

УДК 661.847.92

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ХАРАКТЕРИСТИКУ НАНОРАЗМЕРНЫХ Cu-Me-Al (Me-Co, Zn) ОКИСНЫХ СИСТЕМ И ИХ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО В ВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕЙ СРЕДЕ

ДЖАФАРОВА СЕВИЛЬ ТАГИ ГЫЗЫ

Институт катализа и неорганической химии им. ак. М. Нагиева НАН Азербайджана,

к.х.н., в.н.с., доцент

rsevil7@gmail.com

Ключевые слова: монооксид углерода, наночастицы, морфология, структура, гидротермальный синтез, полиолы, формальдегид.

В реакции окисления СО в токе водорода в качестве катализаторов исследованы наноразмерные окисные системы состава Cu-Me-Al (Me-Co, Zn), полученные термообработкой твердых продуктов гидротермального синтеза с участием полиолов или формальдегида. Особое внимание уделено исследованию влияния условий синтеза (температуры, среды, природы металлов) на результирующие свойства (структура, размер, морфология) наноматериалов и их активность в реакции окисления СО. Это достигнуто путем исследования промежуточных продуктов и продуктов синтеза с помощью РФА, СЭМ, ИКС. Выявлено, что в среде этиленгликоля формируются частицы со средним размером ~240нм, а в среде формальдегида в диапазоне размеров 8.5 - 24.01 мкм. Установлено, что дисперсность термообработанных частиц возрастает с уменьшением температуры синтеза. Показано формирование наноразмерных Cu-Co-Al-O каталитических частиц (25~300нм) определенного химического состава (присутствует итинель) и нужной морфологии, обеспечивающие высокую активность (100% при 210~216⁰С) в реакции окисления СО за счет оптимального сочетания физико-химических свойств поверхности.

Оксидные системы кобальта, меди, цинка широко используются в современном гетерогенном катализе в качестве катализаторов для окисления углеводородов, синтеза Фишера–Тропша, горения летучих органических соединений, предпочтительного окисления СО в смеси с водородом [1,2]. Разработка эффективных каталитических систем для окисления СО в водородсодержащих смесях для топливных элементов является одной из актуальных проблем [3]. В настоящее время наиболее распространенными коммерческими катализаторами для этой реакции являются катализаторы, содержащие благородные металлы (подгруппа Pt) [4,5]. Стоимость благородных металлических катализаторов высока и это оказывает значительное влияние на экономику процесса, в связи с чем, внимание исследователей привлекает синтез каталитически активных композиций, содержащих переходные металлы [6-8]. Высокую активность в реакции окисления СО проявляют каталитические композиции в высокодисперсном состоянии. Гидротермальной обработкой нитратов в среде ди- и триолов получены высокодисперсные композиции, включающие одновременно металлы, оксиды металлов [9]. В работах [10,11] исследовано взаимодействие нитратов кобальта, железа, никеля, хрома с водными растворами гликолей (этиленгликоль, пропиленгликоль, бутандиол) при температурах до 150⁰С и показано образование дикарбоксилатов, которых путем прокаливании при 500⁰С переводят в оксиды и ферриты. Ранее [12] изучены закономерности процесса восстановительного разложения нитратов кобальта, меди и алюминия в присутствии полиолов в автоклаве. Приготовление катализаторов традиционными методами из нитратных солей сопряжено с выходом токсичных азотсодержащих газообразных продуктов, тогда как технология получения в автоклаве в гидротермальных условиях практически лишена этих недостатков. Однако,

сложность взаимосвязей между условиями синтеза, желаемыми свойствами и характеристиками полученных материалов является ограничивающим фактором целесообразности применения этого метода получения.

В представленной работе исследовано влияние условий синтеза (температуры, природы восстановителя и металла) на свойства (состав, морфологию поверхности, размер) наноматериала состава Cu-Me-Al-O (Me-Co,Zn) и их активность в реакции окисления CO в водородсодержащей среде.

