

УДК

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ РФЭС ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ H_2 И СМЕСЕЙ H_2+O_2 НА МОДЕЛЬНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ Pt/MoO₃

© 2008 А.В. Калинин*, А.В. Пашис, В.И. Бухтияров

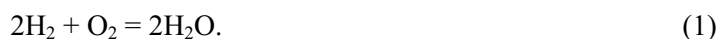
*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 7 июня 2007 г.*

В работе с использованием метода РФЭС исследовано воздействие H_2 и газовых смесей H_2+O_2 различного состава при комнатной температуре и давлении в интервале 5—150 Торр на состояние поверхности модельного катализатора Pt/MoO₃, приготовленного вакуумным напылением платины на окисленную фольгу молибдена. Для образцов с большим соотношением Pt/Mo в фотоэлектронном спектре, что соответствует крупным частицам платины, воздействие на катализатор водород содержащих смесей сопровождалось восстановлением оксида молибдена. Показано, что этот эффект связан с активацией молекулярного водорода вследствие диссоциации на частицах платины и последующего спилловера атомов водорода на носитель. При низком содержании платины в модельном катализаторе, т.е. для частиц Pt малого размера, этот эффект не наблюдался. Предполагается, что потеря катализатором способности к активации водорода является следствием образования гидрида платины. Обсуждается возможность участия гидрида платины в качестве интермедиата в реакции окисления водорода с образованием H_2O_2 .

Ключевые слова: катализатор Pt/MoO₃, водород, газовые смеси H_2+O_2 , рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Широко известно, что платиновые металлы являются наиболее эффективными катализаторами глубокого окисления водорода [1]:



Принципиальная возможность реализации другого маршрута реакции с образованием перекиси водорода впервые была обнаружена Пospelовой и соавт. при пропускании смеси водорода и кислорода через водный раствор соляной кислоты, содержащей коллоидный палладий [2]:



В последнее десятилетие в литературе наблюдается всплеск интереса к данной реакции в связи с потенциальной возможностью использования в промышленности в качестве альтернативы существующему гидрохиноновому способу получения перекиси водорода [3]. Авторы исследовали влияние состава катализатора [4—6], парциального давления реагентов [7—8], pH раствора [8—11], природы кислоты и растворителя [3—4, 10—11], а также вклад "паразитных реакций" — разложения и гидрирования H_2O_2 [5—6, 12—14] — на активность, селективность и глубину протекания реакции (2). Тем не менее, в настоящий момент остается открытым вопрос как о природе активного центра, ответственного за синтез перекиси водорода, так и о механизме реакции. В данной работе с использованием метода РФЭС исследовано влияние водорода и смесей H_2+O_2 на состояние поверхности модельного катализатора Pt/MoO₃ в условиях,

* E-mail:

близких к оптимальным для образования H_2O_2 . Выбор образца обусловлен двумя причинами. Во-первых, этот катализатор показал высокую активность как в реакции образования H_2O_2 , так и в реакции сопряженного окисления бензола смесью $\text{H}_2 + \text{O}_2$, для которой перекись водорода рассматривается как интермедиат [15—17]. Во-вторых, система Pt/MoO_3 обладает способностью восстанавливаться в H_2 с образованием молибденовой бронзы и может рассматриваться как тест-объект для установления роли состояний водорода на поверхности катализатора в этой реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вся работа проводилась на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре VG ESCA-3 с использованием излучения AlK_α . Предварительно спектрометр был откалиброван по положению линий металлических золота и меди: $\text{Au}4f_{7/2} = 84,0$ эВ и $\text{Cu}2p_{3/2} = 932,6$ эВ. В качестве подложки в наших экспериментах использовали фольгу молибдена толщиной 30 мк, закрепленную на специальном держателе. Конструкция держателя позволяла проводить нагрев образца в вакууме и различных газах пропусканием электрического тока через фольгу. Температуру измеряли при помощи хромель-алюмелевой термопары, приваренной точечной сваркой к обратной стороне образца. Пленку оксида молибдена готовили окислением молибденовой фольги в кислороде при $P = 10$ Торр и температуре 300°C в течение 100 мин, что обеспечивало полную экранировку оксидом линий металла в фотоэлектронном спектре. Катализатор получали термическим напылением платины на оксидную пленку при комнатной температуре подложки. Количество напыленной платины оценивали на основании соотношения интенсивностей линий $\text{Pt}4f/\text{Mo}3d$. Обработку катализатора в различных газовых смесях проводили непосредственно в камере подготовки спектрометра при комнатной температуре. Перенос образцов в камеру анализатора для воспроизведения РФЭ спектров после различных обработок осуществляли без контакта с атмосферой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Для исследования роли носителя в реакции (2) исследовали воздействие водорода и смесей $\text{H}_2 + \text{O}_2$ на чистую пленку оксида молибдена при давлениях газовой фазы 5—150 Торр и времени экспозиции от 10 мин до 20 ч. Ни в одном случае, по данным РФЭС, мы не наблюдали каких-либо изменений в спектральном районе $\text{Mo}3d$, что свидетельствует об отсутствии воздействия реакционной среды с поверхностью MoO_3 . Отличный результат получался при экспозиции образца атомарным водородом. Атомизацию H_2 проводили на раскаленной вольфрамовой проволоке при температуре $\sim 2000^\circ\text{C}$ и давлении 10^{-6} Торр. На рис. 1 представлены изменения, наблюдаемые в районе $\text{Mo}3d$ в зависимости от времени воздействия атомарного водорода на образец. Как видно из рисунка, при малых временах восстановление оксида сопровождается обра-

