

Каталитическое окисление водорода на системах V_2O_5 – нанесенный платиновый металл (Pt/Pd), сформированных при восстановлении в водороде

В.В. Лесняк

*Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,
Украина, 01601 Киев, ул. Владимирская, 60; факс: (044) 258-12-41*

Каталитические системы V_2O_5 – нанесенный платиновый металл (Pt/Pd) сформированы при восстановлении V_2O_5 в присутствии платиновых металлов (Pt/Pd) и охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Показано, что полученные системы проявляют более высокую активность в реакции окисления H_2 , чем традиционные катализаторы Pt/ Al_2O_3 и Pd/ Al_2O_3 с таким же содержанием платинового металла и близким значением удельной поверхности, что связано с изменением химического состава и структуры систем в процессе их формирования.

Каталитическое окисление водорода привлекает внимание исследователей не только как модельная реакция, но и как процесс, представляющий значительный практический интерес. Реакция имеет широкое практическое применение в криогенной технике для очистки газов от водорода [1], при разработке газочувствительных сенсоров [2, 3]. В атомной энергетике каталитическое окисление используется для удаления водорода и предотвращения взрывов и возгорания газовых смесей, содержащих кислород и водород, образующихся при аварийных ситуациях на атомных станциях, а также при складировании и захоронении отработанных радиоактивных отходов в закрытых кислородсодержащих пространствах [4, 5]. В последние десятилетия значительно возрос интерес к микротопливным элементам и микротермоэлектрическим генераторам, работающим на воздушно-водородных газовых смесях [6–9], в которых применяют платиновые и более дешевые палладиевые катализаторы на носителях разной химической природы. В предыдущих работах [10, 11] было показано, что формирование катализаторов предварительным восстановлением оксидов WO_3 и MoO_3 водородом в присутствии платиновых металлов при 673 К позволяет получать высокоактивные катализаторы процессов окисления малых молекул за счет частичного восстановления носителя.

В настоящей работе каталитические системы V_2O_5 – нанесенный платиновый металл (Pt/Pd), сформированные при восстановлении в водороде, исследованы в реакции окисления H_2 в газовых смесях с избытком кислорода. Впервые влияние небольших добавок металлической платины на активность V_2O_5 в реакции окисления водорода было обнаружено в работах В.А. Ройтера с сотрудниками [12].

Экспериментальная часть

Образцы катализаторов готовили пропиткой растворами H_2PtCl_6 или $PdCl_2$ пентаоксида ванадия (V_2O_5) из расчета массовой доли платинового металла в составе образца 0,5 %.

Полученные образцы высушивали при 393 К (1 ч) и восстанавливали водородом (объемная доля H_2 в Ar 10 %) в течение 1 ч при 673 К. Условия восстановления близки описанным в работе [11]. Для сравнения таким же способом был приготовлен традиционный катализатор на инертном носителе (Al_2O_3) – массовых долей Pt/Pd в Al_2O_3 0,5 %, $S_{уд} Al_2O_3 = 3,6 \text{ м}^2/\text{г}$. Удельную поверхность образцов ($S_{уд}$) определяли методом низкотемпературной адсорбции аргона. Их каталитическую активность исследовали на установке проточного типа при атмосферном давлении в реакционных смесях, содержащих 1 % H_2 + 20 % O_2 и 79 % Ar. Скорость потока реакционной смеси составляла 0,1 л/мин, навеска катализатора – 0,5 г. Компоненты реакции (H_2 , O_2) анализировали хроматографически (детектор по теплопроводности). Характеристикой каталитической активности образцов служила температура достижения определенной степени превращения H_2 .

Фазовый состав образцов после реакции определяли методом рентгеновского фазового анализа (РФА) (дифрактометр “STOE STAPIDI”, $MoK\alpha$ -излучение), используя базу дифракционных данных [13]. Приповерхностный слой катализаторов изучали с использованием сканирующих электронных микроскопов (СЭМ) “Zeiss EVO 50XVP” и “Philips XL30 ESEM”, оборудованных энергодисперсионными “Oxford INCA Energy” и волнодисперсионными “Oxford INCA Wave” спектрометрами для проведения рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Рентгеновские фотоэлектрон-

