

Аннотация работы Азиева Руслана Вахаевича «Мембранные катализаторы Pt/анодный-Al₂O₃»

В настоящее время внимание многих ученых привлечено к исследованию мембран. Это связано с уникальными свойствами мембран селективно отделять одни вещества от других без значительных энергетических затрат. Мембранные методы разделения жидких и газообразных сред уже сегодня заняли прочное место в арсенале промышленных технологических процессов. Но наибольший практический интерес представляют мембраны, способные не только избирательно пропускать те или иные вещества, но и ускорять определенные химические процессы, то есть, одновременно служить и катализаторами. Поэтому важной задачей становится подбор материалов обладающих необходимыми свойствами для использования в качестве мембран-носителей для катализаторов – высокая газопроницаемость, низкая извилистость пор и возможность варьировать характеристики мембраны (толщину и пористость).

Оптимальным вариантом искомого материала могут служить пленки на основе оксида алюминия, полученные анодным окислением и обладающие упорядоченной пористой структурой. Варьируя параметры анодирования, возможно получать пленки с необходимыми толщиной и диаметром пор. Кроме того, такие свойства пленок, как наличие цилиндрических пор, высокая химическая стабильность и широкий диапазон рабочих температур позволяют говорить о перспективности их использования в качестве носителей для мембранных катализаторов.

В работе были синтезированы мембраны анодного оксида алюминия методом двухстадийного окисления металлического алюминия в 0,3 М растворе (COOH)₂ при постоянном напряжении 40 В, а также методом «Hard anodization» при напряжении 150 В (в качестве электролита использовался 0,3 М раствор (COOH)₂ в смеси вода-этиловый спирт 4:1) и температуре -14°C. Для того, чтобы сделать пленки газопроницаемыми проводилось удаление барьерного слоя в 5%-ном растворе H₃PO₄ при температуре 60°C. В рамках данной работы были синтезированы мембранные катализаторы Pt/анодный Al₂O₃ методом пропитки нагретой до 120°C мембраны анодного оксида 0,025 М раствором гексахлороплатиновой кислоты H₂PtCl₆. Последующее восстановление проводили в атмосфере водорода при 300°C в течение часа.

Данные измерения газопроницаемости мембран на основе анодного оксида алюминия по индивидуальным газам (CO₂, Ar, N₂, O₂, He) свидетельствуют о том, что основным механизмом проникновения газа через мембрану является кнудсеновская диффузия. Также, измерения показали, что газопроницаемость мембран анодного Al₂O₃ после нанесения платинового катализатора понижается, что связано с частичным заполнением пор мембраны катализатором. Формирование наночастиц платины на стенках пор подтверждается и данными электронной микроскопии. По данным ПЭМ полученные мембранные катализаторы характеризуются узким распределением каталитически активных частиц по размеру - 5±1 нм. В рамках работы было выполнено исследование каталитической активности мембранного катализатора Pt/анодный Al₂O₃ на модельной реакции гидрирования пропилена. Полученные результаты позволяют утверждать, что при температурах выше 70°C происходит полная конверсия пропилена в пропан для мембран с диаметром пор 40 нм, и при температурах выше 120 °C для мембран с диаметром пор 180 нм.

Сведения об авторе работы

1. Имя автора работы: Азиев Руслан Вахаевич

2. Название учебного заведения и курс: Факультет наук о материалах Московского Государственного Университета имени М.В. Ломоносова, 2 курс

3. Научный руководитель: Петухов Дмитрий Игоревич, магистрант 2-го г/о Факультета Наук о Материалах Московского Государственного Университета имени М.В. Ломоносова

4. Награды

1. Диплом второй степени Всероссийской олимпиады школьников по химии 2008
2. Диплом второй степени Международной научной конференции «Ломоносов-2009»

5. Публикации автора работы:

1. Азиев Р.В., Петухов Д.И., *Мембранные катализаторы Pt/анодный Al_2O_3* // **XVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008»**, апрель 2009, Москва.

2. Петухов Д.И., Булдаков Д.А., Азиев Р.В., Колесник И.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д., *Газоселективные мембраны и мембранные катализаторы на основе пленок анодного оксида алюминия*// **III Всероссийская конференция по наноматериалам (НАНО 2009)**, апрель 2009, Екатеринбург.

6. Контактные данные:

e-mail: ruslan-aziev@mail.ru

телефон: +79153481844

Рецензия-рекомендация научного руководителя на работу Р. В. Азиева “Мембранные катализаторы Pt/анодный-Al₂O₃”

Студент второго курса ФНМ Р.В. Азиев работает в лаборатории Неорганического Материаловедения на кафедре неорганической химии химического факультета МГУ в течение года. За это время Руслан проявил себя как ответственный и трудолюбивый студент, способный решать поставленные перед ним научные задачи, и освоил различные методы синтеза и исследования неорганических материалов. Кроме того, за время работы в лаборатории Руслан участвовал и стал призёром Международной научной конференции Ломоносов-2009.

Работа Руслана посвящена созданию проточных каталитических мембран Pt/анодный-Al₂O₃. Данные материалы весьма интересны с практической точки зрения, поскольку мембранные катализаторы обладают рядом преимуществ по сравнению с традиционным порошковым катализаторами, в частности более высокой селективностью и каталитической активностью. В качестве материала катализатора были выбраны частицы платины, поскольку они ускоряют протекание многих практически важных реакций. В качестве носителя был использован анодный оксид алюминия, который благодаря своей уникальной микроструктуре, системе прямых цилиндрических пор с узким распределением по размерам обладает достаточно высокой проницаемостью. В своей работе Руслан показал возможность практического использования мембранных катализаторов Pt/анодный-Al₂O₃ в реакции гидрирования непредельных углеводородов.

В рамках работы студент освоил методику измерения газопроницаемости мембран на основе оксида алюминия, а также методику измерения каталитической активности мембранных катализаторов. Многие данные, полученные в рамках выполнения работы, были проанализированы Русланом самостоятельно.

В связи с вышесказанным я, Петухов Дмитрий Игоревич, рекомендую работу Р. В. Азиева “Мембранные катализаторы Pt/анодный-Al₂O₃” для участия в конкурсе на соискание премии Н. Н. Олейникова.

Научный руководитель

магистрант 2 г/о ФНМ Д. И. Петухов

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова
Факультет Наук о Материалах

Мембранные катализаторы Pt/анодный-Al₂O₃.

РЕФЕРАТ
работы на премию им. Н. Н. Олейникова

Работу выполнил:
Студент 2 курса ФНМ
Азиев Р.В.

Научный руководитель:
Магистрант 2 г/о ФНМ
Петухов Д.И.

Москва 2009

1. Введение

Уникальное свойство мембран селективно отделять одни вещества от других без значительных энергетических затрат делает их на данный момент главным объектом внимания многих исследовательских групп. Мембранные методы разделения жидких и газообразных сред уже сегодня заняли прочное место в арсенале промышленных технологических процессов. Но наибольший интерес представляют собой мембраны, способные не только избирательно пропускать те или иные вещества, но и избирательно ускорять определенные химические процессы, то есть, одновременно служить и катализаторами. Важной задачей становится подбор материалов обладающих необходимыми свойствами для использования в качестве мембран-носителей для катализаторов – высокая газопроницаемость, низкая извилистость пор и возможность варьировать их диаметр, а также толщину мембраны.

Оптимальным вариантом искомого материала могут служить пленки на основе оксида алюминия, полученные анодным окислением и обладающие упорядоченной пористой структурой. Благодаря тому, что методика получения анодного оксида алюминия отработана достаточно хорошо, она позволяет создавать пленки с высокоупорядоченной структурой, и контролируемо варьировать диаметр пор и толщину пленки в зависимости от условий анодирования. Такие свойства получаемых пленок, как наличие цилиндрических пор, термическая и химическая стабильности пленок позволяют говорить о перспективности их использования в качестве носителей для мембранных катализаторов. Несмотря на это, тема создания катализаторов на основе мембран анодного оксида алюминия в настоящее время мало исследована.

