

НАНЕСЕНИЕ ФОСФИДОВ ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ НА ПОВЕРХНОСТЬ ВЫСОКОПОРИСТОГО КРЕМНЕЗЕМА

© 2023 г. И. А. Тарасюк¹, Д. В. Филиппов¹, А. С. Вашурин^{1,*}

¹ Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский 7, Иваново, 153000 Россия

*e-mail: vashurin@isuct.ru

Поступило в редакцию 24 апреля 2023 г.

После доработки 25 июля 2023 г.

Принято к печати 29 июля 2023 г.

Золь-гель методом получены материалы с нанесенными фосфидами кобальта и никеля общей формулы Me_2P и фосфидом железа на высокопористый кремнезем ($S_{\text{уд}} 811 \text{ м}^2/\text{г}$). Преимуществом рассмотренных в работе методов получения материалов является отсутствие необходимости использования структурообразующих веществ, таких как ПАВы. Проведено сравнение свойств материалов, полученных разными методами. Установлено, что для всех материалов доля нанесенного металла составляет 4.5–4.7 мас% материала.

Ключевые слова: фосфид, железо, кобальт, никель, нанесение, кремнезем, золь-гель синтез

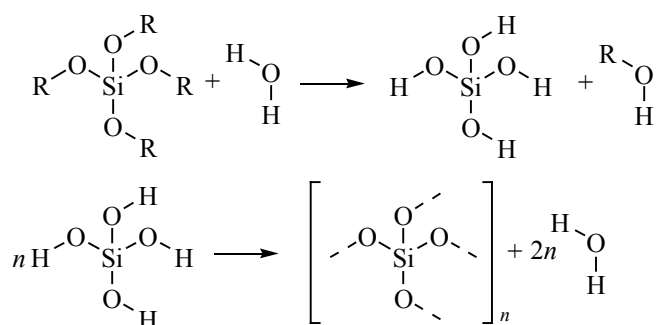
DOI: 10.31857/S0044460X23090123, **EDN:** XKAQQR

Металлы платиновой группы в виде свободных металлических частиц, нанесенных металлических частиц, а также в составе комплексов с различными стабилизирующими лигандами, проявляют отличные каталитические свойства в широком ряде гетерогенных и гомогенных процессов, например, электрохимических реакций разделения воды на чистый кислород и водород, селективного гидрирования кратных связей, реакций кросс-сочетания с высокими выходами. Это обусловлено их относительной инертностью к внешним воздействиям и химической стабильностью, строением внешней электронной оболочки и способностью к координационным взаимодействиям [1–3]. Вместе с тем высокая стоимость как самих соединений, так и процессов регенерации катализаторов на их основе серьезно ограничивает их применение. Перспективной альтернативой являются металлы $3d$ -ряда и их соединения. Например, фосфиды многих d -элементов, проявляют ряд схожих с металлами платиновой группы физи-

ко-химических свойств [4, 5]. В литературе описаны различные подходы к получению фосфидов металлов из солей соответствующих металлов и различных источников фосфора. Например, фосфиды можно получить из фосфористой [6] или фосфорноватистой [7] кислот или их солей, триоктилфосфина [8] или фосфина [9], при этом использование таких реагентов не всегда является оптимальным. Более удобным источником фосфора для получения фосфидов являются соли ортофосфорной кислоты [10].

В зависимости от практических задач сами фосфиды различной стехиометрии могут быть получены как в чистом виде (в виде кристаллов, слюев или массивных материалов) [11–13], нанесенные, например, на электропроводящие материалы [14, 15] или же другие носители. Так, при применении фосфидов в качестве катализаторов реакций гидрирования [10, 16, 17], гидродеоксигенации [18] или других [19, 20] их рекомендуется закреплять на носителе, к которому так же предъявля-

Схема 1.



ются свои требования. В частности, он должен быть стабилен в условиях проводимой реакции, обладать высокой удельной поверхностью, а также быть инертным по отношению ко всем реагентам каталитической системы. В качестве такого носителя может выступать кремнезем, полученный по методу золь-гель синтеза [21–23]. В данной работе была поставлена цель получения фосфидов никеля, кобальта и железа, нанесенных на поверхность кремнезема, а также выявление состава фосфида для получаемых материалов.

