

*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  $\text{NaBH}_4$ .

*В ходе проекта планировалось выполнить следующие задачи:*

1. провести исследование состояния нанесенных родиевых поверхностных комплексов в зависимости от природы ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 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  $0.08\text{--}0.10 \text{ мкм}$  промышленный образец  $\text{TiO}_2$ , выпускаемый на ОАО «Соликамский магниевый завод». Его характеристики приведены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические свойства промышленного образца TiO<sub>2</sub>

| S <sub>БЭТ</sub> , м <sup>2</sup> /г | Фазовый состав, %<br>(по данным РФА) | Дисперсность, Å<br>(по данным РФА) | Содержание примесей, мас. %                          |
|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|--|
| 79                                   | Анатаз 96 %<br>Рутил 4 %             | 140                                | Nb - 0,04; S - 0,03; Fe - 0,22;<br>Ca - 0,58; Cl < 1 |

*Исследование носителей и катализаторов физико-химическими методами*

Удельную поверхность определяли по тепловой десорбции аргона, относительная ошибка определения составляла ± 10%.

Содержание примесей в TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с добавлением HF. Относительная ошибка определения равнялась ± 5%.

Дифрактограммы образцов были получены на дифрактометре URD-63 (Германия) с использованием CuKα-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<sub>4</sub>.

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 AlK<sub>α</sub> (hν = 1486,6 эВ, 200 Вт). Шкала энергий связи (E<sub>св</sub>) спектрометра была предварительно откалибрована по положению пиков основных уровней Au4f<sub>7/2</sub> (84.0 эВ) и Cu2p<sub>3/2</sub> (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<sub>3/2</sub> (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 NaBH<sub>4</sub> 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 H<sub>2</sub>/с·г<sub>кат-ра</sub>,  $V_{H_2}$  – 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

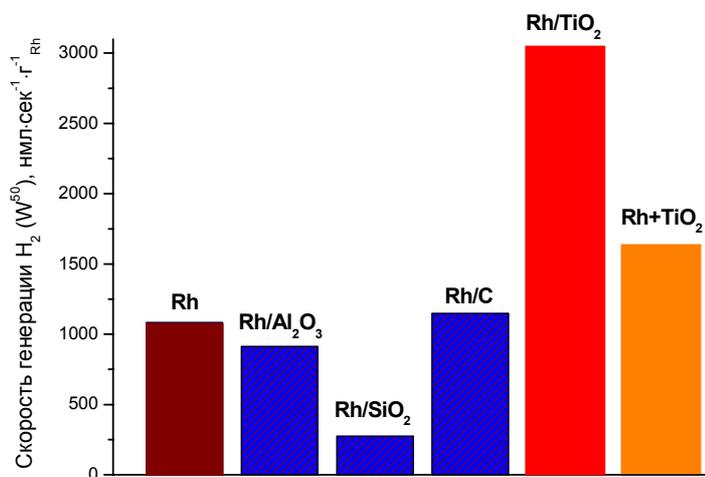


Рис. 1 Зависимость активности родиевых катализаторов от природы носителя. 40°C, Rh:NaBH<sub>4</sub>=1:2000. Массовая доля родия 1 %.

катализаторов зависит от природы носителя, так для родиевых катализаторов была получена следующая зависимость: TiO<sub>2</sub> >> углеродный материал «Сибунит» > γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > SiO<sub>2</sub> (рис 1).

Учитывая сходный размер частиц родия (рис. 2), формирующихся в среде боргидрида натрия на γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub>, различие в их активности можно объяснить влиянием носителя на активный компонент катализатора.

