

УДК 621.9.06:518.4

# СТРУКТУРА АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА Pt/SiO<sub>2</sub> И Pt/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> КАТАЛИЗАТОРОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ\*

*А.А. КРЕЙКЕР, мл. науч. сотрудник  
Т.С. ХАРЛАМОВА, канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник  
Г.В. МАМОНТОВ, мл. науч. сотрудник  
О.В. МАГАЕВ, канд. хим. наук, доцент  
А.С. КНЯЗЕВ, канд. хим. наук, доцент  
(ТГУ, г. Томск)  
А.Ю. ОГНЕВ, канд. техн. наук, доцент  
(НГТУ, г. Новосибирск)*

Статья поступила 5 сентября 2012 года

**Крейкер А.А.** – 634051, г. Томск, пр. Ленина, 36  
Томский государственный университет, e-mail: a\_kreiker@mail.ru

Исследованы структура и состояние активного компонента катализаторов глубокого окисления Pt/SiO<sub>2</sub> и Pt/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>, синтезированных золь-гель методом. Показано, что добавление фосфорной кислоты способствует формированию мезопористой структуры катализатора, являющейся оптимальной для проведения каталитического окисления формальдегида.

**Ключевые слова:** Структура, модифицирование, золь-гель метод, катализаторы, оксид кремния, платина.

## Введение

Проблема состояния окружающей среды, в частности проблема загрязнения атмосферы выхлопами автомобилей и выбросами промышленных производств, – это актуальная общемировая задача, требующая создания эффективных и экономичных методов очистки выхлопных газов от токсичных и экологически опасных веществ. Важным классом вредных веществ, поступающих в атмосферу от промышленных производств, являются летучие органические соединения (ЛОС). Сегодня проблемы очистки сбросовых газов промышленных производств от ЛОС решаются посредством использования термического окисления. Однако такой способ очистки имеет ряд недостатков: протекает при высоких температурах (~1000 °С), требует использования дополнительного топлива и специального оборудования из дорогих конструкционных материалов, способствует образованию токсичных побочных продуктов (NO<sub>x</sub>).

Один из наиболее совершенных методов очистки газовых выбросов от ЛОС – это их каталитическое окисление до термодинамически устойчивых и безвредных молекул – диоксида углерода и воды. Каталитическое окисление позволяет существенно снизить температуру реакции (до 300...500 °С)

по сравнению с термическим окислением, что способствует снижению энергетических затрат, а также препятствует образованию оксидов азота, образующихся при термическом окислении кислородом воздуха.

Одним из лучших носителей для благородных металлов считается γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Однако в ряде работ показано, что каталитическая активность катализаторов на основе носителя γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ниже, чем катализаторов, нанесенных на другие оксиды, такие как TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> и SnO<sub>2</sub>, что может иметь существенное значение для развития катализаторов, активных при низких температурах [2, 3]. В этой связи интересно исследование формирования оптимальной структуры катализаторов на основе Pt/SiO<sub>2</sub> в условиях золь-гель синтеза при использовании H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> – наиболее доступного соединения платины – в качестве предшественника активного компонента.

В представленной работе исследована структура, микроструктура, а также состояние активного компонента катализаторов глубокого окисления, полученных золь-гель методом, на основе платины, нанесенной на оксид кремния или оксид кремния, модифицированный фосфорной кислотой.

\* Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы, соглашение № 14.В37.21.0136.

## Методика эксперимента

Синтез образцов Pt/SiO<sub>2</sub> и Pt/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> осуществляли по золь-гель методу [4]. В качестве исходных соединений для синтеза катализаторов использовали тетраэтоксисилан (ТЭОС), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>; в качестве растворителя при золь-гель синтезе – водно-спиртовую смесь; в качестве катализатора гидролиза и поликонденсации – HNO<sub>3</sub>. Мольное соотношение  $n(\text{ТЭОС}):n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}):n(\text{HNO}_3) = 1:4:0,1$ ; мольное отношение  $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{ТЭОС}) = 1,2-1,5$ . Полученные образцы сушили при 50 °С, затем прокаливали на воздухе при 500 °С в течение 5 ч.