Получение кремнезема проводили золь-гель методом путем гидролиза тетраэтоксисиликата в водной среде и последующим процессом поликонденсации (схема 1).

Проведение гидролиза в основной среде при диапазоне значений pH среды от 9 до 10 (основываясь на методе получения кремнезема по Штоберу [24, 25]), создавая среду при помощи аммиака или гидроксида натрия, не позволило получить высокопористый кремнезем за приемлемо короткий промежуток времени. В результате такого

синтеза выход целевого продукта не превышал 30%, а удельная поверхность после старения геля в течение 30 ч не превышала значения 100 м²/г. В ходе работы было установлено, что минеральные (например, HCl) и органические кислоты (кроме уксусной) затрудняют процесс получения кремнезема, а также препятствуют порообразованию.

В случае использования соляной кислоты выход кремнезема был близок к 100%, однако удельная площадь поверхности после оптимизации процедуры не превышала 300 м²/г. В результате проведенных экспериментов (табл. 1) установлено, что данную реакцию целесообразнее проводить в среде уксусной кислоты при значении pH 5. В результате эксперимента синтезирован высокопористый и стабильный при температуре до 800°C аморфный кремнезем, который в дальнейшем был использован в качестве носителя.

Результаты экспресс-анализа удельной поверхности показали, что полученный по оптимизированному методу кремнезем обладает удельной поверхностью 644 м²/г. При получении полной

Таблица 1. Соотношение реагентов при получении кремнезема

№ опыта	$V_{\text{вода}}$, мл	V_{EtOH} , мл	$V_{\text{ТЭОС}}$, мл	$V_{\text{В}}$, мл	$V_{\text{АсОН}}$, мл	$S_{\text{уд}}$, м ² /г
1	–	200	20	10 (0.5 М. NaOH)	–	6
2	12.5	24.8	10	1.5 (1 М. NH ₃)	–	70
3	–	62	24	14 (0.37 М. NH ₄ OH)	–	48
4	10	150	40	–	0.1	384
5	19	20	30	–	0.1	383
6	19	20	30	–	0.15	360
7	38	40	60	–	0.05	644

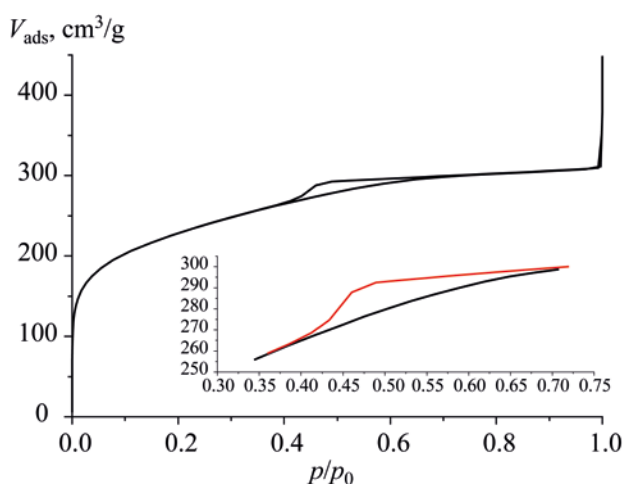


Рис. 1. Изотерма адсорбции для синтезированного кремнезема.

изотермы адсорбции, обработанной методом Брунауэра–Эммета–Теллера (рис. 1) выявлено истинное значение удельной поверхности – $811 \text{ м}^2/\text{г}$. Наблюдаемая разница величин удельной поверхности может быть объяснена тем, что полное насыщение поверхности носителя происходит при значении относительного парциального давления (p/p_0), близкого к 1. Мезопоры составляют более 90% поверхности полученных образцов. Средний объем пор для полученного кремнезема составляет $0.475 \text{ см}^3/\text{г}$, средний радиус мезопор – 1.89 нм , а средний радиус микропор – 0.79 нм .

