

Итоговый отчет по внутреннему молодежному гранту ИК СО РАН
**«Изучение влияния носителя на свойства родиевых катализаторов гидролиза
боргидрида натрия»**

Нецкина О.В.

Цель и задачи проекта

Целью данного проекта являлось изучение взаимодействия носителя с предшественником активного компонента родиевых катализаторов, оказывающего существенное влияние на процесс формирования кластеров родия в среде боргидрида натрия и определяющего их активность в реакции гидролиза NaBH_4 .

В ходе проекта планировалось выполнить следующие задачи:

1. провести исследование состояния нанесенных родиевых поверхностных комплексов в зависимости от природы (TiO_2 , Al_2O_3) и физико-химических свойств (дисперсность, фазовый состав, состав примесей) оксидных носителей, а также от содержания родия;
2. исследовать влияние эффекта взаимодействия хлорида родия с поверхностными центрами носителя на состояния активного компонента и реакционные свойства катализаторов в зависимости от предварительной температурной обработки;
3. изучить дисперсность и электронное состояние нанесенных кластеров родия, формирующихся в среде боргидрида натрия, в зависимости от природы носителя, способа закрепления предшественника активного компонента на носителе и условий проведения стадии восстановления.

Методы и подходы, использованные в ходе выполнения проекта

Приготовление катализаторов

Родиевые катализаторы были синтезированы методом пропитки носителя водным раствором хлорида родия. К рассчитанной навеске носителя добавляли раствор, содержащий предшественник активного компонента. Далее катализатор сушили под ИК-лампой ($\sim 70^\circ\text{C}$) при постоянном перемешивании, затем продолжили сушку в сушильном шкафу при $110\text{--}130^\circ\text{C}$ в течение двух часов. Стадию восстановления нанесенного предшественника активного компонента осуществляли непосредственно в реакционной среде боргидрида натрия.

В качестве носителей использовали $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ОАО «Катализатор») с $S_{\text{уд}} = 170 \text{ м}^2/\text{г}$ и размером зерна $0.08\text{--}0.10 \text{ мм}$ промышленный образец TiO_2 , выпускаемый на ОАО «Соликамский магниевый завод». Его характеристики приведены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические свойства промышленного образца TiO_2

$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	Фазовый состав, % (по данным РФА)	Дисперсность, Å (по данным РФА)	Содержание примесей, мас. %
79	Анатаз 96 % Рутил 4 %	140	Nb - 0,04; S - 0,03; Fe - 0,22; Ca - 0,58; Cl < 1

Исследование носителей и катализаторов физико-химическими методами

Удельную поверхность определяли по тепловой десорбции аргона, относительная ошибка определения составляла $\pm 10\%$.

Содержание примесей в TiO_2 анализировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Optima 4300DV (Германия). Для определения серы брали кислотную вытяжку пробы в соляной кислоте. Анализ на содержание Nb, Fe и Ca выполняли после растворения навески TiO_2 в H_2SO_4 с добавлением HF. Относительная ошибка определения равнялась $\pm 5\%$.

Дифрактограммы образцов были получены на дифрактометре URD-63 (Германия) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Размеры области когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали по формуле Шеррера, основываясь на полуширинах наиболее сильных дифракционных пиков – (101) для фазы анатаза и (110) для фазы рутила. Погрешность определения размера ОКР составляет около 10%. При малом содержании той или иной фазы (менее 4%) надежно оценить размер ОКР не представлялось возможным. Количественный анализ содержания отдельных кристаллических фаз в образцах был выполнен с использованием программы PCW.

Спектры ЭСДО снимали на воздухе при комнатной температуре на спектрометре Specord M-40 (Carl Zeiss Jena) со стандартной приставкой диффузного рассеяния. Анализ носителя при комнатной температуре проводился на спектрометре Specord M-40. При анализе невосстановленных катализаторов для компенсации использовали образец исходного носителя, а при анализе катализаторов, восстановленных боргидридом натрия, образец носителя, обработанного NaBH_4 .

Электронно-микроскопические изображения были получены на электронном микроскопе JEM-2010 – ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешающая способность 1.4 Å . Периодическая картина кристаллических структур анализировалась методом численного Фурье-преобразования. Частицы катализаторов наносили на медную дырчатую подложку.