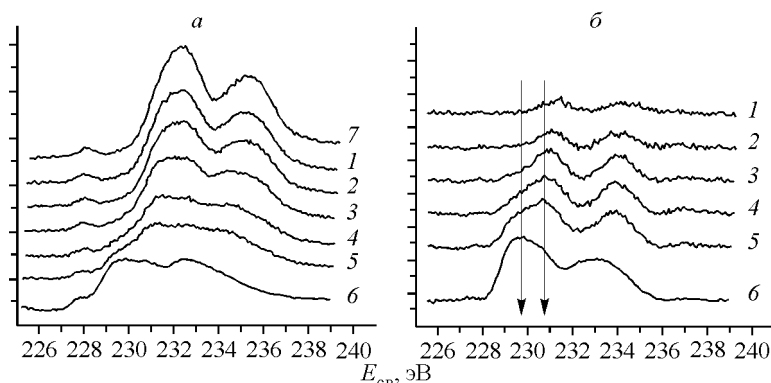


Рис. 1. Изменения в спектральном районе $\text{Mo}3d$ для пленки MoO_3 в процессе атомизации водорода на вольфрамовой проволоке при $P_{\text{H}_2} = 10^{-6}$ Торр в течение: 1 — 1, 2 — 3, 3 — 10, 4 — 30, 5 — 100, 6 — 300 (мин), 7 — исходный MoO_3 ; *a* — оригинальные спектры, *b* — разностные спектры

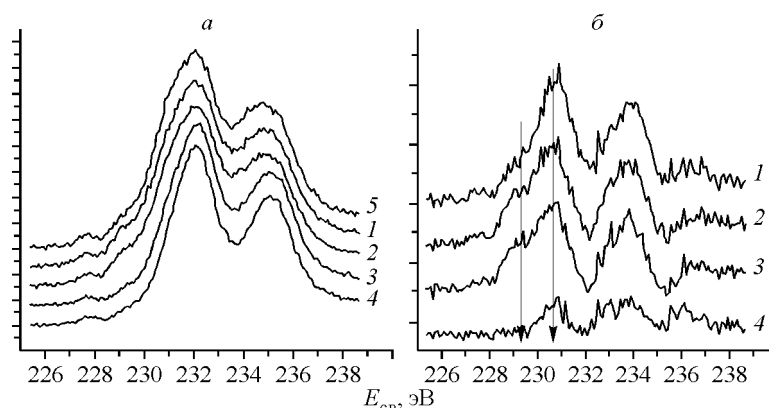


Рис. 2. Изменения в спектральном районе Mo3d для катализатора с соотношением Pt4f/Mo3d = 0,2, после воздействия смесей H₂+O₂ различного состава в течение 30 мин. Состав смеси — P_{H₂} = 5 Торр; P_{O₂} : 1 — 5, 2 — 25, 3 — 50, 4 — 100 (Торр); а — оригинальные спектры, б — разностные спектры

зованием состояния Mo(V) с энергией связи E_{св} (Mo3d_{5/2}) = 230,8 эВ. С увеличением времени появляются дополнительные пики, характеризующиеся значением E_{св} = 229,8 эВ, что соответствует состоянию Mo(IV). При насыщении состояние Mo(IV) доминирует в спектре в соответствии с формулой молибденовой бронзы H_{1,6}MoO₃ [18].

