

На правах рукописи



ЧЕТЫРИН Игорь Анатольевич

**IN SITU ИССЛЕДОВАНИЕ МОНО- И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА И ПРОПАНА НА
ОСНОВЕ Pt И Pd МЕТОДАМИ РФЭС И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ**

1.4.4 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук».

Научный руководитель:

кандидат химических наук
Просвирин Игорь Петрович

Официальные оппоненты:

Бугаев Арам Лусегенович
доктор физико-математических наук,
Международный исследовательский институт
интеллектуальных материалов ФГАОУ ВО
«Южный федеральный университет»,
заместитель директора по инновационной
деятельности

Кузнецов Михаил Владимирович
доктор химических наук, профессор, ФГБУН
Института химии твердого тела УрО РАН,
директор

Ведущая организация

Институт химии и химической технологии СО
РАН, обособленное подразделение ФИЦ
«Красноярский научный центр СО РАН»

Защита состоится "15"июня 2022 г. в 16-00 часов

на заседании диссертационного совета 24.1.222.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», адрес сайта <http://www.catalysis.ru>.

Автореферат разослан

"28" апреля 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.х.н.

Алексей Анатольевич Ведягин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. На сегодняшний день достаточно остро стоит проблема загрязнения окружающей среды токсичными и «парниковыми» газами, в частности, в связи с увеличением автомобильного парка. Использование природного газа в качестве топлива для автомобильных двигателей считается более перспективным, по сравнению с традиционными бензином и дизелем, с экологической точки зрения, поскольку это обеспечивает более низкий уровень эмиссии углекислого газа и сажи. Однако хорошо известен факт, что в выхлопных газах таких двигателей содержится остаточное количество несгоревшего метана, парниковый эффект от которого на несколько порядков выше чем у углекислого газа. Наибольшее распространение для дожигания метана получили катализаторы на основе палладия (в то время как платина используется для дожигания более тяжелых углеводородов). Однако их активность зависит от нескольких факторов, таких как размер частиц, фазовый состав и зарядовое состояние активного компонента, и до сих пор в мировой литературе нет единого мнения по поводу структуры активных центров таких систем.

В последнее время большой научный интерес получили биметаллические системы, поскольку по своим каталитическим свойствам они во многих случаях превосходят монометаллические образцы. Так, например, одной из главных проблем Pd катализаторов является их низкая стабильность в условиях реакции окисления углеводородов. Добавление небольшого количества Pt предотвращает процесс дезактивации катализаторов на основе палладия и приводит к улучшению их каталитических свойств и термической стабильности. Однако причины подобного «улучшения» до сих пор недостаточно ясны.

Также следует отметить наличие одного интересного с фундаментальной точки зрения явления, которое было обнаружено сравнительно недавно в реакции окисления метана на алюмоплатиновых

катализаторах. Речь идет о так называемом явлении концентрационного гистерезиса. Изменяя параметры протекания концентрационного гистерезиса, возможно в значительной степени увеличить конверсию метана от 10 до 90 %. Таким образом, изучение концентрационного (кинетического) гистерезиса в перспективе может позволить управлять активностью и селективностью катализаторов в реакции окисления метана.

Целью настоящей работы является установление взаимосвязи между электронными и каталитическими свойствами моно- и биметаллических катализаторов на основе платины и палладия в реакциях окисления метана и пропана. В качестве основных методов исследования были выбраны рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и масс-спектрометрия в режиме *in situ* при субмиллибарном давлении реакционной среды над образцом. Для достижения выбранной цели были поставлены следующие задачи:

1. Определение изменения зарядового состояния активного компонента в моно- и биметаллических катализаторах платиновой группы в ходе протекания реакций окисления углеводородов;
2. Изучение влияния размера частиц активного компонента на электронные и каталитические свойства Pd/Al₂O₃ образцов;
3. Исследование концентрационного гистерезиса в реакции окисления метана на катализаторах платиновой группы;
4. Изучение синергических эффектов в биметаллических Pt-Pd катализаторах;
5. Сопоставление данных, полученных в ходе проведения *in situ* экспериментов с результатами испытаний в каталитическом реакторе.

