

УДК 544.478.1

## Влияние природы углеродного носителя на каталитическую активность наночастиц платины в реакции водяного сдвига

З. В. Кайданович<sup>1</sup>, Е. Ю. Калишин<sup>1</sup>, В. И. Гриценко<sup>1</sup>,  
Г. Р. Космамбетова<sup>1</sup>, Д. А. Зюзин<sup>2</sup>,  
Э. М. Мороз<sup>2</sup>, П. Е. Стрижак<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины  
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: z.kaidanovych@gmail.com

<sup>2</sup> Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН  
просп. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090, Российская Федерация

*Наночастицы платины, нанесенные на углеродные нанотрубки, проявляют более высокую активность в реакции водяного сдвига (близкая к 100 % конверсия CO при температурах 400—450 °C) по сравнению с Pt на активированном угле СКТ. Согласно данным ПЭМ это может быть обусловлено стабилизацией наночастиц платины на поверхности углеродных нанотрубок, что предотвращает их агломерацию в процессе реакции.*

**Ключевые слова:** наночастицы платины, реакция водяного сдвига, углеродные нанотрубки.

Реакция водяного сдвига ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2 + \Delta H$ ,  $\Delta H = 41,2$  кДж/моль) является важной стадией в процессе получения водорода из органического сырья, которая приводит к обогащению риформинг-смеси водородом и уменьшению количества CO [1]. В некоторых случаях, например для промышленного получения водорода из метана, процесс очистки водорода от CO по реакции водяного сдвига включает две стадии: высокотемпературную с использованием железосодержащих катализаторов и низкотемпературную с использованием медьсодержащих систем, что в целом позволяет снизить содержание CO до 1—2 % [2]. Интерес к системам на основе дорогостоящих благородных металлов вызван необходимостью создания эффективных и термически стабильных катализаторов для компактных топливных устройств, в которых данный процесс можно проводить в одну стадию [3, 4]. Факторами, обеспечивающими высокую активность таких катализаторов в широком интервале температур, являются природа носителя и размер частиц активного компонента [4, 5]. В качестве носителей в основном используют оксиды алюминия, церия, циркония, титана [6]. В литературе практически отсутствуют данные о применении для этого процесса носителей

на основе углеродных нанотрубок (УНТ). Известно, что в результате взаимодействия переходных металлов с углеродными нанотрубками улучшаются магнитные, механические и электропроводящие свойства таких композитных материалов по сравнению с аналогичными системами на основе аморфного углерода [7]. Показано, что введение 44 % УНТ в оксидный церий-лантановый носитель платинового катализатора существенно повышает его активность в реакции водяного сдвига за счет формирования более дисперсных кристаллитов платины на участках из УНТ, увеличения концентрации углеродсодержащих интермедиатов в составе активированного комплекса, снижения энергии связи Pt—CO, повышения восстанавливаемости церий-лантанового носителя и благодаря увеличению дисперсности Pt и уменьшению размеров кристаллитов носителя в присутствии УНТ [8].

Настоящая работа посвящена изучению каталитических свойств композитных систем на основе наночастиц платины и углеродных материалов в реакции водяного сдвига, как потенциальных катализаторов для компактных топливных процессов. В качестве носителей использовали углеродные нанотрубки (УНТ), полученные путем каталитического пиролиза, и активированный уголь марки СКТ.

### Экспериментальная часть

Для приготовления катализаторов использовали промышленный активированный уголь марки СКТ и углеродные нанотрубки, синтезированные методом каталитического пиролиза этилена на катализаторах Ni/CaO и Co/CaO [9]. Полученные нанотрубки очищали кипячением в избытке концентрированной азотной кислоты с последующим отмыванием дистиллированной водой и высушиванием при температуре 200 °С.

Синтез коллоидных растворов наночастиц платины, стабилизированных поливинилпирролидоном, проводили согласно методике [10, 11].

Нанесение наночастиц платины осуществляли путем смешивания соответствующего количества коллоидного раствора наночастиц Pt в этаноле и носителя с последующим упариванием при 75 °С с периодическим перемешиванием и высушиванием при 120 °С в течение 4 ч. Содержание наночастиц платины в катализаторах было определено методом рентгенофлуоресцентного анализа и составило 1 %. Для образцов катализаторов были приняты следующие обозначения: Pt/СКТ — наночастицы платины, нанесенные на активированный уголь; Pt/УНТ-25 — наночастицы платины, нанесенные на углеродные нанотрубки, которые получены на катализаторе Co/CaO; Pt/УНТ-35 — наночастицы платины, нанесенные на углеродные нанотрубки, полученные на катализаторе Ni/CaO.

