

## КРАТКАЯ АННОТАЦИЯ РАБОТЫ

### «*Ex-situ* исследование методом РФЭС redox процессов на поверхности катализатора низкотемпературного окисления CO Pd/CeO<sub>2</sub>»

Гуляев Роман Владимирович

#### Введение

Комплексное физико-химическое исследование процессов низкотемпературного окисления (НТО) представляет большой интерес как с точки зрения накопления фундаментальных знаний для понимания механизмов каталитического окисления, так и последующего преломления этих знаний на прикладные задачи экологической очистки вредных газов. Одними из самых перспективных катализаторов НТО являются палладиевые катализаторы, нанесенные на носители, в состав которых входит оксид церия. На данный момент времени наиболее острыми проблемами в изучении этих катализаторов являются установление природы активных центров, а также исследование RedOx процессов, протекающих на поверхности палладий-церийоксидных катализаторов. Наиболее ценную информацию в этом отношении может дать применение метода РФЭС при исследовании катализаторов НТО на различных этапах воздействия как реакционной смеси CO + O<sub>2</sub>, так и реagensов O<sub>2</sub>, CO. Однако специфика использования метода РФЭС предполагает возможное изменение состояния поверхности катализаторов, приготовленных обычными методами "растворной" химии, при их переносе через атмосферу в камеру спектрометра (режим "*реактор-спектрометр*"). В связи с этим при применении режима "*реактор-спектрометр*" имеет место проблема соответствия результатов кинетических исследований активности, полученных в кинетической установке, и электронного состояния поверхности исследуемых катализаторов, определяемых в электронном спектрометре в условиях вакуума.

#### Цель работы

Целью настоящей работы является получение в режиме *ex-situ* комплексной информации о связи электронных состояний активного компонента и носителя с активностью катализатора, что имеет первостепенное значение при построении моделей активных центров и каталитической схемы процессов НТО.

#### Основные задачи

I. Исследование 5%Pd/CeO<sub>2</sub> катализатора НТО методом РФЭС при различных температурах восстановления в CO и последующего реокисления в кислороде. Регистрация фотоэлектронных спектров палладия, церия и кислорода для установления электронных состояний компонентов поверхности в ходе RedOx обработок.

II. Приготовление модельного катализатора Pd/CeO<sub>2</sub> методом вакуумного напыления церия и палладия на инертную подложку и применения плазменных обработок в O<sub>2</sub>. Исследование данного модельного катализатора на различных этапах восстановления в CO и водороде и последующего реокисления в O<sub>2</sub>.

III. Сопоставление *ex-situ* данных, полученных для модельного и "растворного" катализатора с результатами предыдущих исследований, проводимых в режиме "*реактор-спектрометр*".

## **Предполагаемые подходы к решению задач (этапы исследований).**

**I. Этап исследования "растворного" катализатора 5%Pd/CeO<sub>2</sub>**, приготовленного методом пропитки, включает в себя нанесение порошка катализатора на мелкую никелевую сетку с применением спиртовой суспензии. Данный способ позволяет организовать равномерное распределение катализатора, никелевая сетка позволяет производить нагревание до температур порядка 800°C. Исследования будут проведены step-by-step восстановлением в СО при различных температурах с промежуточной откачкой газа и регистрацией РФЭ - спектров. При достижении температуры 230°C (температура начала взаимодействия кислорода CeO<sub>2</sub> с СО), катализатор будет подвергнут аналогичному step-by-step реокислению в кислороде до конечной температуры 230°C с фиксацией РФЭ-спектров.

**II. Этап синтеза модельного катализатора** включает в себя последовательное вакуумное напыление двух металлов – церия и палладия на окисленную алюминиевую пленку с последующим применением либо плазменной обработки в кислороде для формирования контакта Pd-CeO<sub>2</sub>, либо, наоборот, нагревание в вакууме для сплавления напыленных металлов и последующая обработка в кислороде. Оба подхода должны дать модельный катализатор, по параметрам близкий к катализаторам, приготовленным методом пропитки. Далее с полученным модельным катализатором планируется провести эксперименты, аналогичные проведенным с пропиточным катализатором. Таким образом, будут получены модельные катализаторы, с помощью которых возможно детальное изучение всех особенностей протекания каталитической реакции окисления СО. Можно полагать, что полученная таким образом информация может быть распространена на действие реальных "растворных" катализаторов.