В связи с этим, *целью данной работы* была разработка методики синтеза мембранных катализаторов Pt/анодный- Al_2O_3 , а также исследование зависимости активности этих катализаторов на модельной реакции гидрирования от параметров мембраны и размера каталитически активных частиц. Выбор платины в качестве вещества каталитически активных частиц объясняется ее высокой каталитической активностью в отношении ряда важных реакций, таких как, гидрирование/дегидрирование углеводов и реакции окисления.

2. Литературный обзор

2.1 Получение пленок анодного оксида алюминия

На сегодняшний день методика синтеза анодного Al_2O_3 отработана достаточно хорошо и позволяет получать пленки, обладающие высокоупорядоченной микроструктурой: узким распределением пор по размеру и малой извилистостью. Профессором Масудой (Masuda) и его группой был разработан метод получения анодного оксида Al_2O_3 в результате двухстадийного окисления.[1]

Методика двухстадийного окисления заключается в следующем: первоначально поверхность высокочистого алюминия (>99,99%) обрабатывается ацетоном в ультразвуковой ванне. Для удаления возможных загрязнений на поверхности металла, алюминиевая пластинка проходит травление в смеси $HF/HNO_3/HCl/H_2O$ в соотношении 1:10:20:69 После промывания дистиллированной водой производится отжиг пластинки в течении трех часов при температуре $500^\circ C$ в токе азота, чем достигается увеличение размеров кристаллитов металла. Установлено, что их размер пропорционален размеру доменов пористого оксида Al_2O_3 Последующая электрохимическая полировка в смеси $\frac{1}{4} HClO_4 + \frac{3}{4} C_2H_5OH$ позволяет удалить неровности на поверхности пластинки.

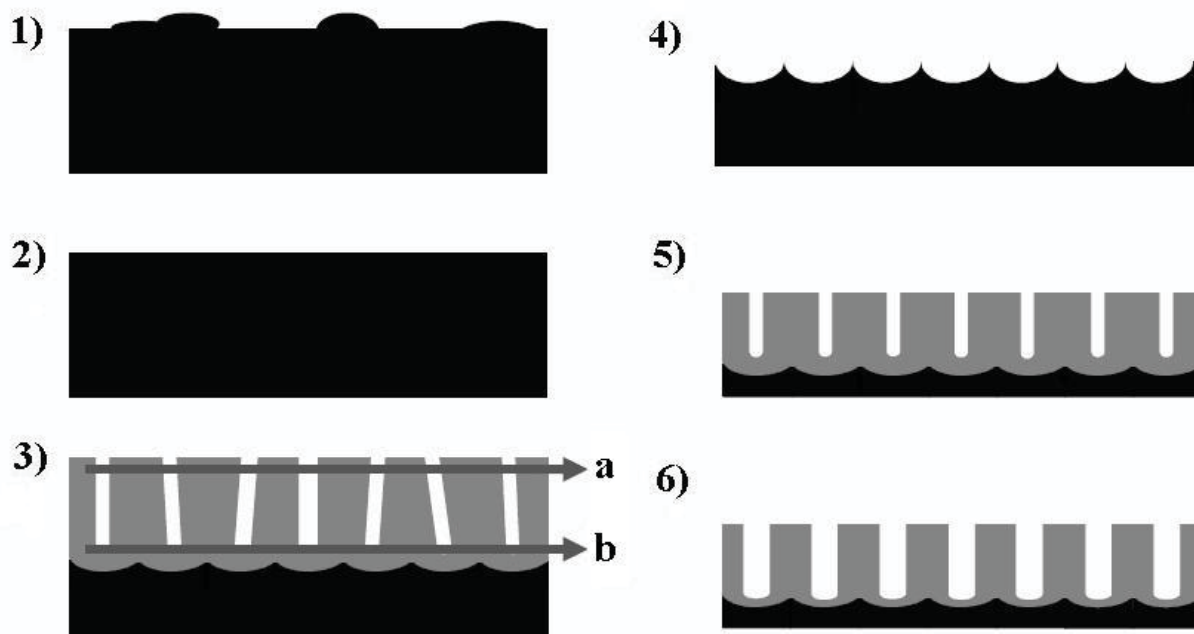


Рис 2.1 Стадии образования анодного оксида алюминия: 1) отжиг при $500^\circ C$ в течении 3 часов 2) электрополировка в растворе $\frac{1}{4} HClO_4 + \frac{3}{4} C_2H_5OH$ в течении 4 минут при напряжении 8V с перемешиванием 3) первое анодное окисление (обычно в течении 24-50 часов) 4) селективное растворение образовавшегося оксидного слоя 5) второе анодное окисление, проводимое в те же условия, что и первое анодирование 6) растравливание пор анодного Al_2O_3 в 1 М растворе фосфорной кислоты

После предварительной подготовки пластинки можно проводить первое анодное окисление. Анодирование проводят в течение различного времени (длительность первого окисления определяет степень упорядочения в конечной структуре), в электролитах: в 0,3М H_2SO_4 (при напряжении 19V), в 0,3М H_2SO_4 (при напряжении 25V), в 0,3М $H_2C_2O_4$ (напряжении 40V), в 1М растворе H_3PO_4 (при напряжении 160V), либо в 0,1М растворе H_3PO_4 (при напряжении 195V).[2,3]

Так как поры возникают на верхней поверхности алюминия случайно, то их первоначальное расположение неупорядочено. Однако в процессе длительного окисления существенную роль начинают играть отталкивающие силы между соседними порами, что приводит к самоупорядочению микроструктуры пленки.[4,5] На рисунке 2.2 отчетливо видно, что гексагонально упорядоченная система пор формируется на границе раздела металл/оксид

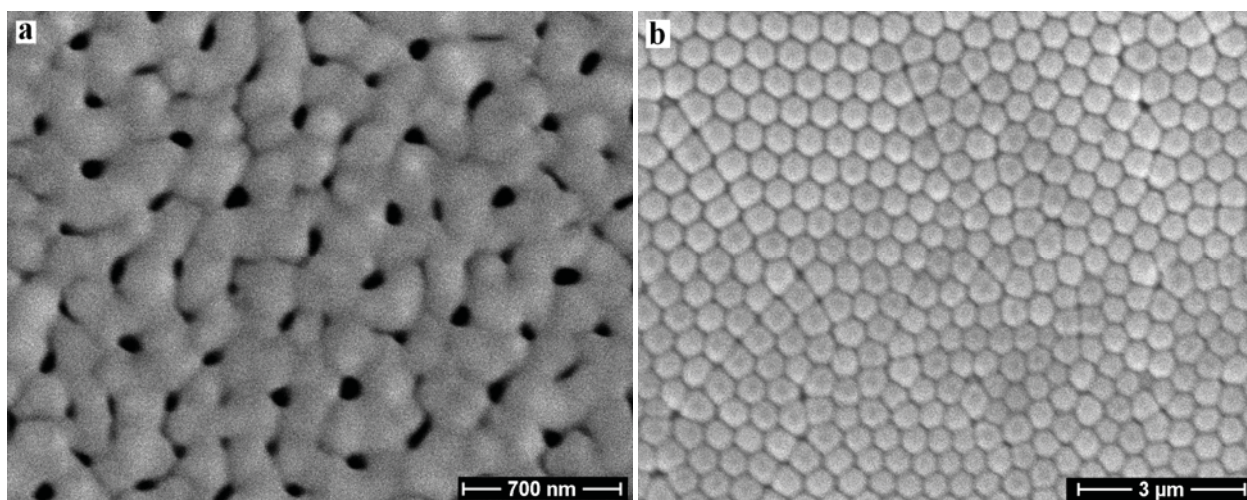


Рис 2.2 Микрофотография анодного оксида алюминия поле первого анодного окисления и удаления металлической пластинки а) верхняя сторона пленки б) нижняя сторона пленки. Эти зоны указаны также на рис 2.2

После этого пленка Al_2O_3 селективно удаляется в растворе содержащем хромовую кислоту.[6] А уже структурированная поверхность алюминиевой пластинки подвергается второму анодному окислению в аналогичных условиях. Данный метод позволяет получать пленки анодного Al_2O_3 с гексагональным упорядочением пор. В случае необходимости диаметр пор пленки может быть увеличен дополнительным травлением в 0.5-1 М растворе фосфорной кислоты.