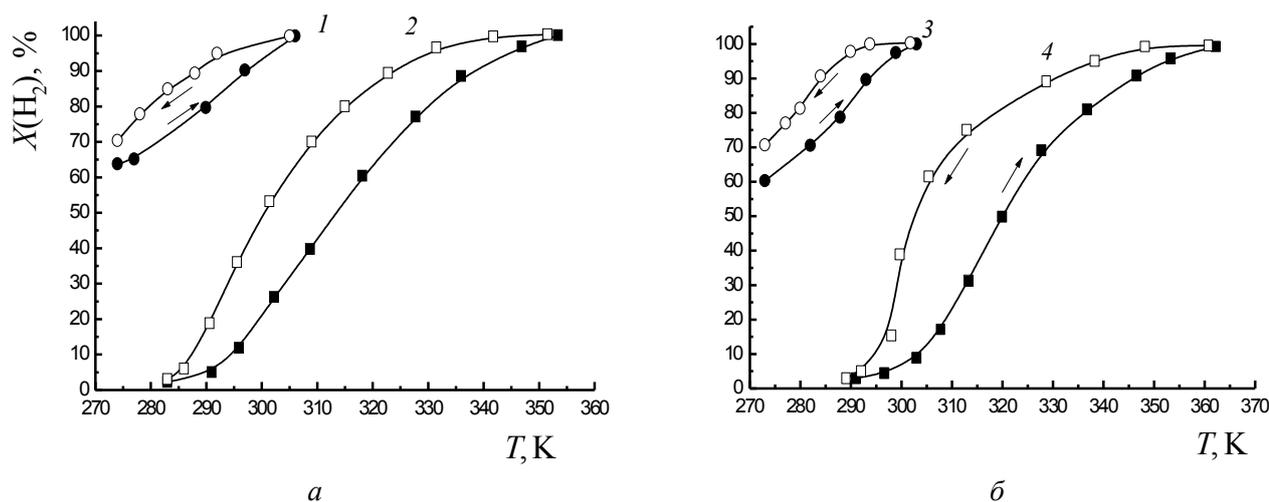


Рис. 1. Зависимость степени превращения водорода ($X(\text{H}_2)$, %) от температуры ($a, б$) на катализаторах: 1 – Pt/V₂O₅; 2 – Pt/Al₂O₃; 3 – Pd/V₂O₅; 4 – Pd/Al₂O₃; повышение температуры (●, ■), снижение температуры (○, □)

ные спектры записывали на спектрометре “5400 РН ESCA XPS”, используя излучение Al K $\alpha_{1,2}$ (1486,6 эВ).

Результаты исследований и их обсуждение

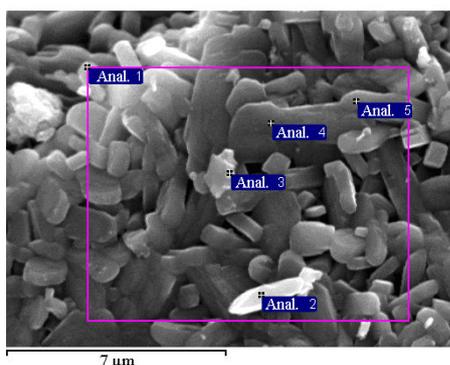
По данным РФА в составе катализаторов обнаружены фазы: V₂O₅ (Пр. гр. *Pnnm*, $a = 0,436$ нм, $b = 1,150$ нм, $c = 0,356$ нм), VO₂ (Пр. гр. *C2/m*, $a = 1,203$ нм, $b = 0,369$ нм, $c = 0,643$ нм, $\beta = 107^\circ$), V₆O₁₃ (Пр. гр. *C2/m*, $a = 1,193$ нм, $b = 0,370$ нм, $c = 1,014$ нм, $\beta = 101^\circ$), H_xV₂O₅ ($a = 1,154$ нм, $b = 0,357$ нм, $c = 0,438$ нм). Экспериментально определенные параметры элементарных ячеек вышеуказанных фаз близки к параметрам, приведенным в базе [13]. VO₂, V₆O₁₃ и H_xV₂O₅ формируются при восстановлении водородом V₂O₅ в присутствии платиновых металлов. Измерение величины поверхности ($S_{\text{уд}}$) показало, что для катализаторов 0,5 % Pt/V₂O₅ или 0,5 % Pd/V₂O₅ $S_{\text{уд}}$ составляет 8,3 и 8,5 м²/г соответственно. $S_{\text{уд}}$ образцов Pt(Pd)/Al₂O₃, сформированных в тех же условиях, что и вышеуказанные, остается неизменной.