Спектры были записаны на электронном спектрометре VG ESCALAB HP с использованием немонахроматизированного излучения $\text{AlK}\alpha$ ($h\nu = 1486,6$ эВ, 200 Вт). Шкала энергий связи ($E_{\text{св}}$) спектрометра была предварительно откалибрована по положению пиков основных уровней $\text{Au}4f_{7/2}$ (84.0 эВ) и $\text{Cu}2p_{3/2}$ (932.6 эВ). Точность определения значений энергий связи ± 0.1 эВ. Образцы наносили на проводящий скотч и исследовали без

предварительных обработок. Подзарядка в образцах учитывалась по линиям Al2s (119.4 эВ), Ti2p_{3/2} (458.7 эВ) и C1s (284.8 эВ).

Исследование активности катализаторов

Для изучения процесса генерации водорода использовали 98%-ный боргидрид натрия (Sigma-Aldrich), растворенный в дистиллированной воде. Для предотвращения образования гидрата при взаимодействии с парами воды в воздухе, образцы NaBH₄ хранили в эксикаторе. Реакцию гидролиза проводили при 40°C в стеклянном термостатированном реакторе, снабженном магнитной мешалкой, при скорости перемешивания 800 об/мин. К навеске боргидрида натрия массой 0.0465 г, помещенной в реактор, приливали 10 мл дистиллированной воды. Затем туда же добавляли 0,0062 г катализатор. Реактор герметично закрывали насадкой с газоотводной трубкой, присоединенной к бюретке. Количество выделившегося водорода измеряли с помощью бюретки объемом 100 мл. Скорость генерации водорода (W^{50}) рассчитывали по уравнению:

$$W^{50} = \frac{V_{H_2}}{t_{1/2} \cdot m},$$

где: W^{50} – скорость реакции в мл H₂/с·г_{кат-ра}, V_{H_2} – объем водорода (н.у.) в мл, выделившегося за время полупревращения $t_{1/2}$ в с, m – масса катализатора или родия в г.

Результаты проделанной работы

До начала проекта было установлено, что активность нанесенных катализаторов гидролиза боргидрида натрия, восстановленных в реакционной среде, для большинства типов носителей убывает в следующем ряду Rh>Ru>Pt>>Pd [1,2]. При этом активность

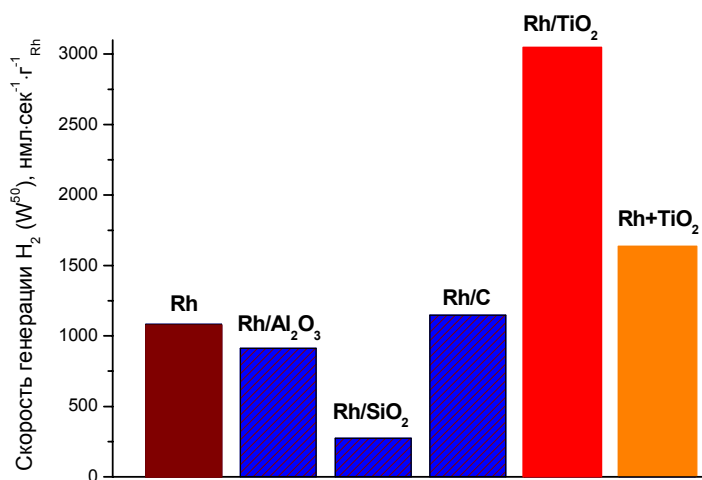


Рис. 1 Зависимость активности родиевых катализаторов от природы носителя. 40°C, Rh:NaBH₄=1:2000. Массовая доля родия 1 %.

катализаторов зависит от природы носителя, так для родиевых катализаторов была получена следующая зависимость: TiO₂ >> углеродный материал «Сибунит» > γ-Al₂O₃ > SiO₂ (рис 1).

Учитывая сходный размер частиц родия (рис. 2), формирующихся в среде боргидрида натрия на γ-Al₂O₃ и TiO₂, различие в их активности можно объяснить влиянием носителя на активный компонент катализатора.

