

УДК 544.478 + 546.281,261+546.92

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРА СО НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА, ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО КАРБОНИТРИДА ТИТАНА И ПАЛЛАДИЯ

© 2025 г. Н. Н. Вершинин^{1,*}, И. Л. Балихин^{1,2}, Е. Н. Кабачков^{1,2}, Е. Н. Куркин^{1,2}

¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, Россия

²Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка, Россия

*E-mail: vernik@icp.ac.ru, vernikk20@mail.ru

Поступила в редакцию 11.07.2024 г.

После доработки 08.09.2024 г.

Принята к публикации 10.09.2024 г.

Синтезирован катализатор СО на основе TiO_2 с добавками 10 мас. % $\text{TiC}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ и 10 мас. % Pd. Катализатор исследован методами ПЭМ, СРД и РФЭС. Исследовано влияние УФ-излучения на катализитические свойства, и проведены долговременные испытания в течение 100 дней. Найдено, что УФ-излучение увеличивает скорость реакции окисления CO, снижает энергию активации константы скорости реакции и повышает долговременную стабильность катализитических свойств. Определена энергия активации константы скорости реакции в диапазоне температур от 288 до 308 К, которая равна 23 ± 1 кДж/моль при УФ-освещении катализатора. Катализатор имеет хорошие перспективы использования в фотокатализитических воздухоочистителях.

Ключевые слова: катализатор CO, катализ, фотокатализ, наночастицы, карбонитрид титана, диоксид титана, палладий

DOI: 10.31857/S0023119325010056 EDN: SPMHХО

ВВЕДЕНИЕ

В фотокатализитических системах воздуха от токсичных газов, вирусов и бактерий в качестве активного материала используют диоксид титана [1–13]. На чистом диоксиде титана фотокатализитическая очистка воздуха от CO не эффективна при комнатной температуре. Ранее нами были исследованы катализаторы CO для систем очистки воздуха, включающие кластеры каталитического металла (Pd, Pt) на поверхности наноалмаза (ND), β -SiC, TiN и TiC_{x}N_y [4–8], обладающих структурным подобием к палладию и платине. Задачей данной работы является исследование влияния ультрафиолетового облучения (УФ) на катализитические свойства и исследование долговременной стабильности катализитических свойств катализатора на основе TiO_2 с добавками плазмохимического $\text{TiC}_{0.2}\text{N}_{0.8}$, включающего кластеры Pd, с целью оценки перспективности его применения в фотокатализитических системах очистки воздуха.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика подготовки исходных материалов

Порошок $\text{TiC}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ был получен по методике, описанной нами ранее [8]. В качестве диоксида ти-

тана использовали TiO_2 , производимый заводом “Крымский титан” (Россия). Так как большинство диоксидов титана со структурой анатаза производятся по сульфатной технологии, они содержат на поверхности значительное количество сульфатов в виде соединения TiOSO_4 . С целью очистки поверхности диоксида от сульфатов коммерческий диоксид титана выдерживали при 60°C 24 ч в 30%-ном водном растворе NH_4OH , а затем многократно отмывали дистиллированной водой от продуктов реакции и сушили при 90°C . После высушивания диоксид титана прокаливали при 360°C в течение 3 ч. На рис. 1 приведены данные РФЭС исследования, которые показали отсутствие сульфатов на поверхности диоксида титана.

Методика синтеза катализатора

После анализа данных по измерению удельной поверхности и данных РФА найдено, что средний размер частиц $\text{TiC}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ близок 20 ± 4 нм, а удельная поверхность TiO_2 близка к $300 \pm 20 \text{ м}^2/\text{г}$ со средним размером кристаллитов 6–8 нм. Для получения катализатора был использован метод формирования кластеров палладия на поверхности частиц носителя в водном растворе, содержащем хлорид палладия и