После напыления платины на оксидную подложку восстановление молибдена наблюдалось под действием молекулярного водорода при условии, что содержание платины в катализаторе достаточно велико. В этом случае, так же как и в предыдущем, на начальном этапе часть молибдена в оксиде восстанавливалась до состояния Mo(V). В дальнейшем появлялось состояние Mo(IV), а восстановление катализатора завершалось после полного превращения оксида молибдена в молибденовую бронзу.

Важно отметить, что эффект восстановления носителя наблюдался также при воздействии смесей H₂+O₂, даже в условиях многократного избытка кислорода. На рис. 2 представлены оригинальные и разностные спектры района Mo3d для катализатора, характеризующегося соотношением Pt4f/Mo3d = 0,2, после экспозиции газовых смесей в течение 30 мин. В экспериментах парциальное давление водорода составляло 5 Торр, а давление кислорода варьировалось в интервале 5—100 Торр. Как видно из рисунка, во всех случаях наблюдалось частичное восстановление оксида молибдена, в основном до состояния Mo(V), причем доля восстановленного состояния в образце постепенно уменьшалась с ростом парциального давления кислорода в смеси.

Для выяснения влияния количества напыленной платины на скорость и глубину восстановления MoO₃ была приготовлена серия образцов модельных катализаторов, отличающихся соотношением Pt4f/Mo3d. Для каждого образца проводили несколько экспозиций H₂ (P = 5 Торр), после чего записывали фотоэлектронный спектр района Mo3d. В каждом случае рассчитывали долю восстановленных состояний, Mo(IV)+Mo(V)/Mo как функция времени воздействия водорода. Полученные кинетические кривые восстановления представлены на рис. 3. Как оказалось, способность катализатора к восстановлению в водороде определяется содержанием платины в образце. При малых соотношениях Pt4f/Mo3d катализатор оказался

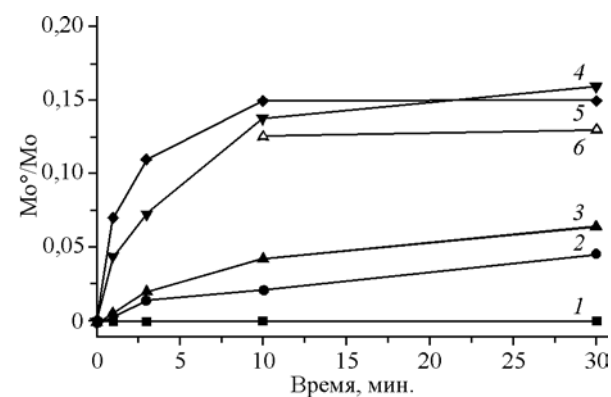


Рис. 3. Изменения во времени относительного содержания восстановленных состояний молибдена для Pt/MoO₃ после экспозиции водорода при P_{H₂} = 5 Торр для образцов с соотношением Pt4f/Mo3d: 1 — 0,09, 2 — 0,17, 3 — 0,34, 4 — 0,71, 5 — 1,35, 6 — 7,1