Научная новизна. Методом *in situ* РФЭС показано, что для достижения лучшей каталитической активности в реакции окисления углеводородов на катализаторах платиновой группы необходимо одновременное присутствие на поверхности образца металлического и оксидного состояний Pt и/или Pd. Ключевым фактором, определяющим

каталитические свойства образцов, является наличие оптимального соотношения между этими состояниями.

Установлено, что под воздействием реакционной среды на поверхности Pd/Al₂O₃ катализаторов меняется зарядовое состояние палладия. Независимо от его исходного состояния (металл или оксид), на поверхности в ходе реакции присутствует, как металлическое, так и оксидное состояние (Pd⁰+PdO).

Впервые проведено комплексное исследование концентрационного гистерезиса в реакции окисления углеводородов на катализаторах платиновой группы с помощью комбинации методов *in situ* РФЭС и масс-спектрометрии. Установлено, что в условиях концентрационного гистерезиса переход моно – (Pt) и биметаллических (Pt+Pd) катализаторов в высокоактивное/низкоактивное состояние обусловлен частичным восстановлением/окислением активного компонента.

Практическая значимость. Полученная информация об изменении зарядового состояния Pt и Pd в зависимости от условий протекания реакции, размера частиц активного компонента, а также содержания платины в биметаллических частицах может быть использована для оптимизации и улучшения каталитических свойств моно- и биметаллических катализаторов на основе Pt и Pd, используемых в нейтрализаторах метана в выхлопах газовых двигателей, удовлетворяющих современным экологическим стандартам.

Установлены причины возникновения концентрационного гистерезиса, что, в свою очередь, может позволить управлять активностью и селективностью катализаторов на основе Pt и Pd в процессе их эксплуатации.

Положения, выносимые на защиту:

1) Идентификация состояний платины и палладия в моно- (Pt, Pd) и биметаллических (Pt+Pd) катализаторах окисления пропана и метана непосредственно в ходе реакции методом *in situ* РФЭС.

2) Зависимость каталитической активности палладиевых катализаторов в реакциях окисления углеводородов от соотношения $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}^0$ на поверхности частиц при различных составах реакционной смеси и температурах протекания реакции;

3) Причины возникновения концентрационного гистерезиса и границ его существования в зависимости от условий протекания реакции окисления метана на катализаторах платиновой группы.

4) Влияние содержания платины в биметаллических $\text{Pt-Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах на формирование активных центров на поверхности частиц непосредственно в ходе протекания реакции окисления метана.

Личный вклад автора. Автор принимал участие в постановке задач и разработке плана научно-исследовательской работы. Непосредственно участвовал во всех измерениях с использованием методов РФЭС и масс-спектрометрии, в том числе в режиме *in situ*, интерпретации и обсуждении полученных экспериментальных данных, подготовке статей для публикации, представлял результаты аспирантской работы на международных и российских конференциях.

Апробация результатов исследования. Основные результаты работы доложены на 16 российских и международных научных конференциях: II Российский конгресс по катализу "РОСКАТАЛИЗ" (Самара 2014), 52-я международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс»: Физические методы в естественных науках (Новосибирск 2014), 12th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XII (Kazan 2015), 54-я международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс»: Физические методы в естественных науках (Новосибирск 2016), Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии (Омск 2016), Bridging the Gap between Model and Real Catalysis. IV German-Russian Seminar on Catalysis (Kloster Banz 2016), X International Conference "Mechanisms of Catalytic Reactions" (Svetlogorsk 2016), IV Scientific Conference BORESKOV READINGS dedicated

to the 110th anniversary of Academician Georgii K. Boreskov (Novosibirsk 2017), III Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Нижний Новгород 2017), RACIRI summer school 2019 Structure, real-time dynamics and processes in complex systems (Svetlogorsk 2019), Всероссийская конференция (с международным участием) «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь» (Воронеж 2019), XI International Conference Mechanisms of Catalytic Reactions (Sochi 2019), V Школа молодых учёных. Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы (Красноярск 2021).

Публикации. По данным диссертационной работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых журналах, которые входят в перечень в международной системе научного цитирования Web of Science. В материалах всероссийских и зарубежных конференций опубликовано 17 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, 6 глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 138 страницах, содержит 11 таблиц, 59 рисунков. Список литературы состоит из 172 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы и сформулирована цель исследования.