Исследование морфологии катализаторов и носителей проводили методом просвечивающей электронной микроскопии с помощью электронного микроскопа ПЭМ-125К.

Фазовый состав образцов и размер областей когерентного рассеивания (ОКР) определяли методом рентгеновской дифракции на дифрактометре HZG-4C с использованием медного монохроматизированного излучения с длиной волны линии  $K_{\alpha}$  = 1,5418 Å. Качественный фазовый анализ проводили с использованием картотек рентгенографических данных (Version 1.30, August, 1997, JCPDS—ICDD and Inorganic Crystal Structure Database, 2003—2011 Fachinformationszentrum (Fiz) Karlsruhe).

Каталитические свойства в реакции водяного сдвига изучали в установке с использованием реактора проточного типа при давлении 0,1 МПа, температуре 200—450 °С, объемной скорости 12000 ч<sup>-1</sup> и парциальных давлениях газовой смеси  $P_{CO}$  = 4 кПа;  $P_{H_2O}$  = 21 кПа;  $P_{He}$  = 75 кПа. Навеска образца составляла 0,15 г. Анализ газов CO и CO<sub>2</sub> проводили хроматографическим методом (хроматограф ЛХМ-80МД).

Скорость реакции водяного сдвига рассчитывали по формуле

$$r = \frac{C_{CO_2} V_{сум}}{22,4 m_{Pt}},$$

где  $C_{CO_2}$  — мольная доля CO<sub>2</sub>;  $V_{сум}$  — суммарный поток газовой смеси, л/с;  $m_{Pt}$  — масса платины в навеске, г; 22,4 — мольный объем, л/моль.

### Результаты и обсуждение

На рис. 1, а, в приведены ПЭМ-изображения наночастиц платины, нанесенных на СКТ и углеродные нанотрубки. Средний размер наночастиц платины составляет 5,5 нм. Во всех случаях распределение наночастиц платины по размерам является монодисперсным. Следует отметить, что на поверхности углеродных нанотрубок присутствуют в основном изолированные наночастицы платины, которые очень четко проявляются на ПЭМ-изображениях. На поверхности СКТ присутствуют как изолированные наночастицы платины, так и агломераты наночастиц.

На рис. 2, а приведены дифрактограммы углеродсодержащих носителей. Для всех носителей зафиксирован рефлекс, располагающийся в области  $2\theta = 25^\circ$ , который соответствует кристаллографической плоскости [002] фазы графита. На дифрактограмме образца УНТ-25 обнаружены рефлексы  $2\theta = 45^\circ$  и  $54^\circ$ , которые относятся к фазе металлического кобальта. Дифракционная картина носителя УНТ-35 содержит пики в областях  $2\theta = 45^\circ$  и  $52^\circ$ , что соответствует металлическому никелю. Обнаруженные в углеродных нанотрубках фазы никеля и кобальта являются остатками катализаторов, используемых при синтезе этих носителей, зольность используемых нанотрубок составляет до 3 %. Ранее было показано, что наночастицы Co и Ni инкапсулируются внутри нанотрубок и не оказывают влияния на каталитическую активность УНТ [12].

На рис. 2, б представлены дифрактограммы платиносодержащих катализаторов, нанесенных на СКТ и углеродные нанотрубки. Кроме рефлексов углерода, никеля и кобальта, которые присутствуют на дифрактограммах носителей (рис. 2, а), дифракционные картины катализаторов содержат пики металлической платины ( $2\theta = 39,78^\circ$ ). ОКР наночастиц платины для всех катализаторов составляют 5,0—5,5 нм.

В табл. 1 приведены структурные характеристики углеродных носителей. Из данных, приведенных в табл. 1, следует, что активированный уголь характеризуется развитой удельной поверхностью — 970 м<sup>2</sup>/г. Диаметр углеродных нанотрубок, определенный из ПЭМ-изображений для образца УНТ-35, составляет 35 нм, а для образца УНТ-25 — 25 нм.

