

МНОГОСТЕННЫЕ НАНОТРУБКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ТИТАНА И ВАНАДИЯ КАК ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ «ДОЖИГА» УГАРНОГО ГАЗА

*А.В. Григорьева, *А.Б. Тарасов, **Т.А. Ануфриева, **Л.Е. Дерлюкова,
*А.С. Вячеславов, *Е.А. Гудилин

*МГУ им. М.В.Ломоносова

**Институт проблем химической физики РАН

Участник конкурса молодых ученых «Получение наноматериалов на основе платиновых металлов»

Рассмотрена возможность применения нанотрубок диоксида титана и пентаоксида ванадия в качестве катализаторов процесса окисления угарного газа. Доказана перспективность использования нанотрубок TiO_2 в этом процессе.

Многостенные нанотрубки (МНТ) на основе оксидов переходных металлов представляют собой новый вид неорганических материалов с уникальным набором свойств, обуславливающих возможность их применения в различных областях химии и химической технологии, в том числе катализе, водородной энергетике, в качестве чувствительных элементов сенсоров и пр.

Двухкомпонентные катализаторы на основе оксидов переходных металлов и наночастиц благородных металлов являются активными окислительными катализаторами. Высокая термическая стабильность диоксида титана позволяет использовать его в качестве носителя благородных металлов. Особенно перспективными считаются системы TiO_2/Au [1, 2] и TiO_2/Ag [3, 4].

В настоящей работе рассмотрена возможность применения МНТ на основе диоксида титана и пентаоксида ванадия в качестве катализаторов процессов окисления угарного газа, образующегося при сжигании углеводородов в двигателях автомобилей, в химико-технологических процессах.

Оценку каталитической активности образ-

цов проводили для модельной реакции окисления угарного газа до диоксида углерода проточным методом (рис. 1). Образец помещали в обогреваемый трубчатой печью реактор (диаметр реактора – 1 см, длина – 4.5 см), температуру которой регулировали с помощью высокочувствительного регулятора температуры. Независимо температуру измеряли термопарой в центре слоя образца. Образец помещали в печь, после чего в реактор подавали эквимолярную смесь газов – реагентов (CO и O_2). Суммарный поток газа – 60 мл/мин, масса навески 50 – 60 мг. Выходящие газы анализировали хроматографически с использованием хроматографа «Хроматэк Кристалл 500.1» (Россия) на колонке длиной 0.6 м с молекулярными ситами с диаметром пор 5 Å. Объем пробы газа составлял 0.1 см³. С целью уменьшения разогрева образца в процессе экзотермической реакции окисления CO в реактор добавляли инертный материал (стеклянные шарики) количеством 4 – 5 г.

Активность катализатора оценивали как количество CO , превратившееся в CO_2 за 1 с. Каталитическую активность исследовали в интервале температур 20 – 230 °С.

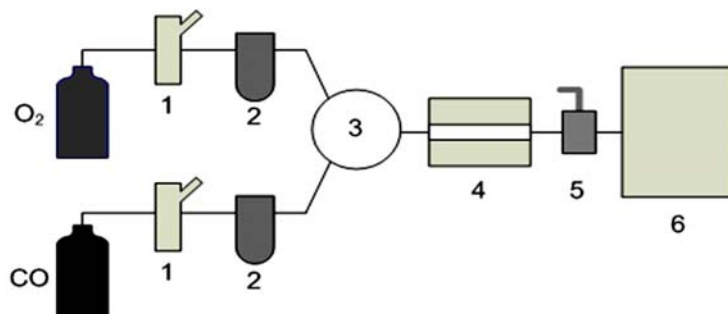


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для изучения каталитической активности материалов в процессе окисления CO : 1 – маностат, 2 – реометр, 3 – смеситель, 4 – трубчатая печь, 5 – кран-дозатор, 6 – хроматограф.

Исследование микроструктуры и контроль химического состава образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) с автоэмиссионным источником LEO SUPRA 50VP, оснащенном рентгеновским спектрометром для микроанализа (Inca, Oxford Instruments), при ускоряющем напряжении 5 – 25 кВ. Изображения получали во вторичных электронах при увеличениях до $200000\times$ и регистрировали в цифровом виде на ЭВМ. Детали микроструктуры и распределение наночастиц платины по поверхности исходных нанотрубок изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе LEO 912 AB Omega с катодом LaB₆ (ускоряющее напряжение – 100 кВ).

