

NANOS IN PORAZDELITEV PLATINE NA KERAMIČNIH PODLAGAH PRI PRIPRAVI KATALIZATORJEV ZA HETEROGENO KATALIZO

DEPOSITION AND DISTRIBUTION OF PLATINUM ON A CERAMIC SUPPORT FOR CATALYSTS' PREPARATION IN HETEROGENOUS CATALYSIS

Petra Gorišek, Jadran Maček, Marjan Marinšek

Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Aškerčeva 5, 1000 Ljubljana, Slovenija
petra.gorisek@uni-lj.si

Prejem rokopisa - received: 2001-10-03; sprejem za objavo - accepted for publication: 2001-12-20

Nanos žlahtnih kovin na različnih keramičnih podlagah se uporabljajo za pripravo katalizatorjev za heterogeno katalizo. Racionalno nanašanje drage kovine, kot je platina, zahteva obvladovanje procesov za nanos in dobro porazdelitev le te na keramičnem nosilcu. Ob zelo finih disperzijah platine na površini podlage je treba zagotoviti tudi dovolj dolgo dobo uporabnosti katalizatorja.

Platino smo nanašali na površino keramične podlage ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) po metodi impregnacije. Karakteristike nanosa kovine smo spreminjali z različno sestavo in koncentracijo prekurzorja ter modifikacijami pri postopkih nadaljnje termične obdelave (klasično sušenje in sušenje v mikrovalovni peči ter kalcinacija).

Karakteristike dobljenih nanosov smo spremljali z elektronsko mikroskopijo (SEM, EDS), vsebnost platine na podlagi pa določali s kemijsko analizo. Rezultati poskusov kažejo, da z izbiro pogojev lahko vplivamo na procese v tekoči tanki plasti na površini podlage in s tem na število delcev platine, njihovo velikost in porazdelitev po površini.

Glavne besede: platina, heterogeni katalizatorji, priprava

Noble-metal deposits on different ceramic supports are used for the preparation of catalysts in heterogeneous catalysis. The rational deposition of a noble metal, such as platinum, demands a well-controlled deposition processes and fine dispersion of the metal on the ceramic substrate. A very fine dispersion on the surface of the substrate is needed to ensure a long service life.

Samples of supported single-metal catalysts (platinum on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) were prepared using the incipient wetness impregnation method. The characteristics of the metal deposits were modified by varying the precursor solutions' composition and concentration and by modifications to the subsequent thermal treatment (drying or microwave drying and calcination).

The characteristics of the deposit were determined using chemical analysis and electron microscopy. The results demonstrate that the processes in the liquid film on the substrate surface can be influenced by a variation in the experimental conditions. This also affects the number of platinum particles, their size and the distribution on the carrier surface.

Key words: platinum, heterogeneous catalyst, preparation

1 UVOD

Heterogena katalitska oksidacija je industrijsko pomemben proces. Delna ali popolna je pomembna pri oksidaciji etena¹, propena¹, proizvodnji žveplene kisline¹, oksidaciji ogljikovodikov v avtomobilskih izpuhih^{1,2} in številnih drugih. V zadnjem času se za ohranjanje delovnega in naravnega okolja uveljavljajo procesi za odstranjevanje različnih organskih komponent in polutantov iz zraka s katalitsko oksidacijo. V nasprotju z industrijskimi reakcijami pa katalitska oksidacija hlapnih organskih komponent (VOC) v plinski mešanici poteka tudi pri nižjih koncentracijah reaktantov (pogosto pod 1000 ppm) in z velikim prebitkom kisika³.

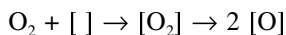
Modeliranje katalitskih oksidacijskih sistemov, kjer sodelujejo hlapne organske komponente (VOC) v različnih razmerah je zelo zahtevno. Še posebej to velja za plinske mešanice, kjer se z eksperimentalnimi pogoji spreminja površinska kinetika, ki je odločilna pri pospeševanju ali zaviranju oksidacije komponent³. Reakcijski mehanizem popolne katalitske oksidacije je

odvisen od vrste uporabljenega katalizatorja. Navadno za oksidacijske reakcije uporabljamo dve vrsti katalizatorjev: kovinske okside ali žlahtne kovine (supported or unsupported catalysts). Pri katalizirani oksidaciji uporabljamo velik prebitek kisika (molsko razmerje $\text{O}_2/\text{VOC} \sim 10^2\text{-}10^3$), kar nam omogoča, da pri izračunih upoštevamo samo spremembo VOC³.