Экспериментальная часть. В качестве источников катионов металлов использованы кристаллогидраты соответствующих нитратов квалификации «ч.д.а.»: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. В качестве восстановителей использованы: этиленгликоль, глицерин и формальдегид (40 об.% водный раствор). Для синтеза наночастиц использован метод коллоидного синтеза в автоклаве, в частности, раствор смеси нитратов металлов (Co (Zn) /Cu /Al=1/1/3(масс.)) термически разлагают в среде восстановителя, по методике [12]. Полученные твердые продукты реакции термообработаны при температуре 500°C в течение 2 часов. Конечные и промежуточные продукты реакции охарактеризованы физико-химическими методами анализа: РФА и СЭМ, ИКС. Структура фазы, размер и форма частиц до и после термообработки изучены с использованием дифрактометра рентгеновских лучей D2 Phaser (Bruker) и сканирующего электронного микроскопа Sigma VP (Carl Zeiss).

Каталитические свойства образцов изучены в кварцевом реакторе проточного типа со стационарным слоем катализатора (0.1 см^3). Активность определена по степени конверсии монооксида углерода. Температура реакции измерена на выходе из катализатора хромель-алюмелевой термопарой. Исходная газовая смесь содержала 1.6% монооксида углерода с соотношением $\text{CO}/\text{O}_2=1.32$, баланс – водород. Тестирование проведено в температурном интервале $150\text{-}350^\circ\text{C}$, объемной скорости газовой смеси 10800 ч^{-1} .

Обсуждение результатов. Для целенаправленного синтеза материала той или иной структуры необходимо подробно исследовать фазовый состав промежуточных химических соединений. Рентгенофазовый анализ позволил выяснить образующиеся фазы в системе Cu-Co-Al в зависимости от температуры и среды синтеза (рис.1 и 2).

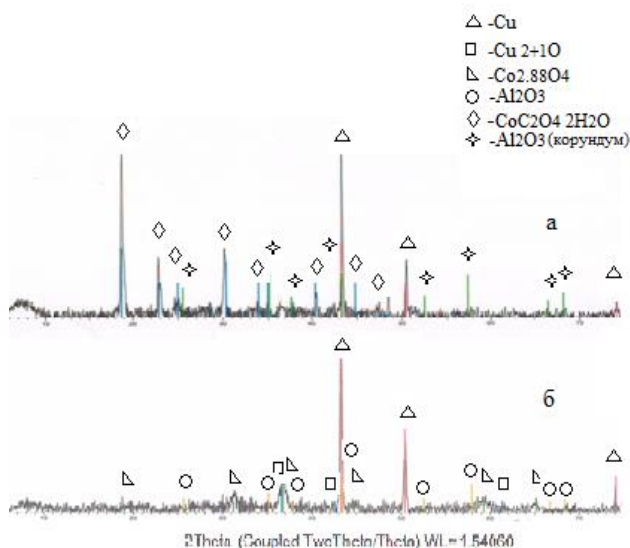


Рис.1. Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза в системе Cu-Co-Al, образованных в среде глицерина, при температурах: а-280; б-330⁰С.

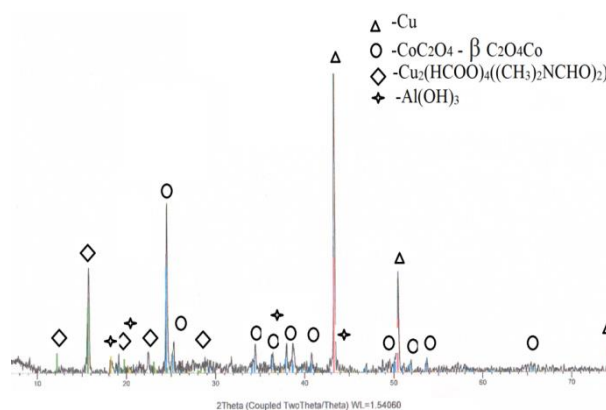


Рис.2. Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза в системе Cu-Co-Al, образованных в среде этиленгликоля, при температуре 330⁰С. в среде глицерина, при температурах: а-280; б-330⁰С.

При использовании формальдегида металлическая фаза меди не обнаружена (присутствуют оксалаты кобальта и меди, азотсодержащие органические соединения). Наличие солей карбоновых кислот подтверждается результатами исследования жидкого остатка реакционного раствора с инфракрасной спектроскопией (рис.3). На спектре наблюдаются полосы поглощения с волновым числом 1636 и 1363 cm^{-1} , соответствующие симметричным и ассиметричным карбоксильным группам.