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРОН-3М (геометрия Брегга-Брентано) с использованием Co K_α излучения (длина волны $\lambda = 0.1799$ нм). Регистрацию вели в пошаговом режиме в интервале углов $2\theta = 10 - 90^\circ$ с шагом 0.04° по 2θ при экспозиции 2 с на точку. Обработку полученных данных проводили с использованием стандартных пакетов программ.

Площадь поверхности, размер и распределение пор по размерам исследовали методом капиллярной адсорбции азота на приборе Nova 4200e (Quantachrome Instruments). Полученные изотермы адсорбции – десорбции использовали для оценки величины удельной

поверхности нанотрубок VO_x – ГДА по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (Brunauer–Emmett–Teller, БЭТ).

Термогравиметрический и дифференциально-термический анализ проводили на установке PYRIS Diamond TG-DTA (Perkin-Elmer). Навески образцов массой 10 – 15 мг помещали в платиновые тигли. Для анализа выбрали режим линейного нагрева со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Максимальная температура нагрева составляла 800°C .

Нанотрубки TiO_2 получали по стандартной методике путем гидротермальной обработки порошка поликристаллического TiO_2 модификации рутил в 10 М растворе NaOH [5]. Продолжительность гидротермальной обработки составляла 20 ч при температуре 120°C . Отмывание образцов от ионов натрия осуществляли 1 М раствором HNO_3 до pH 1, после чего образец промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH.

Гидротермальная обработка порошка рутила приводит к изменению микроморфологии частиц, в частности, на поверхности частиц прекурсора образуются МНТ TiO_2 . На микрофотографиях ПЭМ (рис. 2) просматривается слоистая микроструктура МНТ. Открытые концы нанотрубок формируют каналы диаметром 5 – 10 нм. Среднее значение внешнего диаметра полученных нанотрубок составляет около 20 нм, длина варьируется в диапазоне 100 – 400 нм.

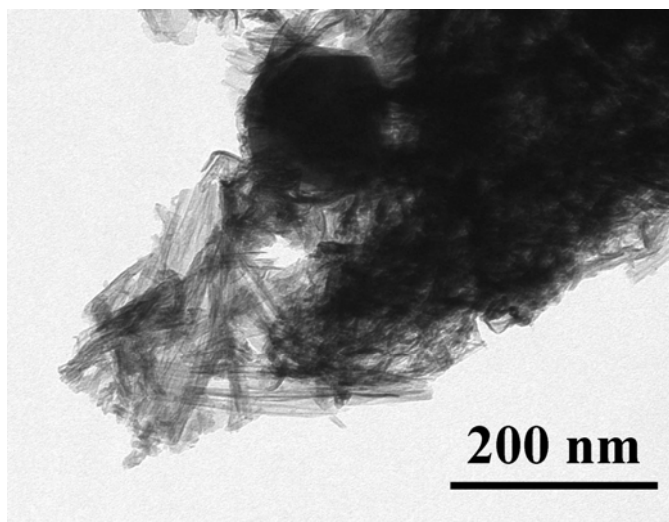


Рис. 2. Микрофотография образца исходных МНТ TiO_2 (без наночастиц платины).

Нанесение на поверхность диоксида титана платины («платинирование») осуществляли восстановлением раствора платинохлористоводородной кислоты формалином при интенсивном перемешивании в растворе Na_2CO_3 . Концентрация $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ в

начальный момент времени составляла около ~ 0.03 масс.%. Платину осаждали при температуре 80°C и УФ-облучении с длиной волны 254 нм в течение 45 мин. На рис. 3 приведена микрофотография платинированного образца.

