

КРАТКАЯ АННОТАЦИЯ РАБОТЫ

«*Ex-situ* исследование методом РФЭС redox процессов на поверхности катализатора низкотемпературного окисления CO Pd/CeO₂»

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 + O₂, так и реagensов O₂, 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/CeO₂ 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/CeO₂ методом вакуумного напыления церия и палладия на инертную подложку и применения плазменных обработок в O₂. Исследование данного модельного катализатора на различных этапах восстановления в CO и водороде и последующего реокисления в O₂.

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/CeO₂, 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 CeO₂ 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-CeO₂, 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.

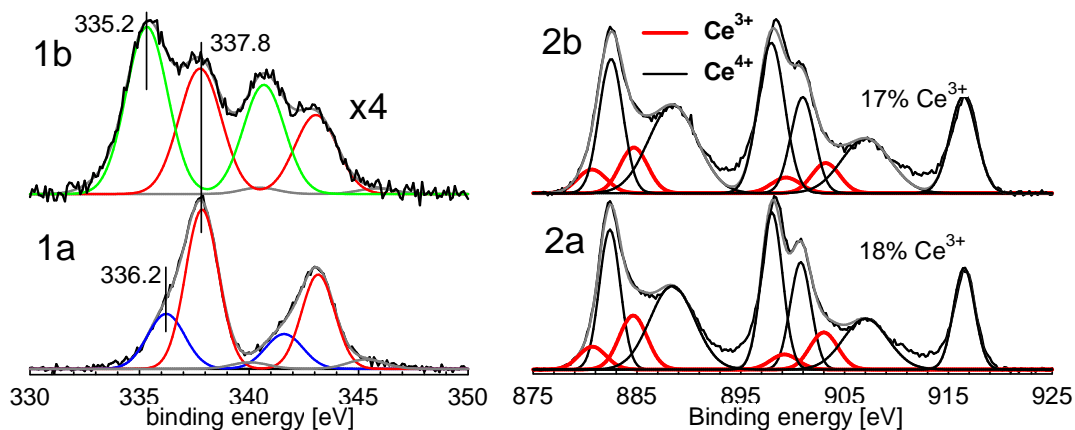
III. Сопоставление данных, полученных для модельного и "растворного" катализаторов, исследованных *ex-situ* позволит понять применимость методов получения модельных катализаторов для исследования "растворных". Сопоставление подхода *ex-situ* с проведенными ранее исследованиями в режиме "*реактор – спектрометр*" 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+О₂ и реагентов О₂ 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/CeO₂ 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, O₂, СО + O₂) 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