В первой главе (литературный обзор) представлены существующие на данный момент исследования природы активных центров моно- и биметаллических катализаторов на основе Pt и Pd. Кратко изложены данные мировой литературы о существующих концепциях механизмов протекания реакции окисления углеводородов на поверхности исследуемых катализаторов. Описаны имеющиеся на данный момент результаты по изучению концентрационного гистерезиса в реакции окисления метана на Pt и Pt-Pd катализаторах. Рассмотрены проблемы «разрыва давления», «несоответствия материалов», а также влияние размерных и синергических

эффектов на каталитическую активность моно- и биметаллических Pt-Pd катализаторов.

Во второй главе (экспериментальная и методическая часть) приведено описание исследуемых моно- и биметаллических катализаторов, способов приготовления и их предварительная охарактеризация методом ПЭМ. Изложены физические основы методов РФЭС и масс-спектрометрии, описание экспериментальной установки, а также методика проведения экспериментов.

В третьей главе приведены результаты предварительных экспериментов, необходимых для повышения достоверности полученных данных. Так, для корректной идентификации зарядового состояния были записаны спектры регионов Pd3d и Pt4f для различных соединений Pd и Pt. Дополнительно в целях сравнения с нанесенными моно- и биметаллическими катализаторами также были проведены каталитические эксперименты с носителем (γ -Al₂O₃), непосредственно в ходе реакции, которые показали, что в условиях проведения *in situ* экспериментов, носитель является неактивным в полном окислении метана и пропана.

Хорошо известен факт, что в ходе реакции окисления углеводородов под действием реакционной среды происходит зауглероживание поверхности катализатора, что приводит к блокировке активных центров и, как следствие, к падению каталитической активности образца. С целью оценки влияния зауглероживания поверхности нами был проведен ряд экспериментов, в ходе которых были записаны спектры региона C1s от газовой фазы, углерода, который всегда присутствует на поверхности катализатора, а также образующегося под воздействием метана. Из анализа полученных спектров видно, что вклад от углерода, образующегося под воздействием метана, относительно мал, поэтому можно сделать вывод, что воздействие реакционной среды не приводит к сильному зауглероживанию поверхности.

В четвертой главе описаны результаты экспериментов по изучению монометаллических палладиевых катализаторов (1%Pd/ γ -Al₂O₃) с различным

размером частиц (3–10 нм) в реакциях полного окисления пропана и метана. Эксперименты проводились непосредственно в реакционной смеси при различной температуре (RT–450 °C) различных соотношениях O_2/C_xH_y в реакционной смеси (1/1–15/1). Суммарное давление реагентов во всех проведенных экспериментах не превышало 0.018 мбар и 0.025 мбар при окислении пропана и метана, соответственно.

Поскольку метан, среди остальных газообразных углеводородов, является наиболее тяжелоокисляемой молекулой, не было четкой уверенности, что исследуемые катализаторы будут активны в реакции полного окисления метана в условиях *in situ* экспериментов. Поэтому на первом этапе данной работы в качестве модельной реакции нами была выбрана реакция полного окисления пропана.

Проведенные на данных образцах *in situ* эксперименты при разных соотношениях реагентов в реакционной смеси (O_2/C_3H_8 1/1, 5/1 и 15/1) в широком диапазоне температур (30–450 °C) показали, что с увеличением, как температуры реакции, так и содержания кислорода в реакционной смеси, происходит изменение зарядового состояния Pd под воздействием реакционной среды. На основании информации, полученной из спектров реперных образцов, а также анализа литературных данных при разложении было выделено два состояния Pd со значениями энергии связи 335.1 и 336.7 эВ, которые были отнесены к металлическому Pd⁰ и окисленному Pd²⁺, соответственно. На рисунке 1 в качестве примера приведены результаты разложения спектров Pd3d образца с $d_{\text{частиц}}=4$ нм на индивидуальные компоненты, записанных при различных температурах и соотношениях реагентов (кислород и пропан) 1/1 и 15/1. Из представленных данных видно, что под воздействием реакционной среды изменение зарядового состояния Pd происходит уже при комнатной температуре. Соотношение Pd²⁺/Pd⁰ составило 0.5 и 1.1 при соотношении реагентов 1/1 и 15/1, соответственно. Дальнейшее увеличение температуры приводит к росту доли окисленного палладия на поверхности катализатора, как в обедненных, так и в

обогащенных условиях. Это позволяет сделать предположение о необходимости одновременного сосуществования как металлического, так и оксидного состояний палладия на поверхности катализатора, а также наличия оптимального соотношения между ними для достижения лучшей каталитической активности.