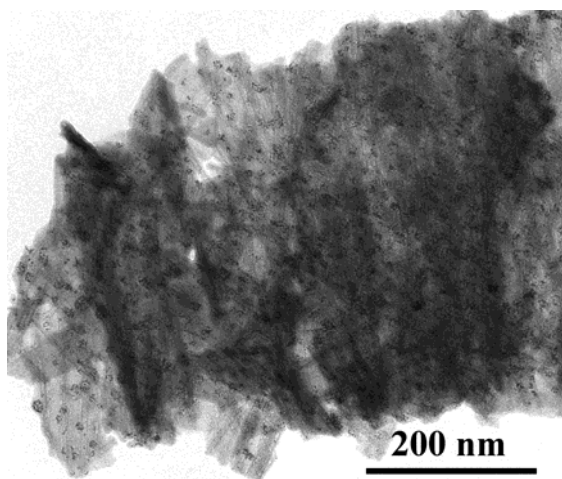


Рис. 3. Микрофотография МНТ TiO_2 с наночастицами платины на поверхности.

Сравнение микрофотографий на рис. 2 и 3 показывает, что в процессе осаждения платиновой черни из раствора на поверхности МНТ TiO_2 формируются наночастицы платины со средним размером 3 ± 2 нм. Частицы не огранены и имеют сферическую форму. В случае МНТ TiO_2 кластеры платины распределены по поверхности нанотрубок достаточно равномерно. Методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) оценено среднее содержание металлической платины в катализаторах: концентрация платины составила 2.5 масс. %.

Данные РФА исходного порошка TiO_2 и продукта гидротермальной обработки практически идентичны, что может указывать на сравнительно низкое содержание нанотрубок в образце. Тем не менее, удельная площадь поверхности образца, содержащего МНТ TiO_2 , определенная по методу БЭТ из кривой молекулярной адсорбции азота, составила 67 ± 5 м²/г. Найденное распределение пор по размеру указывает на наличие довольно широкого интервала значений: 5 – 35 нм. В этот диапазон попадает размер внутренних полостей нанотрубок, образующих каналы.

Нанотрубулены на основе оксида ванадия(V) синтезировали путем гидротермальной обработки эквимольной смеси ромбического V_2O_5 («Aldrich») и гексадециламина-1 (ГДА) («Aldrich») в присутствии 30 мл дистиллированной воды [6]. Гидротермальную обработку проводили при температуре 180 °С в течение 48 час. в автоклаве со специальной инертной фторопластовой ячейкой. Полученный продукт промывали большим количеством дистиллированной воды и ацетона с целью удаления избытка ГДА, а затем высушивали

на воздухе при температуре 70 °С.

Микроструктура МНТ на основе VO_x была подробно описана ранее [7]. Тубулярная структура таких частиц образована сворачиванием V – O слоев в свитки в гидротермальных условиях. По данным работы [7], стенка нанотрубуленов состоит из тетрагональных кислородных пирамид, в центре которых расположен атом V(V), соединенных вершинами через атомы V(IV). Атомы ванадия(IV) могут быть доступны для взаимодействия с газами-адсорбентами только в местах дефектов, а также на открытых концах наноструктур.

Тонкая структура нанотрубуленов VO_x показана на рис. 4. Молекулы ГДА выступают в роли структурно-направляющего темплата, разделяя V – O слои. Межслоевые расстояния в нанотрубуленах составляют 32.6 – 33 Å при длине алкильной цепочки ГДА 2.2 нм.

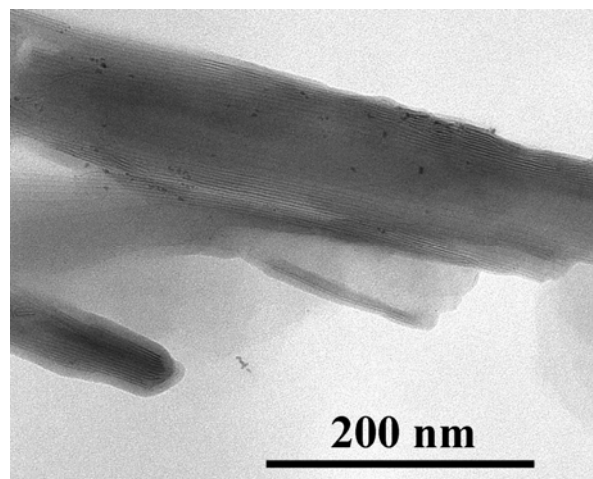


Рис. 4. Пример дефектной микроструктуры МНТ VO_x с нанесенными наночастицами платины на поверхности.