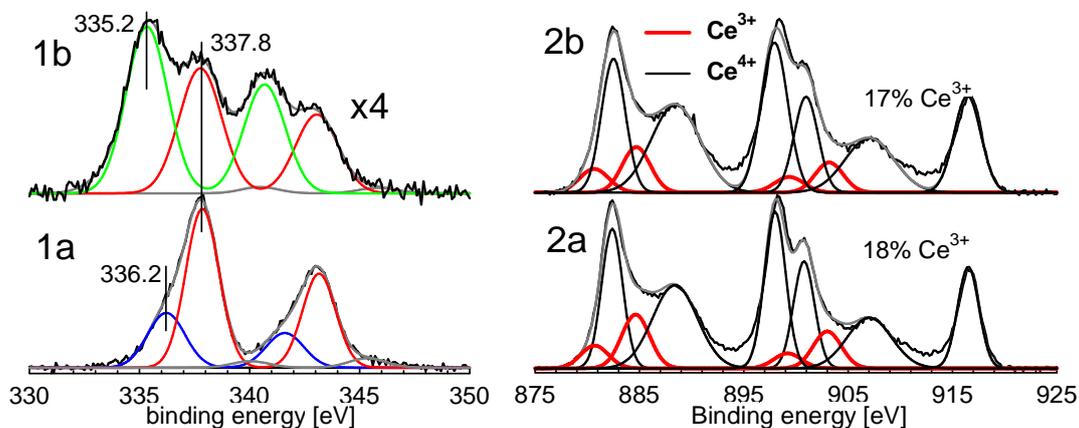
**III. Сопоставление данных, полученных для модельного и "растворного" катализаторов**, исследованных *ex-situ* позволит понять применимость методов получения модельных катализаторов для исследования "растворных". Сопоставление подхода *ex-situ* с проведенными ранее исследованиями в режиме "*реактор – спектрометр*" позволит получить общую картину механизмов НТО.

### **Имеющийся научный задел; экспериментальное оборудование**

Были приготовлены палладий-церийоксидные катализаторы различными методами пропитки, осаждения. Содержание палладия варьировалось от 0,25% до 5% мольных. Проведены исследования по влиянию температуры прокаливания, как носителя, так и готового катализатора до 800°C на активность в реакции НТО СО. Катализаторы были охарактеризованы РФЭС как до, так и после воздействия реакционной среды СО+О<sub>2</sub> и реагентов О<sub>2</sub> и СО на катализатор. Исследования методом РФЭС проводились с использованием РФЭ-спектрометра ES300 KRATOS фирмы "Kratos-Analytical".

Проведенные исследования показали необходимость наличия палладия в составе двух состояний для достижения наибольшей каталитической активности. Данные формы палладия можно формально рассматривать как приповерхностные твердые растворы. Первая форма – палладий окисленная фаза взаимодействия (ПОФВ) ( $E_{cb}Pd3d_{5/2} = 337.5 - 338.3$  эВ) (рис.1а), представляющая собой атомарно диспергированный в приповерхностных слоях

носителя ионный палладий, химически взаимодействующий с поверхностью носителя. На поверхности ПОФВ расположены фрагменты палладия восстановленной фазы взаимодействия (ПВФВ) ( $E_{cb}Pd3d_{5/2} = 335.6 - 336.3$  эВ). Данная структура представляет собой кластеры квазиметаллического палладия, насчитывающие единицы – десятки атомов, эпитаксиально взаимодействующие с упорядоченными микрофасетками (111) поверхности  $CeO_2$ . Палладий формально имеет степень окисления близкую к 1+ в составе данной фазы.



Спектры линии Pd3d (рис. 1) и Ce3d (рис. 2) для катализатора 5% Pd/CeO<sub>2</sub> после прокаливания на воздухе (а) и после восстановления в СО до Т = 450 (б). Спектр 1b для наглядности умножен на 4. На рис. 2 также показана доля трехвалентного церия.

Катализаторы, в составе которых отсутствуют данные формы палладия, не имеют низкотемпературной активности (НТА;  $T < 120^{\circ}C$ ) в реакции окисления СО. Это надежно показано нами в работе [1].

Следует отметить, что наличие комплекса ПВФВ – ПОФВ является типичным для палладий–церийоксидных каталитических систем. Однако, особенности процессов, протекающих на поверхности катализатора при воздействии на его поверхность различных реагентов и смесей (СО, O<sub>2</sub>, СО + O<sub>2</sub>) в литературе практически не изучены.

Как видно из рис. 1b, восстановление в СО ведет к формированию металлических частиц (335,2 эВ), в то время, как часть ПОФВ остается. Кроме того, доля  $Ce^{3+}$  при восстановлении в СО практически не меняется. Два данных феномена дают повод предположить окисление восстановленного в СО катализатора при переносе его через атмосферу от реактора до камеры спектрометра. Поэтому для получения надежных результатов важно исключить возможное влияние посторонних факторов – воздействие атмосферы и наличие посторонних примесей при приготовлении катализаторов методом пропитки. Исследование "растворного" катализатора *ex-situ* позволит исключить первый фактор, а получение в чистых условиях модельного катализатора исключит второй фактор. *Ex-situ* эксперименты с "растворным" и модельными катализаторами будут проведены с использованием спектрометра VG ESCALAB High Pressure.

## Литература

- 1 A.I. Boronin, E.M. Slavinskaya, I.G. Danilova, R.V. Gulyaev, Yu.I. Amosov, P.A. Kuznetsov, I.A. Polukhina, S.V. Koscheev, V.I. Zaikovskii, A.S. Noskov. // Cat. Today., doi:10.1016/j.cattod.2009.01.035