В ИК спектре отмечено широкое плечо при 1200 см^{-1} , которое относится к колебаниям свободных силанольных групп (Si-O-H). Принимая во внимание величины удельной поверхности данных образцов, можно сделать вывод о том, что поры в основном покрыты этими функциональными группами, что создает предпосылки для дальнейшей ковалентной иммобилизации на поверхности материала различных соединений.

Нанесение фосфидов железа кобальта и никеля на кремнезем проводили по двум методикам в две стадии для каждой из нитратов соответствующих металлов и дигидрофосфата аммония. Двухстадийный процесс необходим для того, чтобы избежать формирования нерастворимых осадков фосфатов вне поверхности носителя. Соответствующие массы нитратов металлов и дигидрофосфата аммония представлены в табл. 2.

При анализе остаточной величины удельной поверхности полученных материалов с нанесенными металлами было установлено, что для всех образцов она составляет порядка $300 \text{ м}^2/\text{г}$. Это объясняется тем, что образцы несколько раз подвергались термической обработке и часть пор поверхности занимают получившиеся в итоге фосфиды металлов.

По результатам рентгеновской порошковой дифрактометрии (рис. 2) выявлено наличие интенсивного широкого сигнала от 13 до $\sim 38^\circ$ на рентгенограмме каждого образца, который принадлежит аморфному кремнезему. Остальные рефлексы частично накладываются на данный сигнал, но в целом дифракционная картина соответствует кристаллической структуре фосфидов металлов с общей формулой Me_2P .

Для материалов с фосфидом железа вне зависимости от метода нанесения кристаллической фазы не обнаружено. Результаты измерений методом ИСР показали, что количество закрепившихся фосфидов на поверхности кремнезема составляет 8–9% для каждого образца. В пересчете на массу чистого металла для Co – 4.56%, для Ni – 4.73%, для Fe – 4.89%, что соответствует соотношению масс нанесенных металлов и фосфора порядка 1:1. Такое соотношение дает основание полагать наличие в образце фосфора, не участвующего в образовании кристаллической фазы. Этот результат хорошо соотносится с данными РФА. Однако, согласно данным РФА, кристаллическая фаза соответствует

Таблица 2. Массы реагентов при получении фосфидов металлов

Образец	Нитрат металла (m , г)	$m(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4)$, г
$\text{Fe}_x\text{P}_y@\text{SiO}_2$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1.9 г)	0.47
$\text{Co}_2\text{P}@\text{SiO}_2$	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.3 г)	0.46
$\text{Ni}_2\text{P}@\text{SiO}_2$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.3 г)	0.45

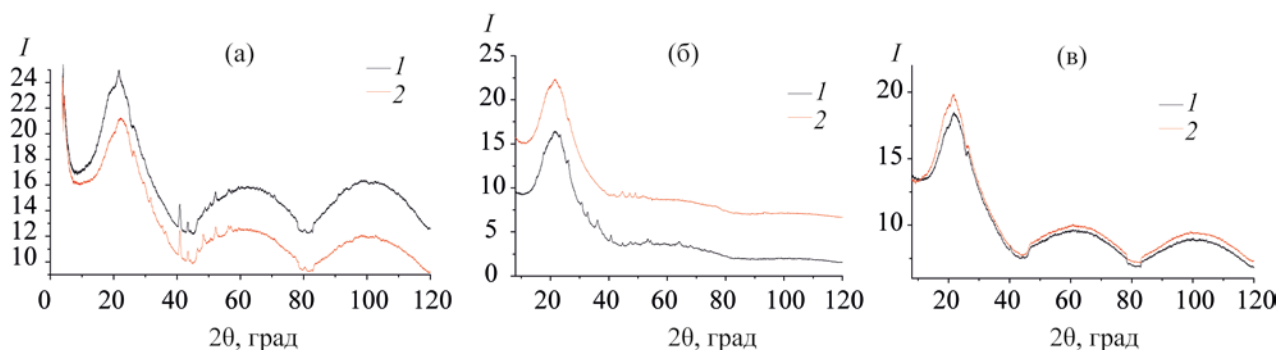


Рис. 2. РФА кремнезема с нанесенными фосфидами кобальта (а), никеля (б), железа (в), полученного методом избытка влагоемкости (1) и методом пропитки из раствора (2).

