

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ПАЛЛАДИЯ В ПАЛЛАДИЕВЫХ И СМЕШАННЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ОЧИСТКИ ГАЗОВ

(Представлена академиком НАН РК Г. Д. Закумбаевой)

Приведены результаты исследования с применением методов EXAFS и РФЭС эффективных Pd- и смешанных Pd-катализаторов окислительной очистки газов от CO и C₃H₆.

Ранее при изучении нами влияния метода приготовления Pd- и смешанных Pd катализаторов на q-Al₂O₃ на активность в глубоком окислении смеси CO и пропилена было использовано 5 методов, отличающихся природой исходного соединения Pd и восстановителей [1, 2]: 1) Na₂PdCl₄ в водно-этанольном растворе [3]; 2) H₂PdCl₄ с добавлением 0,5% раствора поливинилового спирта (ПВС), затем CH₂O в избытке NaOH (Na:Pd=17); 3) Na₂PdCl₄ в 0,5% водном растворе ПВС; 4) Pd(CH₃COO)₂ в толуоле с добавлением 2 молей уксусной кислоты на моль ацетата Pd [2, 4]; 5) H₂PdCl₄ в водном растворе 0,5% ПВС, затем в водном растворе 10% HCOONa. После пропитки по влагоемкости ка-

тализаторы сушились в воздухе или N₂, затем активировались в воздухе (673–873 К) или водороде (573 К).

Показано, что наиболее эффективны 0,14–0,4% Pd-катализаторы полученные пропиткой q-Al₂O₃ по влагоемкости из толуольного раствора ацетата палладия с последующим восстановлением в H₂ и температура 70% окисления CO и C₃H₆ в их присутствии составляла 380–411 и 390–440 К, что соответствует требованиям для катализаторов очистки газов двигателей внутреннего сгорания. В случае смешанных Pd-Ce и Pd-Co образцов использование ацетата палладия позволило снизить содержание Pd до 0,05–0,1% [1, 2, 4].

В данной статье представлены результаты изучения методами EXAFS и РФЭС валентного состояния и фазового состава активных элементов, тонкой структуры Pd и взаимного расположения атомов в Pd- и смешанных Pd катализаторах на $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Экспериментальная часть

Спектры EXAFS К-края поглощения палладия были выполнены по методике, описанной в [5], для исходных и прокаленных на воздухе при 1173 К палладиевых и смешанных Pd-Co и Pd-Ce контактов на $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, приготовленных методами 1, 4, 5. Отнесение расстояний к химической природе рассеивающего атома проводили по характерным длинам связей Pd-O (0,201 нм), Pd-Pd (0,275 нм) и Pd-Pd (0,305 нм) [6]. Фазовые поправки для использованного интервала обработки спектров составляют: $d_{\text{Pd-Pd}} = 0,008$ нм, $d_{\text{Pd-O}} = 0,04$ нм. Были записаны также спектры EXAFS К-края поглощения кобальта для Pd-Co катализатора и Co_3O_4 и К-края поглощения палладия для Pd-фольги и PdO.

Результаты экспериментов представлены на рисунке и в табл. 1. Из рисунка видно, что на