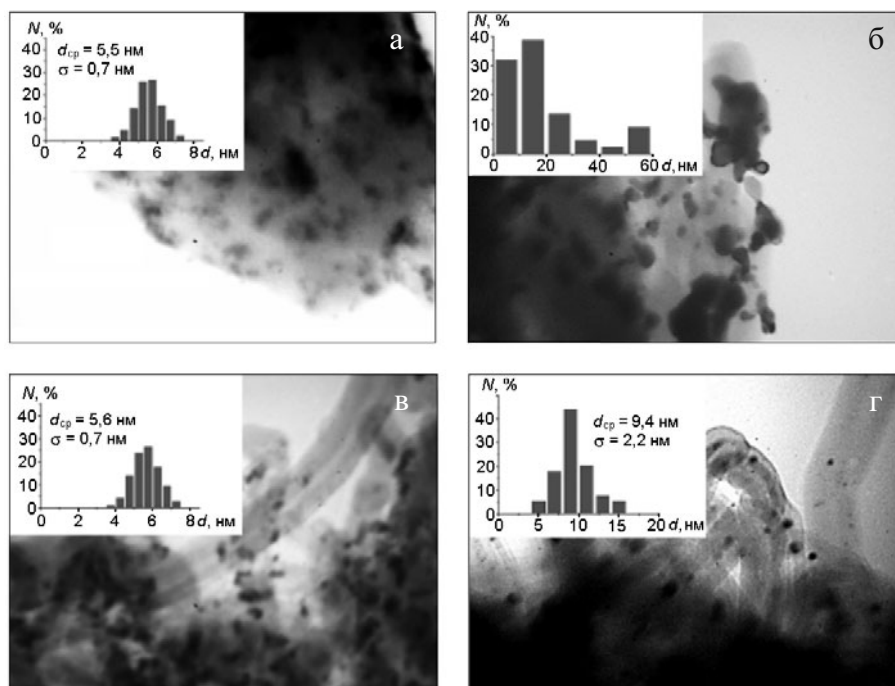


Рис. 1. ПЭМ-изображения наночастиц платины: а, б — нанесенных на СКТ, до и после проведения реакции соответственно; в, г — нанесенных на углеродные нанотрубки, до и после проведения реакции соответственно. Вставки — распределение наночастиц платины по размерам ( $N$  — количество частиц;  $d_{cp}$  — средний размер наночастиц;  $\sigma$  — среднее квадратическое отклонение).

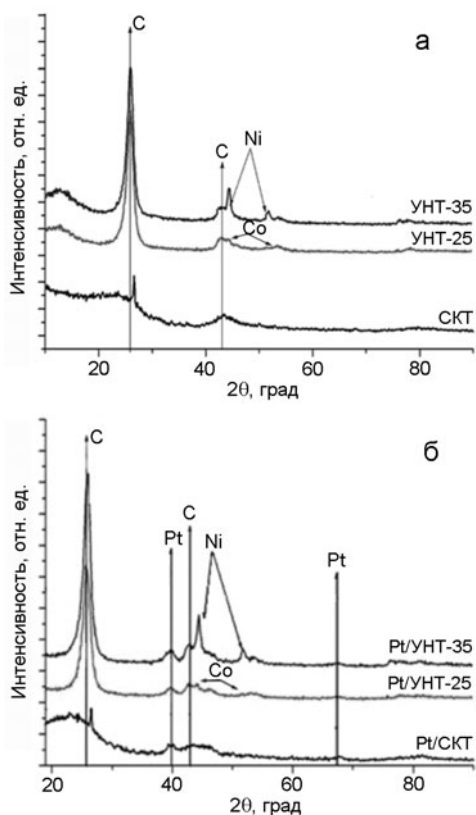


Рис. 2. Дифрактограммы носителей (а) и катализаторов (б).

Образцы УНТ-35 и УНТ-25 характеризуются величиной удельной поверхности 85 и 150 м<sup>2</sup>/г соответственно. Размеры ОКР фазы графита  $D_{002}$  в углеродных нанотрубках близки и составляют 5,0 нм для УНТ-25 и 5,5 нм для УНТ-35. Размер ОКР активированного угля меньше, чем для нанотрубок, и составляет  $D_{002} < 2,0$  нм. Такие значения ОКР позволяют сделать вывод, что толщина стенок углеродных нанотрубок составляет 5,0—5,5 нм, а в структуре СКТ присутствуют кристаллиты фазы графита размером до 2 нм.

В табл. 2 приведены данные о размерах нанесенных наночастиц платины, определенных методом электронной микроскопии, и размерах ОКР наночастиц платины. Размеры наночастиц платины, определенные методом ПЭМ, и размеры ОКР наночастиц платины имеют примерно одинаковое значение для всех катализаторов и составляют около 5,5 нм. Таким образом, методами электронной микроскопии и рентгенографии показано, что размеры наночастиц платины в катализаторах соответствуют размерам в коллоидном растворе и не зависят от характеристик углеродного носителя.