Установлено, что непромотируемый платиновыми металлами V₂O₅ проявляет заметную каталитическую активность лишь при температурах выше 620 К. Температура достижения 20, 40 и 60 %-ой степени превращения H₂ на V₂O₅ ($S_{\text{уд}} = 2,8$ м²/г) составляет 623, 679 и 713 К соответственно. На рис. 1 представлены зависимости степени превращения водорода ($X(\text{H}_2)$, %) от температуры на всех полученных образцах с добавками Pt или Pd. Как видно из рис. 1, каталитическая активность полученных систем Pd/V₂O₅ и Pt/V₂O₅ превышает активность нанесенных катализаторов Pt/Al₂O₃ и Pd/Al₂O₃ с таким же содержанием нанесенных платиновых металлов. В области низких температур (273–291 К) каталитические системы Pd/V₂O₅ и Pt/V₂O₅ характеризуются степенями превращения H₂ 60–80 %, тогда как на Pt/Al₂O₃ и Pd/Al₂O₃ 10 % превращение водорода регистрируется лишь при температурах 295–303 К. Следует отметить, что активность Pd/V₂O₅ и Pt/V₂O₅ близка к активности катализаторов на основе

оксидов ниобия и тантала с нанесенными платиновыми металлами, сформированных при восстановлении в водороде [14, 15]. Катализаторы Pd/V₂O₅ и Pt/V₂O₅ по сравнению с Pt/Al₂O₃ и Pd/Al₂O₃ смещают реакцию в область более низких (на ~60 К) температур, и температуры 100 %-го превращения регистрируются при 303–306 К. Активность платиновых катализаторов превышает активность палладиевых. Для всех исследованных Pt- и Pd-содержащих образцов на зависимостях степени превращения водорода от температуры наблюдается гистерезис “против часовой стрелки”, что характерно для нанесенных платиновых катализаторов и, согласно литературным данным [16, 17], может быть обусловлено протеканием реакции по гетерогенно-гомогенному механизму.

Ширина петли гистерезиса для катализаторов Pt/V₂O₅ и Pd/V₂O₅ сужается по сравнению с таковой для катализаторов Pt/Al₂O₃ и Pd/Al₂O₃ соответственно. Последнее, вероятно, связано с увеличением доли вклада гетерогенной составляющей в скорость реакции окисления H₂. Известно, что платиновые металлы не только инициируют гетерогенно-гомогенный процесс, но и ускоряют гетерогенное окисление и участвуют, как и оксиды, в обрыве цепи радикально-цепной реакции [18]. Для оксидов переходных металлов характерны высокие значения коэффициента прилипания свободных радикалов, т.е. высокий коэффициент обрыва цепной реакции.

Согласно данным СЭМ, все катализаторы сформированы из агломератов мкм-размерных частиц, преимущественно пластинчатой морфологии, длина пластинок не превышает 3 мкм. На рис. 2, $a, б$ приведены в качестве примера типичные СЭМ-микрофотографии участка поверхности для Pt/V₂O₅. Данные рентгеновского волнодисперсного микроанализа (рис. 2, a , спектры 2–5) подтверждают результаты фазового анализа. Согласно этим данным, состав образцов следующий: V₂O₅ (V – 56 %, O – 44 %), VO₂ (V – 62 %, O – 39 %),