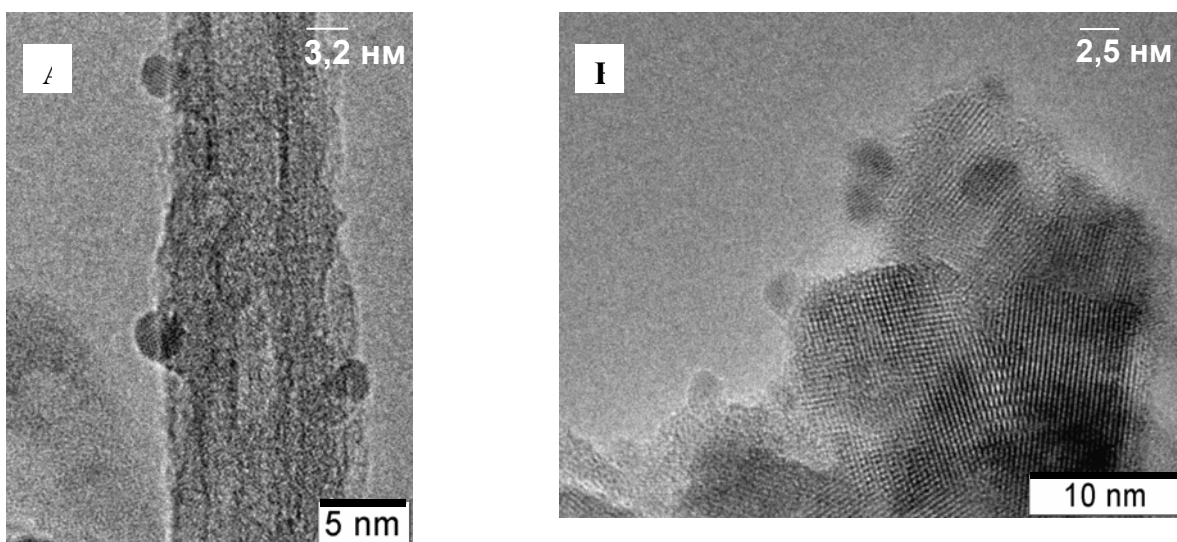


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения родиевых катализаторов: А – γ - Al_2O_3 ; Б – TiO_2 . Температура сушки 110-130 °С. Массовая доля родия 1 %.

В рамках данного проекта методами РФЭС и ЭСДО были изучены особенности электронного состояния родия на поверхности γ - Al_2O_3 и TiO_2 до и после реакции.

Исследование методом РФЭС образцов катализаторов после реакции, показало, что полного восстановления закрепленного предшественника активного компонента в среде боргидрида натрия не происходит. В спектрах Rh3d как Rh/ γ - Al_2O_3 , так и Rh/ TiO_2