стехиометрии Me_2P : для метода пропитки из раствора все рефлексы принадлежат этой структуре, в то время как для метода нанесения по избытку влагоемкости наблюдаются дополнительные пики, что говорит о наличии в системе второй кристаллической фазы. Так, например, рентгенограмма образца $\text{Ni}_2\text{P}@\text{SiO}_2$, полученного пропиткой по избытку влагоемкости, демонстрирует присутствие фазы Ni_{12}P_5 .

Таким образом, получены материалы с нанесенными на кремнезем фосфидами кобальта и никеля общей формулы Me_2P и фосфидом железа и исследованы их свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез $(\text{SiO}_2)_n$. Смесь 39 мл воды и 0.05 мл ледяной уксусной кислоты добавляли к раствору 60 мл тетраэтоксисиликата в 40 мл этанола. Полученную смесь перемешивали при 45°C в течение 3 ч в открытом сосуде для контролируемого испарения растворителя. Через 3 ч температуру повышали до 80°C при перемешивании смеси в течение 1 ч. Этанол практически полностью испаряется, что приводит к формированию вязкого геля. Температуру повышали до 100°C, через 30 мин перемешивание останавливали и выдерживали реакционную смесь 12 ч при стандартных условиях. Далее полученный образец сушили при 200°C в течение 2 ч.

Общая методика нанесения фосфидов на поверхность $(\text{SiO}_2)_n$. На первой стадии проводили пропитку нитратом металла двумя методами. Пер-

вый метод – пропитка из раствора, которую проводили в ротационном испарителе из 100 мл водного раствора при температуре термостата 60°C пошаговым снижением давления от 1000 до 80 мбар. После полного испарения жидкости сухое вещество помещали в печь в токе воздуха при 400°C на 4 ч для термического разложения нитратов до соответствующих оксидов. Соответствующие массы нитратов металлов и дигидрофосфата аммония представлены в табл. 2. Второй метод заключался в пропитке по избытку влагоемкости. Кремнезем и нитрат металла помещали в ступку и добавляли избыток воды по объему пор – более 2 мл, после этого медленно растирали полученную суспензию в ступке до полного испарения влаги. Массы нитратов металлов и дигидрофосфата аммония были взяты такие же, как и для метода пропитки из раствора. Впоследствии смесь обжигали при 400°C для термического разложения нитрата.

Второй шаг – пропитка полученных материалов дигидрофосфатом аммония (можно использовать гидрофосфат аммония). Данную процедуру также проводили двумя методами, как и в случае с нитратом металла, после чего также выполняли термическую обработку при 500°C сначала в токе воздуха, затем в токе водорода при 500°C для никеля или при 600°C для железа и кобальта для восстановления фосфатов до фосфидов.

Для выявления истинного соотношения металла к фосфору (Me/P) в каждом образце был выполнен анализ полученных образцов методом ICP-OES (PerkinElmer). Поскольку данный метод предполагает исследование образцов в истинных

растворах, первой задачей являлось полное растворение полученных образцов. Для этого навеску каждого образца (25 мг) по два раза, для более точного результата помещали в тefлоновые цилиндры, специально предназначенные для жестких условий, и добавляли 3 мл азотной кислоты (69%) и 2 мл концентрированной соляной кислоты. После 30-минутного выдерживания к образцам добавляли 1 мл концентрированной плавиковой кислоты и выдерживали все образцы в микроволновой печи при 250°C в течение 15 мин. После остывания к каждому образцу добавляли 10 мл борной кислоты и вновь выдерживали в микроволновой печи при тех же условиях. Далее все образцы разбавляли бидистиллированной деионизированной водой до 100 мл, из которых приготавливали по два образца для измерения содержания металлов и по два образца для измерения содержания фосфора. Содержание металлов определяли по калибровочной кривой из известных стандартов, для большей точности использовали один холостой образец с кислотами, приготовленный тем же методом, что и остальные образцы. Содержание фосфора в образцах определяли методом добавок, суть которого заключается в приготовлении 3 образцов из каждого (в итоге по 6 измерений для каждого образца на выявление содержания фосфора). Первый образец оставляли без добавок, во второй и третий образцы добавляли стандарт с известным содержанием фосфора. В итоге, после измерения для каждой группы строили зависимость, в которой содержание фосфора в каждом образце находили по модулю точки пересечения линии с осью абсцисс.