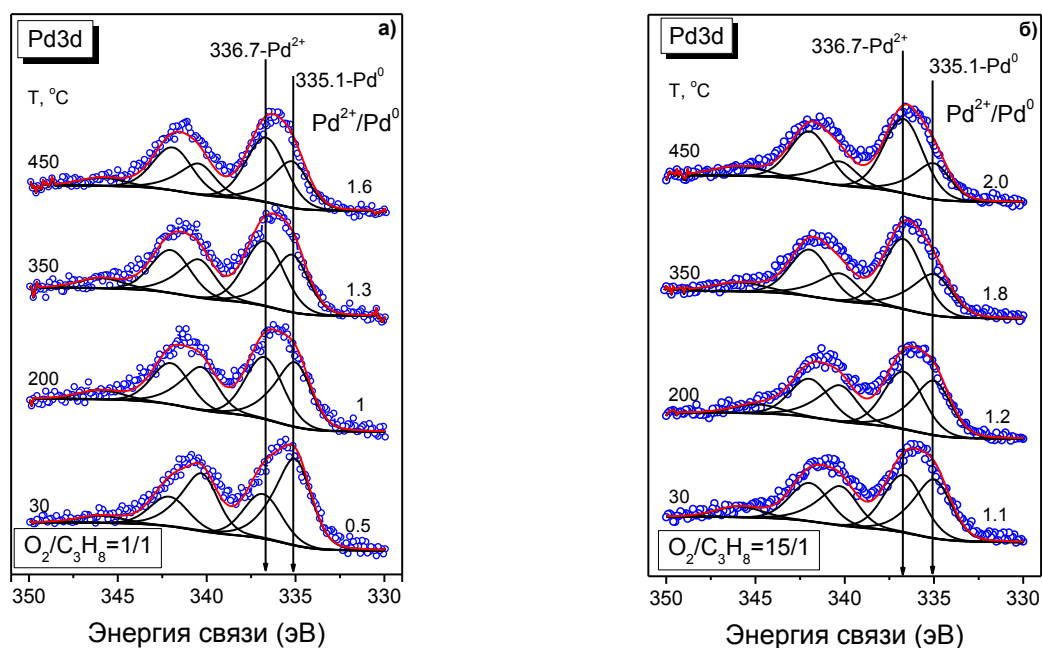


Рис. 1. Разложение РФЭ-спектров региона Pd3d, записанных для образца Pd4 при разных температурах и соотношениях реагентов: а) – 1/1 и б) – 15/1

Обобщая результаты кинетических испытаний в проточно-циркуляционном реакторе при различных условиях реакции (температура 350–450°C, соотношение реагентов 1/1 и 15/1) с результатами *in situ* экспериментов можно видеть, что наблюдается сильная линейная корреляция значений TOF с соотношением Pd²⁺/Pd⁰ на поверхности катализатора (рис. 2). Таким образом, с увеличением соотношения Pd²⁺/Pd⁰ наблюдается рост каталитической активности выраженной в значениях TOF. Следовательно, можно считать, что ключевым фактором, оказывающим наибольшее влияние на каталитическую активность исследуемых образцов в реакции полного окисления пропана, согласно механизму Марса-ван Кревелена является

именно различие в окислительно-восстановительной лабильности частиц палладия с разным размером частиц.