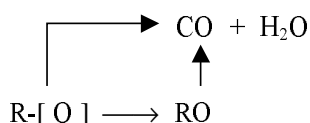
Oksidi kovin 3b in 2b skupine periodnega sistema so navadno manj aktivni kot katalizatorji z nanosom žlahtnih kovin. Literatura za katalitske oksidacije na kovinskih oksidih je obširnejša od tiste za katalizatorje z žlahtnimi kovinami. Tako se veliko število čistih in mešanih kovinskih oksidov uporablja za popolno oksidacijo sledov VOC. Kot aktivno komponento pri katalizatorjih z nanosom žlahtnih kovin uporabljamo: Pt, Pd, Ag, Au, Ru, Rh, Os, Ir^{4,5,6}. Ponavadi so te kovine nanosane na nosilec, kot sta SiO_2 in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^{4,7}. Največkrat uporabljeni kovini sta platina in paladij ter njuni mešanici. Reakcije oksidacije ponavadi potekajo pri povišanih temperaturah, pri katerih lahko poteče sintranje aktivne in nosilne komponente katalizatorja,

izhlapevanje kovine in nastanek oksidov uporabljenih kovin. Delež kovine na podlagi nam omejuje tudi njihova visoka cena in dostopnost na trgu.

Mehanizem oksidacije VOC na površini žlahtnih kovin lahko poenostavljeno opišemo ³:



[] pomeni površino katalizatorja. V prvi fazi katalize se O_2 disociativno adsorbira na površini. Nato sledi direktna reakcija VOC z [O], ali pa se ta prej adsorbira na površini. Golodet je predpostavil, da reakcija poteka po paralelnem mehanizmu ⁸.



Namen našega dela je bila raziskava nanosa platine na keramično podlago z impregnacijsko metodo in študij vpliva pogojev na karakteristike dobljenih nanosov.

2 EKSPERIMENTALNO DELO

Žlahtno kovino, tj. platino smo nanašali na površino keramične podlage ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) po metodi impregnacije. Ploščice $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($3 \times 3 \times 0,5$ mm) smo omočili z raztopino heksakloroplatinske (VI) kisline (Merck, Suchardt). S spreminjanjem koncentracije platine, tj. heksakloroplatinske (VI) kisline, in spremembo medija (voda ali etanol; 96%, Merck, Darmstadt) ter z modifikacijami pri postopkih nadaljnje termične obdelave (klasično sušenje: $T=105$ °C, $t=30$ minut, in sušenje v mikrovalovni pečici: $P=750$ W, $t=10$ min, ter kalcinacija: $T=500$ °C, $t=2$ h) smo spremljali razlike porazdelitve platine po površini nosilca.

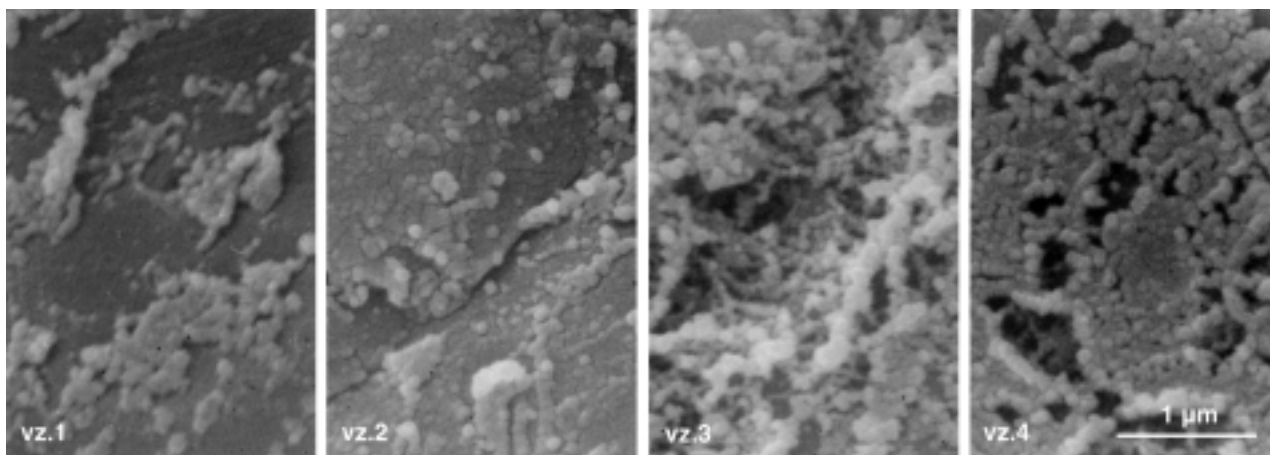
Karakteristike dobljenih nanosov smo ugotavljali z vrstično elektronsko mikroskopijo SEM (JEOL T 300) in EDS (energy disperzive X-ray spectrometry, JEOL JSM-5800 Scanning microscope). Vsebnost platine na