Измерение удельной поверхности экспресс-методом проводили на приборе Horiba Surface area analyzer. Подготовку образцов проводили при 200°C в течение 2 ч, процесс адсорбции азота проводили из смеси 15% азота в гелии при температуре жидкого азота. Подробное измерение удельной поверхности кремнезема и других характеристик поверхности проводили на аппарате Surfer Thermo Scientific, подготовку образцов проводили при 250°C в течение 8 ч. Анализ проводили при температуре жидкого азота в диапазоне относительных парциальных давлений (p/p^0) от 2.6×10^{-6} до 1. Анализ полной изотермы адсорбции для кремнезема

проводили при помощи программного обеспечения Surfer. Средний объем пор определяли по правилу Гурвича, мезопоры анализировали методом Баррета–Джойнера–Халенды, микропоры – методом Саито и Фоли. ИК спектр синтезированного кремнезема получали на приборе Bruker VERTEX 70/RAM II в диапазоне волновых чисел от 250 до 4000 cm^{-1} . Снятие спектра проводили, используя образец, высушенный при 200°C в течение 4 ч, на приставке НПВО. РФА выполняли на приборе SuperNova (Rigaku Oxford Diffraction) с медным источником излучения.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Тарасюк Илья Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4331-6657>

Филиппов Дмитрий Вячеславович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5296-2883>

Вашурин Артур Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2239-8753>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 22-73-10158).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alanazi H.E., Emran K.M. // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2023. doi 10.1016/j.ijoes.2023.100112
2. Yu P.-W., Elmas S., Roman T., Pan X., Yin Y., Gibson C.T., Andersson G.G., Andersson M.R. // *Appl. Surface Sci.* 2022. Vol. 595. doi 10.1016/j.apsusc.2022.153480
3. Kusumawati E.N., Horyo D., Taniguchi K., Nanao H., Sasaki T., Sato O., Yamaguchi A., Shirai M. // *Catalysis Today*. 2023. Vol. 411–412. Article 113832. doi 10.1016/j.cattod.2022.06.047
4. Pan Y., Lin Y., Chen Y., Liu Y., Liu C. // *J. Mater. Chem. (A)*. 2016. Vol. 13. P. 4745. doi 10.1039/c6ta00575f
5. Tian L., Yan X., Chen X. // *ACS Catal.* 2016. Vol. 6. P. 5441. doi 10.1021/acscatal.6b01515
6. Infantes-Molina A., Cecilia J.A., Pawelec B., Fierro J.L.G., Rodríguez-Castellón E., Jiménez-López A. // *Appl. Catal. (A)*. 2010. Vol. 390. P. 253. doi 10.1016/j.apcata.2010.10.019

