

УДК 541.128

С. Н. МАЛЬЧЕНКО, С. В. БАРАН, Г. А. БРАНИЦКИЙ,
Д. И. МЫЧКО, Т. А. АЧАСОВА

Pd—Pt—Al₂O₃-КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ АНАЛИЗАТОРОВ МЕТАНА

Проблема обнаружения и контроля горючих газов в атмосфере является одной из актуальных задач, стоящих перед многими отраслями промышленности, в том числе горнорудной, газодобывающей, химической и др. Наиболее эффективным методом контроля воздушной среды является приборный метод с применением автоматических и полуавтоматических газоанализаторов и сигнализаторов. Одним из распространенных типов приборов для обнаружения и определения концентрации углеводородсодержащих газов (CH₄, C₃H₈, C₄H₁₀ и др.), спиртов, альдегидов являются приборы с термокаталитическими преобразователями (ТП) [1, 2]. Принцип действия ТП основан на изменении энергии, выделяющейся при беспламенном глубоком окислении горючих газов в присутствии катализаторов. Их применение обусловлено простотой устройства, быстродействием, универсальностью, высокими автокомпенсационными свойствами преобразователей. Основу ТП составляют рабочий и сравнительный элементы, образующие вместе с двумя постоянными сопротивлениями мостовую измерительную конструкцию. Рабочий элемент, представляющий собой, как правило, γ -Al₂O₃, нанесенную на платиновую спираль, содержит катализатор (Pd—Pt). На нем происходит сгорание углеводородсодержащих или других восстановительных газов, приводящее к увеличению электрического сопротивления рабочего элемента, а следовательно, и к разбалансу электрического моста.

Одним из основных требований, предъявляемых к ТП, является неизменность их рабочих параметров во времени прежде всего выходного сигнала, который зависит от стабильности работы катализатора. Катализаторы, нанесенные на рабочий элемент известными способами, например, пропиткой из водных растворов солей платины (IV) и палладия (II), не удовлетворяют этому требованию и поэтому для стабилизации структуры катализатора ТП в обязательном порядке подвергаются длительному отжигу (150—300 ч) в метановоздушной атмосфере, который приводит к снижению выходного сигнала ТП и существенно усложняет технологию их изготовления [1, 3]. Другим недостатком известной технологии является то, что катализатор (Pd—Pt) распределен по всему объему носителя, тогда как реакция окисления CH₄ протекает на поверхности рабочего элемента.

Новый подход к решению проблемы получения стабильных высокодисперсных металлнанесенных катализаторов путем пиролиза на воздухе труднокристаллизующихся солей органических кислот или алкоксидов в присутствии соединений благородных металлов позволил разработать способ формирования на поверхности носителя тонкопленочных сплошных или островкового типа гетерогенных структур металл — оксид. При таком способе формирования частицы металла (Pd, Pt, Ag) равномерно распределены в пленке оксида (TiO₂, ZnO, Al₂O₃), осажден-

ной на поверхности носителя, и значительно более устойчивы к процессу спекания по сравнению с частицами того же металла, нанесенного на поверхность пленки традиционными способами (пропитка, напыление) [4—6, 9, 10].

Можно было ожидать, что использование пленочных катализаторов «корочкового» типа в ТП позволит повысить стабильность их работы и снизить расход благородных металлов за счет формирования частиц катализатора в поверхностном слое носителя.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния состава и условий получения $\text{Pd-Pt-Al}_2\text{O}_3$ -катализатора, формируемого при пиролизе предварительно осажденной на носитель пленки резината алюминия (RAI), содержащей хлориды Pd (II) и Pt (IV), на стабильность работы и величину выходного сигнала ТП, используемых в термохимических анализаторах метана.

В работе в основном использованы промышленные основы ТП с рабочим и сравнительным элементами сфероидальной формы (диаметр платинового терморезистора 0,02 мм, диаметр сфероидального носителя из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 1 мм). Электрическое сопротивление рабочего и сравнительного элементов при 20 °С составляло $9,2 \pm 0,5$ Ом, рабочее напряжение ТП — $2,4 \pm 0,5$ В. В сравнительных опытах использовались также основы ТП, у которых рабочий и сравнительные элементы представляли собой полые цилиндры из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ диаметром 1 и длиной 2 мм.

Рабочий элемент прогревали на воздухе путем пропускания электрического тока до температуры 800 °С в течение 15 мин для удаления адсорбированных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ веществ. Формирование катализатора включало следующие операции: 1) нанесение на рабочий элемент заданного количества раствора, содержащего RAI и соединения Pd (II) и Pt (IV); 2) испарение растворителя; 3) пиролиз образующейся после удаления растворителя пленки RAI , содержащей соединения благородных металлов.