podlagi smo ugotavljali s kemijsko analizo ⁹. Z aparaturo DSC (diferenčna dinamična kalorimetrija, Mettler TA 4000, DSC-20) smo spremljali toplotne učinke pri vzorcih katalizatorja v atmosferi suhega zraka in zmesi zraka z modelno substanco, tj. etanolom (temperaturni interval 50-400 °C, segrevalna hitrost $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) ¹⁰.

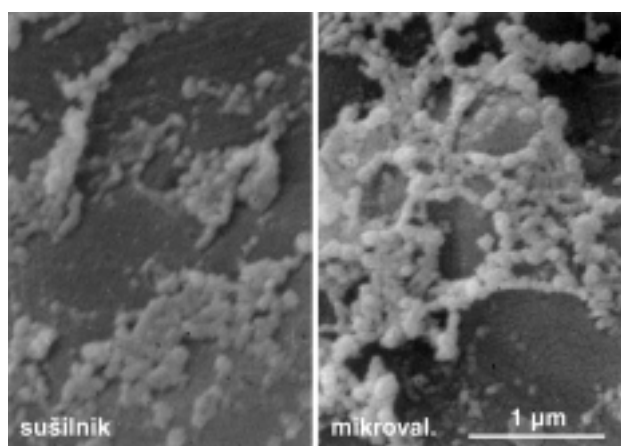
3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Katalitska oksidacija nezaželenih komponent v zraku se vedno pogosteje uporablja za varovanje delovnega in naravnega okolja. Ključni deli takih naprav so sistemi za vpihovanje in kroženje zraka skozi napravo, katalitski reaktor s katalizatorjem, toplotni menjalniki oziroma sistem za racionalno porabo in recikliranje toplotne energije ter naprave za avtomatizacijo in vodenje procesa ¹¹. Te naprave se med seboj precej razlikujejo glede na pretoke zraka na časovno enoto in po samem nastopu ter v izvedbi. Ključni del teh naprav je ustrezen katalitski material. V svetu se v ta namen uporabljajo nanosi žlahtnih kovin na keramični nosilec ali pa različni kovinski oksidi in njihove mešanice. Glede na visoko ceno platine in paladija se ta vrsta katalizatorja pripravljata z nizkim deležem kovine, ki še zagotavlja ustrezno delovanje katalizatorja. V tem primeru moramo zagotoviti enakomerno porazdelitev kovine po keramični podlagi. Za pripravo te vrste katalizatorja se največ uporablja impregnacijska metoda, pri kateri se na nosilec nanese raztopina žlahtne kovine, ki se nato s termično obdelavo prevede v kovinski nanos. Postopek impregnacije je na prvi pogled zelo enostaven, vendar cela vrsta parametrov vpliva na disperzijo platine na keramični podlagi. Med pomembnimi dejavniki so koncentracija platine v raztopini, medij, v katerem je raztopljena, dodatek površinsko aktivne snovi, način sušenja ter termične obdelave, vrsta materiala, poroznost in druge karakteristike nosilca ter predpriprava površine.

