

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АММИАКА С ДВУХКОМПОНЕНТНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ НА ОСНОВЕ БОРОРГАНИЧЕСКИХ И ПЛАТИНОВЫХ НАНОЧАСТИЦ

В. А. Харитонов^{1}, С. А. Уласевич^{2,3}, С. Ю. Сарвадий¹, Н. М. Ивашкевич²,
М. В. Гришин¹*

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, *e-mail: vch.ost@mail.ru

²Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, республика Беларусь

³Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 26.07.2019 г.

Аннотация – Наноструктурированные бикомпонентные покрытия находят широкое применение в гетерогенном катализе как каталитические системы с регулируемой активностью и селективностью по отношению к различным реагентам. Исследовано взаимодействие аммиака с двухкомпонентными покрытиями на основе борорганических наночастиц (БОН) состава $(C_2B_{10}H_4)_n$ и наночастиц платины, нанесенных на поверхность высокоориентированного пиролитического графита. Установлено, что присутствие образца с данным покрытием в камере реактора приводит к ускорению разложения аммиака. Измерены спектроскопические характеристики наночастиц, образующих покрытие, до и после их взаимодействия с аммиаком. Практическое полное совпадение этих спектров свидетельствует о сохранении электронного строения наночастиц покрытия. Полученные результаты, относящиеся к разложению аммиака на изученных двухкомпонентных покрытиях, представляют также интерес с точки зрения разработки химически безопасных технологий обеспечения водородных элементов топливом.

Ключевые слова: двухкомпонентные покрытия, борорганические наночастицы, платина, аммиак, взаимодействие.

INTERACTION OF AMMONIA WITH BINARY COATINGS BASED ON ORGANOBORON AND PLATINUM NANOPARTICLES

V. A. Kharitonov^{1}, S. A. Ulasevich^{2,3}, S. Yu. Sarvadii¹, N. M. Ivashkevich²,
and M. V. Grishin¹*

¹N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, *e-mail: vch.ost@mail.ru

²Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

³Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, St. Petersburg, Russia

Received July 26, 2019

Abstract – Nanostructured binary coatings are widely used in heterogeneous catalysis as catalytic systems with regulated activity and selectivity for multiple reagents. The interaction of ammonia with binary coatings based on organoboron nanoparticles with composition of $(C_2B_{10}H_4)_n$ and platinum nanoparticles deposited on the surface of highly oriented pyrolytic graphite has been studied. The presence of the examined coating sample in the reactor chamber is found to accelerate the reaction of decomposition of ammonia. The spectroscopic characteristics for nanoparticles forming the coating have been measured before and after their interaction with ammonia. A near-complete coincidence of these spectra indicates the retention of the electronic structure of the coating nanoparticles after ammonia exposure. The results obtained related to the decomposition of ammonia on the surface of the studied binary coatings can be also of interest in terms of developing chemically safe technologies for providing hydrogen elements with fuel.

Keywords: binary coatings, organoboron nanoparticles, platinum, ammonia, interaction.

ВВЕДЕНИЕ

Двухкомпонентные наноструктурированные покрытия являются перспективными материалами с новыми функциональными свойствами и находят все более широкое применение в гетерогенном катализе. Это связано с тем, что электронные и химические свойства таких наноструктурированных покрытий существенно отличаются от свойств составляющих их отдельных компонентов, что позволяет модифицировать и регулировать активность и селективность катализаторов по отношению к различным реагентам химических реакций [1]. Известно, что аммиак может служить для химически безопасного и экономичного хранения водорода для применения в водородной энергетике [2]. Действительно, аммиак при высоком содержании водорода (17,7% по массе) сравнительно легко сжижается, к тому же он промышленно доступен в процессе Габера-Боша [3]. Термодинамические расчеты показывают, что при атмосферном давлении и сравнительно небольших температурах из аммиака можно получить водород высокой чистоты [4]. Это делает возможным безопасное применение водорода из аммиака для использования в протонно-обменных мембранах топливных элементов.

Ранее в ряде работ исследовалось разложение аммиака на поверхности покрытий, полученных, как из борорганических (БОН), так и платиновых наночастиц, сопоставление которых приведено в [5]. В наших предыдущих работах нами были впервые выявлены каталитические свойства БОН в реакции разложения аммиака [6], а также исследовано влияние типа подложки на эти свойства [7].