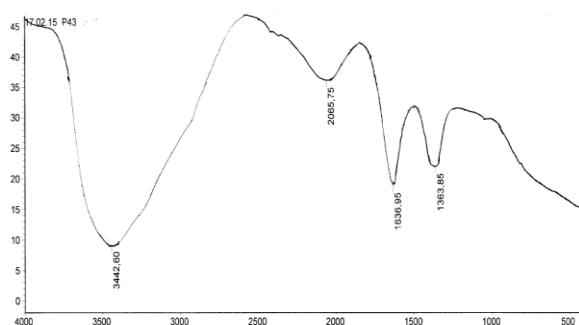


Рис.3. ИКС реакционного раствора системы Si-Co-Al, оставшегося после синтеза в среде формальдегида.

Таким образом, температура 330⁰С при синтезе в среде этиленгликоля и формальдегида недостаточно высока, чтобы вызвать термическое разложение предшественников оксидов кобальта, а это означает, что гидроксидоксалаты являются промежуточными соединениями при образовании оксидов. Микрофотографии СЭМ показывают (рис.4), что продукты синтеза представляют собой частицы со средним размером ~240 нм в среде этиленгликоля, в диапазоне размеров 8.5 - 24.01 мкм в среде формальдегида.

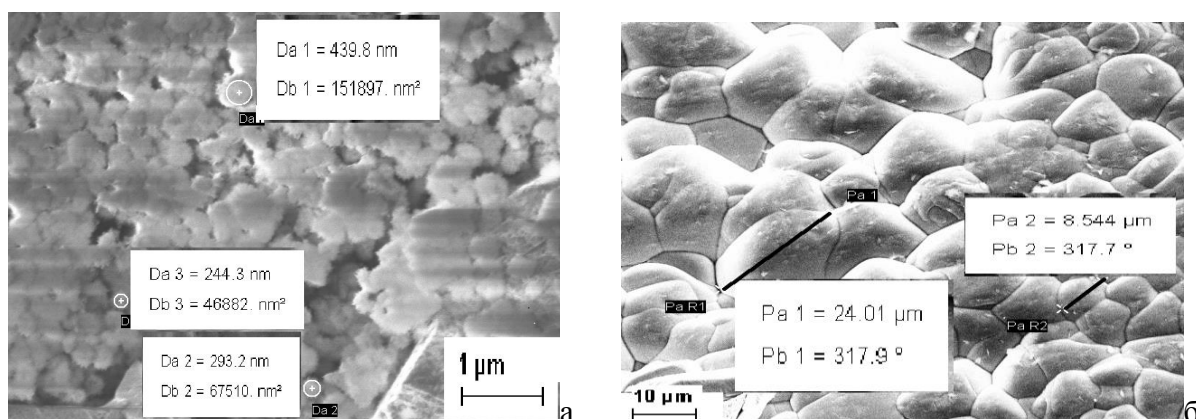


Рис.4. СЭМ изображения продуктов синтеза в системе Si-Co-Al в среде этиленгликоля (а) и формальдегида (б).

Перед каталитическими испытаниями все образцы были прокалены при 500⁰С (2 часа). Рентгенофазовые исследования прокаленных образцов показали формирование соединений Co_3O_4 (№000431003) и CuO (№010895895), тогда как рефлексов, характерных для соединений алюминия, не прослеживалось. Результаты исследований распределения элементов по площади поверхности частиц, определенных методом микрорентгеноспектрального анализа (таблица), показали наличие алюминия в составе образцов, что указывает на рентгеноаморфность ее соединений.

Таблица

Распределение основных элементов в системе *Cu-Co-Al-O* по площади поверхности частиц в зависимости от восстановительной среды.

Среда синтеза	Элементы, масс.%			
	Al	Co	Cu	O
Этиленгликоль	24.6	20.2	1.9	44.4
	26.1	13.5	6.9	44.5
Глицерин	19.1	30.0	11.9	34.0
	25.4	39.1	10.7	24.8
Формальдегид	34.6	10.3	7.5	47.3
	30.8	11.2	11.7	45.8

Анализ данных таблицы показывает, что при синтезе систем в среде этиленгликоля и глицерина на поверхности наблюдается преобладающее количество кобальта по сравнению с медью, тогда как в среде формальдегида их количество практически одинаково.