RAI готовился по методике, описанной в [6]. В качестве растворителя использовался третиичный бутиловый спирт. Содержание RAI в растворе изменялось от 8 до 80 г/л, что в пересчете на образующийся оксид алюминия, который идентифицируется рентгенографически, составляет 0,28—2,8 г/л. Концентрация PdCl_2 и H_2PtCl_6 в растворе RAI изменялась соответственно: 1—10 и 2—6 г/л. Раствор RAI и соединений благородных металлов наносился на носитель по каплям с последующим испарением растворителя при ~ 80 °С. Каждая последующая порция раствора наносилась лишь после полного удаления растворителя. Несоблюдение этого условия приводило к неравномерному распределению катализатора на поверхности рабочего элемента. Дальнейшее повышение температуры вызывало плавление RAI и его разложение с образованием оксида алюминия. Для полного удаления продуктов пиролиза RAI ТП выдерживались при напряжении, обеспечивающем температуру элемента 550 °С в течение 10 мин, и затем при рабочем напряжении (450—500 °С) на протяжении 30 мин. После прогрева на воздухе все ТП приводились к стандартному состоянию путем выдерживания при рабочем напряжении в 1 %-ной метано-воздушной смеси в течение 30 мин. Специально поставленные опыты по подбору условий формирования $\text{Pd-Pt-Al}_2\text{O}_3$ -катализатора (различные скорости нагрева пленки RAI , содержащей соединения Pd (II) и Pt (IV), разложение ее в метано-воздушной смеси и т. д.) показали, что выбранные условия являются оптимальными.

Величина разбаланса, определяющая выходной сигнал ТП, измерялась цифровым вольтметром типа В7-16, включенным в диагональ моста. Питание преобразователя осуществлялось от стабилизированного источника питания В5-46. Изучение стабильности работы преобразователей проводилось в специальной герметизированной камере объемом 175 дм³, в которой создавалась концентрация метана, равная $2,0 \pm \pm 0,3$ % об. Контроль за концентрацией метана осуществлялся с по-

мощью интерферометра ШИ-10. Преобразователи помещались в камеру и подключались к источнику питания. Через определенные промежутки времени измерялся выходной сигнал ТП на образцовой поверочной метано-воздушной смеси с концентрацией метана $1,00 \pm 0,02\%$ об.

Конечными продуктами реакции глубокого окисления CH_4 на катализаторах металлов платиновой группы являются CO_2 и H_2O [7]. Скорость окисления CH_4 зависит от многих факторов, в том числе и от температуры реакции. В случае ТП выделяющаяся энергия при горении CH_4 вызывает повышение температуры рабочего элемента (Δt)

$$\Delta t = t_t - t_{\text{исх}}, \quad (1)$$

где $t_{\text{исх}}$ — температура рабочего элемента на воздухе, а t_t — в метано-воздушной смеси. Известно [8], что

$$\Delta t = \frac{U_{\text{д}}}{I_{\text{д}} \cdot R_0 \cdot \beta_{\text{T}}} = \frac{\Delta R}{R_0 \beta_{\text{T}}}, \quad (2)$$

где $U_{\text{д}} = I_{\text{д}} \cdot \Delta R$ — напряжение разбаланса моста, мВ; $I_{\text{д}}$ — ток термометра сопротивления в момент измерения, мА; R_0 — величина сопротивления нагревателя при 0°C ; β_{T} — температурный коэффициент сопротивления платины. Из выражения (2) следует, что повышение температуры на рабочем элементе вызывает пропорциональное увеличение выходного сигнала ТП.

Скорость окисления CH_4 (V) можно связать с Δt следующим уравнением:

$$V = \frac{\alpha \cdot \Delta t^2 + \Delta t [2\alpha(t_{\infty} - t_{\text{в}}) + \alpha_0 F]}{\Delta H_{\text{p}}}, \quad (3)$$

где α — коэффициент теплоотдачи; α_0 — коэффициент теплоотдачи при $t_{\infty} = t_{\text{в}}$; t_{∞} — температура рабочего элемента на воздухе; $t_{\text{в}}$ — температура окружающей среды; ΔH_{p} — тепловой эффект реакции; F — площадь поверхности контакта [8].

Таким образом, выходной сигнал преобразователя пропорционален скорости окисления молекул CH_4 на поверхности катализатора и позволяет судить при одинаковых условиях и измерении параметров ТП об относительном изменении активности катализатора.