Недостатком данного метода является низкая скорость роста пленки (2-6 мкм/час). Эту проблему может решить методика «Hard anodization» - использование более высокого по сравнению с двухстадийным окислением напряжения 100-200 В. Данный метод обеспечивает высокую скорость образования пористой оксидной пленки 40-70 мкм/час

2.3 Зависимость параметров пленки анодного Al_2O_3 от условий синтеза

Реакция образования оксида алюминия, протекающая на аноде, зависит от потенциала электрода, температуры и pH среды, который определяется концентрацией и типом используемого электролита. Это позволяет выделить следующие параметры анодирования, от которых зависит структура пленки:

- *напряжение*

Применяемое напряжение является одним из самых важных факторов влияющих на микроструктуру анодного оксида алюминия. На рисунке 2.3 приведен график зависимости

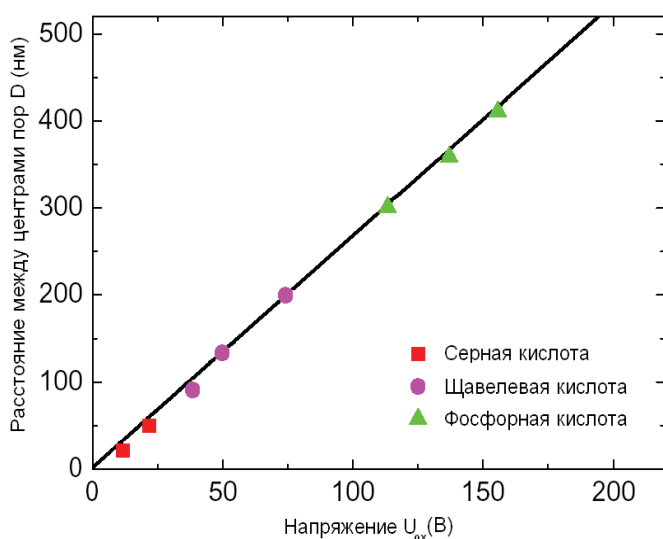


Рис 2.3 Зависимость расстояния между центрами пор от используемого напряжения

расстояния между центрами пор (D) от используемого напряжения. Из данного графика хорошо видно, что это линейная зависимость:

$$D = kU,$$

где U -напряжение, а k - коэффициент пропорциональности, лежащий в пределах $2,5 < k(\text{нм/В}) < 2,8$. [7,8] Более того, толщина барьерного слоя (W), которая может быть приблизительно оценена как половина расстояния между центрами пор, также зависит от

$$\text{напряжения: } W = \frac{1}{2} kU$$

- *тип и концентрация электролита*

В зависимости от некоторых факторов, в особенности от типа применяемого электролита могут быть получены два типа анодных пленок. Барьерный тип получается в электролитах нерастворяющих оксид алюминия, таких как водных раствор борной кислоты, бората или тартрата аммония, раствор тетрабората аммония в этиленгликоле ($5 < \text{pH} < 7$). Пленку пористого оксида алюминия можно получить применяя растворяющие электролиты: серную, фосфорную, хромовую либо щавелевую кислоты. [9,10]

Для формирования гексагонально упорядоченной структуры пор необходимо подбирать тип и концентрацию электролита, в котором проводится анодирование, а это означает, что выбор электролита довольно ограничен. Это ограничение проводится по таким параметрам, как удельная проводимость и значение pH раствора электролита. Обычно анодирование алюминия производится в серной кислоте при низком напряжении

- в пределах 5-40 V, в щавелевой кислоте при среднем потенциале (30 до 120 V) и в фосфорной кислоте при высоком напряжении (80-190 V).

Более того, значение pH электролита определяет диаметр пор пленки. Чем меньше pH, тем меньше требуется напряжение, для того, чтобы началось растворение оксида алюминия на дне поры. Поэтому поры большего диаметра формируются при использовании в качестве электролита раствора более слабой кислоты.[12]

- *температура*

В процессе анодирования температуру электролита требуется поддерживать ниже комнатной температуры. Это связано с тем, что при более высокой температуре скорость растворения оксида алюминия в электролите возрастает в несколько раз. Кроме того, контролировать температуру необходимо для того, чтобы избежать локальных перегревов на дне пор, возможных из-за выделения теплоты при протекании электрического тока. Локальные перегревы приводят к неравномерному распределению напряженности электрического поля, что служит причиной пробоев оксидного слоя. Все это ведет к трещинам и дефектам в структуре пленок анодного оксида алюминия.

- *примеси*

Необходимо использовать высокочистый алюминий (>99.99 %) для получения для получения упорядоченной системы пор. Поскольку использование металла не высокой чистоты ведет к образованию дефектов в микроструктуре растущей оксидной пленки, вследствие различия в коэффициентах объемного расширения различных оксидов.[11]

2.4 Механизмы проникновения газа через пористые среды

Механизм проникновения газов через пористую среду, в первую очередь, зависит от параметров самой пористой среды, таких как форма и размеры пор, пористости и некоторых других. Пористостью (ϵ) называется отношение объема пор к объему всего пористого материала. В понятие формы пор также входит вид среза пористого тела, взаимосвязанность, извилистость (τ) и грубость пор. По номенклатуре IUPAC различают три вида пор в зависимости от их диаметра:

- макропоры ($d_{\text{пор}} > 50 \text{ нм}$)
- мезопоры ($2 \text{ нм} < d_{\text{пор}} < 50 \text{ нм}$)
- микропоры ($d_{\text{пор}} < 2 \text{ нм}$)

Основным фактором, определяющим механизм диффузии, является размер пор. В зависимости от этого различают несколько основных способов проникновения газа через поры [12]:

- Кнудсеновская диффузия, реализуется при диаметре пор от 2 до 100 нм.

- Молекулярная диффузия ($d_{\text{пор}} > 10 \text{ нм}$)
- Вязкое течение ($d_{\text{пор}} > 50 \text{ нм}$)
- Конфигурационная диффузия ($d_{\text{пор}} < 1.5 \text{ нм}$)
- Поверхностная диффузия и капиллярная конденсация (осуществляется при любом $d_{\text{пор}}$)

На практике, проникновение газа может осуществляться сразу по нескольким механизмам, при этом доминирующий способ диффузии будет зависеть не только от характеристик пористой среды, но и от природы проникающего газа, температуры и давления.

В данной работе объектом исследования являются мембраны на основе анодного оксида алюминия, синтезированные окислением алюминия в щавелевой кислоте. Диаметр пор данного типа мембран варьируется в зависимости от условий получения в диапазоне 2-190 нм. Поэтому преобладающим способом проникновения газа через мембрану на основе анодного Al_2O_3 является кнудсеновская диффузия. При кнудсеновском механизме диффузии поток газа через мембрану описывается формулой:

$$J_{\text{Кнудсена}} = \frac{\varepsilon d_{\text{пор}} \Delta P \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}}{3\tau \theta RTL}, \quad (1)$$

где L – толщина мембраны, M – молекулярная масса диффундирующего газа, $d_{\text{пор}}$ – диаметр пор, ε – пористость мембраны, τ – параметр извилистости пор, а θ – коэффициент, учитывающий отклонение от зеркальности отражения частиц от стенок пор.