Для выяснения влияния факторов синтеза на морфологию и размер частиц после прокаливания были проведены электроно-микроскопические исследования выбранных образцов (рис.5).

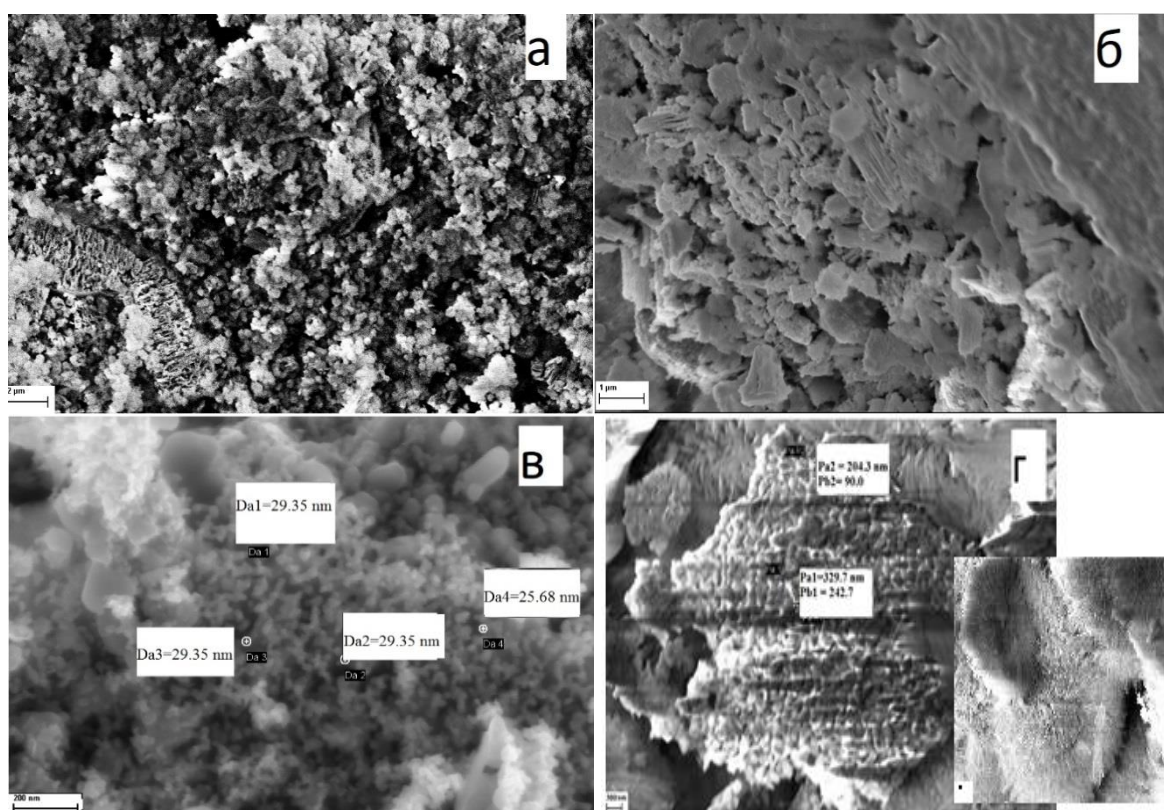


Рис.5. Микрофотографии СЭМ *Cu-Co-Al-O* порошков, полученных в среде этиленгликоля (а-330⁰С); глицерина (б-280⁰С); формальдегида (в-230; г-280⁰С) с последующим прокаливанием при 500⁰С.

Микрофотографии СЭМ показывают, что в среде этиленгликоля формируются пушистые зерна, в то время как в присутствии глицерина частицы имеют произвольную форму. Сферические частицы, по-видимому, формируются путем объединения нескольких наночастиц в одно. Дополнительные фазы, наблюдаемые в структуре, относятся к предшественникам оксидов (слоистые структуры гидроксидоксалатов). Рисунок 5 содержит

микрофотографии СЭМ выбранных образцов, синтезированных при разных температурах в среде формальдегида, и иллюстрируют изменчивость размера и морфологии наночастиц. При температуре синтеза 230°C , термообработанные частицы имеют средний размер $25.68\sim 29.5\text{нм}$, в то время как при температуре синтеза 280°C , размер частиц увеличивается и составляет в среднем $200\text{-}300\text{ нм}$. При этом частицы имеют сферическую форму, которая состоит из волокон, исходящих из одной точки и с мечевидным свободным концом. Таким образом, наблюдается четкая корреляция между температурой синтеза и размером наночастиц при стабильной температуре прокалики (500°C).