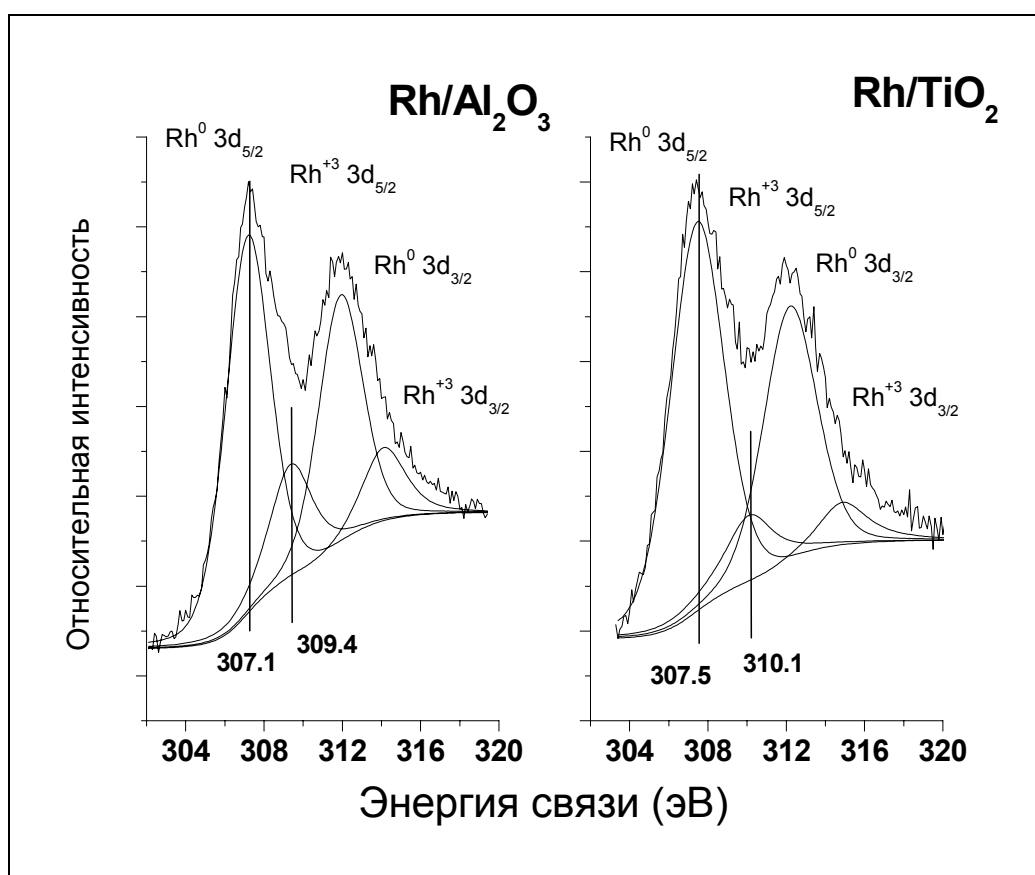


Рис. 3. Спектры РФЭС Rh/ γ - Al_2O_3 и Rh/ TiO_2 катализаторов после восстановления в реакционной среде боргидрида натрия. Температура сушки катализаторов 110-130 °С. Массовая доля родия 7 %.

наблюдается, по крайней мере, два состояния родия. Наряду с металлической формой, присутствует ионная (рис. 3). При этом соотношение Rh^0/Rh^{3+} для $Rh/\gamma-Al_2O_3$ катализатора оставило 3, а для Rh/TiO_2 катализатора 5. Следует отметить, что ионная форма родия не характерна для родиевой черни, полученной при восстановлении хлорида родия боргидридом натрия.

О присутствии ионов Rh^{3+} в восстановленном образце $Rh/\gamma-Al_2O_3$ свидетельствуют данные ЭСДО. Из рис. 4А, видно, что на фоне бесструктурного поглощения в области $28000-11000\text{ см}^{-1}$, характерного для металлического родия, наблюдается полоса поглощения (п.п) около 24.000 см^{-1} и поглощение выше 42.000 см^{-1} , указывающие на присутствие ионов Rh^{3+} . Можно предположить, что нахождение части родия в окисленном состоянии является причиной более низкой активности $Rh/\gamma-Al_2O_3$ катализатора по сравнению с массивным родием.