а

б

в

г

д

V₆O₁₃ (V – 60 %, O – 41 %). Следует отметить, что все указанные фазы, согласно литературным данным [19], формируют широкий спектр мезоразмерных (мкм и нано) частиц (трубок, лент, проволоки и др.), а также частиц пластинчатой морфологии. Соотношение V : O для проанализированных участков катализаторов Pt/V₂O₅ и Pd/V₂O₅ составляет 1 : 2,35 и 1 : 2,15 соответственно, что свидетельствует о частичном восстановлении V₂O₅ при формировании систем. Содержание Pt(Pd) в приповерхностном слое катализаторов составляет в среднем 0,48 массовой доли, что близко к исходному количеству введенного платинового металла. Однако встречаются области с заниженным (0,37) и завышенным (0,7) содержанием этих металлов. После катализа морфология поверхности Pt/V₂O₅ и Pd/V₂O₅ несколько изменяется за счет формирования частиц тубулярной морфологии (рис. 2, в, г) и тонких листов (рис. 2, д), причем вышеуказанные частицы могут образовывать как фазы V₂O₅, H_xV₂O₅, так и V₆O₁₃ и VO₂. По данным РФЭС, в приповерхностном слое Pt/V₂O₅ и Pd/V₂O₅ ванадий находится в валентных состояниях V⁴⁺ и V⁵⁺ ($E_{\text{св}} V 2p_{3/2} = 515,7-516,3$ и $517,1-517,3$ эВ). Платина и палладий находятся в частично окисленном состоянии, близком к металлическому [20]: $E_{\text{св}} Pt 4f_{7/2} = 70,5$ эВ (Pt^{δ+}) и $E_{\text{св}} Pd 3d_{5/2} = 335,1$ эВ (Pd^{δ+}), где $0 < \delta < 1$. Следует отметить, что согласно литературным данным, $E_{\text{св}} Pd (3d_{5/2})$ для PdO = 336,3 эВ [20]. По данным настоящего исследования для металлического палладия и по результатам работ [21, 22], для восстановленных водородом нанесенных палладиевых катализаторов $E_{\text{св}} Pd 3d_{5/2}$ составляет 334,8 эВ. Малые сдвиги энергии связи для РФА-спектров уровней Pd 3d_{5/2} и Pt 4f_{7/2}, по-видимому, реализуются из-за высокой дисперсности частиц платиновых металлов [22] и/или вследствие взаимодействия Pt(Pd) с оксидной компонентой катализаторов.

Таким образом, высокая активность полученных каталитических систем Pt/V₂O₅ и Pd/V₂O₅ в реакции окисления H₂ в избытке кислорода связана с тем, что в процессе их предварительного восстановления водородом изменяется химический состав катализатора – образуются оксиды V₆O₁₃, VO₂ и ванадиевые бронзы H_xV₂O₅, что сопровождается уменьшением размеров частиц катализатора и предполагает активацию кислорода не только на платиновых металлах, но и на поверхности указанных фаз. Активация водорода происходит на поверхности нанесенных платиновых металлов [23].

Рис. 2. СЭМ микрофотография (а) для участка поверхности катализатора Pt/V₂O₅, показаны области волнодисперсного анализа, мезоразмерные частицы в составе Pt/V₂O₅ (б), морфология поверхности частиц Pt/V₂O₅ после катализа (в–д)

1. Pat. 5198405 (USA), Purification of gases, T.H.-I. Hsiung, A. Schwarz, T.C. Golden, 06.06.2000, 10.

2. Tsamis C., Tsoura L., Nassiopoulou A.G., Travlos A., Salmas C.E., Hatzilyberis K.S., Androutsopoulos G.P., *IEEE Sensors J.*, 2002, 2 (1), 89–95.

3. Kocemba I., Rynkowskia J., *Sensor. Actuat. B.* –

Chem., 2011, **155** (2), 659–666.

4. *Pat.* 5198405 (USA), Catalyst for the removal of hydrogen from an atmosphere containing hydrogen, oxygen and steam, A.K. Chakraborty, K.-H. Klatt, R. Konrad, J. Rohde, H. Wenzl, Publ. 30.05.1993, 10.

5. *Pat.* 6846775 (USA), Recombinator for eliminating hydrogen from accident atmospheres. P. Brockerhoff, W. Von Lensa, E.A. Reinecke, Publ. 25.01.2005, 10.

6. Wang F., Wang G., Zhou J., Zhou X., *Adv. Mater. Res.*, 2011, **216** (1), 713–717.

7. Hessel V., Löwe H., Müller A., Kolb G., *Chemical Micro Process Engineering: Processing and Plants*, Weinheim, Wiley-VCH, 2005.

8. Murphy O.J., *Improved Method of Heating Catalytic Converters of Vehicles to Attain Ultra-Low Emissions*, (USA Environ. Protect. Agency, SBIR Program, Washington, USA, 1994–1996).