На рис. 1 представлены фотографии срезов рабочих элементов ТП, изготовленных пропиткой в водном растворе PdCl_2 и H_2PtCl_6 и нанесением из раствора RAI , содержащем PdCl_2 и H_2PtCl_6 . Видно, что при традиционном способе (а) катализатор равномерно распределяется по всему объему носителя. Введение в пропитывающий раствор RAI позволяет сформировать катализатор «корочкового» типа только в поверхностном слое носителя. По-видимому, главной причиной такого существенного различия в характере формирования катализатора является то, что раствор RAI , имеющий мицеллярную структуру, не в состоянии проникнуть в мелкие поры носителя, и в результате активные компоненты катализатора распределяются по поверхности оксида алюминия. Это позволяет существенно сократить (на 1,5—2 порядка) расход благородных металлов на стадии изготовления ТП



Рис. 1. Фотографии среза рабочих элементов ТП, изготовленных с использованием различных способов нанесения катализатора:

а — пропитка носителя в водном растворе PdCl_2 и H_2PtCl_6 с последующим прогревом и восстановлением катализатора (промышленный образец); б — пропитка в растворе RAI , содержащем PdCl_2 , H_2PtCl_6 , с последующим пиролизом на воздухе. Увеличение 60X

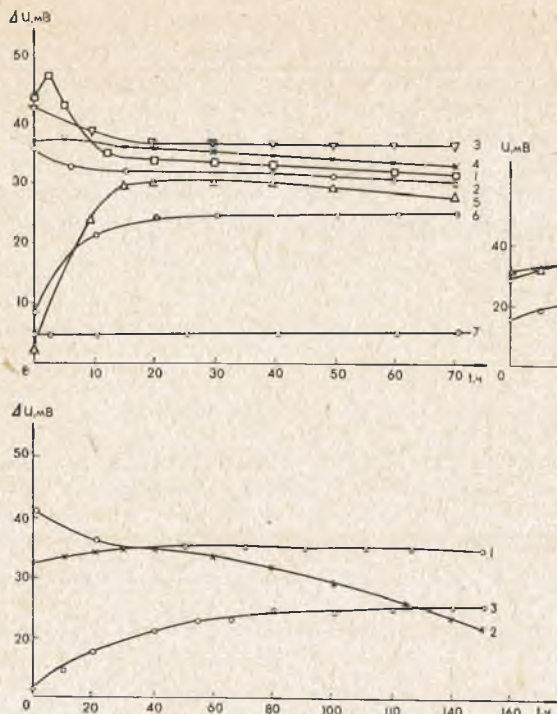


Рис. 2. Зависимость выходного сигнала ТП от длительности работы в 1,0 об. % CH_4 при разном мольном соотношении Pd и Pt:

1—только Pd; 2—9,2:1; 3—5,5:1; 4—1,8:1; 5—1:1,1; 6—1:1,6; 7—только Pt. Количество благородных металлов и оксида алюминия, образующегося при пиролизе RAI , во всех случаях было постоянным ($2,4 \cdot 10^{-5}$ и $2 \cdot 10^{-6}$ г соответственно)

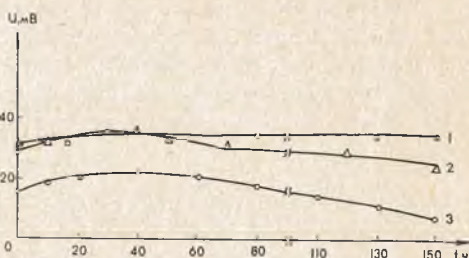


Рис. 3. Зависимость выходного сигнала ТП от длительности работы в 1,0 об. % CH_4 при разном количестве платины и палладия в катализаторе:

1— $4,8 \cdot 10^{-5}$ г; 2— $2,4 \cdot 10^{-5}$ г; 3— $6 \cdot 10^{-6}$ г. Мольное соотношение Pd:Pt = 1,8:1. Содержание оксида алюминия $2 \cdot 10^{-6}$ г

Рис. 4. Зависимость выходного сигнала ТП от длительности работы при разном способе приготовления катализатора:

1—пропитка в растворе RAI , содержащем PdCl_2 и H_2PtCl_6 ; 2—пропитка в растворе PdCl_2 и H_2PtCl_6 (растворитель — третичный бутиловый спирт); 3—пропитка в водном растворе PdCl_2 и H_2PtCl_6 . Содержание Pd и Pt — $3,2 \times 10^{-5}$ г (Pd:Pt = 5,5:1), Al_2O_3 — $2 \cdot 10^{-6}$ г (1)

без ухудшения их эксплуатационных характеристик (высокая чувствительность и стабильность работы).