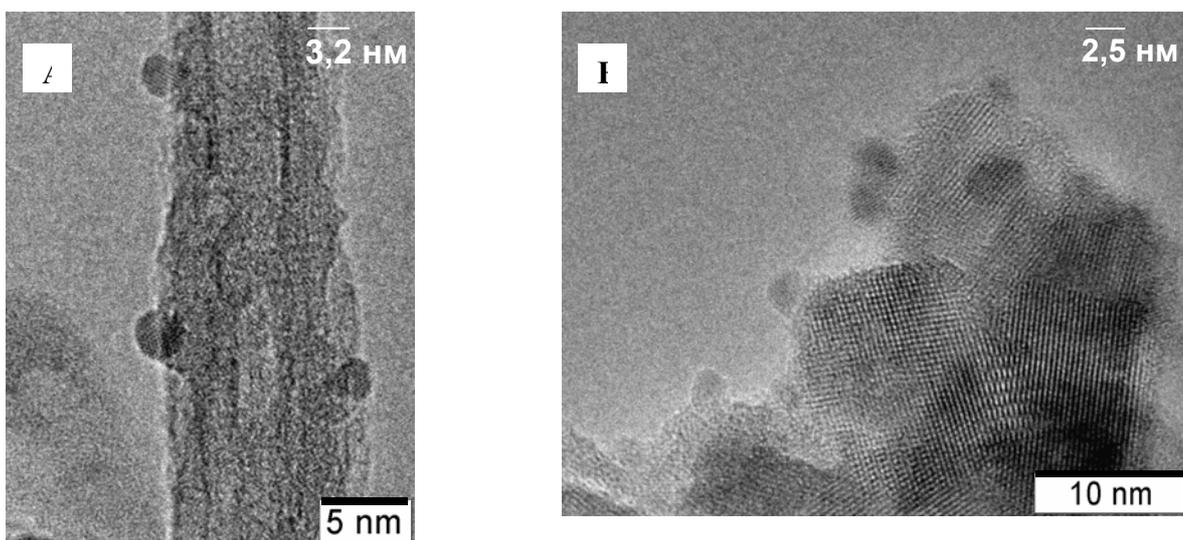


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения родиевых катализаторов: А –  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; Б –  $\text{TiO}_2$ . Температура сушки 110-130 °С. Массовая доля родия 1 %.

В рамках данного проекта методами РФЭС и ЭСДО были изучены особенности электронного состояния родия на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$  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/  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , так и Rh/ $\text{TiO}_2$

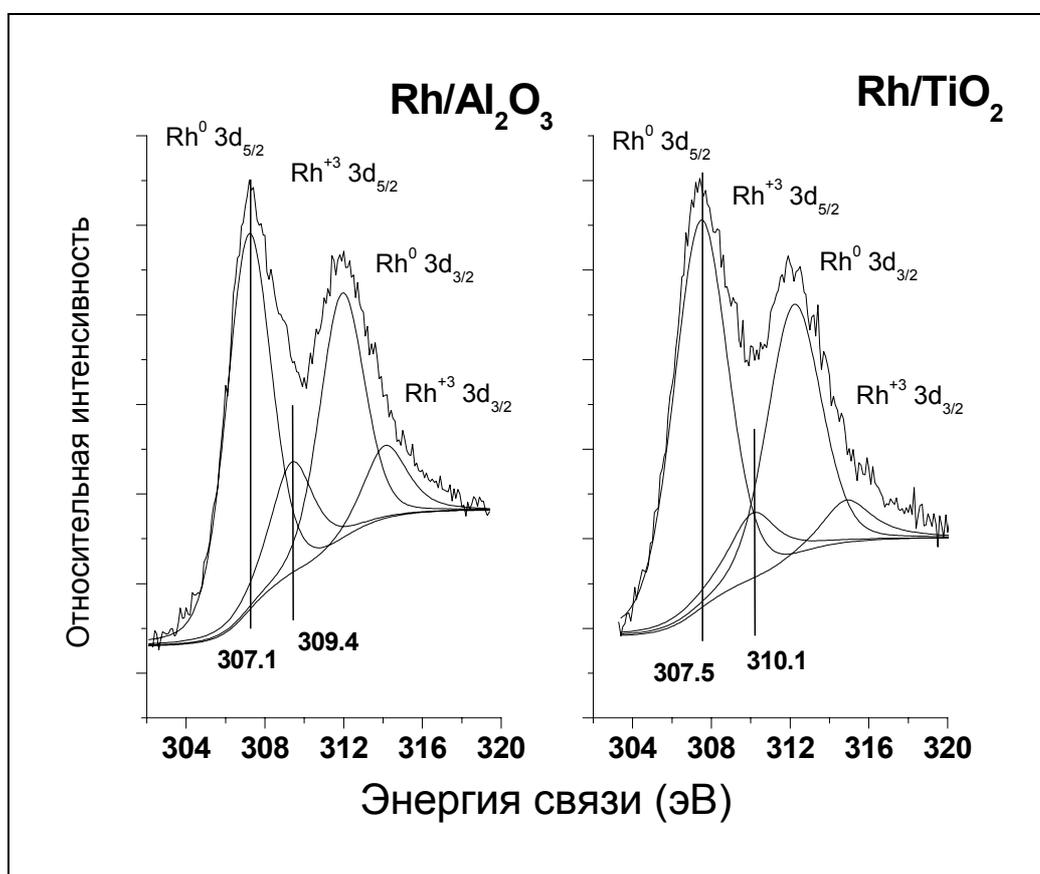


Рис. 3. Спектры РФЭС Rh/  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и Rh/ $\text{TiO}_2$  катализаторов после восстановления в реакционной среде боргидрида натрия. Температура сушки катализаторов 110-130 °С. Массовая доля родия 7 %.

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  $24.000\text{ см}^{-1}$  и поглощение выше  $42.000\text{ см}^{-1}$ , 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.