Прокаленные образцы характеризовали величиной удельной поверхности и распределением пор по размерам, исследовали методами температурно-программированного восстановления водородом (H<sub>2</sub>-ТПВ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Определение удельной поверхности, пористости и распределения пор по размерам проводили на приборе TriStar 3020 (Micromeritics, USA) методом низкотемпературной (–196 °С) адсорбции азота. Для расчета удельной поверхности использовался многоточечный метод БЭТ. Определение распределения пор по размерам проводили с использованием метода ВЈН-Desorption, позволяющего оценить удельный объем и площадь пор с диаметром от 1,7 до ~ 100 нм, а также метода t-plot, позволяющего оценить объем и удельную поверхность микропор.

H<sub>2</sub>-ТПВ образцов проводили на хемосорбционном анализаторе ChemiSorb-2750 (Micromeritics, USA), оснащенном детектором по теплопроводности. Восстановление проводили в потоке газовой смеси 10 % H<sub>2</sub> в Ar, скорость потока 20 мл/мин; скорость нагрева 10 °С/мин. Образующаяся в результате восстановления вода вымораживалась в специальной ловушке, охлаждаемой смесью жидкого азота с изопрпиловым спиртом.

Микроскопические исследования проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа марки Tescan G2 FEI с электронной записью

изображения. Ускоряющее напряжение катода составляло 200 кВ, базовый вакуум – 1·10<sup>–9</sup> Торр. Дополнительно при микроскопических исследованиях определяли фазовый состав образцов методом микродифракции электронов.

## Экспериментальные результаты и обсуждение

Номинальный состав и некоторые структурные характеристики полученных образцов представлены в таблице. Согласно приведенным данным, структура образцов, полученных золь-гель методом, сильно зависит от количества вводимой платины и присутствия модификатора. Так, образец 1, содержащий 1 мас. % платины на SiO<sub>2</sub>, является микропористым и характеризуется высокой удельной поверхностью, при этом ~ 88 % поверхности образовано поверхностью микропор. Образец 2, содержащий в 1,5 раза большее количество платины, напротив, характеризуется очень низким значением величины удельной поверхности.

Следует также отметить, что при приготовлении образцов Pt/SiO<sub>2</sub> при прочих равных условиях отмечалась корреляция между количеством вводимой в виде H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> платины и устойчивостью получаемых золей: с уменьшением количества платины наблюдалось уменьшение скорости гелеобразования. Для образца, содержащего 0,5 мас. % платины (не приводится в таблице), при заданном отношении  $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{ТЭОС})$  гелеобразование не наблюдалось в течение четырех недель.

Столь сильное различие структурных характеристик образцов Pt/SiO<sub>2</sub>, отличающихся количеством вводимой платины, может быть связано с влиянием ионов PtCl<sub>6</sub><sup>–</sup> на процессы формирования структуры в ходе золь-гель синтеза. Так, в используемых условиях синтеза рН среды составляет ~ 1, изоэлектрическая точка для SiO<sub>2</sub> лежит в интервале значений рН 2–3 [5].

Таким образом, частицы образующегося золя SiO<sub>2</sub> должны быть заряжены положительно, и при

Состав и структурные характеристики образцов<sup>1</sup>

Номер образца	Номинальный состав	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Средний размер пор, нм	Удельный объем пор, см <sup>3</sup> /г
1	1 мас. % Pt/SiO <sub>2</sub>	353/309	2,6	0,01/0,15
2	1,5 мас. % Pt/SiO <sub>2</sub>	<1	–	–
3	0,5 мас. % Pt/30 мас. % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub>	20	27,6	0,13

<sup>1</sup> Для всех образцов указана величина общей удельной поверхности по методу БЭТ, для образца 1 через разделитель указана величина удельной поверхности микропор по данным t-plot метода. Средний размер пор указан по данным метода ВЈН-Desorption. Величина удельного объема пор указана для обоих образцов по данным метода ВЈН-Desorption, для образца 1 через разделитель указана величина удельного объема микропор по данным t-plot метода.