В отличие от МНТ TiO_2 частицы платины на поверхности МНТ VO_x распределены неравномерно. Равномерному распределению кластеров платины по поверхности МНТ VO_x препятствует агрегация нанотрубок, приводящая к осаждению большей части наночастиц платины на внешнюю поверхность стенок МНТ.

На типичной рентгенограмме МНТ VO_x межслоевым расстояниям соответствует серия 001. Рефлексы, относящиеся к дифракции на других плоскостях, выражены значительно слабее. В диапазоне углов 2θ 20-30° присутствует широкое галло, характерное для наноразмерных материалов. Электронная дифракция на V – O слое дает картину с весьма размытым галло, что говорит о низкой кристалличности стенок МНТ VO_x .

Площадь поверхности нанотрубуленов,

определенная по методу БЭТ, составляет около $2 \text{ м}^2/\text{г}$, что может быть объяснено образованием сростков, в которых МНТ VO_x ориентированы параллельно друг другу. Увеличение удельной площади поверхности материала до $10 \text{ м}^2/\text{г}$ возможно путем перетира образца в планетарной мельнице в течение 30 мин [8].

Известно, что МНТ VO_x термически стабильны до температуры 240°C [8]. Разрушение структуры нанотрубок VO_x происходит вследствие внутреннего окисления органического темплата. Этот процесс отражается на кривой ДТА как экзотермический пик. Указанное ограничение снижает возможности практического применения катализатора на основе МНТ VO_x . МНТ VO_x является электронным полупроводником. При впуске порции СО в ячейку наблюдается увеличение электропроводности образца, т.е. нанотрубки VO_x реагируют на монооксид углерода как на газ-восстановитель. Удаление СО сопровождается ростом сопротивления. Этот результат указывает на малую прочность сорбированного СО с поверхностью МНТ VO_x и на возможность использования образца в качестве чувствительного элемента полупроводникового сенсора на угарный газ.

Взаимодействие нанотрубок VO_x с молекулярным кислородом при температурах $150 - 200^\circ\text{C}$ приводит к равномерному увеличению сопротивления порошка с ростом концентрации O_2 [9]. При последующем уменьшении концентрации кислорода сопротивление образца не меняется. Такой эффект может являться результатом химического взаимодействия молекулярного кислорода с МНТ VO_x и окислением V(IV) .

В процессе окисления СО исходный образец VO_x и платинированные МНТ не проявляют высокой каталитической активности. Как в случае исходных МНТ VO_x , так и платинированного образца, CO_2 появляется в газовой фазе лишь при температуре 240°C . Концентрация СО заметно увеличивается при 260°C . Интенсификация процесса приводит к саморазогреву реактора и повышению температуры до 310°C , что может быть вызвано началом процесса разрушения структуры.

Следует отметить, что при достижении температуры 160°C при постоянном содержании СО концентрация O_2 в газовой смеси в присутствии МНТ VO_x начинает снижаться, что указывает на протекание в реакторе побочного процесса. Таким процессом может являться окисление V(IV) до

V(V) . Не исключено, что низкая каталитическая активность МНТ VO_x в процессе конверсии СО является следствием именно этого процесса.

Термическую стабильность двухкомпонентных катализаторов изучали для предварительного анализа максимально возможных рабочих температур катализатора. Кривые ТГ и ДТА для образцов, модифицированных платиной, практически идентичны таковым для исходных МНТ. Таким образом, модифицирование МНТ наночастицами платины не приводит к изменению рабочих температур катализаторов.

Исходный диоксид титана не катализирует процесс окисления СО вплоть до 400°C . Немодифицированные МНТ TiO_2 начинают проявлять каталитическую активность уже при 150°C , с ростом температуры конверсия повышается, при 260°C СО окисляется практически полностью. Таким образом, МНТ TiO_2 проявляет достаточно высокую каталитическую активность по сравнению с исходным диоксидом титана.

Модифицирование МНТ TiO_2 платиной приводит к резкому увеличению каталитической активности. Исследуемый образец обладал очень высокой начальной активностью уже при комнатной температуре. При этом конверсия СО составляла 100%. При выключенном нагреве температура в реакторе поднималась до 100°C . Горение СО осуществлялось не только на поверхности катализатора, но и в газовой фазе. Высокая скорость реакции приводила к тому, что в газовой фазе СО практически полностью исчезал, наблюдалось газозное горение СО. Немодифицированные МНТ TiO_2 начинают проявлять каталитическую активность только после термической активации процесса окисления при температурах выше 150°C .