Исследование показало, что форма конструкций ТП не влияет на характер изменения параметров преобразователей в зависимости от состава катализатора и формирования. Следует отметить, что выходной сигнал в 2—3 раза выше у ТП со сфероидальной формой рабочего и сравнительного элементов, что и обусловило их дальнейшее использование в работе.

Установлено, что активность Pd—Pt— Al_2O_3 -катализатора, формируемого при пиролизе пленки RAI , содержащей соединения Pt (IV) и Pd (II), в реакции глубокого окисления CH_4 зависит от количества активных компонентов (Pd, Pt), их соотношения, условий формирования и времени работы.

Влияние соотношения палладия и платины на величину выходного сигнала ТП при длительном времени работы в метано-воздушной смеси представлено на рис. 2. Видно, что зависимость носит экстремальный характер. Максимум скорости окисления CH_4 и высокая стабильность работы приходится на катализатор, содержащий в мольном соотношении Pd:Pt = 5,5:1, что согласуется с [3]. Катализатор, содержащий только палладий, имеет высокую первоначальную активность, которая постепенно снижается с увеличением времени его работы в метано-воздушной смеси. Наоборот, катализатор, содержащий только Pt, характеризуется низкой активностью, практически не изменяющейся во времени. Увеличение количества платины и палладия в ТП до 5 — $6 \cdot 10^{-5}$ г способствует повышению скорости окисления метана (рис. 3). Стабиль-

ность работы ТП при этом возрастает. При большем содержании катализатора происходит металлизация поверхности рабочего элемента. Цвет катализатора изменяется от черного до блестящего металлического. Из-за появления проводимости по поверхности носителя уменьшается сопротивление рабочего элемента, что приводит к разбалансу мостовой схемы. Выходной сигнал ТП существенно уменьшается.

Выходной сигнал ТП с катализатором, сформированным путем пропитки носителя в водном или третбутанольном растворе PdCl_2 и H_2PtCl_6 с последующей термообработкой на воздухе, зависит от времени работы в метано-воздушной смеси (рис. 4, кривые 2, 3). Для катализатора, приготовленного пропиткой из водного раствора (кривая 3), характерна невысокая активность в начале работы, которая постепенно возрастает со временем, достигая постоянного значения при 130—150 ч. По этой причине катализаторы промышленно изготавливаемых ТП подвергаются длительному термогазовому старению (150 ч). У катализатора, приготовленного пропиткой из раствора в третичном бутиловом спирте (см. рис. 4, кривая 2), наблюдается более высокая первоначальная активность, которая незначительно возрастает при работе в течение 20—30 ч и затем постепенно уменьшается. Столь существенное различие в свойствах двух катализаторов может быть объяснено разным состоянием (дисперсность, степень окисления) частиц благородных металлов на поверхности носителя. Изменение активности обоих катализаторов во времени, по-видимому, связано со спеканием частиц платины и палладия, которое имеет место при высоких температурах [7, 11].

Введение в состав пропитывающего раствора резината алюминия позволяет сформировать $\text{Pd-Pt-Al}_2\text{O}_3$ -катализатор, характеризующийся высокой первоначальной активностью. Незначительное уменьшение выходного сигнала (~ 10 —15 %) наблюдается в течение первых ~ 20 ч. Повышенная активность катализатора по сравнению с предыдущими случаями может быть обусловлена более равномерным распределением Pd и Pt преимущественно в поверхностном слое носителя, большей дисперсностью частиц катализатора и лучшим доступом к ним реагентов. Высокая стабильность катализатора заключается в том, что частицы Pd и Pt менее склонны к процессу спекания из-за образования на поверхности носителя оксида алюминия, который формируется при пиролизе пленки RAI и, как показано в [5, 10], затрудняет агрегацию мелких частиц платины и палладия при повышенных температурах. Увеличение количества RAI в пропитывающем растворе в 10 раз не приводило к существенным изменениям в стабильности работы ТП.