Поскольку однокомпонентные покрытия из платиновых наночастиц отравляются продуктами разложения аммиака [8, 9], в ряде работ предлагается использовать в данной реакции каталитические покрытия, полученные послойным нанесением нескольких компонентов, один из которых содержит платину [10, 11]. Мы предположили, что в качестве второго компонента такого покрытия могут выступать БОН. В связи с этим целью нашей работы являлось определение физико-химических свойств двухкомпонентного покрытия, созданного из борорганических наночастиц и наночастиц платины, и исследование их взаимодействия с молекулами аммиака.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы с двухкомпонентным покрытием создавались путем последовательного нанесения компонентов покрытия на подложку из высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) согласно методике, описанной в работе [12]. Согласно полученным ранее результатам, более стабильное двухкомпонентное покрытие возникает при нанесении на ВОПГ сначала платинового компонента, а поверх него – борорганического. Первый компонент создается в результате нанесения прекурсора $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, прогреваемого при 700 К в течение 24 ч в сверхвысоковакуумной установке при давлении остаточных газов $2 \cdot 10^{-10}$ мм рт.ст. Латеральный размер капли прекурсора – 2 мм, концентрация металла в растворе – $2 \cdot 10^{-8}$ г/мл. После этого проводились промежуточные топографические измерения поверхности образца с нанесенным первым компонентом с помощью метода атомно-силовой микроскопии. Далее на образец наносился борорганический компонент из коллоидной суспензии, содержащей 5 мг БОН в 100 мл CCl_4 . Для нанесения использовались БОН, синтезированные согласно методике, описанной в работе [13]. Для создания более равномерного покрытия, каплю суспензии объемом 1–2 мл наносили на поверхность образца, удаляли излишки жидкости, оставляя тонкий смачивающий поверхность слой суспензии до полного высыхания капли.

Приготовленные образцы устанавливали в прогреваемые кюветы и помещали в камеру сверхвысоковакуумной установки. Для контрольных измерений туда же помещали кювету с исходным образцом ВОПГ, не содержащим какого-либо покрытия.

На следующем этапе с помощью атомно-силового микроскопа Solver HV (НТ-МДТ, Россия) изучалась структура полученных двухкомпонентных покрытий в стандартном полуконтактном режиме на воздухе. При этом в ходе сканирования использовали кантилеверы марки HA_NC ETALON (НТ-МДТ, Россия), имеющие радиус закругления острия 10 нм.

Далее изучали электронные свойства покрытий до и после их взаимодействия с дейтерированным аммиаком, которое осуществляли в сверхвысоковакуумной установке, снабженной сканирующим туннельным микроскопом, Оже-спектрометром, масс-спектрометром и оборудованием для подготовки образцов и зондов сканирующего туннельного микроскопа к работе, при базовом давлении в установке $2 \cdot 10^{-10}$ мм рт.ст.

Сканирующий туннельный микроскоп Omicron (Германия) работал в стандартном топографическом и спектроскопическом режимах, применялись острия из поликристаллической вольфрамовой проволоки, полученные методом электрохимического травления в 0,1 М растворе КОН.

Эксперименты по взаимодействию аммиака с наночастицами выполняли в камере в проточном режиме, куда подавали газообразный ND_3 , давление газа в камере поддерживалось на уровне $P = 1 \cdot 10^{-6}$ мм рт.ст. Продукты взаимодействия определяли с помощью данных масс-спектрометра HAL301 (Великобритания) после выхода реакции на стационарный режим (через 30 мин). Все эксперименты были выполнены при температуре 700 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис 1. приведено топографическое изображение образца покрытия, полученного в результате последовательного нанесения на подложку из ВОПГ сначала платинового, а затем борорганического компонентов. Согласно нашим предыдущим исследованиям [12], нижний слой покрытия представляет собой платиновый дендрит, образованный скоплениями наночастиц с латеральными размерами 5–20 нм и высотой 1,5–4,0 нм, которые собирались в кластеры с размерами 50–150 нм и высотой 5–7 нм. Сверху платиновый дендрит покрыт монослоем борорганических наночастиц толщиной 1–2 нм.