Следовательно, кнудсеновский поток пропорционален диаметру пор и обратно пропорционален \sqrt{M} , поэтому является в некоторой степени селективным. Поскольку на практике диффундирующий газ не является однокомпонентным, то эта закономерность определяет возможность диффузионного разделения газовых смесей и в том числе смесей изотопных молекул на пористых мембранах в условиях чисто кнудсеновской диффузии. При этом движение разных частиц будет происходить независимо (столкновение частиц

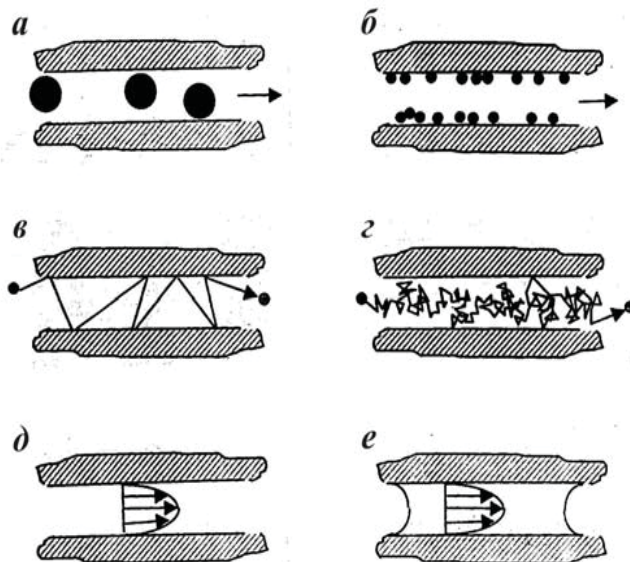


Рис. 2.4 Механизмы проникновения газов через цилиндрические поры а, б – конфигурационная и поверхностная диффузия, молекулярная конденсация; в – Кнудсеновская диффузия; г – объемная диффузия; д – вязкое течение; е – капиллярная конденсация

происходит довольно редко), и общий поток будет складываться из потоков каждого компонента $J_{K,полн.} = J_{K,1} + J_{K,2}$.

Также из формулы (1) можно получить величину проницаемости мембраны:

$F = \frac{J}{\Delta P}$. В частности при кнудсеновском механизме проникновения газа проницаемость мембраны вычисляется по формуле:

$$F_{\text{Кнудсена}} = \frac{\varepsilon d_{\text{пор}} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}}{3\tau \theta R T L}, \quad (2)$$

2.5 Мембраны на основе анодного оксида алюминия

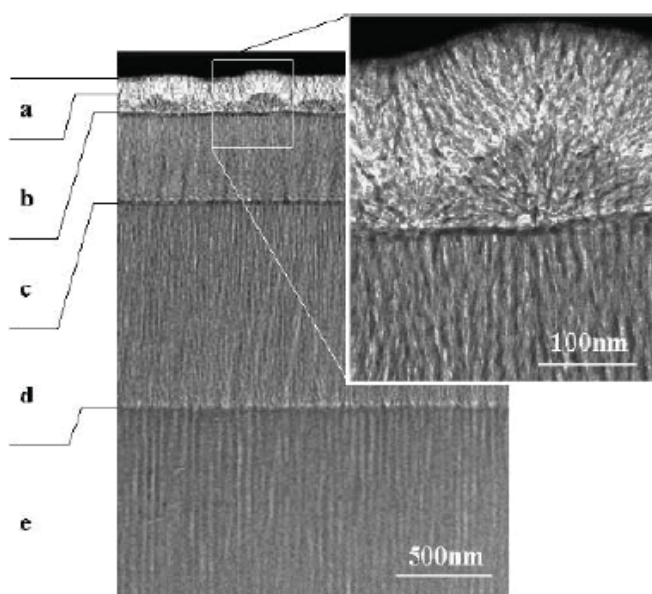


Рис 2.5 Микрофотография скола пленки анодного оксида алюминия с изменяющимся диаметром пор. Зоны а, b, с, d, е соответствуют слоям сформированным при напряжениях окисления 1, 2, 5, 10, 25 В соответственно.

условий получения, а также возможности селективного разделения газов с разной молекулярной массой, вследствие реализации кнудсеновского механизма проникновения газов. Это подтверждено экспериментальными данными работы, опубликованной в 2005 году. Авторами этой публикации [13] была получена пленка анодного оксида алюминия трубчатой формы толщиной 200 мкм и переменной пористостью (средний диаметр пор 3-7 нм), диаметр пор варьировался в процессе анодирования путем изменения напряжения (рисунок 2.5).

Интересной областью применения пленок анодного оксида алюминия является изготовление газоселективных мембран и мембран-носителей для катализаторов. Газопроницаемость мезо- и макропористых мембран, при реализации кнудсеновского механизма диффузии, зависит, прежде всего, от пористости, среднего диаметра и извилистости пор мембраны.

С этой точки зрения, преимуществом мембран на основе пленок анодного оксида алюминия является наличие цилиндрических пор с малой извилистостью, диаметр которых можно варьировать в зависимости от

В статье показано, что проницаемость обратно пропорциональна корню из молекулярной массы и обратно пропорциональна корню из температуры, (рис. 2.6 и рис. 2.7), что свидетельствует о том, что основным механизмом переноса газа через такую мембрану является кнудсеновский механизм диффузии. Проницаемость мембраны по водороду при 500°C составила $1.8 \cdot 10^{-6}$ моль/($\text{м}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{Па}$).

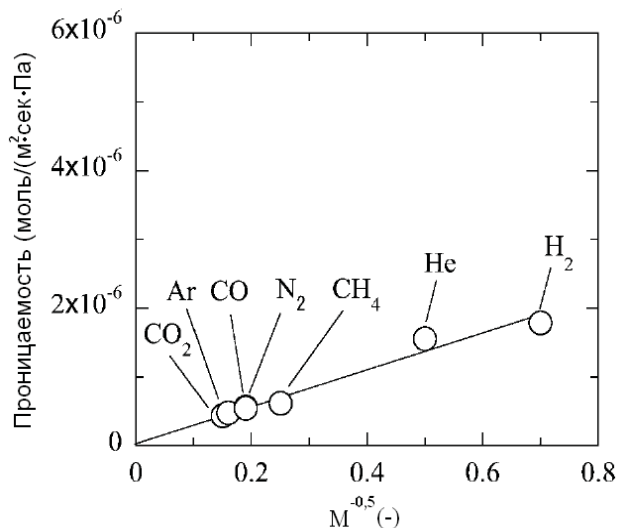


Рис 2.6 Зависимость проницаемости от \sqrt{M} при 500°C

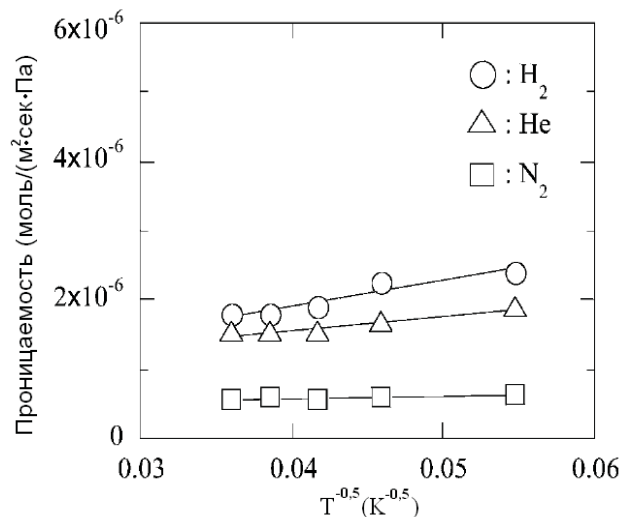


Рис 2.7 Зависимость проницаемости от \sqrt{T}

Важным преимуществом мембран на основе анодного Al_2O_3 является возможность использования в различных температурных режимах без разрушения мембраны. Кроме того, для мембранной технологии можно отметить следующие преимущества:

- Низкие энергетические затраты
- Мембранные процессы могут легко сочетаться с другими процессами разделения
- Разделение может выполняться в мягких условиях
- Возможность масштабирования
- Простота сочетания с другими процессами
- Возможность разделения агрессивных сред

Необходимо упомянуть, однако, и следующие недостатки, стоящие на пути широкого применения мембран анодного оксида алюминия, такие как хрупкость пленок пористого Al_2O_3 , а также дороговизна получения.

2.6 Мембранный катализ

Мембранный катализ основан на избирательном переносе через мембрану, являющейся носителем для катализатора, одного из веществ, участвующих в реакции. При этом на мембранном катализаторе осуществляется сразу два процесса: каталитическая

реакция и газоселективный перенос. Благодаря этому, мембранные катализаторы обладают рядом преимуществ перед традиционными; рассмотрим теоретически, что может дать использование мембранных катализаторов на примере двух наиболее важных типов реакций.

