

«Вестник МИТХТ», 2008, т. 3, № 1

**Химия и технология неорганических веществ**

УДК 542.943.7:546.92:546.82:546.881

**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»***Р**ассмотрена 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 см<sup>3</sup>. 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.

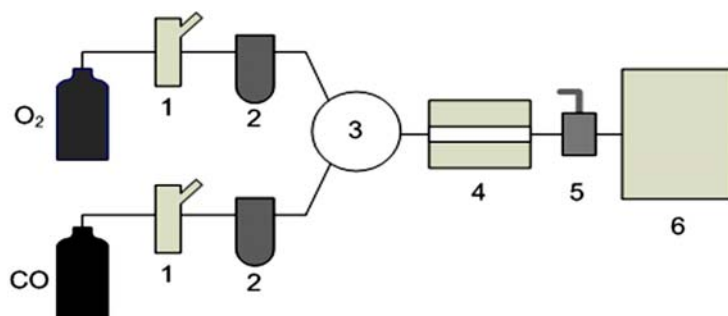


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для изучения каталитической активности материалов в процессе окисления  $CO$ : 1 – маностат, 2 – реометр, 3 – смеситель, 4 – трубчатая печь, 5 – кран-дозатор, 6 – хроматограф.

Исследование микроструктуры и контроль химического состава образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) с автоэмиссионным источником LEO SUPRA 50VP, оснащенный 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 LaB<sub>6</sub> (ускоряющее напряжение – 100 кВ).

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРОН-3М (геометрия Брегга-Брентано) с использованием Co K<sub>α</sub> излучения (длина волны  $\lambda = 0.1799$  нм). Регистрацию вели в пошаговом режиме в интервале углов  $2\theta = 10 - 90^\circ$  с шагом  $0.04^\circ$  по  $2\theta$  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<sub>x</sub> – 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  $800^\circ\text{C}$ .

Нанотрубки TiO<sub>2</sub> получали по стандартной методике путем гидротермальной обработки порошка поликристаллического TiO<sub>2</sub> модификации рутил в 10 М растворе NaOH [5]. Продолжительность гидротермальной обработки составляла 20 ч при температуре  $120^\circ\text{C}$ . Отмывание образцов от ионов натрия осуществляли 1 М раствором HNO<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>. 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.

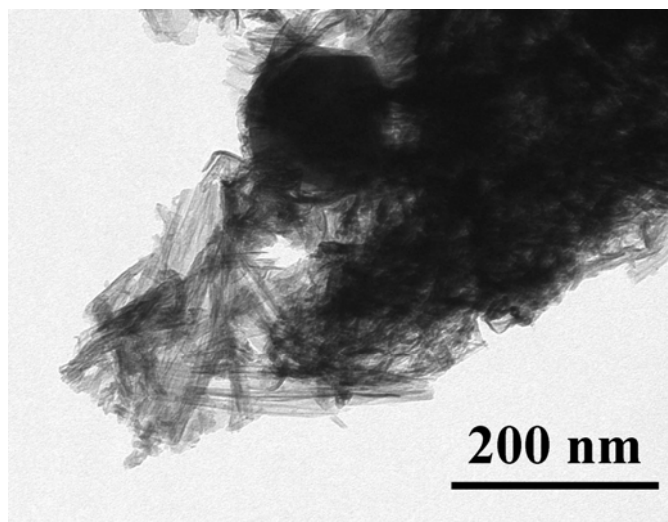


Рис. 2. Микрофотография образца исходных МНТ TiO<sub>2</sub> (без наночастиц платины).

Нанесение на поверхность диоксида титана платины («платинирование») осуществляли восстановлением раствора платинохлористоводородной кислоты формалином при интенсивном перемешивании в растворе Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Концентрация H<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] в

начальный момент времени составляла около  $\sim 0.03$  масс.%. Платину осаждали при температуре  $80^\circ\text{C}$  и УФ-облучении с длиной волны 254 нм в течение 45 мин. На рис. 3 приведена микрофотография платинированного образца.

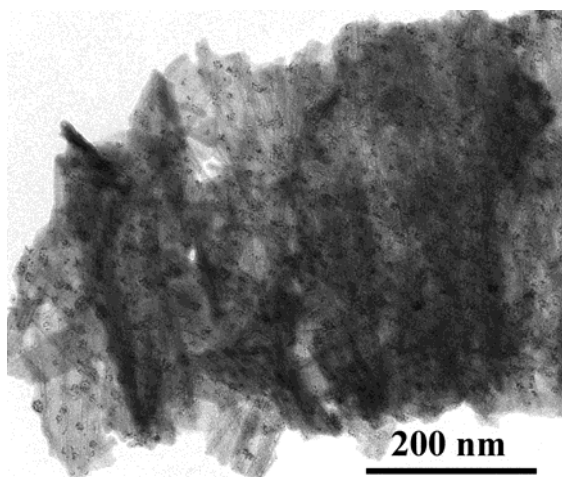


Рис. 3. Микрофотография МНТ  $TiO_2$  с наночастицами платины на поверхности.

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  $3 \pm 2$  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  $67 \pm 5$  м<sup>2</sup>/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.