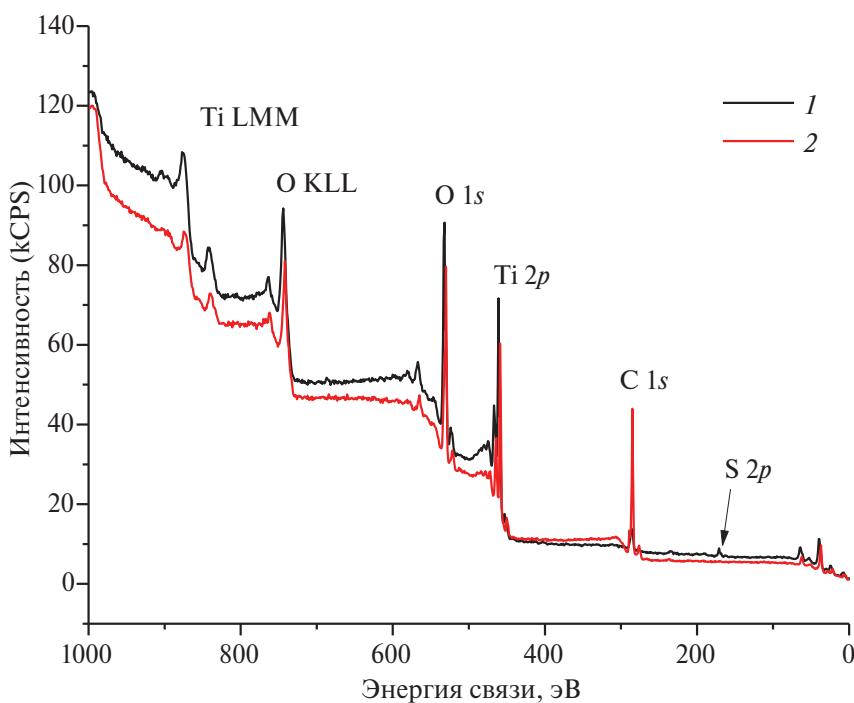


Рис. 1. РФЭС спектры диоксида титана. 1 – до обработки, 2 – после обработки при 60 °C 24 ч в 30%-ном водном растворе NH_4OH .

восстановитель – формиат лития LiCOOH , описанный нами ранее [8].

Состав полученного катализатора: 80 мас. % TiO_2 + 10 мас. % $\text{TiC}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ + 10 мас. % Pd.

После синтеза получали водную суспензию катализатора, которую наносили на пористую пластину, спеченную из стеклянных шариков диаметром 1 мм, а затем сушили при 90 °C в течение 8 ч. Пластины с катализатором дополнительно прокаливали при 150 °C в течение двух часов. При приготовлении водной суспензии TiO_2 , $\text{TiC}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ и катализатора использовали ультразвуковой (УЗ) гомогенизатор марки HD 3200. Для исследования были приготовлены два типа пластин: 1 тип – 2 пластины с габаритами $200 \times 50 \times 6$ мм с общей массой катализатора, равной 500 ± 10 мг, 2 тип – пластина с габаритами $14 \times 14 \times 6$ мм с массой катализатора, равной 5 ± 0.5 мг.

Приборы для исследования физико-химических свойств катализатора

Изотермы адсорбции/десорбции азота и измерение удельной поверхности образцов методом БЭТ получали при температуре жидкого азота (77 K) с помощью анализатора Quantachrome Quadrasorb SI. Образцы были кондиционированы при 573 K в среде гелия на станции дегазации FloVacDegasser в течение 3 ч непосредственно перед измерениями. Спектры

рентгеновской дифракции регистрировались с помощью дифрактометра DRON ADP-2-02, применяя $\text{CuK}\alpha$ -излучение ($\lambda = 0.154056$ нм). Для исследования структуры и состава поверхности катализатора с кластерами Pd, использовали электронный просвечивающий микроскоп марки JEOL JEM 2100 и электронный спектрометр для химического анализа SPECS PHOIBOS 150 MCD-9 с рентгеновским источником с магниевым анодом ($\text{Mg K}\alpha$ -излучение 1253.6 эВ). Для взвешивания реактивов и образцов использовали электронные весы Acculab марки ALC-80d4.

Методика исследования каталитических свойств

Исследование каталитических свойств катализатора CO проводили в измерительной камере из нержавеющей стали объемом 330 дм³ для исследования катализатора с массой 500 мг и камере объемом 1.6 дм³ для исследования катализатора с массой 5 мг. В качестве источника УФ-излучения использовали УФ-лампу PL-L 36W 2G11 UV-A (Philips) в измерительной камере 330 дм³ и УФ-светодиод CUN6AF1B (Seulviosys, Korea) в камере 1.6 дм³. Для измерения интенсивности УФ-излучения светодиода вблизи образца с катализатором использовали сенсор GUVA (GenicomCo., Ltd., Korea). Световая мощность УФ-излучения на образце массой 5 мг составляла 0.15 ± 0.2 Вт/см². Для образца массой 500 мг расчетное значение мощности УФ-излучения

