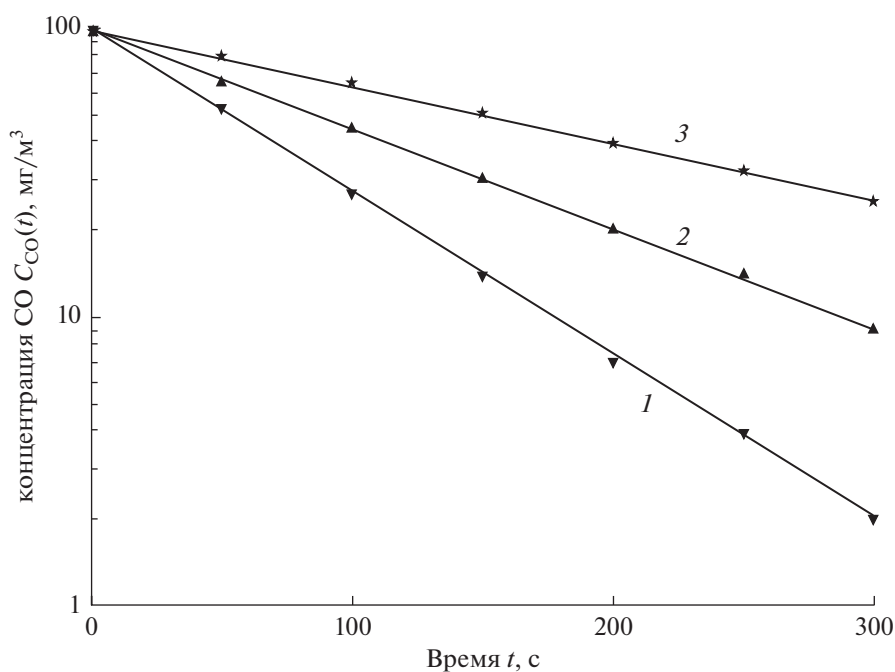


Рис. 4. Кинетика окисления CO при $T = 295$ К, $P = 101$ кПа, RH = 30%, 1 – Pt на TiN с размером частиц TiN 18 нм, 2 – Pt на TiN с размером частиц TiN 36 нм, 3 – Pt-чернь.

мальной скоростью окисления CO, а V_x – скорость окисления CO для катализатора содержащего x мас. % Pt. Из экспериментальных

результатов представленных в табл. 2 найдено, что скорость окисления CO мало изменяется при содержании платины от 9 до 15 мас. %. Для опре-

Таблица 2. Зависимость каталитических свойств Pt/TiN от состава условия испытания: $T = 295 \text{ K}$, $P = 101 \text{ кПа}$, $RH = 30\%$

№ образца	V_x/V_{12}	Масса образца, г	Содержание Pt, мас. %
1	0.9	0.050	6
2	0.95	0.033	9
3	1.0	0.025	12
4	0.95	0.020	15
5	0.7	0.012	25

деления адсорбционных свойств платины в катализаторе и платиновой черни проводили измерение поглощения СО из газовой фазы. Для этого образец с катализатором помещали в испытательную камеру объемом 50 см^3 из нержавеющей стали, снабженную входным и выходным вентилями для подачи газовой смеси. Испытательную камеру продували сухим азотом со скоростью $50 \text{ см}^3/\text{с}$ в течение 100 с , а затем продували смесью СО и N_2 в течение 5 с со скоростью $50 \text{ см}^3/\text{с}$. Затем закрывали входной и выходной вентилями и через 10 мин анализировали содержание объемной доли СО. Экспериментально установили, что в течение 10 мин устанавливается близкое к равновесному значению объемной доли СО в испытательной камере. Для анализа СО через 10 мин отбирали 3 см^3 пробы из испытательной камеры, а затем впрыскивали пробу в измерительную камеру объемом 300 см^3 , 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):