Для реакций разложения: $A \rightarrow B + C$ (пример – дегидрирование алканов)

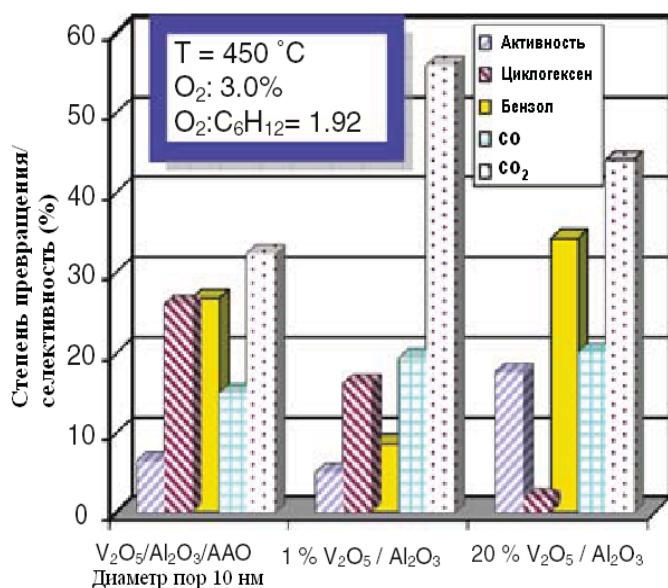


Рис 2.8 Сравнение активности и селективности порошкового катализатора V₂O₅/Al₂O₃ и катализатора на основе анодного оксида алюминия в реакции окислительного дегидрирования циклогексана

мембранный катализатор позволяет осуществить сдвиг термодинамического равновесия в сторону образования продуктов (*термодинамическое преимущество*), а также исключить последующее разделение веществ **B** и **C**.

Для реакций соединения: $B + D \rightarrow E$ (например селективное гидрирование) мембранный катализатор позволяет проводить независимое управление концентрациями двух реагентов на поверхности катализатора (*кинетическое преимущество*). Для последовательных реакций –

повышение селективности в отношении целевого продукта

Анодный оксид алюминия обладает рядом уникальных свойств, которые позволяют говорить о перспективности его использования в качестве носителя для катализаторов. Несмотря на это, тема создания каталитически активных мембран на его основе в настоящее время мало исследована. Лишь в одной работе [14] рассматриваются свойства композита V₂O₅/Al₂O₃ на основе пленки анодного оксида алюминия, как мембранного катализатора. Каталитическую активность композита исследовали на реакции дегидрирования циклогексана и сравнивали с активностью порошкового катализатора аналогичного состава. В рамках данного исследования было установлено, что мембранный катализатор на основе анодного оксида алюминия обладает гораздо большей селективностью, по сравнению с порошковым катализатором того же состава. Авторы статьи связывают с более коротким временем взаимодействия активных центров катализатора и субстрата, в результате чего выход побочных продуктов (CO и CO₂)

значительно снижается, а выход целевого продукта дегидрирования –циклогексена – повышается.

Поскольку пленки анодного оксида алюминия обладают оптимальными свойствами для создания мембран с высокой газопроницаемостью, то они являются весьма перспективным материалом для разработки мембранных катализаторов на их основе. В связи с этим, целью данной работы была разработка методики синтеза мембранных катализаторов Pt/анодный- Al_2O_3 , а также исследование зависимости активности этих катализаторов на модельной реакции гидрирования от параметров мембраны и размера каталитически активных частиц. Выбор платины в качестве вещества каталитически активных частиц объясняется ее высокой каталитической активностью в отношении ряда важных реакций, таких как, гидрирование/дегидрирование углеводородов и реакции окисления.

3. Экспериментальная часть

3.1 Синтез пленок анодного оксида алюминия

В качестве исходного материала для синтеза пленок анодного оксида алюминия использовалась алюминиевая фольга толщиной 0,5 мм (>99,99%). Для увеличения размеров кристаллитов металла фольга предварительно проходила отжиг в печи течение 10 часов в атмосфере воздуха. Очистка поверхности алюминиевой пластинки производилась путем травления в 3 М растворе NaOH. Окисление проводили в двухэлектродной ячейке, при этом анодом служила алюминиевая пластинка, а в качестве катода использовалась платина.

При анодировании по методике двухстадийного окисления пластинка алюминия окислялась в электрохимической ячейке при постоянном напряжении 40 В в течении 20-24 часов, электролитом служил 0,3 М раствор щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, охлажденный до 0°C. В результате этой стадии происходило структурирование поверхности металла и рост пористой оксидной пленки, которая в дальнейшем селективно растворялась в растворе смеси 20г/л CrO_3 и 35мл/л H_3PO_4 . Второе анодное окисление проводили в аналогичных условиях в течении 48-50 часов.

Для получения пленок анодного оксида алюминия по методике «Hard anodization» металлическая пластинка анодировалась при напряжении 150 В (рост напряжения до постоянного значения идет со скоростью 0.5 В/с) в 0,3 М растворе $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в смеси вода-этиловый спирт 4:1 в течении 2-3 часов при температуре -14°C. Температурный контроль необходим для предотвращения электрических пробоев оксидной пленки, поскольку использование высокого напряжения приводит к сильному разогреву металлической подложки мембраны. Предварительное окисление алюминиевой пластинки при напряжении 40 В в течении 1 часа также помогает избежать электропробоев мембраны.

Для удаления алюминиевой подложки использовалось селективное растворение в смеси 2 мл Br_2 и 10 мл CH_3OH .

Полученные по данным методикам пленки обладают тупиковой пористостью, и для того, чтобы сделать их газопроницаемыми производилось удаление барьерного слоя пленки в 5%-ном растворе H_3PO_4 при температуре 60°C.

3.2 Нанесение платины

Для нанесения платинового катализатора мы использовали пропитку мембраны анодного оксида алюминия, нагретой до 120°C, 0,025 М раствором H_2PtCl_6 . Последующее восстановление проводили в атмосфере водорода при 300°C в течение часа.

3.3 Методы исследования

- **Растровая электронная микроскопия**

Исследование микроструктуры образцов проводили на растровом электронном микроскопе Supra 50VP (Leo, Германия). Напряжения на ускоряющем электроде – 1-30 кВ; использованные увеличения от x1000 до x500000.

- **Просвечивающая электронная микроскопия**

Исследования структуры образцов проводились на электронном микроскопе JEOL JEM2100F. Напряжения на ускоряющем электроде 200 кВ, разрешение 1,7 Å.

- **Количественный анализ**

Содержание платины в синтезированных образцах определялось методом масс-спектропии с индуктивно связанной Ag плазмой (масс-спектрометр Perkin Elmer Elan DRC II). Для этого образцы предварительно растворяли в «царской водке».

- **Измерение газопроницаемости и каталитической активности**

Для проведения измерений по газопроницаемости и каталитической активности мембран анодного оксида алюминия была создана специальная установка схема которой приведена на рис. 3.1. Перед проведением измерений мембрана на основе пористого оксида алюминия газоплотно зажималась при помощи витоновых колец в держателе, затем производилась откачка газа за мембраной, и в течение всего измерения