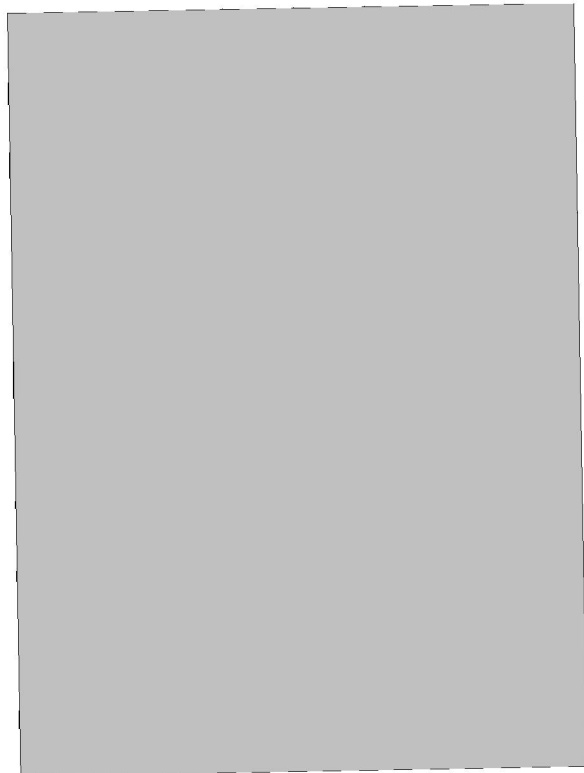
кривой радиального распределения атомов (PPA), полученной из спектров EXAFS 0,5%Pd/ $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатора, приготовленного методом 1 восстановлением Na_2PdCl_4 этанолом, имеются пики от расстояний Pd-O (0,201 нм), Pd-Pd (0,286 нм) и Pd-Pd (0,337 нм), но интенсивность пиков, соответствующих расстояниям Pd-Pd, в 2 раза меньше, чем для Pd-O. Это свидетельствует о том, что палладий почти полностью окислен, оксидная структура уже образована.

Кривая PPA 0,4%Pd/ $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ образца, приготовленного методом 4 из ацетата палладия, имеет набор расстояний, соответствующих укороченным расстояниям Pd-O (0,199 нм) и Pd-Pd (0,274 нм). Соотношение интенсивностей пиков Pd-O и Pd-Pd в этом и окисленном при 1173 К образцах указывает на то, что примерно половина палладия находится в металлической форме, а половина – в окисленной.

Для 0,4% Pd/ $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, приготовленного методом 5 восстановлением H_2PdCl_4 формиатом натрия, кривая PPA близка к кривой PPA Pd-фольги (7) и имеет максимум $R_{\text{Pd-Pd}} = 0,274$ нм, соответствующий кратчайшему расстоянию в массивном палладии. Имеется также максимум с

Таблица 1. Межатомные расстояния и амплитуды пиков по EXAFS спектрам К-края поглощения палладия в палладиевых катализаторах, нанесенных на $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ТХА)

Ме- тод	Катализатор	Образцы исходные					Образцы, прогретые при 1173 К 25 ч в воздухе				
		R- δ , нм	Амплитуда (I), отн. ед.	R, нм	PdO : Pd	Отне- сение	R- δ , нм	Амплитуда (I), отн. ед.	R, нм	PdO : Pd	Отне- сение
1	0,5% Pd	0,154	040	0,201	1:0,3-0,4	PdO	0,157	038	0,203	1:0,94	PdO
		0,265	012	0,286		Pd-Pd	0,260	036	0,282		Pd-Pd
		0,315	016	0,337		Pd-Pd	0,310	034	0,331		Pd-Pd
4	0,4% Pd	0,151	022	0,199	1:1,2	Pd-O	0,156	039	0,203	1:0,4	PdO
		0,253	026	0,274		Pd-Pd	0,265	018	0,287		Pd-Pd
							0,312	036	0,333		Pd-Pd
5	0,4% Pd	0,154	019	0,201	1:3	PdO	0,157	040	0,202	1:0,5	PdO
		0,253	056	0,274		Pd-Pd	0,266	020	0,287		Pd-Pd
							0,313	036	0,334		Pd-Pd
4	0,05%Pd-1%Co	0,160	021	0,207	1:0,7	PdO	0,160	046	0,207	1:0,58	PdO
		0,249	014	0,270		Pd-Pd	0,258	027	0,279		Pd-Pd
		0,326	010	0,357			0,307	033	0,328		Pd-Pd
4	0,05%Pd-1%Ce	0,138	024	0,205	1:1	PdO	0,136	044	0,203	1:0,45	PdO
		0,230	024	0,271		Pd-Pd	0,260	020	0,281		Pd-Pd
		0,330	011	0,357			0,311	037	0,333		Pd-Pd
	PdO	0,163	0130	0,203		PdO	–	–	–	–	
		0,261	0104	0,269		Pd-Pd	–	–	–	–	
		0,316	0107	0,324		Pd-Pd	–	–	–	–	
Pd- фольга	0,253	091	0,274	–	Pd-Pd	–	–	–	–		