Наноматериалы ($12\text{-}20\text{нм}$), полученные в среде этиленгликоля при температуре 270°C из смеси нитратов состава Cu-Zn-Al с последующей прокаликой при температуре $400\text{-}500^{\circ}\text{C}$, по интерпретации результатов РФА представляли собой оксиды: CuO (№ 01 080 1916) и ZnO (№ 01 080 0075) (рис.6). Соединения алюминия повели себя аналогично предыдущим исследованиям – они оказались рентгеноаморфными.

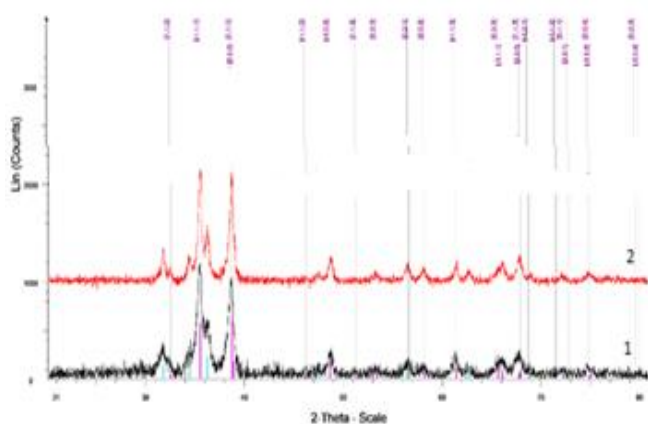


Рис. 6. Дифрактограммы порошков, полученных прокаликой при 500 (1) и 400°C (2) продуктов синтеза системы состава Cu-Zn-Al (сиреневые линии - CuO ; голубые - ZnO).

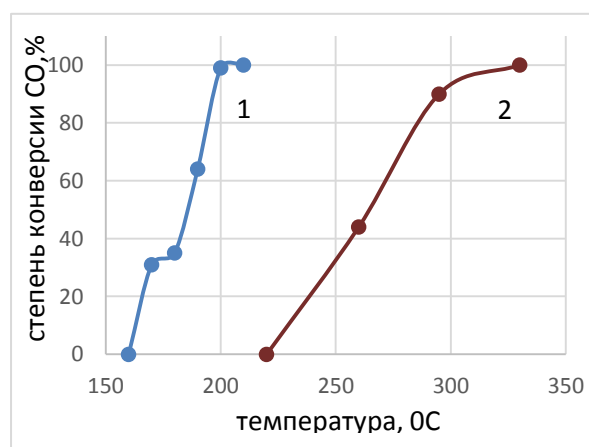


Рис. 7. Температурная зависимость конверсии CO в водородсодержащей среде на наноксидных порошках: Cu-Co-Al-O (1) и Cu-Zn-Al-O (2).

Синтезированные образцы протестированы в реакции окисления CO в водородсодержащей среде. Изучение сравнительной активности образцов Cu-Zn-Al-O и Cu-Co-Al-O в реакции окисления CO показало более высокую активность второго образца (рис.7).

Более высокая активность системы Cu-Co-Al-O объясняется образованием шпинельной структуры Co_3O_4 , которая содержит смесь октаэдрически координированных катионов Co^{3+} и тетраэдрически координированных катионов Co^{2+} . Быстрое переключение между ионами $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ способствует высокой подвижности кислорода, что в конечном счете приводит к быстрому окислению CO [13]. Катионы меди, вероятно, усиливают выделение решетчатого кислорода оксидов в восстановительной атмосфере.