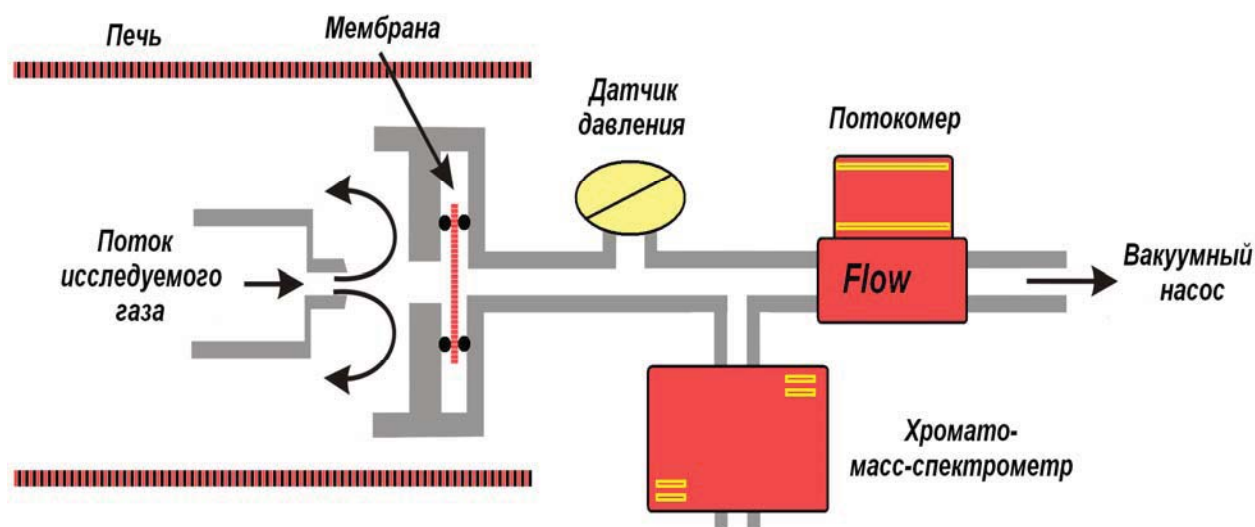


Рис. 3.1 Принципиальная схема установки для измерения газопроницаемости

газопроницаемости индивидуального газа в объеме за мембраной поддерживался вакуум. С другой стороны мембрана постоянно омывалась потоком исследуемого газа при атмосферном давлении. Поток исследуемого газа через мембрану измерялся при помощи потокомера. Для измерения активности катализатора в зависимости от температуры ячейка, помещалась в печь, нагревалась до определенной температуры, и во время всего измерения температура поддерживалась постоянной. Измерение активности мембранного катализатора проводили на модельной реакции гидрирования пропилена. Для этого сначала ждали некоторое время, пока через мембрану установится постоянный поток газовой смеси 1 к 1 пропилен-водород, затем отбиралась проба газа, прошедшего через мембрану, и проводился анализ содержания пропилена и пропана в пробе при помощи хромато-масс спектрометра (Clarus 600, Perkin Elmer).

4. Обсуждение результатов

4.1 Мембраны анодного Al_2O_3

По данным РЭМ (рис. 4.1) структура пленки анодного оксида алюминия, синтезированного в щавелевой кислоте, характеризуется гексагональным упорядочением пор. Средний диаметр пор пленки составляет 40 нм, при распределении пор по размерам достаточно узкое, кроме того поры обладают малой извилистостью, что позволяет предположить то, что мембраны на основе анодного оксида алюминия будут высокопроницаемыми. Данные измерения газопроницаемости мембраны синтезированной в растворе щавелевой кислоты по различным индивидуальным газам (CO_2 , Ar, O_2 , N_2 , He) в растворе щавелевой кислоты

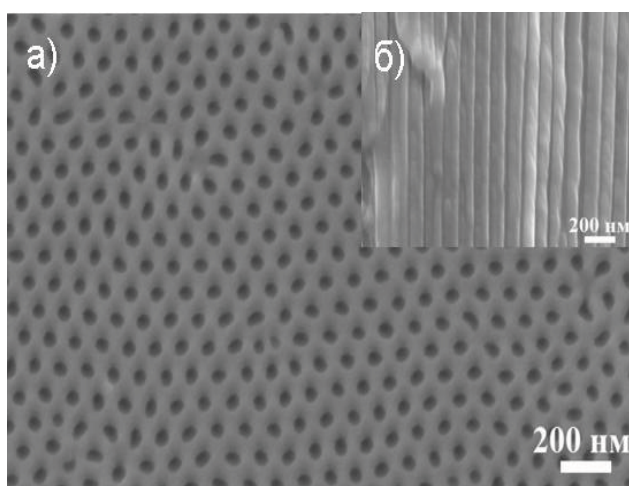


Рис. 4.1 поверхность а) и скол б) мембраны анодного Al_2O_3 полученной методом двухстадийного окисления при 40 В

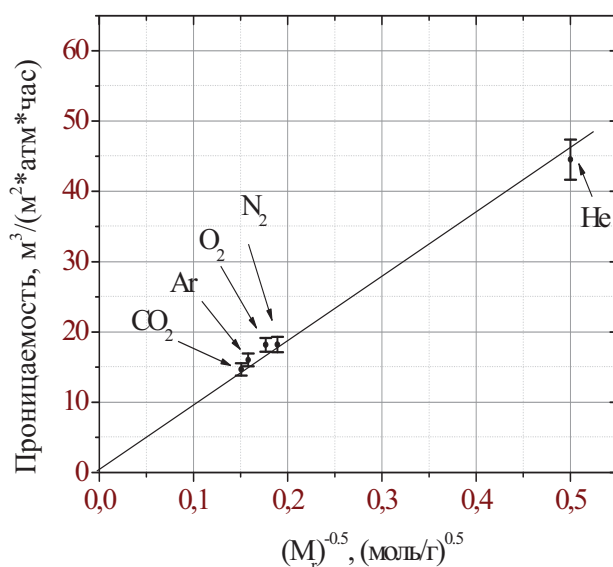


Рис. 4.2 Проницаемость мембраны полученной методом двухстадийного окисления при 25°C

приведены на рис. 4.2. Эти данные свидетельствуют о том, что поток через мембрану обратно пропорционален корню из молекулярной массы диффундирующего газа, что является подтверждением того, что основным механизмом проникновения газа через мембрану является кнудсеновская диффузия. Проницаемость этой мембраны (толщина 110 мкм) составила $18 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{час})$ по кислороду при 25°C.

Методика двухстадийного окисления позволяет получать пленки имеющие высокоупорядоченную микроструктуру: узкое распределением пор по размерам, прямыми цилиндрическими порами, обладающими гексагональным упорядочением.

Единственными серьезными недостатками данного метода являются необходимость проведения двухстадийного окисления и низкая скорость образования пористой пленки – 2-6 мкм/час. Возможным способом решения данной проблемы является метод «Hard anodization» - использование более высокого, по сравнению с двухстадийным окислением напряжения (при анодировании в щавелевой кислоте – 120-200В вместо 30-60В). Данный метод позволяет проводить анодирование в одну стадию при скорости роста пленки 40-70 мкм/час. На рисунке 4.3 приведена микрофотография поверхности и скола мембраны

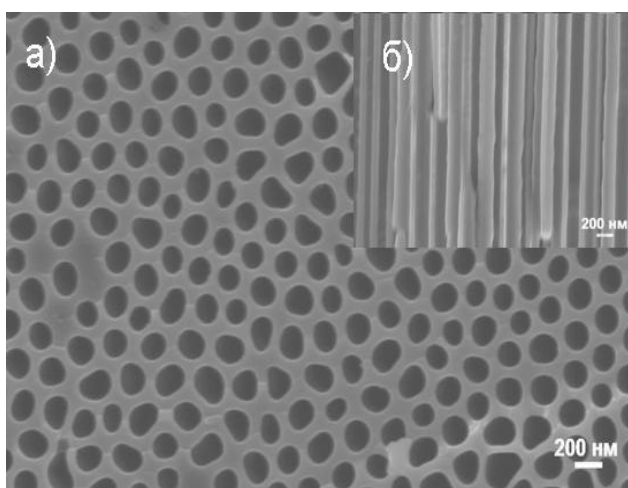


Рис. 4.3 Поверхность а) и скол б) мембраны анодного Al_2O_3 полученной методом «Hard anodization» при 150 В

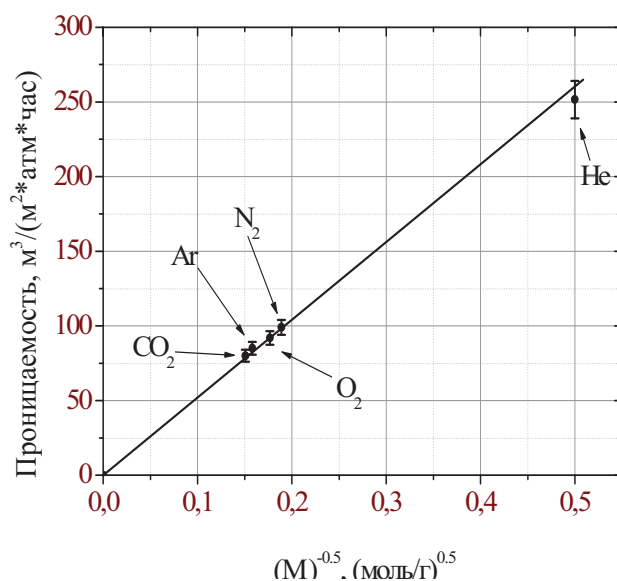


Рис. 4.4 Проницаемость мембраны полученной методом «Hard anodization» при 25°C

анодного оксида алюминия полученного методом «Hard anodization». Средний диаметр пор пленки составляет 180 нм, однако, в отличие от мембран полученных двухстадийным окислением, поры не обладают гексагональным упорядочением.