Каталитические свойства углеродных носителей и приготовленных на их основе катализаторов были изучены в реакции водяного сдвига в диапазоне температур 200—450 °С. Обнаружено, что СКТ неак-

Таблица 1

Удельная площадь поверхности, размеры ОКР носителей и внутренний диаметр нанотрубок

Образец	Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	Размер ОКР, $D_{002}$ , нм	Средний диаметр (ПЭМ), нм
УНТ-35	85	5,5	35
УНТ-25	150	5,0	25
СКТ	970	<2,0	

Таблица 2

Средний размер наночастиц платины и размер ОКР

Образец	Размер ОКР Pt, нм	Средний размер Pt (ПЭМ), нм
Pt/СКТ	5,0	5,5
Pt/УНТ-25	5,5	5,6
Pt/УНТ-35	5,0	5,6

тивен в реакции водяного сдвига. Углеродные нанотрубки проявляют активность при температуре выше 400 °С, однако конверсия СО в данных условиях реакции не превышает 15 %.

На рис. 3, а приведены зависимости конверсии СО от температуры на платиносодержащих катализаторах. Конверсия СО на катализаторе с нанесенными на СКТ наночастицами платины в диапазоне температур 200—450 °С не превышает 10 %. Небольшая активность катализатора Pt/СКТ согласуется с данными литературы. Показано, что платина, нанесенная на активированный уголь, площадь поверхности которого составляет 1487  $\text{м}^2/\text{г}$ , не проявляет активности в реакции водяного сдвига [13]. В отличие от Pt/СКТ платиновые катализаторы, приготовленные на основе углеродных нанотрубок, активны в данном процессе. Полное превращение СО достигается при 350 °С на образце Pt/УНТ-35 и при 400 °С на катализаторе Pt/УНТ-25. Более высокая активность платиносодержащих катализаторов, нанесенных на УНТ, может быть обусловлена особенностями во взаимодействии платины и углеродных нанотрубок. Следует отметить, что полученные результаты на катализаторах Pt/УНТ воспроизводились при повторном проведении экспериментов.

Для выявления различий взаимодействия металл — углеродсодержащий носитель образцы катализаторов были изучены после испытаний в

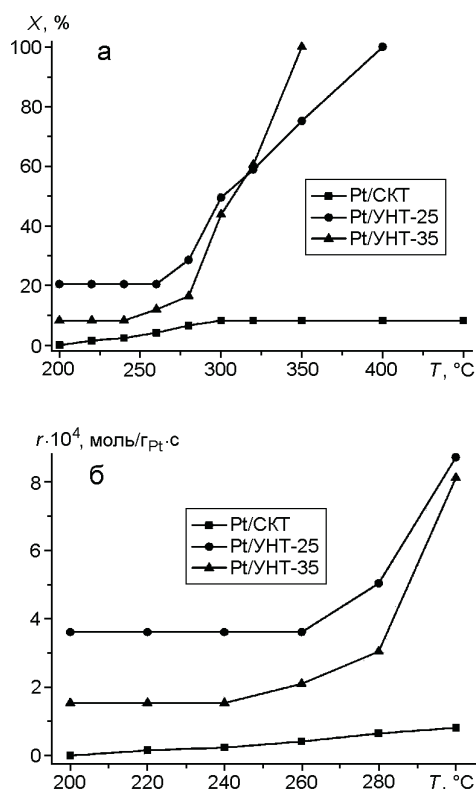


Рис. 3. Зависимость конверсии СО (а) и скорости реакции водяного сдвига (б) от температуры. Условия проведения эксперимента: давление 0,1 МПа, объемная скорость 12000  $\text{ч}^{-1}$ ;  $P_{\text{СО}} = 4$  кПа;  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 21$  кПа;  $P_{\text{He}} = 75$  кПа.

реакции водяного сдвига. На рис. 1, б, г приведены ПЭМ-изображения образцов Pt/СКТ и Pt/УНТ-35 после катализа. Анализ ПЭМ-изображения образца Pt/СКТ (рис. 1, б) показывает, что в процессе реакции наночастицы платины спекаются с образованием агломератов размером от 10 до 60 нм. Средний размер нанесенных на УНТ наночастиц платины составляет 9,4 нм, а среднеквадратическое отклонение — 2,2 нм, форма распределения по размерам не изменяется (рис. 1, г). Таким образом, сравнение ПЭМ-изображений образцов после катализа показывает, что термическая стабильность платиновых катализаторов, нанесенных на УНТ, существенно выше, чем таковых на СКТ. Сообщается, что высокая стабильность электрокатализаторов Pt/УНТ по сравнению с Pt/СКТ связана с более сильным взаимодействием платины и углерода на поверхности УНТ [14].