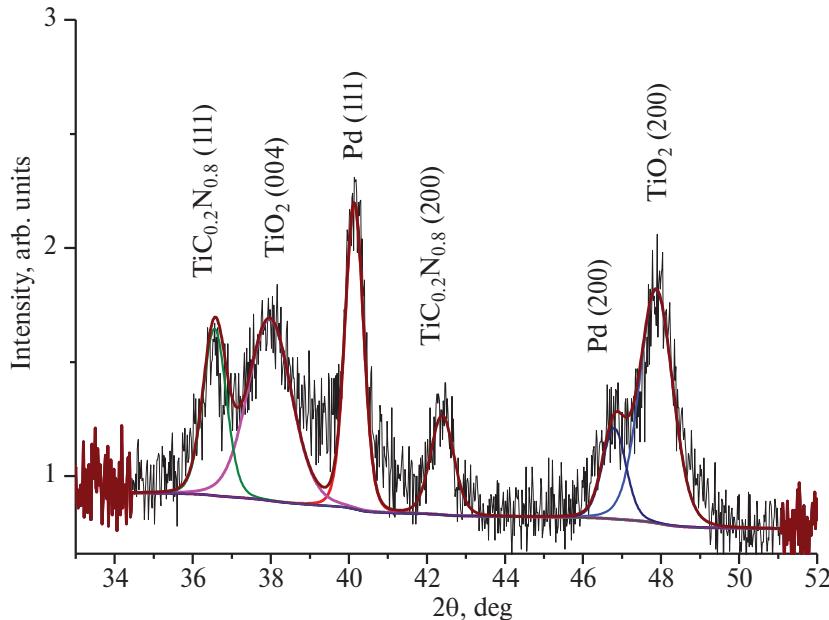


Рис. 2. Дифрактограмма катализатора: 80 мас. % TiO_2 + 10 мас. % $\text{TiC}_{0,2}\text{N}_{0,8}$ + 10 мас. % Pd.

равно $0.015 \pm 0.005 \text{ Вт}/\text{см}^2$. Максимум интенсивности УФ-излучения был близок к 365 нм, причем для УФ-светодиода спектр излучения достаточно узкий и ширина его не превышает 6 нм, а для УФ-лампы спектр более широкий, по сравнению со светодиодом, и лежит в пределах от 350 до 400 нм.

Исследование каталитических свойств проводили следующим образом: в испытательную камеру впрыскивали необходимый объем смеси CO с воздухом, поддерживая в течение 600 с концентрацию CO $150 \pm 10 \text{ мг}/\text{м}^3$ с заданной влажностью. Затем включали вентилятор, находящийся в испытательной камере, обеспечивая циркуляцию газовой смеси через образец с катализатором. После снижения концентрации CO за счет каталитической реакции до уровня $100 \text{ мг}/\text{м}^3$ регистрировали показания сенсоров. Испытательная камера снабжена сенсорами CO, CO_2 , влажности и температуры (RH/T). В качестве сенсоров использовали: сенсор CO NAP-505 (Nemoto), сенсор CO_2MSH Р/CO₂/NC/5/V/P (Dynament), сенсор влажности и температуры марки SHT75 (Sensirion).

Результаты исследования физико-химических свойств катализатора

На рис. 2 приведены результаты рентгеновских исследований катализатора следующего состава: 80 мас. % TiO_2 + 10 мас. % $\text{TiC}_{0,2}\text{N}_{0,8}$ + 10 мас. % Pd. Из рентгеновских данных было найдено, что область когерентного рассеяния кластеров (OKP) Pd близка к $12 \pm 3 \text{ нм}$.

На рис. 3 приведены результаты исследований катализатора методом РФЭС с примером разложения на индивидуальные компоненты фотоэлектронных спектров.

В спектрах уровня $\text{Pd}3d$ можно обнаружить три основных пика с энергиями связи $\text{Pd}3d_{5/2}$, состоящими из 335.4, 336.5 и 337.8 эВ. Обнаруженные сигналы в спектрах хорошо соответствуют данным из литературы [8] и указывают на присутствие палладия в металлическом состоянии с энергией связи $\text{Pd}^0 = 335.4 \text{ эВ}$ ($\text{Pd}3d_{5/2}$). Расщепление спин-орбитали между уровнями $\text{Pd}3d_{5/2}$ и $\text{Pd}3d_{3/2}$ составляет 5.26 эВ. Пик палладия с энергией связи около 336.5 эВ, обнаруженный в спектрах исходного образца катализатора, вероятно, связан с оксидом палладия (II), который, скорее всего, образовался в процессе хранения образцов на воздухе. Пик с энергией связи 337.8 эВ можно отнести к состоянию Pd^{4+} , например в соединении PdO_2 или в кластерах, локализованных на дефектах поверхности носителя [8]. Доля Pd^0 в исходном образце катализатора составляет 86.7%, а в обработанных образцах УФ (при 303 К 72 ч) 89.4% и в смеси воздуха и 3 об. % H_2 (303 К 72 ч) 91.2%.