Кривые PPA по К-краю поглощения Pd для исходных Pd-катализаторов. На кривых цифры 1–5 соответствуют методу приготовления, а на 4' и 4'' – 0,05% Pd + 1%Co/Al₂O₃ и 0,05% Pd + 1%Ce/Al₂O₃, (метод 4), 6 – PdO, 7 – Pd-фольга

малой интенсивностью, который отвечает расстоянию Pd-O (0,201 нм). Палладий в этом образце находится в основном в форме Pd⁰, небольшая часть (~20%) палладия окислена с поверхности.

Таким образом, палладий в почти полностью окисленном состоянии наблюдается в Pd-катализаторе, приготовленном по методу 1 восстановлением Na₂PdCl₄ этанолом с последующей активацией на воздухе при 673 К [1]. Использование в качестве исходной соли ацетата палладия и последующее восстановление в H₂ (метод 4) создает катализаторы, в которых металлический палладий при соприкосновении с воздухом окисляется еще в большей степени (~50%). Изготовление 0,4% Pd-катализатора из H₂PdCl₄ с применением в качестве восстановителя формиата натрия (метод 5) приводило к получению металлического палладия, всего на 20% окисленного с поверхности.

Кривые PPA для спектров поглощения К-края палладия образцов, прокаленных на воздухе при 1173 К, близки между собой. Они имеют три ярко

выраженных максимума, соответствующих расстояниям Pd-O (0,203 нм), Pd-Pd (0,282 нм), Pd-Pd (0,332 нм), с соотношением интенсивностей 1:0,5:0,8, что близко к кривой PPA кристаллического PdO, для которого характерны расстояния Pd-O (0,202 нм) с координационным числом (к.ч.) 4; Pd-Pd (0,303 нм), к.ч.=4 и Pd-Pd (0,341 нм), к.ч.=8, что дает соотношение интенсивностей на кривой PPA примерно 1:0,6:0,8.

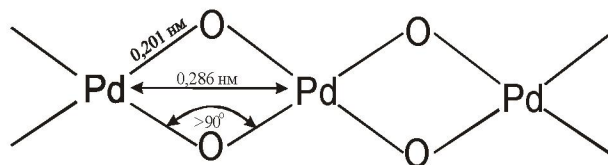
Кривые PPA для исходных 0,05%Pd-1%Co (4х), 0,05%Pd-1%Ce (4хх) на q-Al₂O₃ содержат те же пики, что и для исходного Pd/q-Al₂O₃ (4) из ацетата палладия, и, кроме того, на них есть максимум при R-d = 0,330 нм, точное отнесение которого затруднительно и который может соответствовать расстоянию как Pd-Pd, так и Pd-Co, Pd-Ce (около 0,360 нм). Однако, если предположить, как в [7], что в образцах сохраняется плоскоквадратная координация [PdO₄], типичная для Pd⁺², то окружение Pd в этих образцах будет образовывать прямоугольник O₄ и в этом случае расстояние Pd-Pd (0,341 нм), характерное для кристаллического PdO, перейдет в 0,367 нм (если первое расстояние Pd-Pd равно 0,270 нм).

Из табл. 1, видно, что прогревание Pd-катализаторов, полученных методами 4, 5, и смешанных Pd-Co (4х), Pd-Ce (4хх) контактов вызывает увеличение длины связи Pd-Pd от 0,270-0,274 до 0,279-0,287 нм, а для образца по методу 1, наоборот, происходит небольшое сжатие структуры за счет уменьшения расстояния Pd-Pd от 0,286 до 0,282 нм.