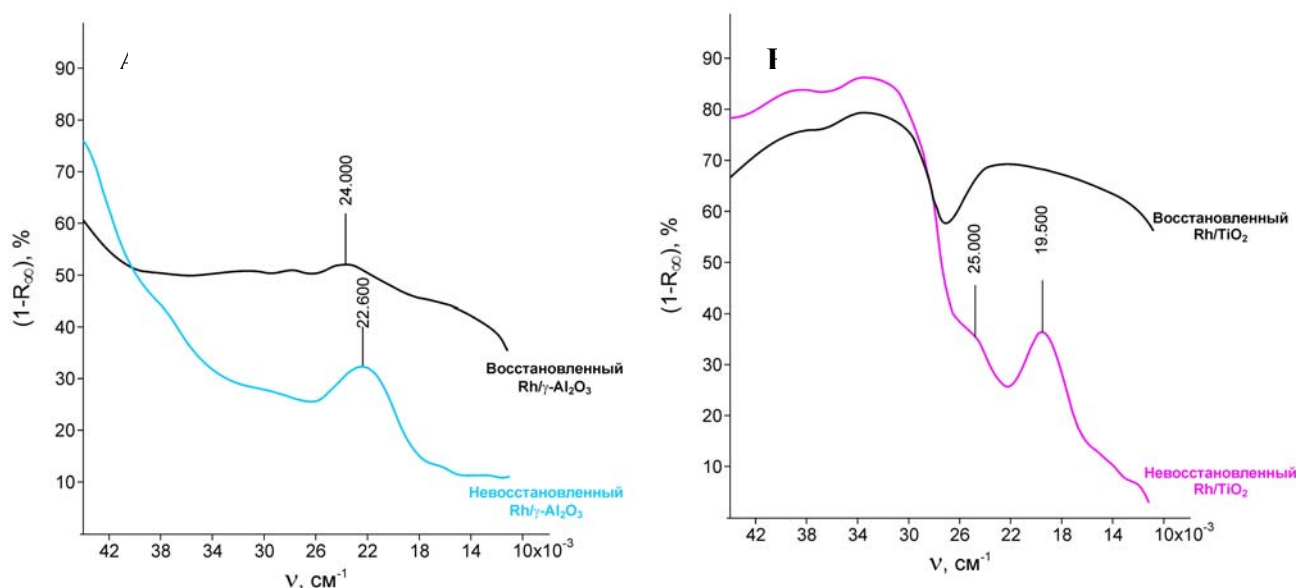


Рис. 4. Электронные спектры диффузионного отражения:
А – $\gamma-Al_2O_3$; Б – TiO_2 . Температура сушки $110-130\text{ }^\circ\text{C}$. Массовая доля родия 1 %.

В спектре ЭСДО Rh/TiO_2 катализатора, исследованного после реакции, отмечено только бесструктурное поглощение, характерное для восстановленного металла.

Совокупность данных, полученных методами ЭСДО и РФЭС, свидетельствует о сильном взаимодействии носителя с активным компонентом катализатора, что обуславливает присутствие ионных форм родия после восстановления каталитических систем в реакционной среде боргидрида натрия. Однако в случае родиевого катализатора на основе $\gamma-Al_2O_3$ это приводит к снижению его активности в реакции гидролиза боргидрида натрия, а в случае Rh/TiO_2 катализатора наблюдается увеличение активности в 3 раза по сравнению с массивной родиевой системой (рис.1). Различия реакционных свойств этих двух

систем усиливаются с увеличением содержания родия и повышением температуры прокаливания катализаторов на воздухе (рис.5).

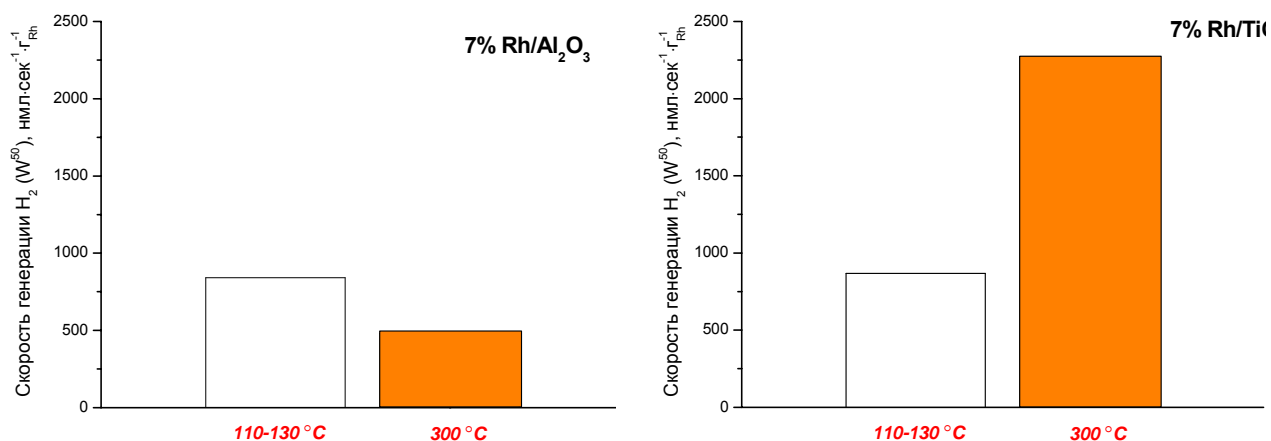


Рис. 5 Влияние предварительной термообработки на активность Rh/ γ -Al₂O₃ и Rh/TiO₂ катализаторов. Массовая доля родия 7 %.

Следует ожидать, что изменение активности Rh/ γ -Al₂O₃ и Rh/TiO₂ катализаторов (рис.5), прежде всего, связано с увеличением степени взаимодействия носителя с закрепленным предшественником активного компонента при повышении температуры прокаливания.