Эти результаты, представленные в статье [8], являются значимыми для понимания химических процессов и свойств катализаторов. Они подчеркивают важность изучения структуры и характеристик палладия в различных оксидационных состояниях для оптимизации катализаторов и повышения их эф-

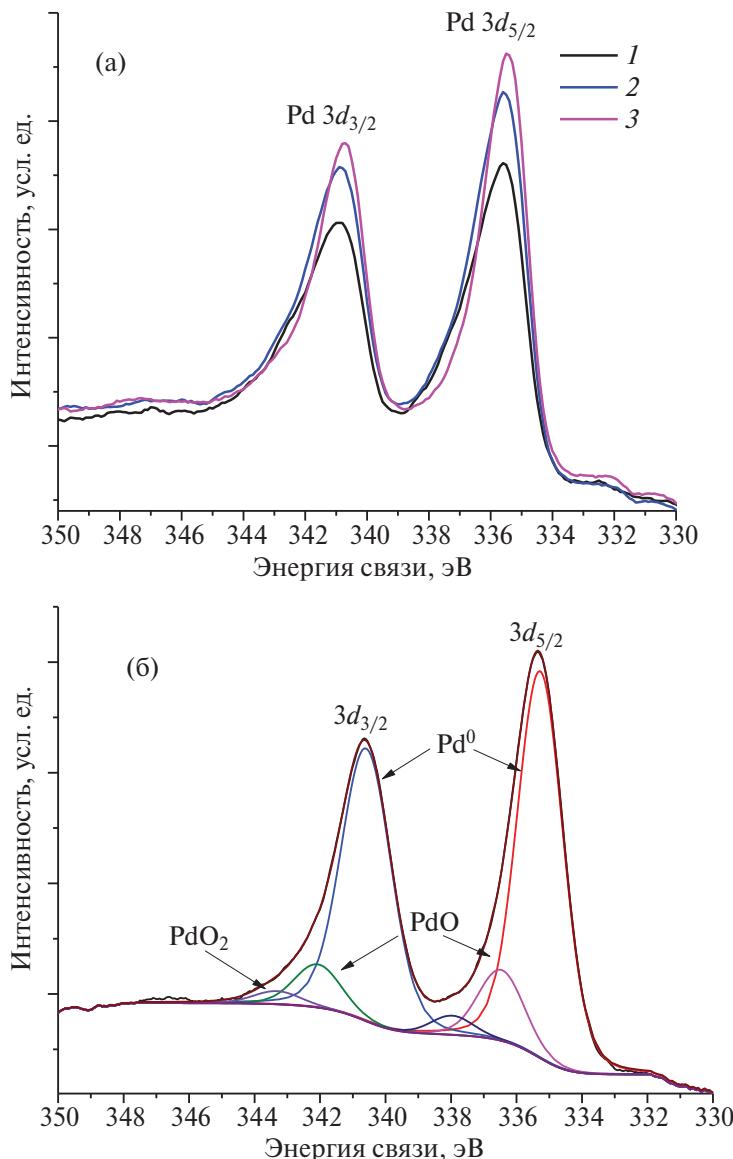


Рис. 3. РФЭ-спектры области Pd3d поверхности кластера Pd для катализатора: 80 мас. % TiO₂+10 мас. % TiC_{0.2}N_{0.8}+10 мас. % Pd. (а) В области Pd3d при разной обработке: 1 – исходный образец через 100 дней после синтеза катализатора, 2 – обработанный УФ, 3 – выдержаный в смеси воздуха и 3 об. % H₂; (б) разложение на индивидуальные компоненты образца 2, обработанного УФ.

фективности в химических реакциях окисления CO кислородом воздуха.

Результаты исследования катализитических свойств катализатора

При снижении концентрации CO в измерительной камере одновременно происходит возрастание концентрации CO₂ за счет необратимой реакции окисления CO кислородом воздуха (CO + 1/2 O₂ = CO₂) на поверхности катализатора.