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

где C_{ic} – начальная объемная доля СО в %, C_{fc} – конечная объемная доля СО в %, V_o – объем испытательной камеры в дм^3 , N_A – число Авогадро, m_{Pt} – масса платины в катализаторе в г, V_M – молярный объем газа в дм^3 . Массу катализатора подбирали так, чтобы обеспечить значение конечной концентрации в пределах от 0.45 до 0.55 от начальной объемной доли СО равной 1% . После обработки экспериментальных результатов было найдено, что отношение $N_{\text{CO}}(\text{Pt на TiN})/N_{\text{CO}}(\text{Pt-чернь})$ близко к 3.8 ± 0.4 для TiN с размером частиц 18 нм , а отношение $N_{\text{CO}}(\text{Pt на TiN})/N_{\text{CO}}(\text{P-чернь})$ близко к 2.5 ± 0.3 для TiN с размером частиц 36 нм . Измерения проведены при температуре 295 K и давлении в испытательной камере 101 кПа .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из экспериментальных данных, представленных на рис. 4 найдено, что скорость окисления СО на Pt/TiN катализаторе с размером частиц TiN 18 нм в 120 ± 20 раз выше скорости окисления СО на платиновой черни с удельной поверхностью $30 \text{ м}^2/\text{г}$. Увеличение скорости реакции окисления СО может быть связано, как с увеличением концентрации молекул СО, адсорбированных поверхностью платины на нитриде титана по сравнению с платиновой чернью, так и со снижением энергии активации константы скорости реакции окисления СО на поверхности катализатора. Повышение скорости реакции за счет повышения концентрации молекул СО на поверхности платины составит в 3.8 ± 0.4 раза. Поэтому основная причина повышения скорости реакции связана со снижением энергии активации константы скорости реакции окисления СО. Из уравнения Аррениуса следует, что при увеличении скорости реакции в 32 ± 5 раз расчетное значение снижения энергии активации составит от 8.1 кДж/моль до 8.5 кДж/моль . Причиной снижения энергии активации может служить то, что при образовании кластеров Pt на поверхности наночастиц носителя, обладающего структурным подобием к Pt, возможно образование гетероэпитаксиального слоя платины, а также образование на поверхности кластера Pt оксидных слоев платины. При образовании слоя Pt на поверхности носителя из-за разницы постоянных решеток TiN и Pt будут происходить искажения решетки Pt, которые могут увеличивать количество каталитически активных центров реакции на поверхности кластера. Подобные явления наблюдаются для Pt, нанесенной на поверхность наночастиц Cu–Au [11] и на карбид кремния [8]. Условия образования тонких слоев Pt на поверхности золота электрохимическим способом описаны в работе [12].

ВЫВОДЫ

В работе показана перспективность использования наноразмерного носителя кубической структуры (TiN) для платины с целью создания эффективных катализаторов окисления СО при комнатной температуре и малых концентрациях СО. Синтезирован катализатор СО на основе плазмохимического TiN с размером частиц 18 нм и 36 нм , включающий кластеры Pt. Исследования, проведенные методами ПЭМ, СРД и РФЭС показали, что на поверхности нитрида титана формируются кластеры платины, покрытые смесью платины с оксидом платины. Исследованы каталитические свойства в реакции окисления СО при комнатной температуре и малых концентрациях СО (менее 100 мг/м^3). Найдено, что при содержании Pt в катализаторе от 9 до 15 мас. \%

скорость окисления CO выше в 120 раз скорости окисления CO на платиновой черни с удельной поверхностью 30 м²/г. Разработанный катализатор CO на основе кубического нитрида титана, включающий кластеры платины перспективен для дальнейшего исследования с целью использования в каталитических и фотокаталитических устройствах очистки воздуха при малых концентрациях CO.

Работа выполнена за счет госбюджетного финансирования ИПХФ РАН (номер госзаказа 0089-2019-0010), а исследования ПЭМ и РФЭС выполнены на оборудовании ЦКП НЦЧ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вершинин Н.Н., Гольдшлегер 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., Aleksenskii A.E., Baidakova M.V., Sitnikova A.A., Vul A. Ya. // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2011. 19: 1. P. 63.
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. Pan C.J. et al. // *J. the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2017. Т. 74. С. 154.
11. Jinhua Yang, Xiaojun Chen, Xianfeng Yang, Jackie Y. Ying // *Energy Environ. Sci*. 2012. V. 5. № 10. P.8976.
12. Liu, Gokcen D., Bertocci U., Moffat T.P. // *Science*. 2012. V. 338. P. 1327.