Эксперименты по определению каталитических свойств Cu-Co-Al-O в зависимости от природы восстановителя показали, что степень окисления CO практически не зависела от данного показателя. Образцы с размерами частиц от $25\text{-}29$ до $200\text{-}300\text{нм}$ обладали близкими каталитическими свойствами: полная степень конверсии CO при объемной скорости газовой смеси 10800 ч^{-1} практически совпадает ($210\text{ - }216^{\circ}\text{C}$). Таким образом, образцы, полученные гидротермальным путем в жидкофазной среде, обладают оптимальным сочетанием физико-

химических свойств поверхности для проявления максимальной активности независимо от природы восстановителя.

Стойкость к «термическим ударам» в условиях катализа проверена путем воспроизведения температурных зависимостей $x=f(T)$ при повторении опытов на одном и том же образце катализатора с выдержкой при каждой из исследованных температур до постоянства степени конверсии. При втором «термическом цикле» образца катализатора активность остается на том же уровне, однако, третий «термический удар» повышает температуру достижения максимальной степени конверсии CO на 20⁰C (рис.8, кривая 2). Это, по-видимому, объясняется изменениями связи в структуре катализатора, ведущее к снижению поверхностной энергии.

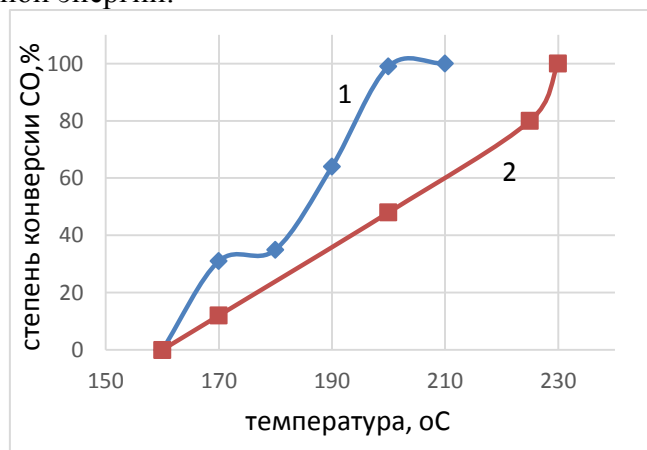


Рис.8. Температурная зависимость каталитической активности нанопорошка Cu-Co-Al-O в реакции окисления CO в водородсодержащей среде (кривая 1) и на этом же образце после третьего «термического удара» (кривая 2).

Сопоставление активностей образцов Cu-Co-Al-O, прокаленных при различных температурах: 400, 650, 800⁰C, показывает, что с возрастанием степени прокаливания температура полной конверсии CO возрастала, а селективность закономерно уменьшалась. Температурная кривая зависимости степени конверсии CO образца, прокаленного при 400⁰C, совпадала с активностью образца прокаленного при 500⁰C (рис.7, кр.1). При прокатке образцов при 650 и 800⁰C температурная кривая была смещена в высокотемпературную область, и, начиная с 340 и 290⁰C, соответственно, в продуктах реакции присутствовал нежелательный продукт – метан. Падение избирательности катализатора, возможно, связано с образованием в этих условиях реакции паров воды, которые в свою очередь взаимодействуют с CO, а также с возможным изменением дисперсии каталитических частиц. Возможно, что высокодисперсные частицы оксида меди находятся в состоянии сильного взаимодействия с оксидами кобальта, что облегчает отрыв кислорода от поверхности катализатора при восстановлении оксида меди [14]. Повышение температуры прокатки, вероятно, способствует укрупнению частиц оксида меди, взаимодействие которых с оксидами кобальта ослабляется из-за их размера, что понижает активность и селективность. Следовательно, оптимальной температурой прокатки образцов катализаторов можно считать 350-550⁰C, повышение температуры прокатки способствует укрупнению частиц, ведущей к уменьшению селективности процесса. Таким образом, повышенная каталитическая активность образцов объясняется высокой дисперсией каталитических частиц.

Итак, при гидротермальном восстановлении нитратов металлов в среде полиолов и формальдегида с последующей термической обработкой массы формируются высокодисперсные частицы в нанометровом диапазоне (12-300нм) с поверхностью определенного химического состава и нужной морфологией, способствующей проявлению ими высокой каталитической активности в реакции окисления CO в водородсодержащей

среде. В ряде случаев данные системы по основным показателям (активности, селективности, стабильности) не уступают катализаторам на основе благородных металлов (платины, палладия, родия), а сам метод приготовления катализаторов характеризуется экологичностью за счет отсутствия выбросов в атмосферу.