V prvi seriji poskusov smo spremljali vpliv koncentracije platine v začetni raztopini na nanos. Množina



Slika 1: Mikrostruktura vzorcev 1-4 po termični obdelavi, ugotovljena s SEM pri 20000-kratni povečavi
Figure 1: Microstructure of samples 1-4 after the thermal treatment



Slika 2: Mikrostruktura vzorca 1 pri sušenju v sušilniku in sušenju v mikrovalovni pečici, ugotovljena s SEM pri 20000-kratni povečavi

Figure 2: Microstructure of sample for conventional and microwave drying

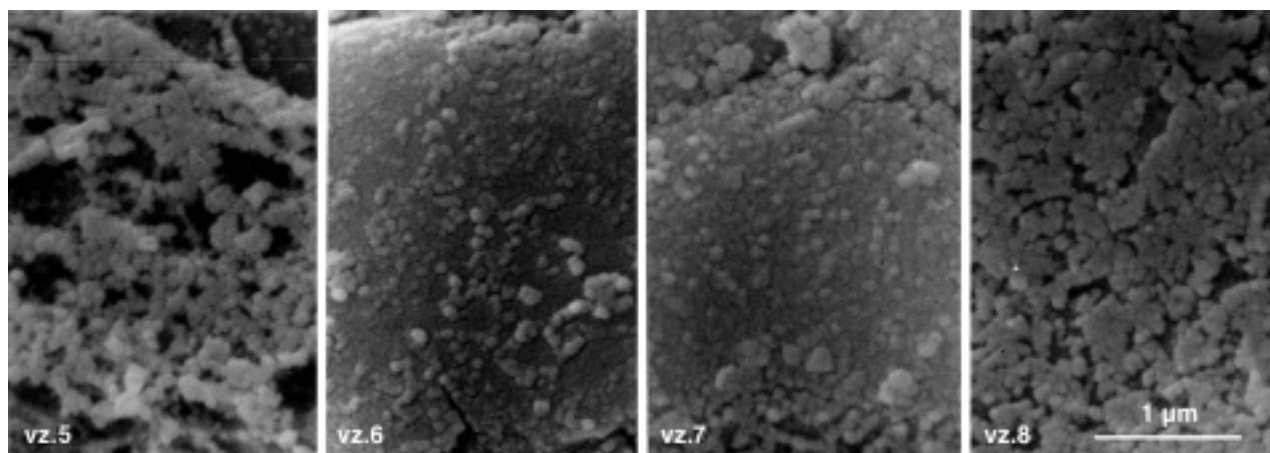
izločene platine na podlagi je bila proporcionalna izhodni koncentraciji platine v raztopini in se je z njeno povečano vrednostjo dvigala. Na osnovi rezultatov naših poskusov in upoštevanja cene izhodnega reaktanta (platine) smo za naslednje eksperimente izbrali 1% raztopino platine.

Pri nadaljnjem delu smo na nanose platine vplivali z dodatkom površinsko aktivne snovi (triton X-305, Riedel-de Haen). Nasprotno od raztopine platinskega prekursorja v destilirani vodi se sistem v prisotnosti tritona vede drugače. Poskusili smo ugotoviti optimalno koncentracijo tritona za oblikovanje platinskih nanosov. Pri dodatku tritona pod kritično micelno koncentracijo (1 ppm) množina platine na podlagi narašča. Ko prekoračimo kritično micelno koncentracijo tritona v naših razmerah (10 ppm), pa je njegov učinek po pričakovanju nasproten in se množina platine na nosilcu zmanjšuje. Namen teh poskusov ni bil določiti točno koncentracijo tritona, temveč smo želeli najti mejo kritične micelne koncentracije.

V nadaljevanju smo spremljali nanos platine v vodnih in etanolnih raztopinah. S **slike 1** je razvidno, da se pri dodatku površinsko aktivne snovi vodni raztopini platine (vzorec 2) na površini izloči več platine kot pri vzorcu 1, pripravljenem iz vodne raztopine platine. Na podlagi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se pri uporabi etanolnih raztopin izloči več platine. Ugoden vpliv tritona se pokaže tudi v etanolnih raztopinah. Z uporabo te površinsko aktivne snovi smo pri isti koncentraciji prekursorja dobili pri etanolnih raztopinah največ platine na nosilcu. S kemijsko analizo smo določili množino platine pri vzorcih (tabela 1, vzorci 1-4). Največ izločene platine smo opazili pri dodatku 1 ppm tritona v etanol (vz. 4, tabela 1). Delci platine so približno enake velikosti, tj. 150 nm.