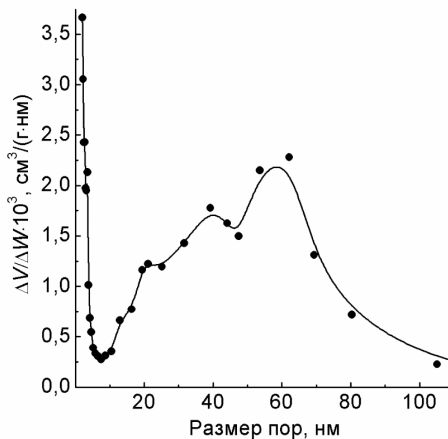


Рис. 1. Распределение пор по размерам для образца 3 по данным метода ВЖ-Desorptio

низком отношении  $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{ТЭОС})$  нельзя исключать адсорбцию на их поверхности ионов  $\text{PtCl}_6^-$ . При невысокой концентрации  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  это, по-видимому, способствует стабилизации образующегося золя  $\text{SiO}_2$ , а при относительно высокой – образованию прочных агрегатов геля с узкими порами, что на стадии сушки в обычных условиях может приводить к сильному снижению удельной поверхности [5].

Введение фосфорной кислоты на стадии золь-гель синтеза способствует увеличению скорости гелеобразования и приводит к образованию мезопористого образца 3 с достаточно развитой удельной поверхностью и широким распределением пор по размеру (рис. 1). Увеличение скорости гелеобразования при добавлении фосфорной кислоты согласуется с литературными данными [6]. Мезопористая структура образца 3 обусловлена, по-видимому, модифицирующим действием фосфорной кислоты, выступающей как порообразователь [7].

Микроструктура и морфология образцов были исследованы методом ПЭМ. Типичные микрофотографии образцов приведены на рис. 2. Согласно полученным данным, образец 1 состоит из крупных (0,1...5 мкм) плотных частиц неправильной угловатой формы, характерных для образцов с низкой удельной поверхностью, что согласуется с приведенными выше структурными данными (рис. 2, а). На поверхности и/или в объеме этих частиц расположены мелкие частицы округлой формы другой фазы, предположительно платины или оксидов платины. Согласно приведенной на рис. 2, а гистограмме распределения частиц по размерам, большая часть (~85%) этих частиц представлена частицами размером 2...4 нм, однако наряду с ними имеется небольшое количество более крупных частиц размером 5...20 нм.

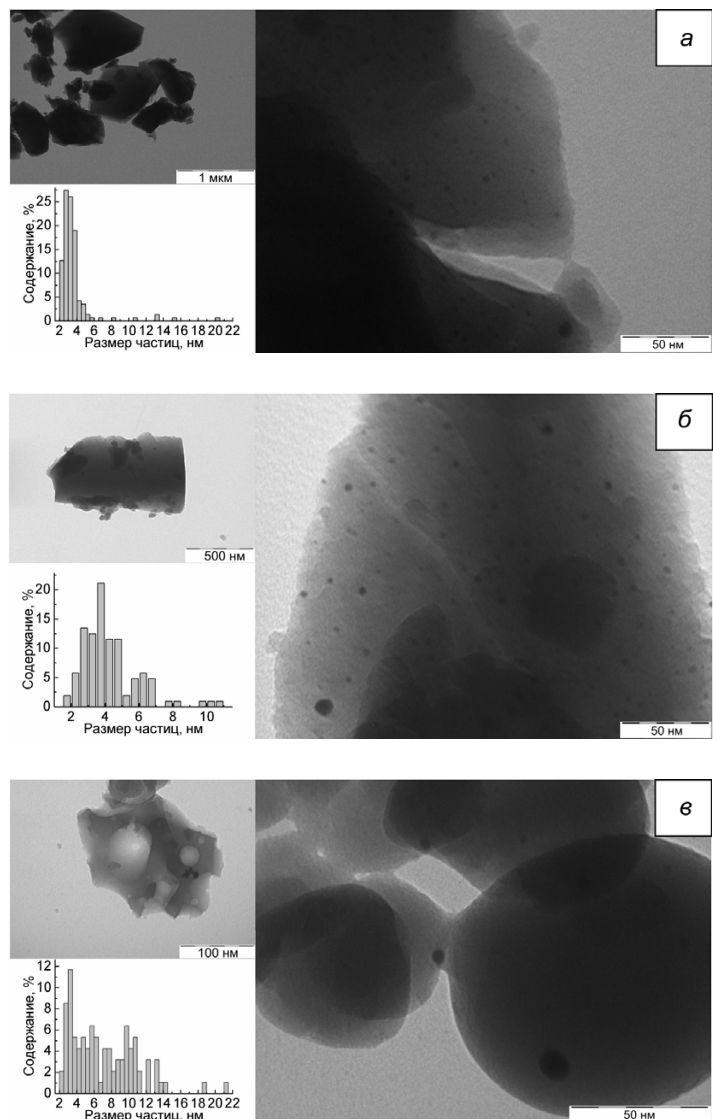


Рис. 2. Типичные микрофотографии образцов и гистограммы распределения частиц платины по размерам согласно данным ПЭМ:

а – образец 1; б – образец 2; в – образец 3

Образец 2, по данным ПЭМ, образован менее плотными частицами округлой формы размером 20...250 нм и неправильной формы размером 100...500 нм (рис. 2, б). Как и в случае образца 1, на поверхности и/или в объеме этих частиц расположены мелкие частицы платины или оксидов платины. Однако распределение этих частиц по размеру отличается от распределения аналогичных частиц в образце 1 (рис. 2, б): распределение является бимодальным с максимумами 4 и 6 нм, причем размер ~ 90% частиц лежит в интервале 2...7 нм, а максимальный размер частиц не превышает 11 нм.

Морфология образца 3, модифицированного фосфорной кислотой, сильно отличается от морфологии образцов  $\text{Pt/SiO}_2$  (рис. 2, в). Данный образец образован частицами размером 50...500 нм с хорошо выраженной пористой структурой. Размер

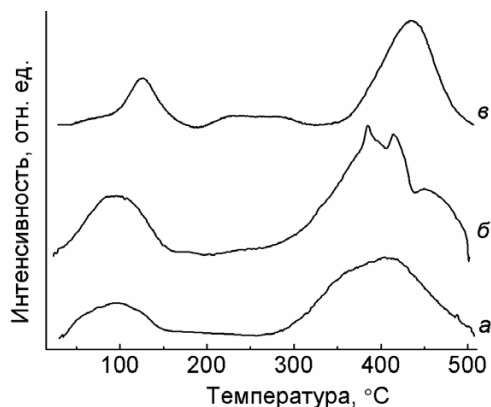


Рис. 3.  $H_2$ -ТПВ профили образцов:

а – образец 1; б – образец 2; в – образец 3

пор изменяется в интервале 5...80 нм, что хорошо согласуется с данными измерений пористости по адсорбции азота. На поверхности пористых частиц расположены относительно мелкие частицы платины или оксидов платины округлой формы, а также агломераты (~ 10...20 нм) бесформенных частиц. В отличие от образцов Pt/SiO<sub>2</sub> образец 3 характеризуется широким распределением частиц платины по размерам, что может быть обусловлено широким распределением пор носителя по размеру (см. рис. 1), приводящему к неравномерному росту частиц платины, локализующихся главным образом на поверхности пор.

Следует также отметить, что анализ локальной структуры материалов методом микродифракции электронов показал, что присутствующие во всех образцах фазы являются рентгеноаморфными.

На рис. 3 приведены профили  $H_2$ -ТПВ образцов, прокаленных на воздухе при 500 °С. Профили образцов 1 и 2 схожи и характеризуются присутствием широких пиков в области 25...150 и 280...500 °С. Профиль образца 3, модифицированного фосфорной кислотой, несколько отличается от профиля немодифицированных образцов: на профиле присутствует два относительно узких интенсивных пика с максимумами при 125 и 435 °С, а также менее интенсивные широкие пики в области 25...100 и 200...310 °С.

Согласно литературным данным, в низкотемпературной области (25...150 °С) происходит восстановление частиц PtO, закупоренных в порах, а также поверхностных соединений Pt<sup>2+</sup>; в области температур 180...300 °С происходит восстановление оксидов Pt<sup>4+</sup> или оксихлороплатиновых комплексов PtO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>. По данным [8], в области температур выше 300 °С восстанавливается прочно связанная с поверхностью оксида кремния платина Pt – (O – Si ≡)<sub>y</sub><sup>n-y</sup>. Присутствие высокотемпературного пика косвенно подтверждает предположение о возможности адсорбции ионов PtCl<sub>6</sub><sup>-</sup> на поверхности образующихся частиц золя SiO<sub>2</sub>.