Работа выполнена при финансовой поддержке «SOCAR» (Грант №07 от 2014-2016г. «Синтез катализаторов для получения и очистки водорода для топливных элементов»).

ЛИТЕРАТУРА

1. Лукиянчук И.В., Черных И.В., Руднев В.С. и др. Каталитически активные кобальтмедные оксидные слои на алюминии и титане // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2014, Т.50, № 2, С.183-191
2. Руднев В. С., Тырина Л. М., Устинов А. Ю. и др. Сравнительный анализ состава, строения и каталитической активности композиций NiO-CuO-TiO₂ на титане и NiO—CuO—Al₂O₃ на алюминии // Кинетика и катализ, 2010, Т.51, № 2, С.281-287
3. Тырина Л. М., Руднев В. С., Лукиянчук И. В. и др. Силикатные анодные покрытия на алюминии, содержащие оксиды кобальта и /или меди и/ или церия, и их активность в окислении СО// Физикохимия поверхности и защита материалов, 2015, т.51, №5, с. 532-540
4. Amairia S., Fessi S., Ghorbel A., Rives A. Methane oxidation behaviour over sol-gel derived Pd/Al₂O₃-ZrO₂ materials: Influence of the zirc // J. Mol. Catal. A. 2010. Vol. 332, № 2, pp. 25–31
5. Lee Min Jung, Kim Nam Experiment on the effect of Pt-catalyst on the characteristics of a small heat-regenerative CH₄-air premixed combustor // Appl. Energy., 2010., V. 87, №1, pp.3409–3416
6. Alireza Salehirad, Mehdi Parvini, Seyed Mahdi Latifi, and Zahra Heydari Liquid Phase Facile Synthesis of CuAl₂O₄/ZnO/MgAl₂O₄ Nanocomposite as a New Efficient Catalyst for Water Gas Shift Reaction // Russian Applied Chemistry, 2015, V.88, №8, pp.1361–1367
7. Jafarova S.T., Belous A. G., Pashkova E. V., Akhmedov M. M. Solid Solutions Based on Iron-Substituted Cobaltites MnFexCo_{2-x}O₄ in CO Oxidation // Russian Journal of Applied Chemistry, 2013, Vol. 86, No. 8, pp. 1168–1173
8. Jafarova S.T., Akhmadov M. M., Belous A. G., Pashkova E. V., Ivanitskii V. P. Phase composition of the ferrite catalyst with the spinel structure and its catalytic activity in the water—gas shift reaction of carbon monoxide // Russian Chemical Bulletin, February 2015, Volume 64, Issue 2, pp. 332-336
9. Medjidov A.A., Fatullayeva P.A., Agayeva S.A., Yalcin B., Jafarova S.T., Ahmedov V.M., Abbasov M.G. Reduction of metal nitrates by formaldehyde, ethyleneglycole and glycerol under hydrothermal conditions // Azerbaijan chemical jurnal, 2016, №3, pp. 75-81
10. Marcela Stoia, Paul Barvinschi, Lucian Barbu Tudoran, Mirela Barbu, Mircea Stefanescu Synthesis of nanocrystalline nickel ferrite by thermal decomposition of organic precursors // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 2012, V. 108, N 3, pp.1033-1039
11. Hiromichi Hayashi, Yukiya Nakuta Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles in Supercritical Water // Materials 2010, N 3, pp. 3794-3817
12. Джафарова С.Т., Меджидов А.А., Ахмедов М.М. и др. Получение наноразмерных порошков методом гидротермального совместного разложения нитратов Cu, Co и Al в полиольной среде // Азербайджанский химический журнал, 2018, № 2, с.20-26
13. Kathleen Mingle, Jochen A. Lauterbach, Synthesis-Structure-Activity Relationships in Co₃O₄ Catalyzed CO Oxidation / Front. Chem., 25 May 2018
<https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00185>
14. Афонасенко Т.Н., Цырульников П.Г., Гуляева Т.И. и др. Влияние природы топливной добавки при поверхностном самораспространяющемся термосинтезе на свойства катализаторов (CuO-CeO₂)/стеклоткань для селективного окисления СО в присутствии H₂ // Кинетика и катализ, 2013, т.54, №1, с.61-70