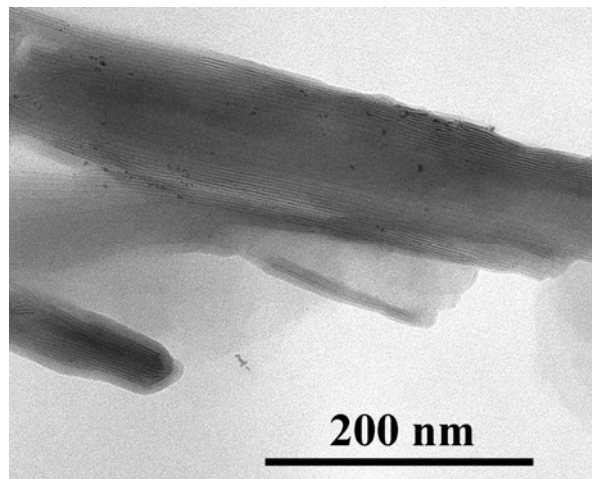


Рис. 4. Пример дефектной микроструктуры МНТ  $VO_x$  с нанесенными наночастицами платины на поверхности.

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  $2\theta$  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  $\text{VO}_x$  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  $\text{VO}_x$  термически стабильны до температуры  $240^\circ\text{C}$  [8]. Разрушение структуры нанотрубок  $\text{VO}_x$  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  $\text{VO}_x$ . МНТ  $\text{VO}_x$  является электронным полупроводником. При впуске порции  $\text{CO}$  в ячейку наблюдается увеличение электропроводности образца, т.е. нанотрубки  $\text{VO}_x$  реагируют на монооксид углерода как на газ-восстановитель. Удаление  $\text{CO}$  сопровождается ростом сопротивления. Этот результат указывает на малую прочность сорбированного  $\text{CO}$  с поверхностью МНТ  $\text{VO}_x$  и на возможность использования образца в качестве чувствительного элемента полупроводникового сенсора на угарный газ.

Взаимодействие нанотрубок  $\text{VO}_x$  с молекулярным кислородом при температурах  $150 - 200^\circ\text{C}$  приводит к равномерному увеличению сопротивления порошка с ростом концентрации  $\text{O}_2$  [9]. При последующем уменьшении концентрации кислорода сопротивление образца не меняется. Такой эффект может являться результатом химического взаимодействия молекулярного кислорода с МНТ  $\text{VO}_x$  и окислением  $\text{V(IV)}$ .

В процессе окисления  $\text{CO}$  исходный образец  $\text{VO}_x$  и платинированные МНТ не проявляют высокой каталитической активности. Как в случае исходных МНТ  $\text{VO}_x$ , так и платинированного образца,  $\text{CO}_2$  появляется в газовой фазе лишь при температуре  $240^\circ\text{C}$ . Концентрация  $\text{CO}$  заметно увеличивается при  $260^\circ\text{C}$ . Интенсификация процесса приводит к саморазогреву реактора и повышению температуры до  $310^\circ\text{C}$ , что может быть вызвано началом процесса разрушения структуры.

Следует отметить, что при достижении температуры  $160^\circ\text{C}$  при постоянном содержании  $\text{CO}$  концентрация  $\text{O}_2$  в газовой смеси в присутствии МНТ  $\text{VO}_x$  начинает снижаться, что указывает на протекание в реакторе побочного процесса. Таким процессом может являться окисление  $\text{V(IV)}$  до

$\text{V(V)}$ . Не исключено, что низкая каталитическая активность МНТ  $\text{VO}_x$  в процессе конверсии  $\text{CO}$  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  $\text{CO}$  вплоть до  $400^\circ\text{C}$ . Немодифицированные МНТ  $\text{TiO}_2$  начинают проявлять каталитическую активность уже при  $150^\circ\text{C}$ , с ростом температуры конверсия повышается, при  $260^\circ\text{C}$   $\text{CO}$  окисляется практически полностью. Таким образом, МНТ  $\text{TiO}_2$  проявляет достаточно высокую каталитическую активность по сравнению с исходным диоксидом титана.

Модифицирование МНТ  $\text{TiO}_2$  платиной приводит к резкому увеличению каталитической активности. Исследуемый образец обладал очень высокой начальной активностью уже при комнатной температуре. При этом конверсия  $\text{CO}$  составляла 100%. При выключенном нагреве температура в реакторе поднималась до  $100^\circ\text{C}$ . Горение  $\text{CO}$  осуществлялось не только на поверхности катализатора, но и в газовой фазе. Высокая скорость реакции приводила к тому, что в газовой фазе  $\text{CO}$  практически полностью исчезал, наблюдалось газофазное горение  $\text{CO}$ . Немодифицированные МНТ  $\text{TiO}_2$  начинают проявлять каталитическую активность только после термической активации процесса окисления при температурах выше  $150^\circ\text{C}$ .

После повторного тестирования образца платинированных МНТ  $\text{TiO}_2$  диоксид углерода был зафиксирован в атмосфере реактора только при температуре  $160^\circ\text{C}$ , а затем последовал саморазогрев системы. Конверсия  $\text{CO}$  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  $500^\circ\text{C}$ . 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  $\text{VO}_x$  в процессе конверсии  $\text{CO}$ , вероятно, связано с особенностями процесса взаимодействия молекулярного кислорода с V – O слоями МНТ  $\text{VO}_x$ . Ответ на вопрос о природе этого взаимодействия требует дополнительных исследований. Каталитически-активный материал, полученный на основе МНТ  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  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/ $\text{TiO}_2$  and Au/ $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  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  $^{51}\text{V}$  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. Кнотько, 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