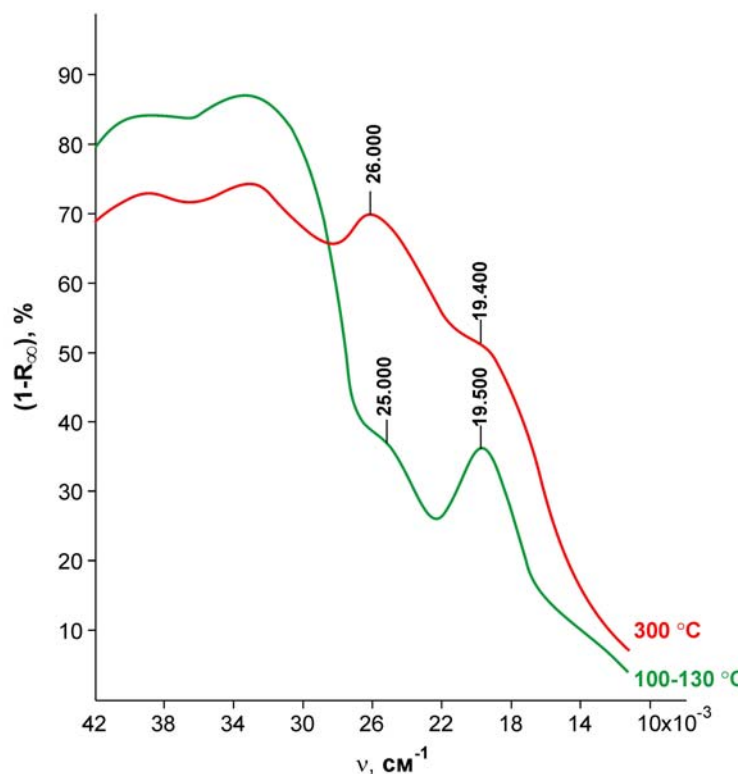


Рис. 6. Электронные спектры диффузионного отражения образцов Rh/TiO₂ катализаторов, прокаленных при 100-130 °C и 300 °C

Результаты химического анализа Rh/TiO₂ и Rh/ γ -Al₂O₃ катализаторов свидетельствуют о снижении содержания хлора в образцах с повышением температуры прокаливания. По-видимому, это связано с процессом замещения хлора на кислород в ближайшем окружении родия, протекающем на поверхности носителя уже при температуре 300 °C. Следует отметить, что массивный хлорид родия начинает взаимодействовать с кислородом воздуха при температурах 700-900 °C.

Данные ЭСДО подтверждают изменение состояния предшественника активного компонента, закрепленного на поверхности диоксида титана, с увеличением температуры прокалики.

Наличие в спектре Rh/TiO₂ катализатора (рис.6), п.п. при 25000 см⁻¹ указывает на взаимодействие родия с поверхностью носителя и образование связи Rh-O-Ti. Аналогичная полоса поглощения наблюдается при взаимодействии с поверхностью диоксида титана многих металлов, например, меди, никеля, кобальта, ванадия, рутения и др. [3,4]. Ее положение практически не зависит от природы металла, а интенсивность и полуширина данной п.п. характеризует степень взаимодействия металла с поверхностью носителя. В случае Rh/TiO₂ катализатора отмечен рост интенсивности и увеличение полуширины п.п. при 25000 см⁻¹ с повышением температуры прокаливания. Это обусловлено, во-первых, удалением воды с поверхности носителя, позиции которой, очевидно, занимают комплексы родия, во-вторых, изменением ближайшего окружения родия.