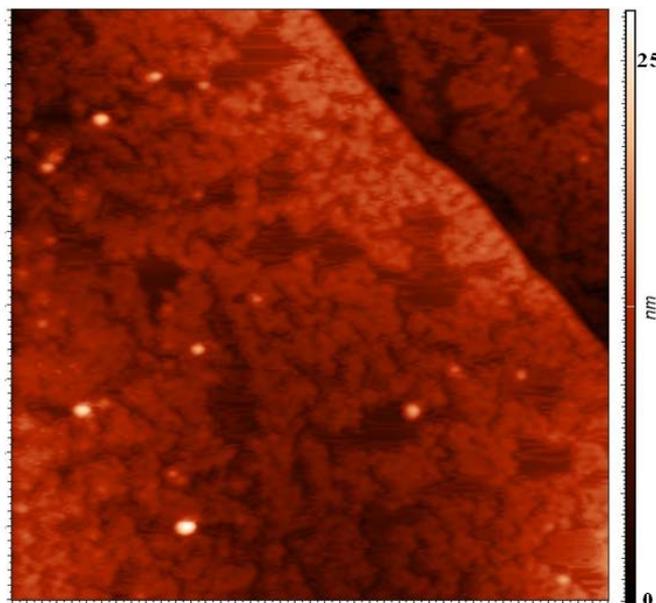


Рис. 1. Морфология поверхности образца двухкомпонентного покрытия БОН/Pt на подложке ВОПГ, полученная методом атомно-силовой микроскопии. Размер кадра 4 мкм.

Электронное строение наночастиц изучали в условиях сверхвысокого вакуума путем измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) туннельных наноконтактов между острием сканирующего туннельного микроскопа и поверхностью двухкомпонентного покрытия. Полученная S-образная форма кривой ВАХ для двухкомпонентного покрытия свидетельствует о наличии проводимости металлического типа (рис. 2, слева). Примечательно, что проводимость покрытия близка к проводимости однокомпонентных покрытий из БОН [6]. Об этом свидетельствует появление запрещенной зоны в некоторых точках кривой ВАХ, что, по-видимому, связано с присутствием в кластерах небольшого количества примеси, состоящей из карбида бора, который может образоваться в ходе синтеза БОН [6], эта примесь обладает проводимостью полупроводникового типа.

Следует отметить, что ВАХ, измеренные на поверхности двухкомпонентного покрытия после взаимодействия с аммиаком в течении 30 мин при $T = 700$ К (рис. 2, справа), не претерпели существенных изменений по сравнению с начальными зависимостями. Это говорит о сохранении электронного строения наночастиц, составляющих поверхность покрытия.

Данные топографических измерений, полученные методами сканирующей туннельной и атомно-силовой микроскопии, не выявили заметных изменений в морфологии кластеров наночастиц после экспозиции покрытий в аммиаке в указанных условиях.

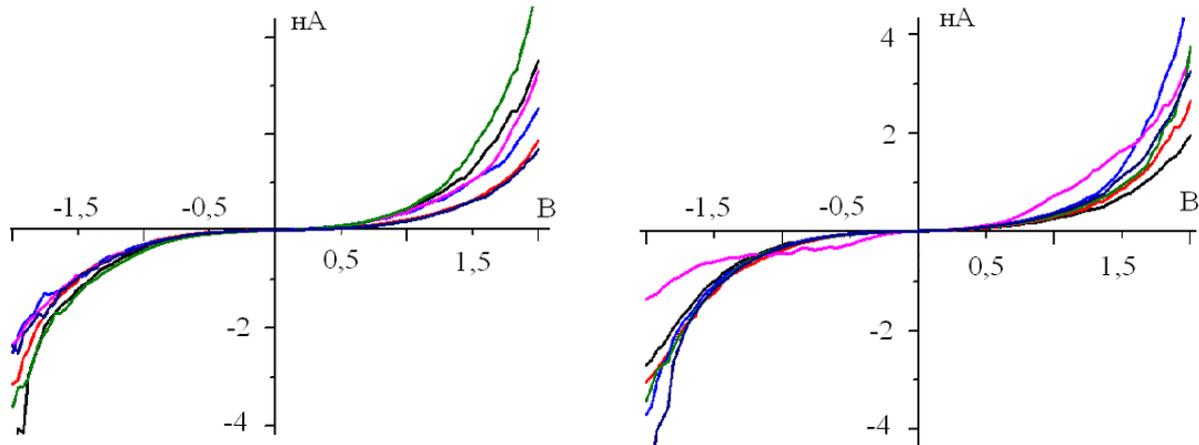


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики туннельного контакта на двухкомпонентном покрытии: слева – до экспозиции в ND_3 ; справа – после экспозиции в ND_3 в течение 2 ч при $T = 700 \text{ K}$ и $P = 1 \cdot 10^{-6} \text{ мм рт.ст.}$

На рис. 3 представлен масс-спектр предполагаемых продуктов реакции взаимодействия покрытий с ND_3 в условиях нагрева до 700 К образца двухкомпонентного покрытия на подложке из ВОПГ (справа). Для сравнения на рисунке приведен также масс-спектр образца чистого ВОПГ (слева). На рисунке можно видеть 3 группы линий, которые можно отнести к наличию в продуктах реакции изотопов водорода ($M/e = 1-4$), дейтерированного аммиака ($M/e = 14-20$), воды ($M/e = 16-18$) и молекулярного азота ($M/e = 26-30$ с пиком в области $M/e = 28$). Дейтерированный аммиак использовали, чтобы исключить вклад остаточных паров воды. Вычисленное из спектра отношение сигнала $M/e = 28$ (положительный молекулярный ион азота) к сигналу $M/e = 20$ (положительный молекулярный ион дейтерированного аммиака) составляет 97 : 100. Полученные данные явно свидетельствуют о том, что в условиях эксперимента в камере установки в нагреваемом образце чистого ВОПГ, не содержащем наночастиц, наблюдается разложение молекул аммиака.