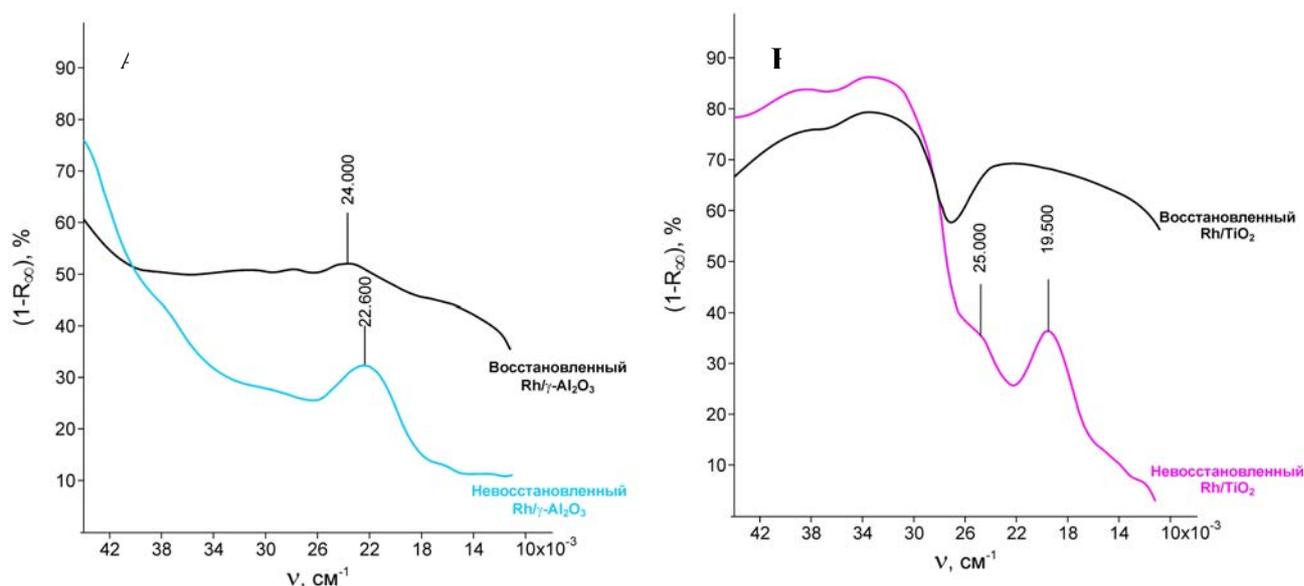


Рис. 4. Электронные спектры диффузионного отражения:  
А –  $\gamma-Al_2O_3$ ; Б –  $TiO_2$ . Температура сушки  $110-130\text{ }^\circ\text{C}$ . Массовая доля родия 1 %.

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).

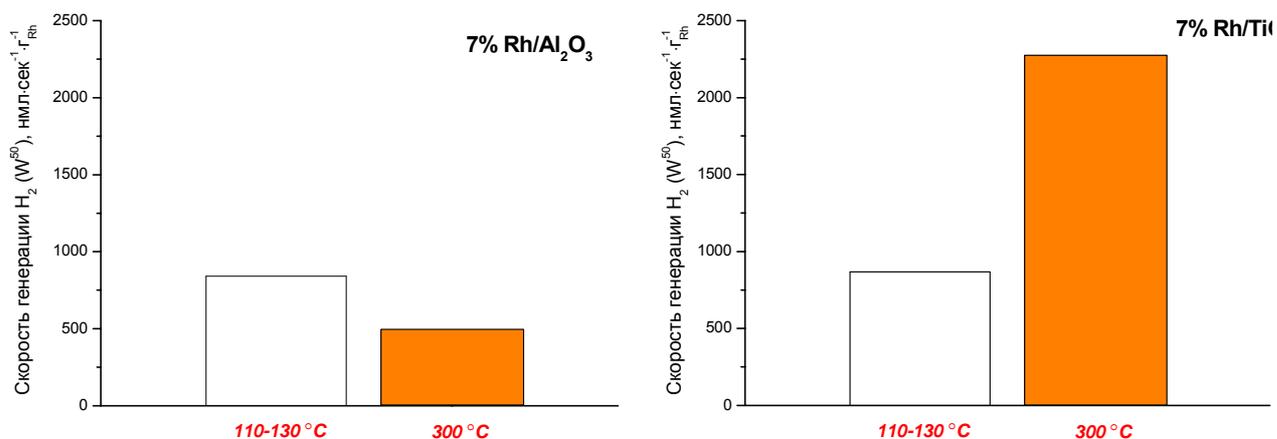


Рис. 5 Влияние предварительной термообработки на активность Rh/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Rh/TiO<sub>2</sub> катализаторов. Массовая доля родия 7 %.