15. Джафарова С.Т. Оценка каталитической активности и склонности никелевого катализатора на основе цеолита типа шабазита к углеотложению в реакции конверсии биогаза в синтез-газ // Сумгаитский государственный университет. Научные известия. Серия: Естественные и технические науки. т.20, №4. Сумгаит: СГУ, 2020, с.35-40; <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=44600577>

XÜLASƏ
SİNTEZ ŞƏRTLƏRİNİN Cu-Me-Al (Me-Co, Zn) NANOÖLÇÜLÜ OKSİD SİSTEMLƏRİNİN
XARAKTERİSTİKASINA VƏ ONLARIN Co HİDROGEN MÜHİTİNDƏ OKSİDLƏŞMƏ
REAKSİYASINDA AKTİVLİYİNƏ TƏSİRİ
Cafarova S.T.

Açar sözlər: dəm qazı, nanohissəciklər, morfolojiya, quruluş, hidrotermal sintez, poliollar, formaldehid

CO hidrogen axınında oksidləşmə reaksiyasında poliolların və formaldehidin iştirakı ilə hidrotermal sintezin bərk məhsullarının közərdilməsi ilə əldə edilən Cu-Me-Al (Me-Co, Zn) tərkibində nanoölçülü oksid sistemləri katalizator kimi tədqiq edilmişdir. Sintez şərtlərinin (temperatur, mühit, metalın təbiəti) nanomaterialların yaranan xassələrinə (quruluşu, ölçüsü, morfolojiyası) və CO oksidləşmə reaksiyasındakı aktivliyinə təsirinin tədqiqinə xüsusi diqqət yetirilmişdir. Buna ara məhsullar və sintez məhsulların RFA, SEM, IQS istifadə edərək tədqiqi ilə nail olunmuşdur. Hissəciklərin etilen qlikol mühitində orta ölçüsü ~ 240 nm, formaldehid mühitində isə 8,5 - 24,01 mikron ölçülərində olması aşkar edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, közərdilmiş hissəciklərin dispersiyası sintez temperaturun azaldılması ilə artır. Səthin fiziki və kimyəvi xüsusiyyətlərinin optimal birləşməsi sayəsində CO oksidləşməsi reaksiyasında yüksək aktivliyi (100% 210-216⁰C) təmin edən müəyyən bir kimyəvi tərkibə (şpinel mövcuddur) və istənilən morfolojiyaya malik olan nanoölçülü (25-300 nm) Cu-Co-Al-O katalitik hissəciklərin formalaşması göstərilmişdir.

SUMMARY
INFLUENCE OF SYNTHESIS CONDITIONS ON THE CHARACTERISTIC OF NANOSCALE Cu-
Me-Al (Me-Co, Zn) OXIDE SYSTEMS AND THEIR ACTIVITY IN THE REACTION OF Co
OXIDATION IN A HYDROGEN-CONTAINING MEDIUM
Jafarova S.T.

Key words: carbon monoxide, nanoparticles, morphology, structure, hydrothermal synthesis, polyols, formaldehyde.

Nanoscale oxide systems of Cu-Me-Al (Me-Co, Zn) composition obtained by heat treatment of solid products of hydrothermal synthesis with participation of polyols or formaldehyde in the CO oxidation reaction in the hydrogen current have been studied as catalysts. The emphasis is on studying the effect of synthesis conditions (temperature, environment, nature of metals) on the resulting properties (structure, size, morphology) of nanomaterial and their activity in the CO oxidation reaction. This was achieved by studying intermediate and synthesis products using XRD, SEM and IRS. It was found out that in ethylene glycol environment the particles with average size ~240 nm are formed, and in formaldehyde environment in the range of sizes 8.5 - 24.01 microns. It has been established that the dispersibility of heat-treated particles increases with a decrease in synthesis temperature. The formation of nanoscale Cu-Co-Al-O catalytic particles (25-300nm) of a certain chemical composition (spinel are present) and the required morphology, providing high activity (100% at 210-216⁰C) in the CO oxidation reaction due to an optimal combination of physical and chemical properties of the surface, are shown.

Daxilolma tarixi:	İlkin variant	09.12.2020
	Son variant	04.02.2021