На рис. 3 (справа) приведен масс-спектр продуктов реакции с аммиаком для изучаемого двухкомпонентного покрытия на подложке из ВОПГ. В нем наблюдаются те же три группы линий, как и для чистого ВОПГ, не содержащего наночастиц (слева). Однако интенсивность линии $M/e = 28$ по отношению к линии на $M/e = 20$ выросла. Это означает, что в присутствии двухкомпонентного покрытия скорость распада аммиака увеличилась.

Расчеты показали увеличение разложения аммиака на 6,5% при нанесении двухкомпонентного покрытия БОН-ВОПГ на образец. Итак, впервые показана способность двухкомпонентных покрытий на основе платиновых и

борорганических наночастиц, нанесенных на поверхность графита, ускорять разложение аммиака.

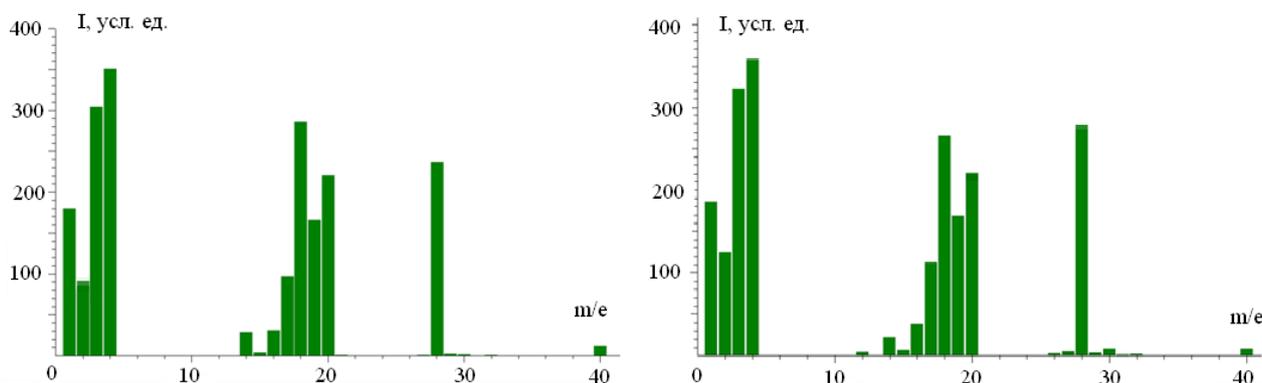


Рис. 3. Масс-спектры продуктов взаимодействия ND_3 с нагретыми до 700 К образцами: слева – образец ВОПГ без покрытия; справа – образец с двухкомпонентным покрытием БОН/Pt на ВОПГ.

Важно отметить, что полученной в этой работе результат сопоставим с результатами работы [7], в которой нанесение БОН на поверхность ВОПГ приводило к ускорению разложения аммиака на 2,8%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано взаимодействие ND_3 при температуре 700 К и давлении $1 \cdot 10^{-6}$ мм рт.ст. с двухкомпонентными покрытиями на основе борорганических и металлических наночастиц, осажденных на ВОПГ. Двухслойное покрытие представляет собой дендрит из наночастиц платины, покрытый монослоем БОН.

Обнаружено, что при нанесении двухкомпонентного покрытия на поверхность подложки из ВОПГ происходит увеличение степени разложения аммиака по сравнению с его разложением при нагревании образца ВОПГ без покрытия. Отметим также, что при использовании двухкомпонентного покрытия эффект ускорения разложения аммиака больше, чем достигнутый в предыдущих исследованиях при использовании однокомпонентного покрытия БОН на ВОПГ.

В целом, сохранение электронного строения и морфологии двухкомпонентного покрытия до и после его взаимодействия с ND_3 свидетельствует о каталитическом характере процесса, а также об отсутствии пассивации покрытия после экспозиции его аммиаком.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 17-53-04014 и БРФФИ-РФФИ № X17PM-004.