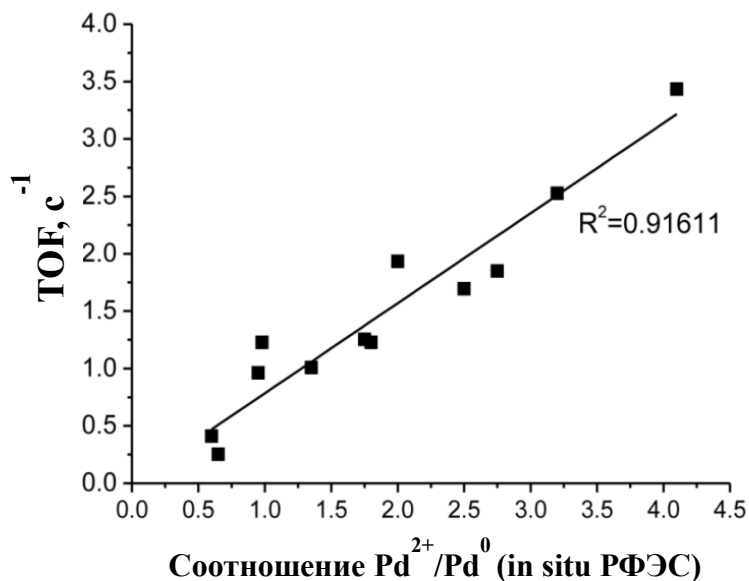


Рис.2. Корреляционная зависимость каталитической активности (TOF) от соотношения Pd²⁺/Pd⁰, полученного в ходе *in situ* экспериментов, для всех Pd образцов при различных условиях реакции (температура 350-450 °С, соотношение O₂/C₃H₈ 1/1, 15/1)

Следующим шагом было выявление возможных изменений зарядового состояния активного компонента алюмопалладиевых катализаторов под воздействием реакционной смеси непосредственно в ходе реакции полного окисления метана. Эксперименты проводились на 1% алюмопалладиевых катализаторах с размером частиц палладия 4 и 10 нанометров и разным исходным состоянием палладия для обоих размеров частиц. Это было необходимо для установления возможного влияния исходного состояния палладия на конечное соотношение Pd²⁺/Pd⁰, формирующееся в условиях реакции. На рисунке 3 представлены спектры региона Pd3d исходной поверхности образцов (d=4 нм), а также спектры, записанные в условиях реакции (P(CH₄) = 0,005 мбар, P(O₂) = 0.02 мбар, T = 430°C, O₂/CH₄=4/1).

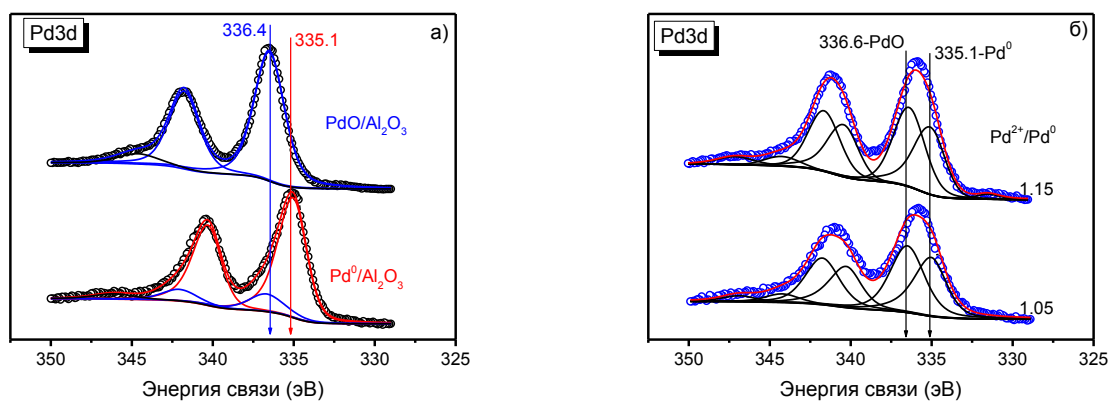


Рис. 3. Разложение РФЭ-спектров образцов 1%Pd/Al₂O₃ (d=4 нм) катализаторов с различным исходным состоянием Pd: а) спектры исходной поверхности, записанные в условиях сверхвысокого вакуума, б) спектры, полученные в условиях *in situ* экспериментов

Из представленных данных видно, что, как и в случае реакции окисления пропана, воздействие реакционной среды приводит к образованию смешанного металл-оксидного состояния в обоих образцах, причем вне зависимости от исходного состояния палладия в данных катализаторах.