Зависимость концентрации CO от времени в испытательной камере с катализатором описывается уравнением (1):

$$C_{\text{CO}}(t) = C_{\text{CO}}(0) e^{-k t}, \quad (1)$$

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

В табл. 1 приведены результаты исследования, полученные после обработки экспериментальных данных для образца с массой 5 мг в диапазоне температур от 288 до 308 К и относительной влажности газовой смеси 25 ± 5%.

После обработки экспериментальных данных было найдено, что энергия активации константы скорости реакции без освещения УФ равна

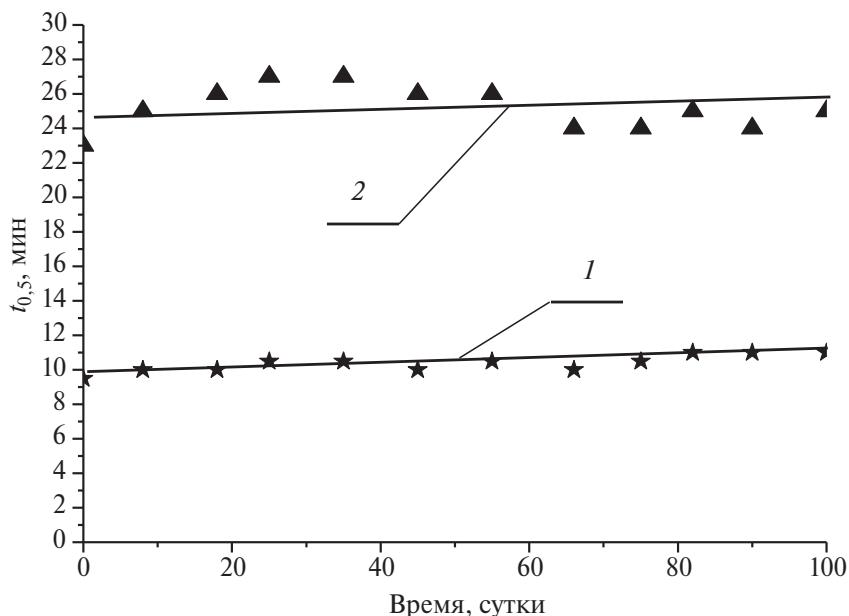


Рис. 4. Зависимость $t_{0,5}$ от времени испытаний при температуре 303 ± 2 К. 1 — катализатор массой 5 мг, 2 — катализатор массой 500 мг.

Таблица 1. Температурная зависимость k_X/k_{298} катализатора

$1000/T$	3.47	3.39	3.35	3.30	3.25
Катализатор без освещения УФ k_X/k_{295}	0.82	1	1.17	1.31	1.56
Катализатор при освещении УФ k_X/k_{295}	1.62	1.95	2.19	2.5	2.98

k_{298} — константа скорости реакции без освещения УФ поверхности катализатора, через 2 ч после отключения освещения при 295 К.

25 ± 1 кДж/моль, а при освещении УФ энергия активации равна 23 ± 1 кДж/моль. Нетрудно заметить, что при УФ-освещении скорость реакции увеличивается в 2 раза.

На рис. 4 приведены результаты испытаний катализаторов в течение 100 дней.

$t_{0,5}$ — время, в течение которого концентрация снижается в 2 раза. Температура пластин с катализатором во время долговременных испытаний равна 303 ± 2 К при относительной влажности газовой смеси $25 \pm 5\%$. Без длительного освещения в течение 100 дней УФ $t_{0,5}$ возрастает в 2 раза через 100 дней, а при постоянном освещении пластин изменение $t_{0,5}$ за 100 дней не превышают 30%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате проведенных исследований было найдено, что постоянное освещение УФ пластин с катализатором приводит к стабилизации характе-

ристик. Если катализатор длительное время не подвергается УФ-излучению, то происходит снижение скорости реакции окисления CO на катализаторе. Можно выделить несколько причин, по которым происходит ухудшения характеристик катализатора:

— с течением времени поверхность кластеров палладия окисляется с образованием оксидов палладия;

— возможно также укрупнение конгломератов частиц катализатора, а это будет приводить к блокировке части кластеров палладия от молекул CO и O₂.