ACKNOWLEDGEMENT

The work was supported by the grant of Russian Fund for Basic Research (Project No. 17-53-04014).

Список литературы:

1. *Chen J.G., Menning C.A., Zellner M.B.* // Surf. Sci. Rep. 2008. V. 63. No. 5. P. 201.
2. *Choudhary T.V., Sivadinarayana C., Goodman D.W.* // Catal. Lett. 2001. V. 72. P. 197.
3. *Hua X.-C., Wang W.-W., Jin Z. et al.* // Journal of Energy Chemistry. 2019 V. 38 P. 41. DOI: 10.1016/j.jechem.2018.12.024.
4. *Yin S., Zhang Q., Xu B. et al.* // J. Catal. 2004. V. 224. P. 384.
5. *Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г. и др.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 9. С. 74. DOI: 10.1134/S0207401X18090066.
6. *Гатин А.К., Гришин М.В., Колченко Н.Н. и др.* // Изв. АН. Сер. Хим. 2014. № 8. С. 1815.
7. *Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г. и др.* // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 7. С. 3. DOI: 10.7868/S0207401X15070067.
8. *Sun Y.-M., Sloan D., Ihm H., White J.M.* // Journal of Vacuum Science & Technology A. 1996. V. 14 P. 1516. DOI: 10.1116/1.580288.
9. *Гатин А.К., Гришин М.В., Сарвадий С.Ю. и др.* // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 2. С. 224. DOI:10.7868/S0453881118020107.
10. *Hansgen D.A., Vlachos D.G., Chen J.G.* // Nat. Chem. 2011. V. 2 P. 484. DOI:10.1038/NCHEM.626.
11. *Hansgen D.A., Thomanek L.M., Chen J.G., Vlachos D.G.* // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. P. 184701. DOI: 10.1063/1.3589260.
12. *Харитонов В.А., Сарвадий С.Ю., Гришин М.В.* // Химическая безопасность. 2018. Т. 2. № 2. С. 45. DOI: 10.25514/CHS.2018.2.1414100.
13. *Слуцкий В.Г., Гришин М.В., Харитонов В.А. и др.* // Хим. физика. 2013. Т. 32. № 6. С. 85. DOI: 10.7868/S0207401X13060125.

References:

1. *Chen J.G., Menning C.A., Zellner M. B.* // Surf. Sci. Rep. 2008. V. 63. No. 5. P. 201.
2. *Choudhary T.V., Sivadinarayana C., Goodman D.W.* // Catal. Lett. 2001. V. 72. P. 197.
3. *Hua X.-C., Wang W.-W., Jin Z. et al.* // Journal of Energy Chemistry. 2019 V. 38 P. 41.
4. *Yin S., Zhang Q., Xu B. et al.* // J. Catal. 2004. V. 224. P. 384.
5. *Grishin M.V., Gatin A.K., Slutsky V.G. et al.* // Russian J. Phys. Chem. B. 2018. V. 12. No. 5. P. 937. DOI: 10.1134/S1990793118050068.
6. *Gatin A.K., Grishin M.V., Kolchenko N.N. et al.* // Russian Chemical Bulletin. 2014. V. 63. No. 8. P. 1815.
7. *Grishin M.V., Gatin A.K., Slutskii V.G., Kharitonov V.A., Shub B.R.* // Russian J. Phys. Chem. B. 2015. V. 9. No 4. P. 596.
8. *Sun Y.-M., Sloan D., Ihm H., White J.M.* // Journal of Vacuum Science & Technology A. 1996. V. 14 P. 1516. DOI: 10.1116/1.580288.
9. *Gatin A.K., Grishin M.V., Sarvadii S.Y. et al.* // Kinetics and Catalysis, 2018. V. 59. No. 2. P. 196. DOI:10.1134/S0023158418020088.
10. *Hansgen D.A., Vlachos D.G., Chen J.G.* // Nat. Chem. 2011. V. 2 P. 484. DOI:10.1038/NCHEM.626.
11. *Hansgen D.A., Thomanek L.M., Chen J.G., Vlachos D.G.* // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. P. 184701. DOI: 10.1063/1.3589260.
12. *Kharitonov V.A., Sarvadiy S.Yu., Grishin M.V.* // Him. bezop. [Chemical Safety Science]. 2018. V. 2. No. 2. P. 45 [in Russian]. DOI: 10.25514/CHS.2018.2.1414100.
13. *Slutskii V.G., Grishin M.V., Kharitonov V.A. et al.* // Russian J. Phys. Chem. B. 2013. V. 7. No. 3. P. 343. DOI:10.1134/S1990793113030123.