

Применение модифицированных нанодисперсных алмазов в качестве катализаторов гетерогенного и электрохимического катализа

© Г.П. Богатырева, М.А. Маринич, Е.В. Ищенко*, В.Л. Гвяздовская, Г.А. Базалий, Н.А. Олейник

Институт сверхтвердых материалов Национальной академии наук Украины,
04074 Киев, Украина

* Киевский государственный университет им. Т. Шевченко,
Киев, Украина

Рассмотрено применение модифицированных нанодисперсных алмазных порошков в гетерогенном и электрохимическом окислительном катализе. Показано, что на эффективность окислительного катализа влияет атомарный кислород. Установлено, что применение электрохимического модифицирования в соляно-кислом растворе и промотирования палладием поверхности наноалмазных порошков перспективно для создания катализаторов окисления CO в CO₂ и электродов низкотемпературных топливных элементов.

Химическая природа поверхности углеродсодержащих материалов и ее адсорбционные свойства составляют основу различных каталитических процессов. В работах [1,2] впервые установлено, что субмикронные синтетические алмазные порошки являются катализаторами окисления монооксида углерода до двуокиси углерода.

Цель настоящей работы состоит в исследовании возможности применения модифицированных нанодисперсных алмазных порошков в гетерогенном и электрохимическом катализе. Для этого были выбраны типичные реакции окислительного катализа: 1) газозное окисление монооксида углерода (CO) до двуокиси углерода (CO₂); 2) электрохимическое окисление водорода.

Объектом исследования являлись нанодисперсные алмазы марки АСУДО, полученные фирмой „АЛИТ“ путем детонации взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом.

Каталитическая активность алмазов в реакции окисления CO в CO₂ изучалась на установке проточного типа с хроматографическим определением продуктов реакции. Опыты проводились с использованием газовой смеси, содержащей 2 wt.% CO, 20 wt.% кислорода, 78 wt.% гелия. Мерой каталитической активности служила температура полного перехода CO в CO₂.

Исследования электрокаталитической активности процесса окисления водорода проводились на исходной и модифицированной поверхностях алмазов в 0.1N растворе серной кислоты. Каталитическая активность электрохимического окисления водорода исследовалась на потенциостате П-5848 в атмосфере водорода на пленочном алмазном электроде, который изготавливался из смеси исследуемого порошка и фторопластового лака (10:1), нанесенного на торцевую часть пирографитового электрода, запрессованного во фторопластовую обойму. „Плавающий“ диффузный электрод в виде диска диаметром 10 mm представлял собой никелевую сетку с нанесенной смесью исследуемого порошка и фторопластового лака.

Мерой электрокаталитической активности являлась величина плотности тока обмена (i_0), определяемая экстраполяцией кривой перенапряжения водорода (η)' –плотность тока (i) к значениям $\eta = 0$.

Модифицирование наноалмазной поверхности осуществлялось с помощью термической и электрохимической обработки, а также нанесением на нее микроколичеств металлического палладия. Двухступенчатая термическая обработка наноалмазов выполнялась в атмосфере водорода с последующим специальным охлаждением. Электрохимическая обработка проводилась в 0.1N растворе соляной кислоты и в растворе 1N гидроксида калия [3,4]. Промотирование микроколичеством палладия алмазной поверхности осуществлялось методом контактного вытеснения из раствора его солей. Состояние поверхности исходных и модифицированных алмазных порошков оценивалось с помощью метода низкотемпературной адсорбции азота (метод Брунауэра, Эммета и Теллера — метод БЭТ) и метода масс-спектрометрии. Масс- и термодесорбционные спектры регистрировались с помощью масс-спектрометра МИ 1201 в интервале температур 20–600°C при вакууме 10⁻⁶ Pa [1,5,6].

Исследовался процесс каталитического окисления CO в CO₂ на исходной и модифицированной поверхностях нанодисперсных алмазов.

На рис. 1, а представлены зависимости степени превращения CO в CO₂ от температуры на исходной поверхности и на поверхности, электрохимически модифицированной в растворах соляной кислоты и гидроксида калия.