Для изучения влияния размера частиц, а также проверки предположения об отсутствии влияния исходного состояния палладия на соотношение Pd²⁺/Pd⁰, были изучены два образца со средним размером частиц 10 нм и, как и в предыдущем случае, с различным исходным состоянием палладия на поверхности катализаторов. В результате проведенных экспериментов были получены аналогичные результаты. Вне зависимости от исходного состояния катализатора, воздействие реакционной среды приводит к образованию смешанного металл-оксидного состояния на поверхности катализатора, соотношение Pd²⁺/Pd⁰ в котором зависит от условий протекания реакции, а также размера частиц активного компонента.

Как и в случае реакции окисления пропана, увеличение размера частиц палладия приводит как к увеличению каталитической активности (отрицательный размерный эффект), так и росту соотношения Pd²⁺/Pd⁰ (Табл.

1). Таким образом, видно, что именно соотношение Pd^{2+}/Pd^0 играет ключевую роль в реакции окисления углеводородов и зависит от условий протекания реакции и размера частиц активного компонента.

Табл. 1. Результаты каталитических испытаний в реакции полного окисления метана. Состав смеси $CH_4:O_2:He$ 1:5:94, $V=20000$ мл/ч, навеска 0.075 г, $T=430$ °С, продолжительность эксперимента – 4 часа

Размер частиц Pd, нм.	TOF, с ⁻¹	Pd^{2+}/Pd^0
4	0.74	1.05
10	1.16	1.75

Пятая глава посвящена изучению монометаллических Pt катализаторов в реакциях окисления метана и пропана, а также явления концентрационного гистерезиса. *In situ* эксперименты по изучению влияния концентрации кислорода на активность алюмоплатиновых катализаторов проводились с 1%Pt/ γ - Al_2O_3 катализатором ($d=2$ нм). На первом этапе были проведены масс-спектрометрические эксперименты с целью определения границ существования гистерезиса, а также выбора точек записи РФЭ-спектров в активном и неактивном состояниях. Эксперименты проводились при температуре 460 °С и постоянной концентрации метана $P(CH_4)=0.008$ мбар, концентрация кислорода варьировалась, для изменения соотношения O_2/CH_4 . На рисунке 4а приведена типичная петля концентрационного гистерезиса, а также масс-спектрометрический сигнал от H_2 . В ходе разложения РФЭ-спектров, записанных в высокоактивном и низкоактивном состояниях гистерезиса (Рис. 4б), было выявлено три состояния платины с различными значениями энергии связи: 71.1 эВ, 72.5 и 74.7, которые были отнесены к металлической Pt^0 , Pt^{2+} из PtO и Pt^{4+} в составе PtO_2 , соответственно. Из представленных данных видно, что при активации катализатора происходит частичное восстановление платины, соотношение Pt^0/PtO_x выросло с 0.5 до 1 при переходе катализатора в состояние с высокой активностью. Таким образом, согласно *in situ* РФЭС данным, можно сделать

вывод о том, что активация катализатора, по всей видимости, связана с частичным восстановлением платины, тогда как последующая дезактивация связана с окислением платины.

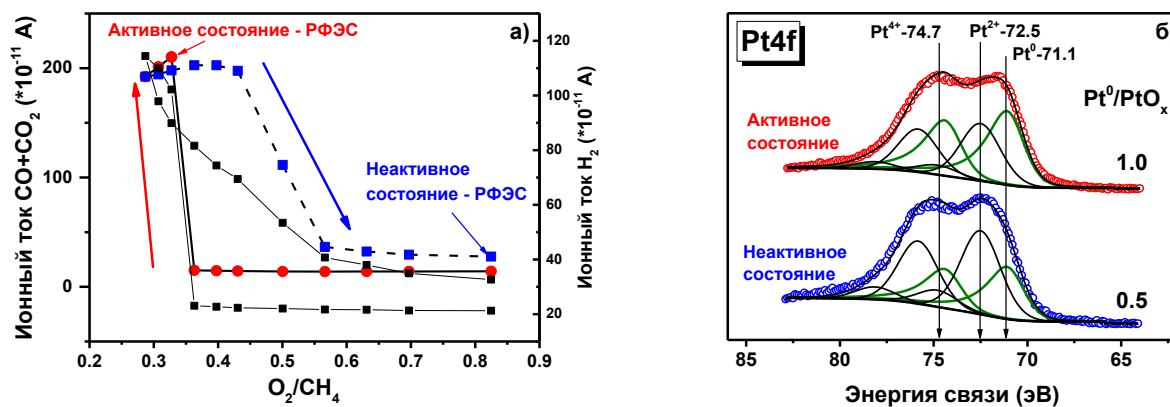


Рис. 4. а) – Концентрационный гистерезис в реакции окисления метана на алюмоплатиновом катализаторе. Данные масс-спектрометрии; б) – Разложение РФЭ-спектров Pt4f, записанных в высокоактивном (красная кривая) и низкоактивном (синяя кривая) состояниях гистерезиса, на отдельные компоненты