Рабочая температура рабочего элемента ТП составляет 450—500 °С. Однако воздействие высоких концентраций метана (≥ 6 об. % CH_4) может вызвать нагрев элемента до 700—900 °С. Поэтому представляло интерес выяснить влияние повышенной температуры при формировании $\text{Pd-Pt-Al}_2\text{O}_3$ -катализатора на его активность. Установлено, что кратковременный нагрев при 900 °С уменьшает выходной сигнал в 2—3 раза (содержание $\text{Pd} - 2 \cdot 10^{-5}$ г, $\text{Pt} - 4 \cdot 10^{-5}$ г). После непродолжительной работы ТП в метано-воздушной смеси (около 30 мин) выходной сигнал приобретает первоначальное значение. По-видимому, при высоких температурах происходит изменение химического состава катализатора. Это предположение согласуется с литературными данными о различной активности металлической и оксидных форм катализаторов в реакции окисления CH_4 [7, 12].

Из рассмотренного материала можно заключить, что использование $\text{Pd-Pt-Al}_2\text{O}_3$ -катализатора, формируемого на рабочем элементе путем пиролиза предварительно сформированной пленки RAI , содержащей соединения Pd (II) и Pt (IV), в ТП, предназначенных для обнаружения CH_4 , позволяет достичь высокого выходного сигнала, не изменяющего своего значения при длительном режиме работы и значительном сокращении времени отжига (≥ 20 ч) в метано-воздушной смеси. Свойства такого катализатора можно целенаправленно регулировать путем изме-

нения его количества на носителе, соотношения платины и палладия, температуры формирования.

Результаты данной работы положены в основу технологии изготовления терموкаталитических преобразователей, содержащих уменьшенное количество благородных металлов при значительном сокращении времени их старения. Разработанная технология используется в производстве терموкаталитических преобразователей для газоанализаторов, предназначенных для обнаружения утечек горючих газов.

Список литературы

1. Щербань А. Н., Фурман Н. И. Методы и средства контроля рудничного газа.— Киев, 1965.
2. Шумович В. С. и др. Тенденции развития газового анализа за рубежом. ТС-4 «Аналитические приборы для научных исследований».— М., 1983, вып. 6, с. 1.
3. Грудев Ж. В., Соколан Н. И. А. с. 222330 (СССР). Способ приготовления каталитического элемента для сжигания метана и других горючих газов в газоанализаторах.— БИ, 1968, № 23.
4. Браницкий Г. А. и др. А. с. 1052965 (СССР). Способ изготовления чувствительных каталитических элементов.— БИ, 1983, № 41.
5. Браницкий Г. А.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1983, № 3, с. 20.
6. Браницкий Г. А., Мальченко С. Н., Мычко Д. И.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1985, № 1, с. 13.
7. Марголис Л. Я. Окисление углеводов на гетерогенных катализаторах.— М., 1977.
8. Семеновский В. Г.— В сб.: Вопросы теплообмена и термодинамики. Киев, 1971, вып. 1, с. 196.
9. Браницкий Г. А., Мычко Д. И., Мальченко С. Н.— Докл. АН БССР, 1984, т. 28, № 10, с. 914.
10. Ермоленко В. И., Браницкий Г. А., Мальченко С. И.— Тез. докл. на IV Всесоюз. совещ. по применению металлорг. соед. для получения неорг. покрытий и материалов. Горький, 1983, с. 105.
11. Андерсон Дж. Структура металлических катализаторов.— М. 1978.
12. Голодец Г. И. Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ.— Киев, 1978.

УДК 541.138 : 621.315.592

Д. В. СВИРИДОВ, А. И. КУЛАК, Е. А. СТРЕЛЬЦОВ

ЗАВИСИМОСТЬ МОТТА — ШОТКИ ДЛЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МАЛЫМИ ЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ

Анализ зависимости обратного квадрата дифференциальной емкости полупроводниковых электродов от потенциала (кривых Мотта — Шоттки) — наиболее распространенный электрохимический метод определения таких фундаментальных характеристик полупроводниковых электродов, как концентрация ионизованных доноров или акцепторов и потенциал плоских зон (E_{fb}) [1]. В случае формирования в приповерхностной области полупроводника слоя, обедненного по основным носителям (что чаще всего встречается на практике), связь между емкостью области пространственного заряда (ОПЗ) C_{sc} и скачком потенциала ΔE_{sc} в ОПЗ выражается соотношением Мотта — Шоттки:

$$C_{sc}^{-2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_{sc} e N_d} \left(|\Delta E_{sc}| - \frac{kT}{e} \right),$$

в котором ϵ — электрическая постоянная вакуума; ϵ_{sc} — статическая диэлектрическая проницаемость полупроводника; e — заряд электрона, N_d — концентрация ионизованных доноров (рассматривается полупроводник n -типа), k — постоянная Больцмана; T — температура, К.

Измеряемая в электрохимических системах дифференциальная емкость $C_{изм}$ полупроводникового электрода может быть отождествлена с