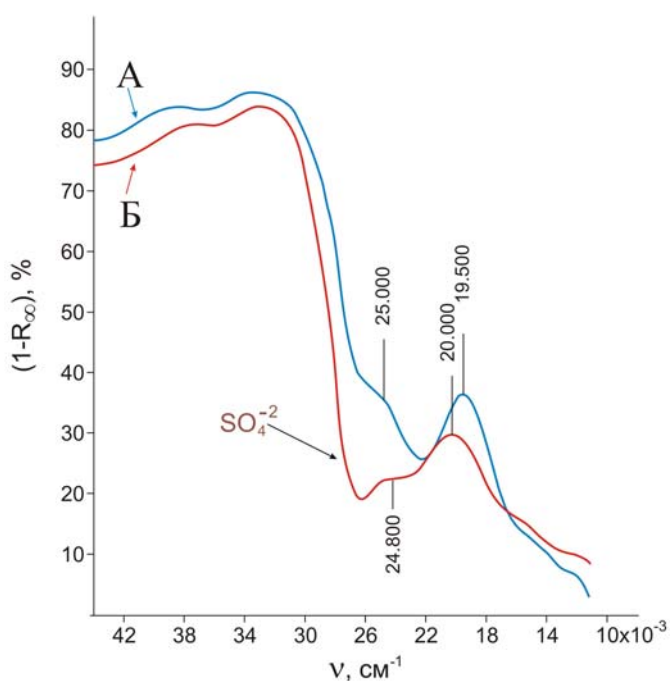


Рис. 7. Спектры ЭСДО образцов Rh/TiO₂ катализаторов: А – содержание серы 0,03 %; Б – содержание серы 3,92 %.

Присутствие сульфат-ионов на поверхности диоксида титана приводит к снижению интенсивности п.п. при 25000 см⁻¹ (рис.7), что, по-видимому, связано с взаимодействием предшественника активного компонента преимущественно с поверхностными группами SO₄⁻². Это негативно влияет на активность катализаторов. Так, скорость генерации водорода в присутствии родиевого катализатора на основе TiO₂, содержащего 3,92 % серы, в 4 раза меньше, чем аналогичной каталитической системы с содержанием серы 0,03 %.

Таким образом, состав и структура образующихся на поверхности комплексов носителя с предшественником активного компонента определяет реакционную способность образующихся металлических частиц родия в реакции гидролиза боргидрида натрия.

Выводы

Создание генераторов водорода для питания топливных элементов с использованием процесса гидролиза боргидрида натрия требует детального изучения особенностей протекания реакции в присутствии катализаторов.

В ходе выполнения работы были решены следующие задачи:

1. Синтезированы родиевые катализаторы на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и TiO_2 и испытаны в реакции гидролиза боргидрида натрия. Показано, что их активность зависит от природы носителя, содержания металла и температуры предварительной прокалки катализатора.

2. С помощью физико-химических методов (ПЭМ, РФЭС, ЭСДО и элементный анализ) изучены родиевые катализаторы на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и TiO_2 до и после реакции. Установлено, что в процессе нанесения хлорида родия образуются комплексы предшественника активного компонента с носителем. Отличие состава и структуры поверхностных комплексов определяется природой носителя, температурой предварительной прокалки катализатора, а также присутствием сульфат-ионов в случае диоксида титана. Дальнейшее восстановление этих комплексов в реакционной среде боргидрида натрия приводит к формированию кластеров металлов, обладающих различными реакционными свойствами.

3. Одновременное проведение физико-химического исследования катализаторов и испытание их в реакции гидролиза боргидрида натрия позволило усовершенствовать методику приготовления активных и стабильных катализаторов для портативных генераторов водорода.

Литература:

1. В.И.Симагина, П.А. Стороженко, О.В. Нецкина, О.В. Комова, Г.В. Одегова, Т.Ю. Самойленко, А.Г. Генцлер. Кинетика и катализ, 2007, т. 48, № 1, с. 168-175
2. В.И.Симагина, П.А. Стороженко, О.В. Комова, О.В. Нецкина. Альтернативная энергетика и экология, 2006, №7, с. 29-30.
3. Komova O.V., Simakov A.V., Rogov V.A., Kochubei D.I., Odegova G.V., Kriventsov V.V., Paukshtis E.A., Ushakov V.A., Sazonova N.N., Nikoro T.A. // J. Mol. Catal. A: Chemical. 2000. V. 161. P.191.
4. Одегова Г.В., Славинская Е.М. // Кинетика и катализ, 2004. Т. 45. № 1. Р. 146.

Благодарность за помощь в работе автор проекта выражает Симагиной В.И., Комовой О.В., Воложаниной Т.Ю., Одеговой Г.В., Цыбуле С.В., Ищенко А.В., Зайковскому В.И., Лиричеву Ю.В и Болдывевой Н.Н.