Следует ожидать, что изменение активности Rh/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Rh/TiO<sub>2</sub> катализаторов (рис.5), прежде всего, связано с увеличением степени взаимодействия носителя с закрепленным предшественником активного компонента при повышении температуры прокаливания.

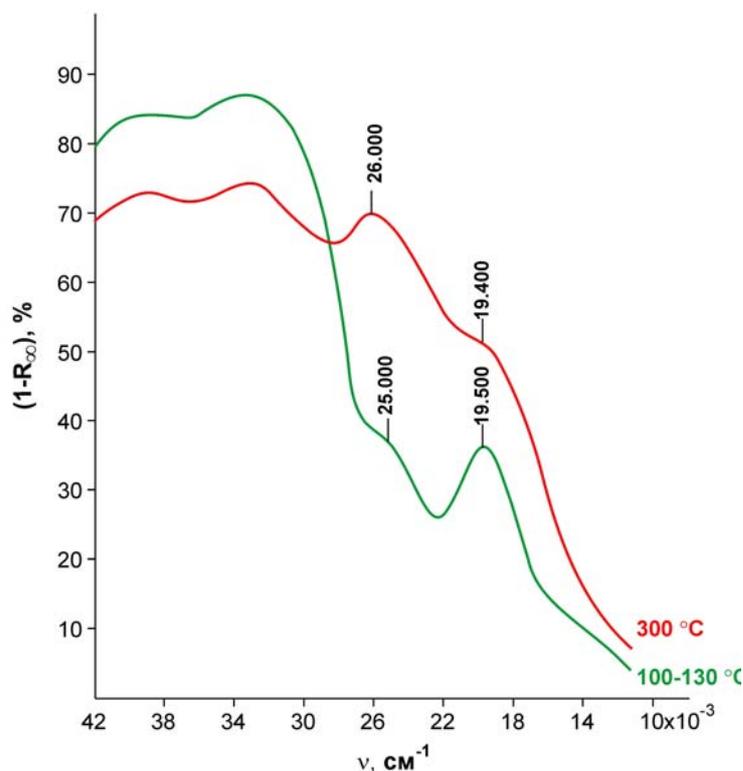


Рис. 6. Электронные спектры диффузионного отражения образцов Rh/TiO<sub>2</sub> катализаторов, прокаленных при 100-130 °C и 300 °C

Результаты химического анализа Rh/TiO<sub>2</sub> и Rh/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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/TiO<sub>2</sub> катализатора (рис.6), п.п. при 25000 см<sup>-1</sup> 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/TiO<sub>2</sub> катализатора отмечен рост интенсивности и увеличение полуширины п.п. при 25000 см<sup>-1</sup> 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.

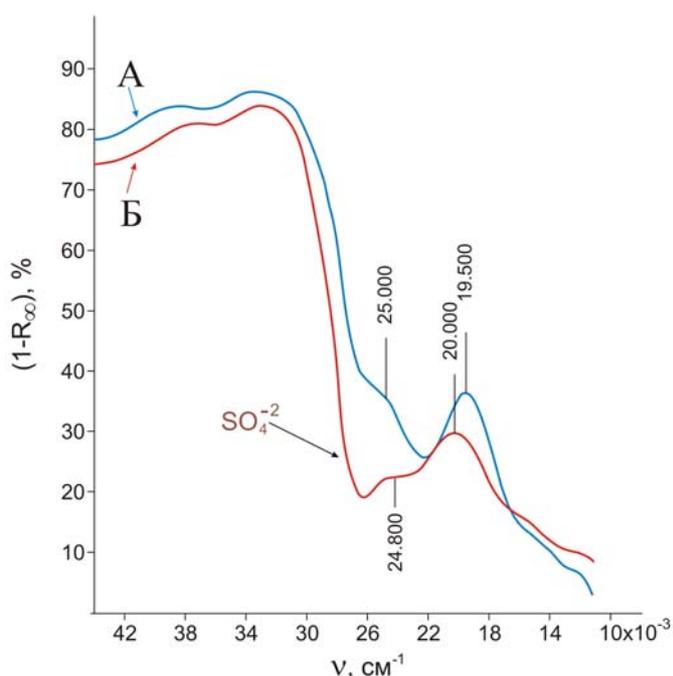


Рис. 7. Спектры ЭСДО образцов Rh/TiO<sub>2</sub> катализаторов: А – содержание серы 0,03 %; Б – содержание серы 3,92 %.

Присутствие сульфат-ионов на поверхности диоксида титана приводит к снижению интенсивности п.п. при 25000 см<sup>-1</sup> (рис.7), что, по-видимому, связано с взаимодействием предшественника активного компонента преимущественно с поверхностными группами SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>. Это негативно влияет на активность катализаторов. Так, скорость генерации водорода в присутствии родиевого катализатора на основе TiO<sub>2</sub>, 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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  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. P. 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.