Данные по измерению газопроницаемости этой мембраны (рис 4.4) свидетельствуют о том, что преобладающим механизмом проникновения газов через пленку также является механизм Кнудсена. Проницаемость мембраны (толщина 75 мкм) составила $90 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{час})$ по кислороду при температуре 25°C, что является достаточно высоким значением

4.2 Мембраны Pt/анодный- Al_2O_3

На рисунках 4.5 и 4.6 представлены микрофотографии поверхностей мембран анодного оксида алюминия после нанесения платины. На фотографиях отчетливо

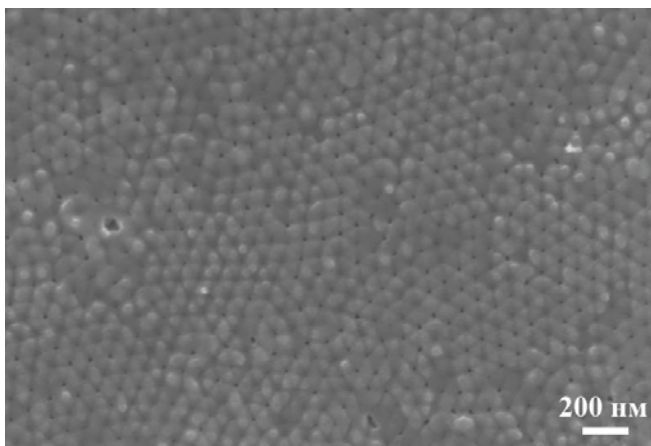


Рис 4.5 Поверхность мембраны Pt/анодный- Al_2O_3 полученной при 40 В после нанесения катализатора

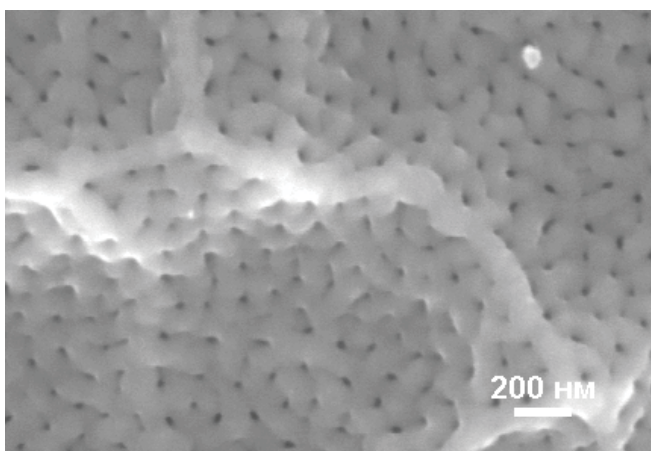


Рис. 4.6 Поверхность мембраны Pt/анодный- Al_2O_3 полученной при 150 В после нанесения катализатора

просматривается уменьшение диаметра пор, что связано с их частичным заполнением веществом катализатора. Об этом также свидетельствуют данные по измерению газопроницаемости мембран: Газопроницаемость мембраны Pt/анодный- Al_2O_3 составляет $6 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{час}$ (проницаемость исходной мембраны, полученной двухстадийным окислением $18 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{час}$); проницаемость мембраны Pt/анодный-исходной мембраны, полученной «жестким» окислением $90 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{час}$) по азоту при температуре 25°C . Понижение газопроницаемости мембраны после нанесения вещества катализатора, кроме того, может быть связано с увеличением шероховатости стенок пор после нанесения частиц платины.

Данные просвечивающей электронной микроскопии приведены на рис. 4.7, хорошо видно, что нанесение вещества катализатора происходит с образованием наночастиц платины на

стенках пор мембраны. При этом частицы платины характеризуются узким распределением по размеру; средний размер частиц составляет $- 5 \pm 1 \text{ нм}$.