УФ-излучение, вероятно, препятствует укрупнению конгломератов частиц катализатора, сохраняя открытость кластеров палладия для молекул CO и O₂. При воздействии УФ-излучения и наличии на поверхности молекул воды происходит разложение молекул на H⁺ и OH⁻, а на диоксиде титана образуются электроны и дырки, которые реагируют с H⁺ и OH⁻ с образованием молекул водорода, кислорода и частично атомарного кислорода. Более детально процессы разложения воды на диоксиде титана описаны в обзорах [9, 10]. Образующийся водород восстанавливает оксид палладия до металла. Таким образом, УФ-излучение очищает поверхность кластера палладия от оксидов палладия и способствует стабилизации пористости катализатора. Увеличение скорости реакции при УФ-облучении связано с небольшим снижением энергии активации скорости реакции. Снижение энергии активации, вероятно, связано с повышением концентрации атомарного

кислорода, который и снижает энергию активации. В работе [11] исследовали реакцию окисления CO при воздействии УФ-излучения в тонких слоях диоксида титана с кластерами Pt, и было обнаружено резкое увеличение скорости реакции при УФ-излучении. В результате расчета на основе экспериментальных исследований было найдено, что в расчете на 1 г палладия в катализаторе при 303 К катализатор обеспечит при объеме помещения $17 \pm 3 \text{ м}^3$ снижение концентрации CO в течение 1 ч в 2 раза.

ВЫВОДЫ

Синтезирован катализатор CO на основе TiO_2 с добавками 10 мас. % $\text{TiC}_{0.2}\text{N}_0$ и 10 мас. % Pd. Исследовано влияние УФ-излучения на каталитические свойства, и проведены долговременные испытания в течение 100 дней. Найдено, что УФ-излучение увеличивает скорость реакции окисления CO, снижает энергию активации константы скорости реакции и повышает долговременную стабильность каталитических свойств. Определена энергия активации константы скорости реакции в диапазоне температур от 288 до 308 К, которая равна $23 \pm 1 \text{ кДж/моль}$ при УФ-освещении катализатора. Катализатор имеет хорошие перспективы использования в фотокаталитических воздухоочистителях.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке госзадания Министерства науки и высшего образования РФ

124013000692-4 и 124013000757-0и с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФМХ РАН и ИФТТ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mo J. et al. // Atmospheric Environment. 2009. V. 43. № 14. P. 2229.
2. Paz Y. // Appl. Catal. B: Environmental. 2010. V. 99. № 3–4. P. 448.
3. Kolarik B. et al. // Building Environment. 2010. V. 45. №. 6. P. 1434.
4. Vershinin N.N. et al. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2011. V. 19. № 63.
5. Вершинин Н.Н. и др. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2017. Т. 4. С. 648.
6. Вершинин Н.Н. и др. // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. С. 78.
7. Вершинин Н.Н. и др. // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. С. 400.
8. Вершинин Н.Н. и др. // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. С. 76.
9. Козлова Е.А. и др. // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 12. С. 1520.
10. Khan H., Shah M.U.H. // J. Environ. Chem. Eng. 2023. C. 111532.
11. Sangman Hwang et al. // Appl. Catalysis B: Environ. 2003. V. 46. № 49.
12. Kumar S. et al. // J. Eur. Ceramic Soc. 2019. V. 39. № 9. P. 2915.
13. Savinkina E.V. et al. // Cryst. Eng. Comm. 2015. V. 17. № 37. P. 7113.

STUDY OF THE INFLUENCE OF ULTRAVIOLET IRRADIATION ON THE PROPERTIES OF CO CATALYST BASED ON TITANIUM DIOXIDE, PLASMA-CHEMICAL TITANIUM CARBONITRIDE AND PALLADIUM

N. N. Vershinin^{a,*}, I. L. Balikhin^{a, b}, E. N. Kabachkov^{a, b}, E. N. Kurkin^{a, b}

^a*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of the RAS, Chernogolovka, Russia*

^b*Osipyan Institute of Solid State Physics of the RAS, Chernogolovka, Russia*

*E-mail: vernik@icp.ac.ru, vernikk20@mail.ru

A CO catalyst based on TiO_2 was synthesized with additions of 10 wt % $\text{TiC}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ and 10 wt % Pd. The catalyst was tested by TEM, X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray patterns. The effect of UV radiation on catalytic properties was investigated and long-term tests were carried out for 100 days. UV radiation was found to increase the rate of the CO oxidation reaction, decrease the activation energy of the reaction rate constant, and increase the long-term stability of the catalytic properties. The activation energy of the reaction rate constant is determined in the temperature range from 288 to 308 K, which is equal to $23 \pm 1 \text{ kJ/mol}$ under UV illumination of the catalyst. The catalyst has good prospects for use in photocatalytic air cleaners.

Keywords: CO catalyst, catalysis, photocatalysis, nanoparticles, titanium carbonitride, titanium dioxide, palladium