Показано, что на исходной наноалмазной поверхности процесс окисления CO в CO₂ начинается при 230°C. Максимальный переход CO в CO₂ осуществляется при 380°C и составляет 80%. При электрохимическом модифицировании алмазной поверхности в соляной кислоте начало процесса окисления CO в CO₂ сдвигается от 230 к 80°C и в этом интервале температур составляет 30–40%. Электрохимическое модифицирование в щелочном растворе приводит к пассивации

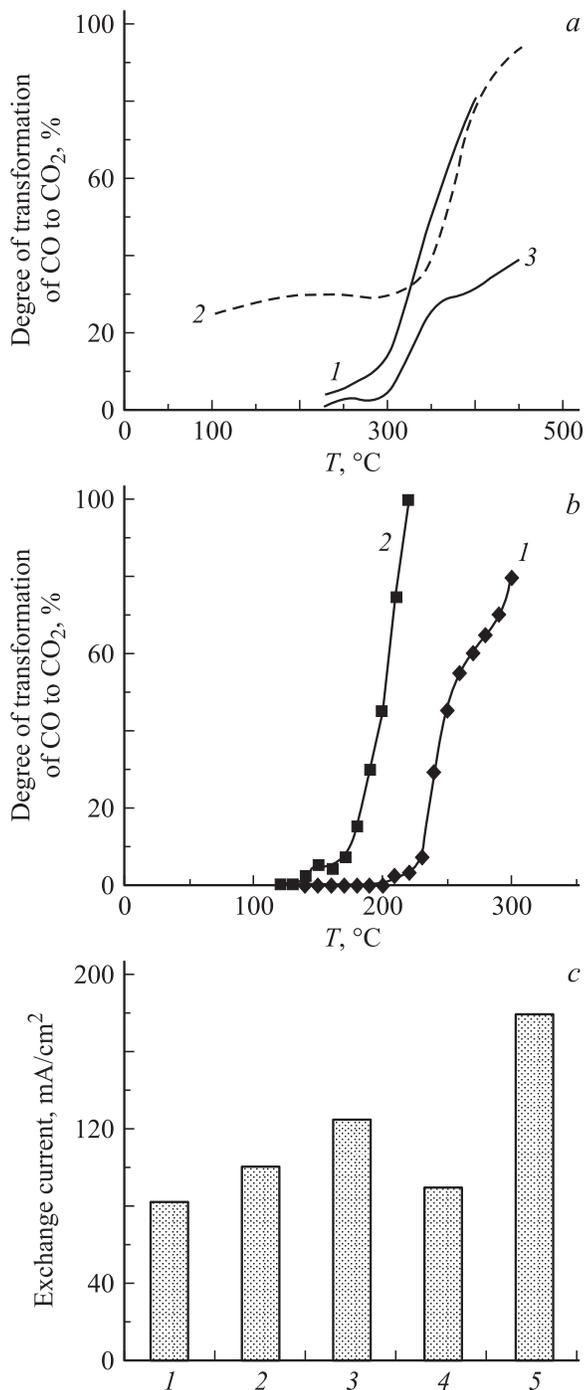


Рис. 1. Гетерогенный (*a, b*) и электрохимический (*c*) катализ окислительных процессов на поверхности нанодисперсных порошков. *a* — зависимости степени перехода CO в CO₂ от температуры на исходной алмазной поверхности (1) и на поверхности, электрохимически обработанной в растворе соляной кислоты (2) и гидроксида калия (3); *b* — то же для исходной поверхности (1) и поверхности, промотированной палладием (2); *c* — электрокаталитическая активность окисления водорода на поверхности гидрофобной сажи (1), карбида вольфрама (2), карбида ванадия (3), исходных алмазов (4) и алмазов, модифицированных в растворе соляной кислоты (5).

алмазной поверхности и отсутствию полного перехода CO в CO₂.

Нанесение палладия в количестве не более 0.001 wt.% существенно снижает температуру полного перехода CO в CO₂ — с 300 до 180°C (рис. 1, *b*).

Значительное влияние на степень перехода CO в CO₂ оказывает соотношение различных форм кислорода, присутствующих на алмазной поверхности. Наиболее существенный вклад вносит атомарный кислород. На рис. 2, *a* представлены термодесорбционные спектры атомарного кислорода, полученные на исходной и модифицированной поверхностях.