Pogoji pri termični obdelavi vzorcev v precejšnji meri vplivajo na karakteristike nanosov platine. Termično obdelavo delimo na sušenje in kalcinacijo impregniranega materiala. Za oblikovanje dobre disperzije platine na podlagi je faza sušenja zelo pomembna. Pri tem se začne odparevanje vode (ali drugega uporabljenega medija), nastanejo prenasočene raztopine platine, homogene in heterogene nukleacije ter izločanje kristalčkov prekursorja na površini nosilca. Z dinamiko sušenja lahko vplivamo na stopnjo prenasočenja v raztopini in nukleacijsko hitrost. Pri pospešenem sušenju bi morala biti slednja višja, kar naj bi vodilo do večjega števila jeder in posledično manjših kristalčkov izkristaliziranega prekursorja.

Spremljali smo razlike v nanosih žlahtne kovine na nosilcu pri sušenju v sušilniku in sušenju v mikrovalovni pečici. Rezultati so prikazani na **sliki 2**. S posnetkov SEM smo ugotovili večje izločanje platine pri sušenju v mikrovalovni pečici, vendar nam te ugotovitve kemijska analiza ni potrdila. S posnetkov je razvidno, da se platina (pri kalcinaciji) na opazovano površino enakomerneje porazdeli pri sušenju v sušilniku. V mikrovalovni pečici poleg samega sušenja nastanejo sekundarni vplivi mikrovalov, ki lahko povzročijo neenakomerno izločanje



Slika 3: Mikrostruktura vzorcev 5-8 po termični obdelavi, ugotovljena s SEM pri 20000-kratni povečavi

Figure 3: Microstructure of samples 5-8 after thermal treatment

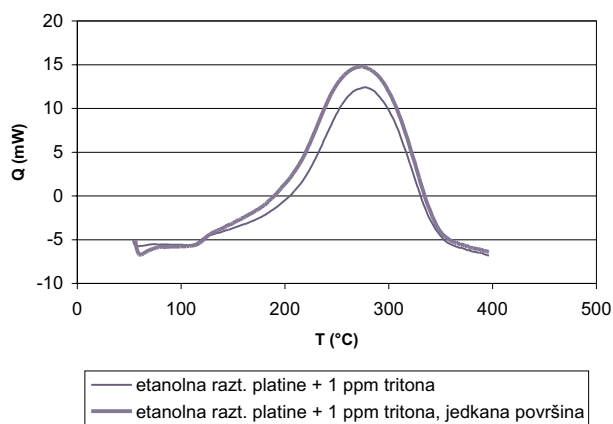


Diagram 1: Primerjava učinkovitosti vzorcev 4 in 8 z DSC

Diagram 1: Comparison of the efficiency of samples 4 and 8 by DSC

platine po površini podlage, kar opazimo kot skupke platine na delu površine in površino brez nanosa na drugem delu nosilca.

Vpliv predpriprave podlage pred nanašanjem platine smo spremljali tako, da smo nosilec $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pred poskusi jedkali z raztopino $(\text{NH}_4)_2\text{HF}_2$ (1% raztopina, 20 min). Platino smo nanegli na nosilec iz vodnih in etanolnih raztopin, z dodatka tritona ali brez njega. S SEM posnetkov (**slika 3**) je razvidno, da se je na opazovani površini izločila tanka in homogena plast platine, t.j., da smo na površini opazili veliko manj področij brez nanosa platine. Rezultati kemijske analize so podani v tabeli 1 (vz. 5-8). Tudi pri tej seriji poskusov se je izločilo največ platine pri uporabi etanolne raztopine z 1 ppm tritona (vz. 8, **tabela 1**).