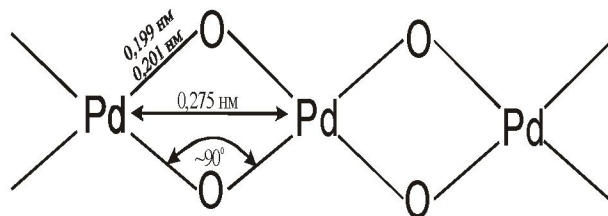
Таким образом, можно предположить, что все исследуемые образцы, включая смешанные Pd-Co, Pd-Ce, при прокаливании при 1173 К переходят в искаженную структуру, близкую к PdO, в которой окружение палладия, по-видимому, ближе к правильному квадрату. Такие искажения структуры высокодисперсного PdO наблюдались для PdO, нанесенного на оксид алюминия, модифицированного лантаном с применением нитратных и хлоридных комплексов палладия [7], и для коллоидной системы PdO [8].

Наблюдаемая по спектрам EXAFS структура оксида палладия в исходных катализаторах, приготовленных методами 4, 5, может быть представлена в виде цепочек [PdO₄] аналогично [7]. Расстояние в них между атомами Pd-Pd составляет 0,274 нм, которые находятся в окружении кислорода в форме октаэдра или плоского квад-

рата с углами $\sim 90^\circ$ при вершинах Pd-O-Pd. В исходном образце по методу 1, как и в смешанных

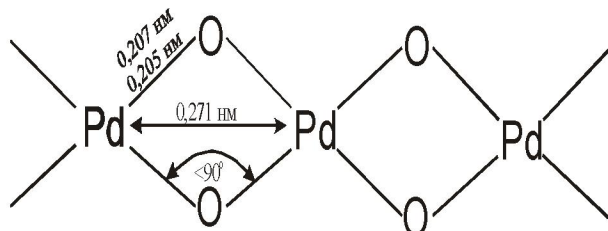


катализаторах (4 χ , 4 $\chi\chi$), угол связи Pd-O-Pd немного отличается от 90° .



Структура центров для 0,5% Pd/q- Al₂O₃ (метод 1) такова:

Структура центров для 0,4% Pd/q- Al₂O₃ (ме-



тод 4 и 5) следующая:

Структура палладиевых центров в Pd-Co- и Pd-Ce-катализаторах (4 χ , 4 $\chi\chi$) (0,05% Pd, метод 4) имеет вид

Расстояние между цепочками в исходных образцах Pd катализатора, приготовленных по методам 4 и 5, составляет более 0,4 нм, так как на кривых РРА отсутствует максимум, соответствующий расстоянию Pd-Pd между 0,3 и 0,4 нм, т.е. оксидная структура еще не до конца сфор-

мирована.

Таким образом, исследование тонкой структуры палладия в палладиевых катализаторах на q-Al₂O₃ с применением метода EXAFS показало, что в исходных катализаторах присутствуют высокодисперсные фазы PdO и Pd, относительное содержание которых определяется условиями приготовления. После длительного прогрева всех катализаторов при 1173 К на поверхности носителя образуется высокодисперсный оксид палладия с искаженной структурой, представляющей собой цепочки из ионов палладия с расстоянием Pd-Pd 0,279–0,282 нм в окружении кислорода в форме октаэдра или плоского квадрата. Появление в исходном образце по методу 1 и всех прокаленных образцах второго расстояния Pd-Pd 0,337–0,356 нм может свидетельствовать о сближении цепочек друг с другом, обусловленном укрупнением частиц и увеличением степени их окисления.

Для палладиевых катализаторов на q-Al₂O₃, приготовленных методами 1, 4 и 5, были сняты рентгенофотоэлектронные спектры. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Из данных табл. 2 видно, что в поверхностных слоях Pd-катализаторов в РФЭ-спектрах кроме пиков, соответствующих уровню 3d_{5/2} электронов палладия, имеются пики 1s электронов натрия, кислорода, углерода и 2р электронов алюминия.