Из приведенных кривых следует, что для поверхности алмазов, электрохимически обработанных в соляной кислоте, в интервале температур 20–100°C проявляется пик десорбции атомарного кислорода; второй максимум наблюдается около 500°C. В области температур 150–600°C значения интенсивности термодесорбции атомарного кислорода для алмазов, обработанных в соляной кислоте и щелочи, совпадают. Как известно, десорбционные процессы, осуществляемые до 150°C, относятся к процессам, протекающим по физическому механизму. Процессы десорбции при температурах выше 150°C реализуются преимущественно по химическому механизму. Таким образом, электрохимическая обработка алмазов в соляно-кислом растворе позволяет насытить алмазную поверхность атомарным кислородом. Как следует из рис. 2, *a* (кривая 2), количество атомарного кислорода при этом сохраняется во всем температурном интервале. На поверхности исходного образца и образца, электрохимически обработанного в щелочном растворе, количество десорбированного атомарного кислорода значительно ниже.

На рис. 2, *b* приведены термодесорбционные спектры атомарного кислорода исходных и промотированных палладием алмазных порошков. Как видно из этого рисунка, количество десорбированного атомарного кислорода на промотированных палладием порошках значительно выше, чем на исходных.

Таким образом, промотирование палладием алмазной поверхности позволяет насытить ее атомарным кислородом, что в свою очередь способствует ускорению каталитического окисления CO в CO₂.

Представлялось интересным выяснить природу образования атомарного кислорода на алмазной поверхности при ее модифицировании и промотировании. Одним из основных источников атомарного кислорода могут быть пары воды. На рис. 2, *c* и *d* приведены термодесорбционные спектры паров воды на исходных, модифицированных и промотированных алмазных порошках.

Из рисунков следует, что количество физически десорбированной воды на электрохимически обработанных в растворе соляной кислоты образцах выше в 1.5 раза, чем на исходной поверхности. Промотирование алмазной поверхности микроколичествами палладия увеличивает содержание физически адсорбированной воды в 6 раз.