9. Nuckols M.L., Van Zandt K., Finlayson W.S., *Oceans 2000*, Proc. Int. Conf. Marine Technol. Soc. and IEEE (MTS/IEEE), Providence, Vol. 2, 1371–1374.

10. Яцимирский В.К., Лесняк В.В., Гут И.Н., Болдырева О.Ю., *Теорет. и эксперим. химия*, 2005, **41** (5), 313–316.

11. Лесняк В.В., Яцимирский В.К., Киндер Т.Д., Болдырева О.Ю., *Там же*, 2009, **45** (5), 317–322.

12. Ильченко Н.И., Юза В.А., Ройтер В.А., *Докл. АН СССР*, 1967, **172** (1), 133–136.

13. Berndt M., *Inorganic crystal structure database ICSD/RETRIEVE 2.01*, Karlsruhe, Gmelin Institute, 1997.

14. Лесняк В.В., Яцимирский В.К., Болдырева О.Ю., Киндер Т.Д., *Теорет. и эксперим. химия*, 2008, **44** (3), 180–185.

15. Лесняк В.В., Яцимирский В.К., Киндер Т.Д., Болдырева О.Ю., *Там же*, 2009, **45** (5), 317–322.

16. Гороховатский Я.Б., Корниенко Т.П., Шаля В.В., *Гетерогенно-гомогенные реакции*, Киев: Техника, 1972.

17. Киперман С.Л., *Кинетика и катализ*, 1994, **35** (1), 45–62.

18. Голодец Г.И., Воротынцев В.М. *Там же*, 1986, **26** (4), 879–884.

19. Виноградова О.П., Сидоров А.И., Климов В.А., *Физика тверд. тела*, 2008, **50** (7), 1177–1183.

20. Wagner C.D., *Practical surface analysis*, 2nd ed, Vol. 1, Hoboken, Wiley, 1990.

21. Srinivas D., Ratnasamy P., *Nanotechnology in catalysis*, Vol. 3, Eds. B. Zhou, S. Han, R. Raja, G.A. Somorjai, New York, Springer, 2007, 280–285.

22. Tsyru'nikov P.G., Afonassenko T.N., Koscheev S.V., Boronin A.I., *Kinet. Catal.*, 2007, **48** (5), 728–734.

23. Kiselev V.F., Krylov O.V., *Adsorption and Catalysis on Transition Metals and Their Oxides*, Berlin, New York, Tokyo, Springer, 1989.

Поступила в редакцию 01.07.2011 г.

Каталітичне окиснення водню на системах V_2O_5 – нанесений платиновий метал (Pt/Pd), сформованих при відновленні у водні

В.В. Лісняк

*Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,
Україна, 01601 Київ, вул. Володимирська, 64; факс: (044) 258-12-41*

Каталітичні системи V_2O_5 – нанесений платиновий метал (Pt/Pd) сформовано при відновленні V_2O_5 у присутності платинових металів (Pt/Pd) і охарактеризовано методами скануючої електронної мікроскопії, рентгеноспектрального мікроаналізу, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. Показано, що отримані системи виявляють вищу активність в реакції окиснення H_2 , ніж традиційні каталізатори Pt/ Al_2O_3 і Pd/ Al_2O_3 з таким же вмістом платинового металу і близьким значенням питомої поверхні, що пов'язано зі зміною хімічного складу і структури систем у процесі їх формування.

Catalytic oxidation of hydrogen over the V_2O_5 – supported platinum metal (Pt/Pd) systems formed at reduction in hydrogen

V.V. Lisnyak

*Kyiv Taras Shevchenko National University,
Vladimirskaya Str., 64, Kyiv 01601, Ukraine, Fax: (044) 258-12-41*

The V_2O_5 – supported platinum metal (Pt/Pd) catalyst systems have been formed at reduction of V_2O_5 in the presence of the platinum metals (Pt/Pd) and have been characterized by the methods of scanning electronic microscopy, roentgen-spectral microanalysis, X-ray photoelectron spectroscopy. It has been shown that the obtained systems are characterized by higher activity in the reaction of H_2 oxidization than traditional Pt/ Al_2O_3 and Pd/ Al_2O_3 catalysts with the same content of supported platinum metal and with close value of specific surface due to the change in the chemical composition and systems structure in the process of their formation.