Для сравнения каталитической активности образцов были рассчитаны скорости реакции водяного сдвига на гибридных наноматериалах Pt/УНТ и Pt/СКТ в пересчете на массу нанесенной платины в области невысоких конверсий (рис. 3, б). Полученные данные показывают, что при температуре 300 °С скорость превращения СО на катализаторах

Pt/УНТ в 10 раз превышает аналогичное значение, полученное для катализатора Pt/СКТ. Следует отметить, что образец Pt/УНТ-25 с большей удельной площадью поверхности, чем у Pt/УНТ-35, проявляет более высокую каталитическую активность.

Различие в каталитической активности катализаторов Pt/СКТ и Pt/УНТ может быть обусловлено стабилизацией наночастиц платины на поверхности УНТ за счет более сильного взаимодействия металл — носитель по сравнению с Pt/СКТ. Такое различие может быть обусловлено тем, что углеродные нанотрубки обладают более высокой электронной проводимостью за счет наличия графеновых слоев. Взаимодействие Pt с поверхностью УНТ приводит к появлению дополнительного положительного заряда на наночастицах, что, в свою очередь, способствует взаимодействию с  $\pi$ -орбиталью молекулы CO и, как следствие, увеличению каталитической активности [15—17].

Также следует отметить, что активность катализаторов Pt/УНТ в реакции водяного сдвига, в отличие от Pt/СКТ, возможно, обусловлена высокой внешней поверхностью и очень малым количеством микропор в углеродных нанотрубках. Такие свойства УНТ обеспечивают доступность активных центров и являются благоприятными для диффузии реагентов или продуктов [18, 19]. Так, установлено, что наночастицы платины на активированном угле находятся в микропорах носителя, а наночастицы на УНТ расположены на внешней доступной поверхности нанотрубок [19]. Благодаря этому катализаторы Pt/УНТ проявляют большую каталитическую активность в реакциях гидрирования нитробензола, а также C=C-связей в органических соединениях, чем платина, нанесенная на активированный уголь [18, 19].

Таким образом, изучены физико-химические и каталитические свойства в реакции водяного сдвига композитных наноматериалов, полученных путем нанесения заранее сформированных наночастиц платины со средним размером 5,6 нм на углеродные нанотрубки и активированный уголь марки СКТ. Методом ПЭМ и РФА показано, что после нанесения на носители средний размер наночастиц платины практически не изменяется, однако на поверхности углеродных нанотрубок присутствуют в основном изолированные наночастицы платины, а на поверхности СКТ — как изолированные наночастицы, так и агломераты из наночастиц платины. Обнаружено, что на платиновых катализаторах, нанесенных на УНТ, конверсия CO достигает 100 % при температурах 400—450 °С, тогда как катализаторы Pt/СКТ не активны и спекаются в процессе реакции, что следует из результатов ПЭМ образцов после катализа. Полученный результат может быть обусловлен ста-

билизацией наночастиц платины на поверхности УНТ, что предотвращает их агломерацию в процессе реакции.

Работа выполнена в рамках целевой комплексной программы фундаментальных исследований Национальной академии наук Украины «Фундаментальные проблемы создания новых наноматериалов и нанотехнологий».