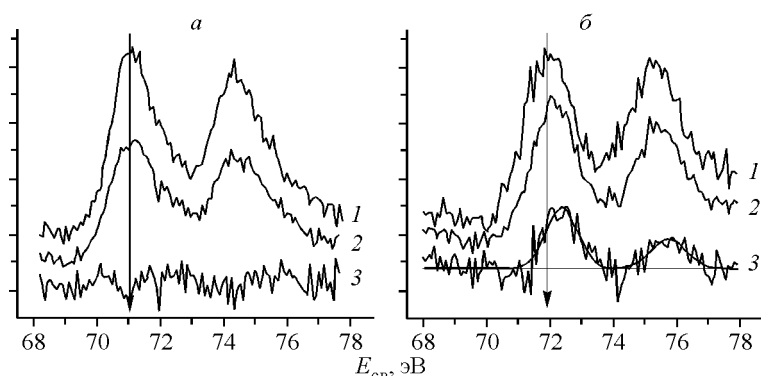


Рис. 4. Спектральный район Pt4f для катализаторов, характеризуемых соотношением Pt4f/Mo3d: а — 0,2, б — 0,03; 1 — исходные образцы, 2 — после обработки в водороде при $P_{\text{H}_2} = 5$ Торр в течение 30 мин, 3 — разностные спектры

совершенно инертным; небольшой эффект наблюдался для образца с соотношением Pt4f/Mo3d = 0,17. При большом содержании платины восстановление оксида молибдена протекало весьма быстро.

Соответствующие отличия в поведении катализаторов отмечались и в состоянии платины. На рис. 4 представлены изменения, наблюдаемые в районе Pt4f для образцов с соотношением Pt4f/Mo3d, равным 0,2 и 0,03. В обоих случаях приведены спектры исходных образцов (кривые а) и обработанных в водороде при $P = 5$ Торр в течение 200 мин (б). Разностные спектры (б—а) представлены зависимостью (в). Из рисунка видно, что для катализатора с относительно высоким содержанием платины обработка в водороде не приводит к изменению состояния Pt, о чем свидетельствует отсутствие заметных пиков в разностном спектре. Для образца с низким содержанием платины после обработки в H_2 линия Pt4f_{7/2} несколько сужается и смещается в сторону больших значений $E_{\text{св}}$. В результате в разностном спектре появляется дублет Pt4f, для которого положение максимума линии 4f_{7/2} смещается в сторону больших значений $E_{\text{св}}$ на 0,5 эВ относительно спектра исходного образца.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что реакция глубокого окисления водорода на платиновых металлах протекает через стадии диссоциации реагентов на поверхности с формированием адсорбированных состояний $\text{H}_{\text{адс}}$ и $\text{O}_{\text{адс}}$. Атомарно адсорбированные водород и кислород эффективно взаимодействуют между собой, образуя H_2O , которая в условиях реакции быстро десорбируется в газовую фазу [1]. Таким образом, наличие $\text{H}_{\text{адс}}$ на поверхности платины может служить критерием активности катализатора в реакции (1). В данной работе из-за особенностей нашей аппаратуры мы не проводили оценку скорости реакции, а метод РФЭС не чувствителен к водороду. Однако для исследованной системы атомарный водород, адсорбированный на частицах платины, обладает способностью переходить на носитель в результате эффекта спилловера, восстанавливая MoO_3 до молибденовой бронзы. Доказательством участия именно атомарного водорода в этом процессе могут служить данные, приведенные на рис. 1. Как оказалось, оксид молибдена устойчив к действию молекулярного водорода, но после активации H_2 на раскаленной вольфрамовой проволоке быстро восстанавливается с образованием состояний Mo(IV) и Mo(V). Для модельного катализатора мы наблюдали восстановление молекулярным водородом, причем спектр района Mo3d такого образца и молибденовой бронзы, полученной под действием атомарного водорода, совпадают. Можно утверждать, что способность катализатора восстанавливаться в водороде свидетельствует о его активности в реакции образования воды.

Важно отметить, что восстановление подложки наблюдалось также в реакционных смесях $\text{H}_2 + \text{O}_2$, содержащих значительный избыток кислорода, т.е. формально, в окислительных условиях. Как видно из рис. 2, в этом случае, в отличие от чистого водорода, в спектре Mo3d доминирует состояние Mo(V). Такая структура спектра характерна для оксидной пленки (см. рис. 1)