Уширение пиков на профилях ТПВ образцов 1 и 2 может быть обусловлено присутствием в них платины в различных состояниях, отличающихся доступностью или энергией связи с поверхностью носителя. Наблюдаемый на профиле ТПВ образца 3 сдвиг пиков, относимых к восстановлению частиц PtO и соединений Pt<sup>2+</sup>, а также платины в Pt – (O – Si ≡)<sub>y</sub><sup>n-y</sup>, в высокотемпературную область относительно аналогичных пиков на профилях образцов 1 и 2 может быть связан с более сильным взаимодействием активного компонента с носителем в случае модифицированного образца.

Оценка степени восстановления платины в образцах в ходе ТПВ показала, что у образцов 1 и 2 количество восстановленной платины составляет ~ 12 % от общего количества вводимой в образец платины, причем половина восстановленной платины соответствует Pt – (O – Si ≡)<sub>y</sub><sup>n-y</sup>. Для образца 3 степень восстановления платины выше и составляет ~ 20 %, из которых ~ 6 % приходится на восстановление оксидов Pt<sup>4+</sup> или PtO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> и ~ 60 % – на восстановление платины, прочно связанной с поверхностью SiO<sub>2</sub>.

Низкие значения степени восстановления платины в образцах могут быть обусловлены как восстановлением частиц PtO на доступной поверхности оксида кремния при более низких (-50...0 °С) температурах [9], так и недоступностью восстанавливаемых частиц вследствие их инкапсулирования в объеме оксида кремния. Последнее, по-видимому, более характерно для образцов Pt/SiO<sub>2</sub>. Так, для образца 1 можно предположить, что в результате адсорбции ионов PtCl<sub>6</sub><sup>-</sup> на поверхности частиц золя SiO<sub>2</sub> и последующего образования прочных агрегатов геля с узкими порами, на стадиях сушки и прокаливания происходит инкапсулирование мелких частиц платины, присутствующей в порах гидрогеля, в объеме носителя. Для образца 3, обладающего мезопористой структурой, напротив, более вероятно восстановление дисперсных частиц PtO при более низких (-50...0 °С) температурах, что требует дополнительных исследований.

## Вывод

Таким образом, проведенные исследования показали, что на формирование структуры катализаторов на основе Pt/SiO<sub>2</sub>, получаемых золь-гель методом, может оказывать влияние введение на стадии золь-гель синтеза  $H_2PtCl_6$ , используемой в качестве предшественника активного компонента, а также введение фосфорной кислоты в качестве модификатора. Добавление фосфорной кислоты способствует формированию мезопористого образца с развитой удельной поверхностью.





### Список литературы

1. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – С. 417–439.
2. Yazawa Y., Yoshida H., Takagi N., Komai S., Satsuma A., Hattori T. // J. Catal. – 1999. – V. 187. – P. 15–23.
3. Zhang Ch., He H., Tanaka K. // Catal. Comm. – 2005. – V. 6. – P. 211–214.
4. Водянкина О.В., Князев А.С., Магаев О.В., Изаак Т.И. Катализатор синтеза глиоксаля и способ синтеза глиоксаля. Патент РФ № 2340395, опубл. 10.12.2008.
5. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. – 442 с.
6. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 309 с.
7. Епифанова А.А., Магаев О.В., Водянкина О.В. // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 27. – № 13. – С. 13–21.
8. Ho L.-W., Hwang C.-P., Lee J.-F., Wang I., Yeh C.-T. // J. Molec. Catal. – 1998. – V. 136. – P. 293–299.
9. An N., Yu Q., Liu G., Li S., Jia M., Zhang W. // Hazard. Mater. – 2011. – V. 186. – P. 1392–139.

### Structure of active component and Pt/SiO<sub>2</sub> Pt/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts synthesized by sol-gel method

A.A Kreiker, T.S. Kharlamova, G.V. Mamontov, O.V. Magaev, A.S. Knayzev, A.Yu.Ognev

In this work the structure and condition of the active component of deep oxidation catalysts and Pt/SiO<sub>2</sub> Pt/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>, synthesized by sol-gel method. Shows that the addition of phosphoric acid contributes to the meso-porous structure of the catalyst, which is the optimum for the catalytic oxidation of formaldehyde

**Key words:** Structure, modification, sol-gel method, catalysts, silica, platinum.