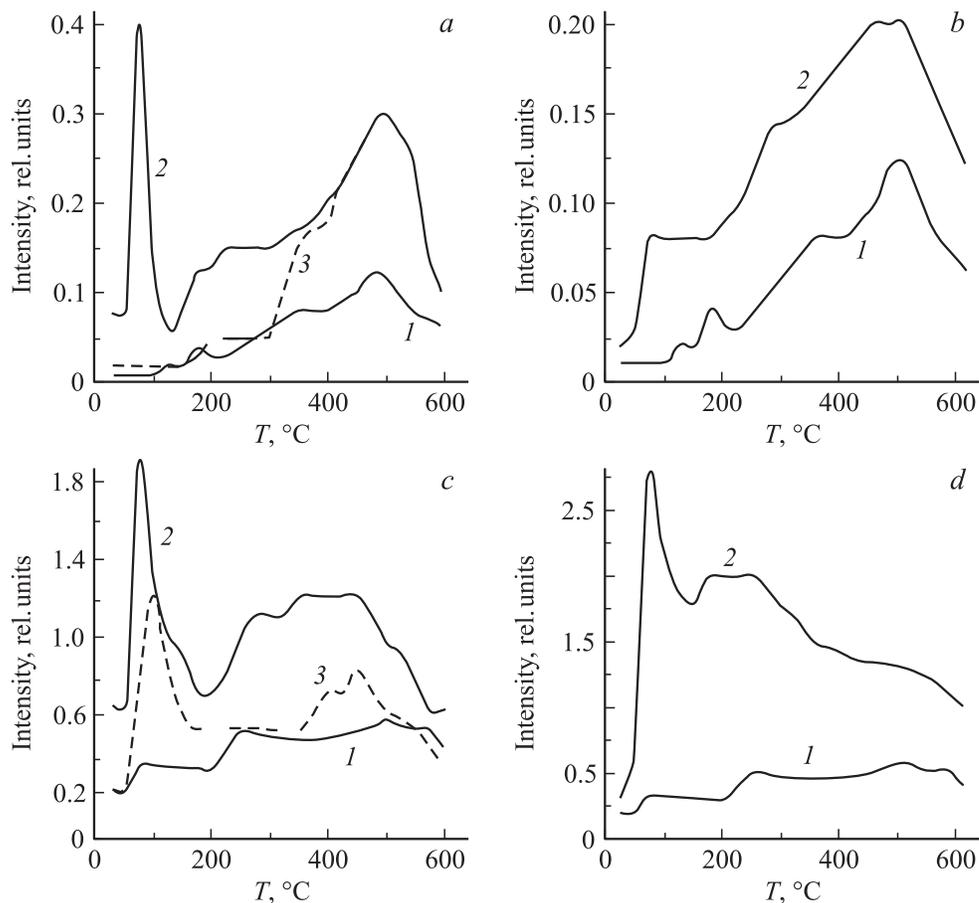


Рис. 2. Термодесорбционные спектры атомарного кислорода и паров воды. *a* — атомарного кислорода на исходной поверхности (1) и на поверхности, электрохимически обработанной в растворах соляной кислоты (2) и гидроксида калия (3); *b* — атомарного кислорода на исходной поверхности (1) и поверхности, промотированной палладием (2); *c* — воды на исходной алмазной поверхности (1) и на поверхности, электрохимически обработанной в растворах соляной кислоты (2) и гидроксида калия (3); *d* — воды на исходной алмазной поверхности (1) и на поверхности, промотированной палладием (2).

Процесс электроокисления водорода осуществлялся на исходном и модифицированном нанодисперсном алмажном порошке, а также на порошках гидрофобной сажи, карбида вольфрама и ванадия. Отбирались порошки, имеющие близкие значения удельной поверхности, равные $140 \text{ m}^2/\text{g}$. Исследования показали, что двухэтапная термообработка в водородной атмосфере позволила увеличить плотность тока обмена в 1.8–2.0 раза по сравнению с исходными алмазами [7].

На рис. 1, *c* сопоставлены значения электрокаталитической активности окисления водорода на поверхности гидрофобной сажи, карбида вольфрама, карбида ванадия, исходных алмазов и алмазов модифицированных в растворе соляной кислоты. Из этого рисунка следует, что максимальные значения электрокаталитической активности получены на модифицированной поверхности алмазов. Показано, что при равной величине удельной поверхности скорость каталитического окисления водорода на алмазных катализаторах в 1.6 раз выше, чем у карбидов ванадия и вольфрама.

Термодесорбционные спектры атомарного кислорода на исходных и термообработанных в атмосфере водорода алмазных порошках показали, что термообработка алмазов в водородной атмосфере значительно снижает количество физически адсорбированного атомарного кислорода, а количество хемосорбированного атомарного кислорода при этом существенно возрастает. В то же время двухэтапная термообработка алмазных порошков значительно повышает количество хемосорбированного водорода на них. В интенсификации процесса электроокисления водорода, по-видимому, участвуют хемосорбированные формы водорода и атомарного кислорода.

Установлено, что разработанные методы модифицирования алмазной поверхности позволяют насыщать ее атомарным кислородом, образующимся при диссоциации хемосорбированных гидроксильных групп.

Таким образом, модифицированные и промотированные палладием наноалмазные порошки являются перспективными материалами для создания катализаторов окисления CO в CO₂ и электродов низкотемпературных топливных элементов.

Список литературы

- [1] Г.П. Богатырева, Е.В. Ищенко, М.А. Маринич, А.В. Яцимирский, В.Л. Гвяздовская. *Сверхтвердые материалы* 2, 65 (2000).
- [2] Г.П. Богатырева, М.А. Маринич, Е.В. Ищенко, В.Л. Гвяздовская, Г.А. Базалий. *Сверхтвердые материалы* 6, 10 (2002).
- [3] М.В. Новіков, Г.П. Богатирьова, М.А. Марініч, Г.А. Базалій. Пат. 36552А (Україна). Опубл. 16.04.2001. Бюл. № 3.
- [4] Г.П. Богатырева, М.А. Маринич, Г.А. Базалий, В.Л. Гвяздовская. Сб. тр. II Украинского электрохимического съезда. Днепропетровск (1999). С. 45.
- [5] В.П. Яцимирский, Е.А. Ищенко, Н.А. Болдырева, Н.Н. Хоменко, Г.Т. Цапюк. *Теорет. и эксперим. химия* 37, 5, 310 (2001).
- [6] В.П. Яцимирский, Е.А. Ищенко, Н.А. Болдырева, Л.В. Филиппова, Г.Т. Цапюк. *Вестн. Донецк. Ун-та. Естественные науки* 1, 217 (2001).
- [7] М.В. Новіков, Г.П. Богатирьова, М.А. Марініч, Г.А. Базалій, Н.О. Олійник. Пат. 50370 А (Україна). Опубл. 15.10.2002. Бюл. № 10.