на начальных этапах восстановления атомарным водородом. Разумно предположить, что в условиях газовой смеси уменьшается скорость и глубина восстановления MoO₃. По-видимому, это связано с одновременным протеканием реакции (1) на частицах платины, что приводит к уменьшению концентрации N_{адс}, а значит, и скорости спилловера. Кроме того, нельзя исключить частичного окисления образующейся молибденовой бронзы кислородом из газовой фазы, как показано в работе [19]. Утверждение о том, что существует прямая корреляция между активностью катализатора в реакции образования воды и скоростью восстановления оксида молибдена в водороде положено в основу объяснения причин, приводящих при определенных условиях к изменению маршрута реакции окисления водорода. Как видно из рис. 3, скорость восстановления MoO₃, а значит и скорость реакции (1), сильно зависит от содержания платины в катализаторе. Изменение соотношения Pt4f/Mo3d от 0,07 до 0,71 (графики "а" и "г") в исследованных образцах сопровождается ростом начальной скорости восстановления не менее чем на три порядка. Известно, что при термическом напылении металлов на оксидные подложки на поверхности формируются трехмерные частицы металлов, причем размер частиц растет с увеличением дозы напыления. Если предположить, что лимитирующей стадией восстановления оксида молибдена является спилловер N_{адс} с металла на подложку, то скорость восстановления R будет пропорциональна величине межфазной границы металл—оксид l . Принимая во внимание, что метод РФЭС можно рассматривать как поверхностно чувствительный для частиц, имеющих размер $D \gg \lambda$ (λ — средняя длина свободного пробега электрона) и объемный для $D < \lambda$, то для этих крайних случаев можно составить следующие соотношения между скоростью восстановления и содержанием платины в модельных катализаторах:

$$R \sim (\text{Pt}4f/\text{Mo}3d)^{1/2}, \quad (3)$$

$$R \sim (\text{Pt}4f/\text{Mo}3d)^{1/3}. \quad (4)$$

Таким образом, увеличение содержания платины в катализаторе в 10 раз должно сопровождаться ростом скорости восстановления не более чем в три раза. Очевидно, что исключительно структурными особенностями невозможно объяснить данные рис. 3. Мы предполагаем, что потеря способности катализатора к восстановлению в водороде при низком содержании Pt связана с превращением частиц металла с образованием гидрида платины PtH_x. Вероятно, эта реакция более предпочтительна для мелких частиц, что характерно для малого содержания платины. При высоком содержании Pt в катализаторе образуются частицы большего размера, устойчивые к воздействию водорода в условиях наших экспериментов. Доказательством этого предположения могут служить данные, приведенные на рис. 4. Видно, что в случае относительно крупных частиц (левый рисунок) воздействие водорода не приводит к каким-либо изменениям в районе Pt4f. Для мелких частиц (Pt4f/Mo3d = 0,03) происходит смещение линии Pt4f_{7/2} в сторону больших значений энергий связи, а на разностном спектре появляется пик, имеющий E_{св} приблизительно на 0,5 эВ большее, чем в исходной платине. Как известно, электроотрицательность водорода выше, чем платины, что объясняет формальное окисление металла при образовании гидрида.

Также нельзя исключить структурных изменений носителя при взаимодействии горячих атомов платины с поверхностью MoO₃. В этом случае возможна экранировка частиц платины оксидной пленкой, что будет сопровождаться блокированием адсорбции водорода и, как следствие, подавлением восстановления оксида молибдена. Такое поведение известно в литературе как эффект сильного взаимодействия металл—носитель (СВМН), который обычно проявляется после восстановления нанесенных металлических катализаторов в водороде при температуре выше 500 °С. Согласно данным РФЭС после перехода катализатора в состояние СВМН происходит частичное восстановление носителя, тогда как положение линий металла остается практически неизменным [20]. В нашем случае, напротив, после напыления малых доз платины структура спектра района Mo3d остается неизменной, а после экспозиции водорода наблюдаются определенные изменения в районе Pt4f (см. рис. 4). Таким образом, объяснение данных рис. 3 на основе образования гидрида платины представляется более предпочтительным.