Энергия связи Pd 3d_{5/2} возрастает от 335,7 до 336,0 и 336,8 эВ при переходе от образца, приготовленного методом 5, к полученным методами 4 и 1 и свидетельствует о том, что Pd находится частично в окисленном состоянии во всех образцах, но в большей мере в образце из Na₂PdCl₄, восстановленного этанолом, где E_{св} = 336,8 эВ соответствует PdO. Содержание

Таблица 2. РФЭС-характеристики 0,4-0,5%Pd-катализаторов на θ -Al₂O₃*

Электронный уровень	Pd-фольга, E _{св} , эВ	Метод 5		Метод 4		Метод 1		PdO, E _{св} , эВ
		E _{св} , эВ	n _O /n _{Al}	E _{св} , эВ	n _O /n _{Al}	E _{св} , эВ	n _O /n _{Al}	
C 1s		285,0	4,003	285,0	4,116	285,0	4,327	
O 1s		531,6	2,284	531,4	2,231	531,4	2,416	
Al 2p		74,0	1,000	73,9	1,000	74,2	1,000	
Pd 3d _{5/2}	334,9 [74]	335,7	0,008	336,0	0,011	336,8	0,007	336,2 [74]
Na 1s		1072,1	0,050	1072,0	0,014	1072,3	0,14	

* Анализ выполнен с.н.с., к. х. н. А.Ш. Куанышевым, н. с. В. Г. Шалюхиным.

палладия в поверхностных слоях близко в катализаторах, приготовленных из Na_2PdCl_4 и H_2PdCl_4 , (0,007-0,008), и возрастает до 0,011 для образца, приготовленного из $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Результаты метода РФЭС коррелируются с данными, полученными методами EXAFS и рентгеновского микрозонда.

Таким образом, методами EXAFS и РФЭС выявлено, что в наиболее активных катализаторах, полученных из толуольного раствора ацетата палладия с последующим восстановлением в водороде, наряду с Pd^0 наблюдается палладий на 50% в окисленном состоянии. Кроме того, показано, что после длительного прогрева всех катализаторов при 1173 К на поверхности носителя образуется высокодисперсный PdO с искаженной структурой, представляющей собой цепочки из ионов палладия с расстоянием Pd-Pd (0,279-0,282) нм в окружении кислорода в форме октаэдра или плоского квадрата.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кайгалтырова К.Ж., Лыдокова Г.М., Попова Н.М. Изучение влияния способа получения палладиевых катализаторов на их эффективность в процессе окисления оксида углерода и пропилена // Сб. междунар. научно-практ. конф. «Химия: наука, образование, промышленность. Возможности и перспективы развития». Павлодар, 2001.

С. 122-128.

2. Пат. № 20446653 РФ. Способ получения катализатора для очистки газовых выбросов автотранспорта и промышленности / Лыдокова Г.М., Попова Н.М., Кайгалтырова К.Ж., Савостин Ю.А. и др. Оpubл. 27.10.1996г. // БИ. 1996. № 30.

3. А.с. 166656 СССР. Способ обезвреживания газов, содержащих CO / Сокольский Д.В., Попова Н.М., Сыздыкбаева М.Б. № 881143. Оpubл. 1.12.64 // БИ. 1964. № 23.

4. Заявка № 5040602 (021186) на патент РФ. Катализатор для очистки газовых выбросов автотранспорта и промышленности / Лыдокова Г.М., Попова Н.М., Кайгалтырова К.Ж., Савостин Ю.А. и др. Заявлен 29.04.1992 г. Положительное решение Роспатента от 16.06.1995 г.

5. Кочубей Д.И. EXAFS-спектроскопия катализаторов. Новосибирск: ВО Наука, 1992. С. 98.

6. Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. М.: Наука, 1983. 240 с.

7. Кочубей Д.И., Старостина Т.Т., Цырульников П.Г. и др. // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34, № 4. С. 716-720.

8. Shyn J.Z., Otto K., Watkins W.Z.H. et al. // J. Catal. 1988. V. 114, N 1. P. 23-33.

Резюме

EXAFS және РФЭС әдістерін қолдана отырып CO және C_3H_6 -дан газдарды тотықтыра тазартуға арналған эффективті Pd және аралас Pd-катализаторларын зерттеу нәтижелері көрсетілген.

Summary

The results on investigation of palladium and mixed palladium catalysts of oxidative purification of gases from CO and C_3H_6 by EXAFS and X-ray photoelectron spectroscopy are presented.

Институт органического катализа
и электрохимии им. Д. В. Сокольского
МОН РК, г. Алматы

Поступила 2.02.06г.