### Литература

1. Баронская Н. А., Минюкова Т. П., Хасин А. А. и др. // Успехи химии. — 2010. — **79**, № 11. — С. 1112—1133.
2. Справочник азотчика / Под ред. Е. Я. Мельникова. — М.: Химия, 1986. — Т. 1.
3. Lim S., Bae J., Kim K. // Int J. Hydrogen Energy. — 2009. — **34**. — P. 870—875.
4. Castaño M. G., Reina T. R., Ivanova S. et al. // J. Catal. — 2014. — **314**. — P. 1—9.
5. Zugic B., Zhang S., Bell D. C. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 2014. — **136**. — P. 3238—3245.
6. Olympiou G. G., Kalamaras C. M., Zeinalipour-Yazdi C. D., Efstathiou A. M. // Catal. Today. — 2007. — **127**, N 1—4. — P. 304—318.
7. Menon M., Andriotis A. N., Froudakis G. E. // Chem. Phys. Lett. — 2000. — **320**. — P. 425—434.
8. Petallidou K. C., Polychronopoulou K., Fierro J. L. G., Efstathiou A. M. // Appl. Catal. A. — 2015. — In press.
9. Трипольский А. И., Лемеш Н. В., Хаврусь В. А., Стрижак П. Е. // Теорет. и эксперим. химия. — 2008. — **44**, № 4. — С. 228—232. — [Theor. Exp. Chem. — 2008. — **44**, N 4. — P. 240—244 (Engl. Transl.)].
10. Rioux R. M., Song H., Hoefelmeyer J. D. et al. // J. Phys. Chem. — 2005. — **109**, N 6. — P. 2192—2202.
11. Кайданович З. В., Калишин Е. Ю., Стрижак П. Е. // Теорет. и эксперим. химия. — 2012. — **48**, № 6. — С. 354—358. — [Theor. Exp. Chem. — 2012. — **48**, N 6. — P. 376—380 (Engl. Transl.)].
12. Tsang S. C., Chen Y. K., Harrison J. F., Green L. H. // Nature. — 1994. — **372**. — P. 159.
13. Buitrago R., Ruiz-Martínez J., Silvestre-Albero J. et al. // Catal. Today. — 2012. — **180**. — P. 19—24.
14. Lee T. K., Jung J. H., Kim J. B., Hur S. H. // Int. J. Hydrogen Energy. — 2012. — **37**. — P. 17992—18000.
15. Слинкин А. А. // Успехи химии. — 1991. — **60**, № 4. — С. 689—713.
16. Liu Z.-T., Wang Ch.-X., Liu Z.-W., Lu J. // Appl. Catal. A. — 2008. — **344**. — P. 114—123.
17. Solhy A., Machado B. F., Beausoleil J. et al. // Carbon. — 2008. — **46**. — P. 1194—1207.
18. Zhao Y., Li Ch.-H., Yu Zh.-X. // Mater. Chem. and Phys. — 2007. — **103**. — P. 225—229.
19. Onoe T., Iwamoto S., Inoue M. // Catal. Commun. — 2007. — **8**, N 4. — P. 701—706.

Поступила в редакцию 9 июля 2015 г.

## Вплив природи вуглецевого носія на каталітичну активність наночастинок платини в реакції водяного зсуву

З. В. Кайданович<sup>1</sup>, Є. Ю. Калішин<sup>1</sup>, В. І. Гриценко<sup>1</sup>, Г. Р. Космамбетова<sup>1</sup>,  
Д. А. Зюзін<sup>2</sup>, Е. М. Мороз<sup>2</sup>, П. Є. Стрижак<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України  
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: z.kaidanovych@gmail.com

<sup>2</sup> Інститут катализа им. Г. К. Борескова СО РАН  
просп. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090, Российская Федерация

*Наночастинки платини, нанесені на вуглецеві нанотрубки, проявляють вищу активність у реакції водяного зсуву (близька до 100 % конверсія CO при температурі 400–450 °C) порівняно з Pt на активованому вугіллі СКТ. Згідно з даними ПЕМ це може бути обумовлено стабілізацією наночастинок платини на поверхні вуглецевих нанотрубок, що запобігає їх агломерації в процесі реакції.*

**Ключові слова:** наночастинки платини, реакція водяного зсуву, вуглецеві нанотрубки.

## Influence of the Nature of the Carbon Support on the Catalytic Activity of Platinum Nanoparticles in Water Gas Shift Reaction

Z. V. Kaidanovych<sup>1</sup>, Ye. Yu. Kalishyn<sup>1</sup>, V. I. Grycenko<sup>1</sup>, G. R. Kosmambetova<sup>1</sup>,  
D. A. Zyuzin<sup>2</sup>, E. M. Moroz<sup>2</sup>, P. E. Strizhak<sup>1</sup>

<sup>1</sup> L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine  
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: z.kaidanovych@gmail.com

<sup>2</sup> Boreskov Institute of Catalysis, SB RAS  
Prosp. Lavrentieva, 5, Novosibirsk 630090, Russian Federation

*Platinum nanoparticles supported on carbon nanotubes exhibit higher activity in the water gas shift reaction (conversion of CO up to 100% at temperatures 400–450 °C) compared to Pt on activated carbon. According to TEM results it could be caused by stabilization of platinum nanoparticles on the surface of the carbon nanotubes that prevents their agglomeration during the reaction.*

**Key words:** platinum nanoparticles, water gas shift reaction, carbon nanotubes.