После повторного тестирования образца платинированных МНТ TiO_2 диоксид углерода был зафиксирован в атмосфере реактора только при температуре 160°C , а затем последовал саморазогрев системы. Конверсия СО при этом составила 100%. После выгрузки образца было обнаружено, что стекловата и стеклянные шарики оплавлены. Это говорит о повышении температуры в реакторе не менее, чем до 500°C . Анализ микрофотографий ПЭМ и рентгенограммы порошка катализатора после реактора показал увеличение среднего размера платиновых частиц примерно в два раза. Увеличение среднего размера частиц платины, по всей видимости, обуславливает снижение

каталитической активности платинированных образцов.

Таким образом, отсутствие каталитической активности у МНТ VO_x в процессе конверсии CO , вероятно, связано с особенностями процесса взаимодействия молекулярного кислорода с $\text{V} - \text{O}$ слоями МНТ VO_x . Ответ на вопрос о природе этого взаимодействия требует дополнительных исследований. Каталитически-активный материал, полученный на основе МНТ TiO_2 и наночастиц платины, характеризуется высокой начальной активностью уже при обычных условиях, что делает его весьма перспек-

тивным для экологических целей и альтернативной энергетики.

Авторы выражают благодарность коллегам П.С.Барбашовой (ИПХФ РАН), А.В.Гаршеву, К.С.Напольскому (ФНМ МГУ), М.Н.Румянцевой (Химфак МГУ), С.С.Абрамчуку (Физфак МГУ) за помощь в исследовании образцов. Работа осуществлена при финансовой поддержке ФЦНТП, Президентского гранта (проект МД-1264.2007.3), РФФИ (проект № 07-03-00749-а), а также аспирантского гранта компании Haldor Topsoe (Дания).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Macak, J. M. Efficient oxygen reduction on layers of ordered TiO_2 nanotubes loaded with Au nanoparticles / J. M. Macak, F. Schmidt-Stein, P. Schmuki // *Electrochem. Commun.* – 2007. – № 9. – P. 1783.
2. Catalytic activity of Au nanoparticles / B. Hvolbæk [et al] // *Nanotoday*. – 2007. – Vol. 2, № 4. – P. 14.
3. Chan, S. C. Preparation of highly uniform Ag/TiO_2 and Au/TiO_2 supported nanoparticle catalysts by photodeposition / S. C. Chan, M. A. Barteau // *Langmuir*. – 2005. – Vol. 21, № 12. – P. 5588.
4. Improvement of heat resistant properties of TiO_2 nanowires and application to dye-sensitized solar cells. / T. Kasuga [et al] // *Adv. Mater.* – 1999. – Vol. 11, № 15. – P. 1307.
5. Ou, H.-H. Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: fabrication, modification, and application / H.-H. Ou, S.-L. Lo // *Separation and Purification Technology*. – 2007. – Vol. 58, № 1. – P. 179.
6. Волков, В. Л. Синтез и свойства новых ванадий-оксидных тубуленов / В. Л. Волков, Г. С. Захарова, М. В. Кузнецов. // *Журн. неорганической химии*. – 2004. – Т. 49, № 7. – С. 1165.
7. Magnetic properties of vanadium oxide nanotubes probed by static magnetization and ^{51}V NMR. / E. Vavilova [et al] // *Phys. Rev. B*. – 2006. – Vol. 73. – P. 144417.
8. Микроморфология и структура нанотрубок на основе оксида ванадия(V) / А. В. Григорьева, А. В. Аникина, А. Б. Тарасов, Е. А. Гудилин, А. В. Кнотко, В. В. Волков, К. А. Дембо, Ю. Д. Третьяков // *Докл. АН. Химия*. – 2006. – Т. 410, № 4. – С. 9.
9. Sensor properties of vanadium oxide nanotubes / A. V. Grigorieva, A. B. Tarasov, E. A. Goodilin, S. M. Badalyan, M. N. Romyantseva, A. M. Gaskov, A. Birkner, Yu. D. Tretyakov // *Mendeleev Commun.* – 2008, № 1. – P.15