Мы предполагаем, что каталитические свойства гидрида платины кардинальным образом отличаются от свойств металла. Так, PtH_x , вероятно, не способен адсорбировать в диссоциативной форме ни водород, ни кислород, а значит, и проявлять каталитическую активность в реакции образования воды. С другой стороны водород, входящий в состав гидрида платины, может взаимодействовать с молекулой O_2 или с кислородом, адсорбированным в молекулярной форме, образуя перекись водорода. Механизм этой реакции в настоящий момент не ясен. Можно предположить, что ключевым интермедиатом в данном случае выступает атомарный водород, образующийся в результате разложения гидрида платины. Доказательством этого служат данные работы [21], в которой показано, что при разложении фазы гидрида палладия значительная часть водорода выделяется в атомарной форме. Образующийся атомарный водород эффективно взаимодействует с молекулой кислорода в соответствии с реакцией (2). Такая схема процесса образования перекиси водорода обычно используется в электрохимии для обоснования механизма формирования H_2O_2 при напуске в катодную область кислорода в ходе электролиза минеральных кислот [22].

В заключение для нашего катализатора можно определить условия, в которых предпочтительно будет наблюдаться образование воды или перекиси водорода. Эти условия непосредственно вытекают из свойств гидридов платиновых металлов. Так, для палладия равновесие в системе



смещается в сторону образования гидрида при понижении температуры и росте давления водорода [23]. Аналогично, реакция глубокого окисления, т.е. реакция (1), будет доминировать при высоких температурах и относительно низких давлениях реакционной смеси. При повышении давления и понижении температуры возможно изменение маршрута реакции и образование H_2O_2 . Кроме того, необходимым условием для реализации реакции (2) является наличие катализатора, состоящего из ультрадисперсных частиц платины.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (грант № 07-03-00266) и CRDF (грант № RC1-2331-NO-02) за финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. – М.: Наука, 1986.
2. Поспелова Т.А., Кобозев Н.И., Еремин Е.Н. // Журн. физ. химии. – 1961. – **35**. – С. 298 – 305
3. Krishnan V.V., Dokoutchaev A.G., Thompson M.E. // J. Catal. – 2000. – **196**. – P. 366 – 374.
4. Burch R., Ellis P.R. // Appl. Catal. B. – 2003. – **42**. – P. 203 – 211.
5. Gaikwad A.G., Sansare S.D., Choudhary V.R. // J. Mol. Catal. A. – 2002. – P. 143 – 149.
6. Choudhary V.R., Samanta C. // J. Catal. – 2006. – **238**. – P. 28 – 38.
7. Chinta S., Lunsford J.H. // Ibid. – 2004. – **225**. – P. 249 – 255.
8. Liu Q., Lunsford J.H. // Appl. Catal. A. – 2006. – **314**. – P. 94 – 109.
9. Dissanayake D.P., Lunsford J.H. // J. Catal. – 2003. – **214**. – P. 113 – 120.
10. Hun Y.-F., Lunsford J.H. // Ibid. – 2005. – **230**. – P. 313 – 316.
11. Hun Y.-F., Lunsford J.H. // Catal. Lett. – 2005. – **99**. – P. 13 – 19.
12. Lunsford J.H. // J. Catal. – 2003. – **216**. – P. 455 – 460.
13. Choudhary V.R., Samanta C., Choudhary T.V. // J. Mol. Catal. A. – 2006. – **260**. – P. 115 – 120.
14. Samanta C., Choudhary V.R. // Catal. Commun. – 2007. – **8**. – P. 73 – 79.
15. Miyake T., Hamada M., Sasaki Y., Oguri M. // Appl. Catal. A. – 1995. – **131**. – P. 33 – 42.
16. Clerici M.G., Ingallina P. // Catalysis Today. – 1998 – **41**. – P. 351 – 364.
17. Kuznetsova N.I., Detusheva L.G., Kuznetsova L.I. et al. // J. Mol. Catal. A. – 1996. – **114**. – P. 131 – 139.
18. Sermon P.A., Bond G.C. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. – 1976. – **72**. – P. 933 – 941.
19. Pereira da Silva M.A., Viera R.A.M., Schmal M. // Appl. Catal. A. – 2000. – **190**. – P. 177 – 190.
20. Kalinkin A.V., Pashis A.V. // React. Kinet. Catal. Lett. – 1992. – **46**. – P. 33 – 38.
21. Nowicka E., Wolfram Z., Lisowski W., Du R. // Appl. Surf. Sci. – 1996. – **93**. – P. 53 – 58.
22. Рему Г. Курс неорганической химии. Т. 1. – М.: ИЛ, 1963.
23. Мюммертз Э. Гидриды переходных металлов. – М.: Мир, 1975.