Tabela 1: Množina platine v vzorcih

Table 1: Platinum content of the sample

| vzorec | mas.% platine |
|---|---------------|
| vz.1 (vodna razt. platine) | 0,011 |
| vz.2 (vodna razt. platine + 1 ppm tritona) | 0,020 |
| vz.3 (etanolna razt. platine) | 0,025 |
| vz.4 (etanolna razt. platine + 1 ppm tritona) | 0,029 |
| vz.5 (vodna razt. platine, jedkana površina) | 0,020 |
| vz.6 (vodna razt. platine + 1 ppm tritona, jedkana površina) | 0,026 |
| vz.7 (etanolna razt. platine, jedkana površina) | 0,036 |
| vz.8 (etanolna razt. platine + 1 ppm tritona, jedkana površina) | 0,040 |

Vzorci smo glede na njihovo katalitsko učinkovitost preskušali z aparaturom DSC. V merilno celico aparature smo vodili zmes modelne substance (etanol) in zraka. Z meritvijo smo spremljali toplotne učinke, ki so posledica oksidacije alkohola na katalizatorju¹¹. Med posameznimi meritvami ni bilo velike razlike. Rahlo razliko med toplotnimi učinki vzorcev smo opazili le pri tistih, ki so bili predhodno jedkani. Razlika je vidna kot povečanje toplotnega toka (**diagram 1**), iz česar lahko zaključimo, da so ti vzorci bolj učinkoviti pri oksidaciji etanola.

4 SKLEPI

Oblikovanje platinskih nanosov na keramičnih podlagah za pripravo katalitskih materialov je odvisno od priprave in postopkov. Študij teh sistemov zahteva potreba po ustrezni učinkovitosti takega katalizatorja in varčni uporabi dragih žlahtnih kovin. Rezultati kažejo pričakovano proporcionalnost med koncentracijo platinskega prekursorja v raztopini in množino platine na podlagi. Delež platine lahko nadalje povečamo z dodatkom površinsko aktivne snovi (tritona) ali zamenjavo vodnega medija z etanolnim. Tudi v etanolnem mediju je vpliv tritona pozitiven. Velikost delcev platine na podlagi je okoli 150 nm. Pri predhodni površinski obdelavi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ podlage in jedkanja z raztopino $(\text{NH}_4)_2\text{HF}_2$ se homogenost nanosov platine poveča. Raztapljanje podlage z $(\text{NH}_4)_2\text{HF}_2$ povzroča povečanje števila aktivnih mest na površini in posledično večje izločanje platine. Pričakovanja, da bodo pri uporabi mikrovalovnega sušenja rezultati drugačni, so se uresničila, vendar v negativni smeri aglomeracije in združevanja delcev platine v večje skupke. Delovanje pripravljenih vzorcev smo preverili z metodo DSC, s katero smo dokazali, da so tako pripravljene vzorci učinkoviti. Rezultati raziskave lahko prispevajo k pripravi katalizatorjev z ustrežnejšimi nanosi platine, za podrobno razumevanje teh procesov pa bodo potrebne še dodatne raziskave.

ZAHVALA

Avtorji se zahvaljujemo Ministrstvu za šolstvo, znanost in šport za financiranje projekta PS 511-103.

5 LITERATURA

- C. N. Satterfield, Heterogeneous catalysis in practice, McGraw-Hill, New York, 1980
- M. Grayson, D. Eckroth, Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology, 3rd Ed., Wiley, New York, 1980
- J. J. Spivey, Ind. Eng. Chem. Res., 26 (1987), 2165-2180
- J. E. Sawyer, M. A. Abraham, Ind. Eng. Chem. Res., 33 (1994), 2084-2089
- S. Subramanian, J. A. Schwarz, Applied Catalysis, 74 (1991), 65-81
- P. Papaefthimiou, T. Ioannides, X. E. Verykios, Applied Catalysis B: Environmental, 13 (1997), 175-184
- A. Musialik-Piotrowska, K. Syczewska, Catalysis Today, 59 (2000), 269-278
- G. I. Golodets, Heterogeneous catalytic reactions involving molecular oxygen, 3rd Ed, Elsevier, New York, 1983
- E. B. Sandell, Colorimetric determination of traces of metals, 2nd Ed, Interscience Publisher, New York, 1950, 431-437
- Operating instruction TA 4000 system, Mettler Toledo, Version 6,3
- H. J. Rafson, Odor and VOC control handbook, McGraw-Hill, New York, 1998, 8.31-8.65