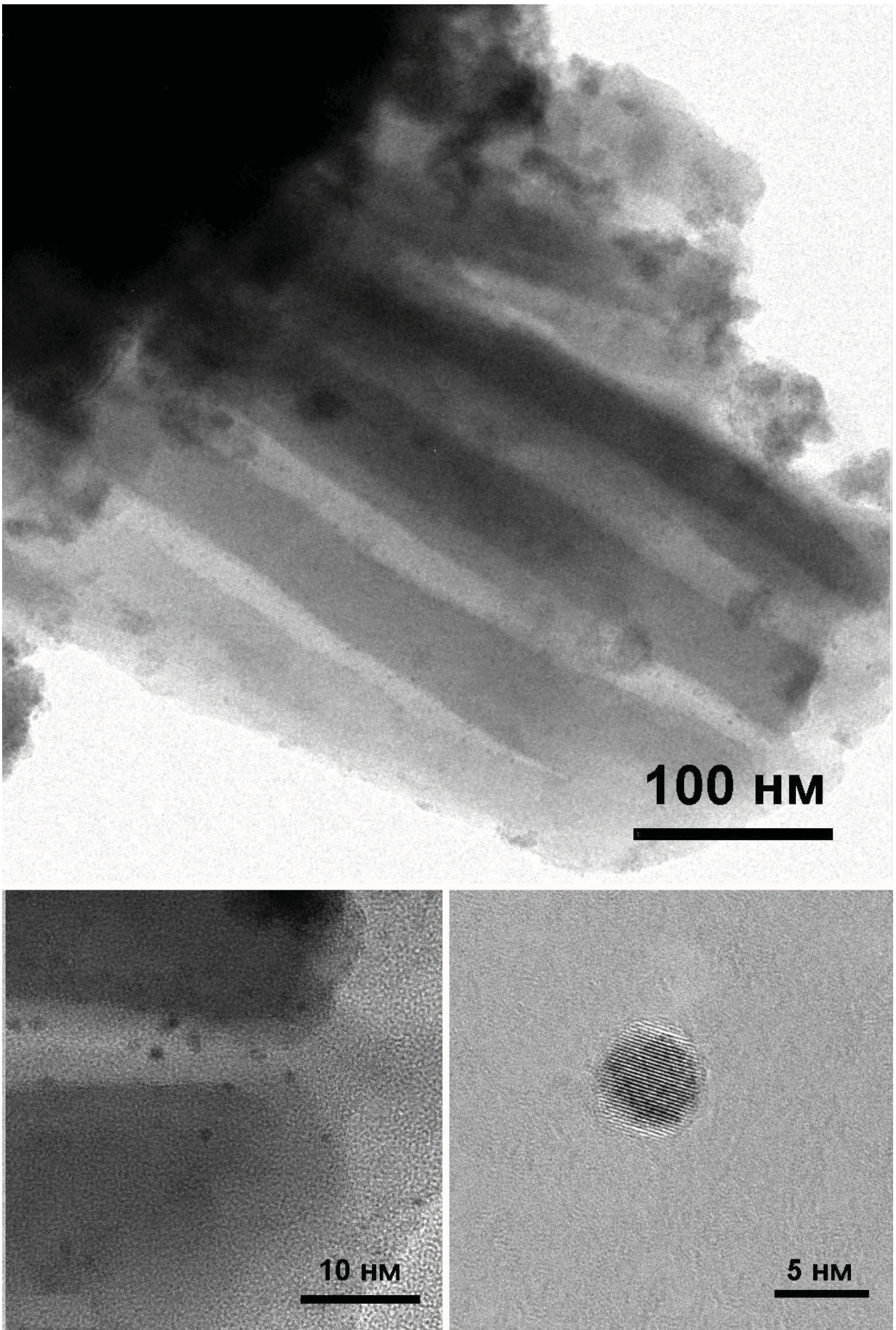


Рис. 4.7 Микрофотография скола мембраны Pt/анодный-Al₂O₃

Измерение активности мембранного катализатора проводили на модельной реакции гидрирования пропилена. На рисунках 4.6 и 4.7 представлены графики зависимости степени превращения в реакции катализируемой мембранами Pt/анодный- Al_2O_3 , синтезированными по различным методикам. Полученные результаты позволяют утверждать, что в реакции, катализируемой мембраной Pt/анодный- Al_2O_3 (полученной пропиткой пленки синтезированной при 40 В; массовое содержание Pt - $0,16 \pm 0,01\%$), полная конверсия пропилена в пропан происходит при температурах выше 70°C . В аналогичных условиях мембраны Pt/анодный- Al_2O_3 , полученные на основе мембран синтезированных при 150 В (массовое содержание платины - $0,47 \pm 0,05\%$) катализируют гидрирование пропилена с полным превращением в пропан только при температурах выше 90°C . Таким образом, для полной конверсии в реакции катализируемой этой мембраной требуются более высокие температуры, чем для реакции катализируемой мембраной Pt/анодный- Al_2O_3 на основе пленки полученной двухстадийным окислением. Главной причиной разницы в температурах является более короткое время взаимодействия субстрата и активных центров платинового катализатора в мембранах Pt/анодный- Al_2O_3 на основе пленки полученной «жестким окислением», поскольку скорость протекания газа через мембрану повышается с увеличением диаметра пор. В результате этого требуется более высокая температура для достижения полного выхода продукта гидрирования.

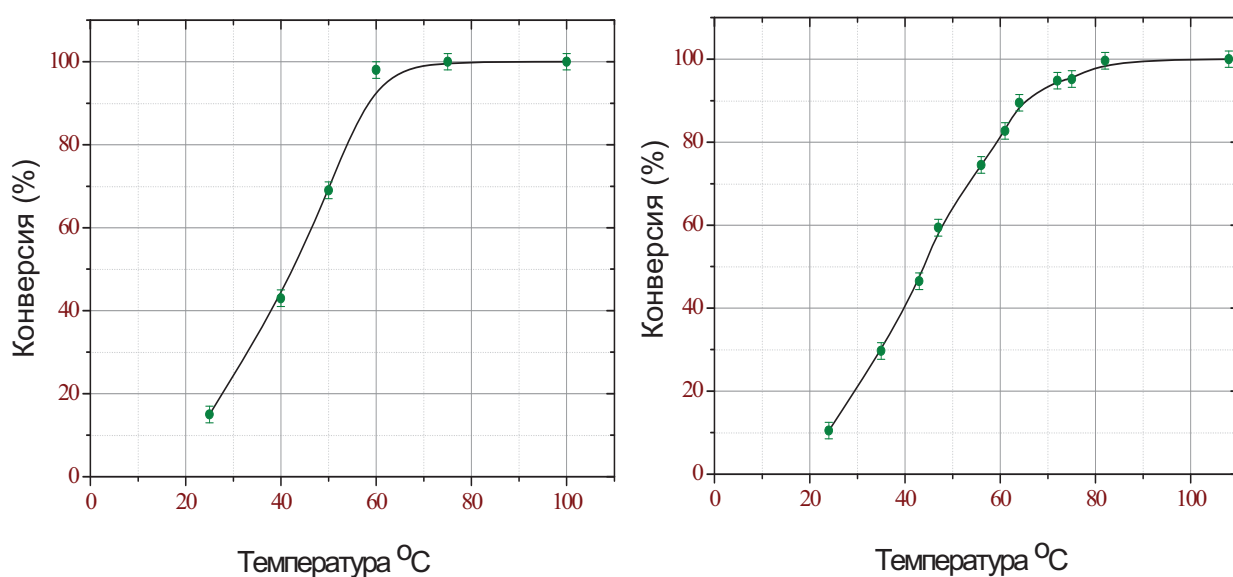


Рис. 4.8 Зависимость степени превращения от температуры в реакции катализируемой Pt/анодный- Al_2O_3 полученной пропиткой мембраны синтезированной а) при 40 В б) при 150 В

5. Выводы

1. В рамках данной работы были синтезированы мембраны анодного оксида алюминия с различным диаметром пор. По данным измерения газопроницаемости, установлено, что поток газа через синтезированные мембраны обратно пропорционален квадратному корню из молекулярной массы диффундирующего газа. Это свидетельствует о том, что основным механизмом проникновения газа через мембраны является кнудсеновская диффузия.

2. По данным ПЭМ методом пропитки по влагоемкости мембран анодного Al_2O_3 раствором H_2PtCl_6 с последующим отжигом удается сформировать на стенках пор мембраны наночастицы платины. Полученные мембранные катализаторы Pt/анодный- Al_2O_3 характеризуются узким распределением каталитически активных частиц по размеру - 5 ± 1 нм.

3. Установлено, что в модельной реакции гидрирования пропилена, катализируемой мембраной Pt/анодный- Al_2O_3 для мембраны с диаметром пор 40 нм, полная конверсия пропилена в пропан происходит при температурах выше 70°C , в то время как на мембранах с диаметром пор 170 нм полная конверсия наблюдается при температурах выше 90°C , что может объясняться более коротким временем контакта реагентов и частиц катализатора при протекании газа через мембраны с большим диаметром пор.

6. Список литературы

- 1 H. Masuda, K. Fukuda, «Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina», *Science*, vol. 268, pp. 1466–1468, 1995.
- 2 O. Jessensky, «Untersuchungen zum Porenwachstum in 6H-Siliziumkarbid und anodischem Aluminiumoxid», *Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg*, 1997.
- 3 K. Nielsch, «Hochgeordnete ferromagnetische Nano-Stabensembles: Elektrochemische Herstellung und magnetische Charakterisierung», *Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg*, 2002.
- 4 O. Jessensky, F. Muller, U. Gosele, «Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina», *Applied Physics Letters*, vol. 72, pp. 1173–1175, 1998.
- 5 O. Jessensky, F. Muller, U. Gosele, «Self-organized formation of hexagonal pore structures in anodic alumina», *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 145, pp. 3735–3740, 1998.
- 6 G. C. Schwartz, V. Platter, «Anodic process for forming planar interconnection metallization for multilevel LSI», *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 122, pp. 1508–1516, 1975.
- 7 F. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson, «Structural features of oxide coatings on aluminum», *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 100, pp. 411–419, 1953.
- 8 J. P. O'Sullivan, G. C. Wood, «Morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium», *Proceedings of the Royal Society of London Series A—Mathematical and Physical Sciences*, vol. 317, pp. 511–543, 1970.
- 9 J. W. Diggle, T. C. Downie, C. W. Couling, «Anodic oxide films on aluminum», *Chemical Review*, vol. 69, pp. 365–405, 1969.
- 10 P. A. M. E. A. J. Bard, *Electrochemistry of the elements*, vol. 6, 1973.
- 11 J. Choi «Fabrication of monodomain porous alumina using nanoimprint lithography and its applications», Dissertation pp 24-25, 2004
- 12 М. Мулдер «Введение в мембранную технологию» (перевод с англ. А. Ю. Алентьева, Г. П. Ямпольской, под ред. Ю. П. Ямпольского и В. П. Дубяги). М. Мир. 1999. с. 514.
- 13 T. Inada, N. Uno, T. Kato, Y. Iwamoto, «Meso-porous alumina capillary tube as a support for high-temperature gas separation membranes by novel pulse sequential anodic oxidation technique», *Journal of Material Research*, Vol. 20. No. 1. p. 114-120, 2005.
- 14 P.C. Staira, C. Marshall, G. Xiong, H. Feng, M. J. Pellinc, J.W. Elame, L. Curtiss, L. Iton, H. Kung, M. Kung, H.-H. Wang, «Novel, uniform nanostructured catalytic membranes»; *Topics in Catalysis*, vol. 39. No. 3-4. p. 181-186, 2006.

7. Список публикаций по теме

1. Азиев Р.В., Петухов Д.И., *Мембранные катализаторыPt/анодный Al_2O_3* // XVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008», апрель 2009, Москва.
2. Петухов Д.И., Булдаков Д.А., Азиев Р.В., Колесник И.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д., *Газоселективные мембраны и мембранные катализаторы на основе пленок анодного оксида алюминия*// III Всероссийская конференция по наноматериалам (НАНО 2009), апрель 2009, Екатеринбург.