7. Zhang J., Cao X., Guo M., Wang H., Saunders M., Xiang Y., Jiang S.P., Lu S. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. Vol. 11. P. 19048. doi 10.1021/acsami.9b00878
8. Senevirathne K., Burns A.W., Bussell M.E., Brock S.L. // Adv. Funct. Mater. 2007. Vol. 17. P. 3933. doi 10.1002/adfm.200700758
9. Delley M.F., Wu Z., Mundy M.E., Ung D., Cossairt B.M., Wang H., Mayer J. // J. Am. Chem. Soc. 2019. Vol. 141. P. 15390. doi 10.1021/jacs.9b07986
10. Song X., Ding Y., Chen W., Dong W., Pei Y., Zang J., Yan L., Lu Y. // Energy and Fuels. 2012. Vol. 26. P. 6559. doi 10.1021/ef301391f
11. Pan Y., Liu Y., Zhao J., Yang K., Liang J., Liu D., Hu W., Liu D., Liu Y., Liu C. // J. Mater. Chem. (A). 2015. Vol. 4. P. 1656. doi 10.1039/c4ta04867a
12. Liu M., Li J. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. Vol. 8. P. 2158. doi 10.1021/acsami.5b10727
13. Popczun E.J., Roske C.W., Read C.G., Crompton J.C., McEnaney J.M., Callejas J.F., Lewis N.S., Schaak R.E. // J. Mater. Chem. (A). 2015. Vol. 3. P. 5420. doi 10.1039/c4ta06642a
14. Yi S.S., Yan J.M., Wulan B.R., Li S.-J., Liu K.-H., Jiang Q. // Appl. Catal. (B). 2017. Vol. 200. P. 477. doi 10.1016/j.apcatb.2016.07.046
15. Wang P., Song F., Amal R., Ng Y.H., Hu X. // ChemSusChem. 2016. Vol. 9. P. 472. doi 10.1002/cssc.201501599
16. Yang S., Peng L., Oveisi E., Bulut S., Sun D.T., Asgari M., Trukhina O., Queen W.L. // Chem. Eur. J. 2018. Vol. 24. P. 4234. doi 10.1002/chem.201705400
17. Jiménez-Gómez C.P., Cecilia J.A., Moreno-Tost R., Maireles-Torres P. // Chem. Cat. Chem. 2017. Vol. 9. P. 2881. doi 10.1002/cctc.201700312
18. Liu X., Li Z., Zhang B., Hu M. // Fuel. 2017. Vol. 204. P. 144. doi 10.1016/j.fuel.2017.05.054
19. Xue Y., Guan Q., Li W. // RSC Adv. 2015. Vol. 5. P. 53623. doi 10.1039/c5ra09020b
20. Guan Q., Cheng X., Li R., Li W. // J. Cat. 2013. Vol. 299. P. 1. doi 10.1016/j.jcat.2012.11.008
21. Tarasyuk I.A., Kuzmin I.A., Marfin Y.S., Vashurin A.S., Voronina A.A. // Synth. Met. 2016. Vol. 217. P. 189. doi 10.1016/j.synthmet.2016.03.037
22. Vashurin A., Marfin Yu., Tarasyuk I., Kuzmin I., Znoyko S., Goncharenko A., Rumyantsev E. // Appl. Organomet. Chem. 2018. Vol. 32. P. e4482. doi 10.1002/aoc.4482
23. Vashurin A., Kuzmin I., Razumov M., Golubchikov O., Koifman O. // Macroheterocycles. 2018. Vol. 11. N 1. P. 11. doi 10.6060/mhc180168v
24. Stöber W., Fink A., Bohn E. // J. Colloid Interface Sci. 1968. Vol. 26. P. 62.
25. Sharaf M.A., Zikry A.A.F. // J. Am. Sci. 2010. Vol. 6. N 11. P. 985. doi 10.7537/marsjas061110.133

Deposition of Iron, Cobalt, and Nickel Phosphides on the Surface of Highly Porous Silica

I. A. Tarasyuk^a, D. V. Filippov^a, and A. S. Vashurin^{a,*}

^a Ivanovo State University of Chemical Technology, Ivanovo, 153000 Russia

*e-mail: vashurin@isuct.ru

Received April 24, 2023; revised July 25, 2023; accepted July 29, 2023

The sol-gel method was used to obtain materials with deposited cobalt and nickel phosphides of the general formula Me_2P and iron phosphide on highly porous silica (S_{sp} 811 m^2/g). The advantage of the methods for obtaining materials considered in the work is the absence of the need to use structure-forming substances, such as surfactants. The properties of materials obtained by different methods were compared. For all materials, it was found that the proportion of metal is 4.5–4.7 wt.% of the material.

Keywords: phosphide, iron, cobalt, nickel, deposition, silica, sol-gel synthesis