Для проверки возможного влияния типа носителя на явление концентрационного гистерезиса, дополнительно были изучены два образца с близким размером частиц активного компонента (~2 нм) нанесенные на SiO₂ и TiO₂. Эксперименты проводились в аналогичных условиях, как и в случае с образцом, нанесенным на γ -Al₂O₃ (T = 460 °C, P(CH₄) ~ 0.008 мбар). В качестве примера на рисунке 5 а представлены результаты МС испытаний для образца Pt/SiO₂. Запись РФЭ-спектров для образца Pt/SiO₂ производилась в 4х точках петли концентрационного гистерезиса, две из которых находятся внутри гистерезиса, т.е. при одинаковом соотношении O₂/CH₄ в реакционной смеси, но в разных фазах гистерезиса (активная и неактивная). Полученные спектры были разложены на отдельные компоненты, с использованием тех же параметров, что и для образца на γ -Al₂O₃ (рис. 5 б, в).

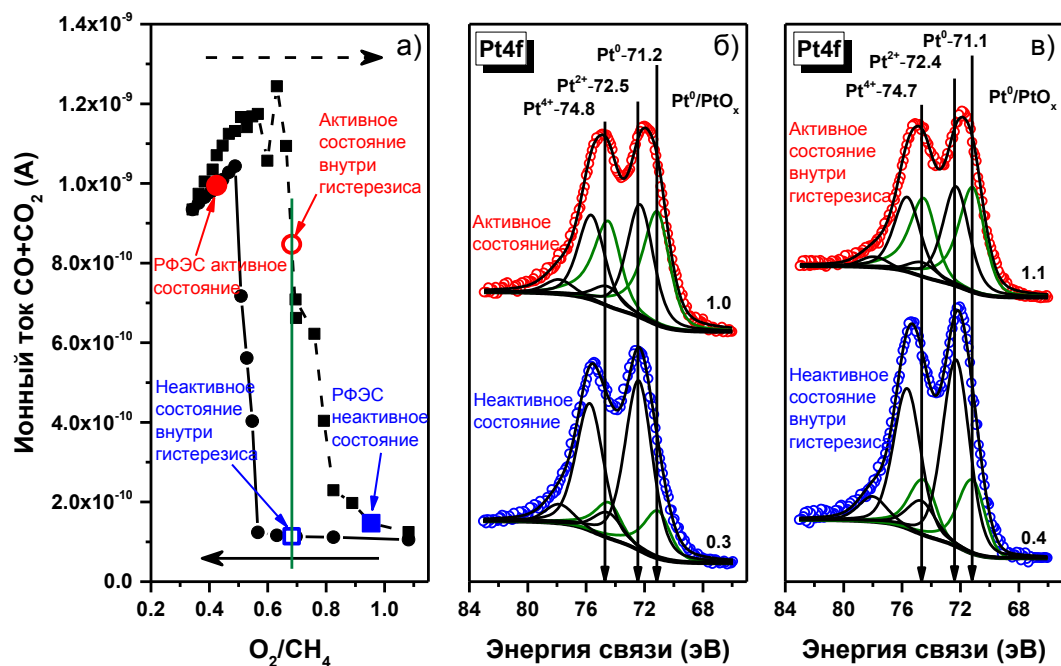


Рис. 5. а) – Концентрационный гистерезис в реакции окисления метана на Pt/SiO₂ катализаторе. Данные масс-спектрометрии; б) и в) – Разложение спектров Pt4f на индивидуальные компоненты.

Как можно видеть из представленных данных, состояние платины как внутри, так и снаружи активной фазы гистерезиса практически не отличается, аналогично и для неактивной фазы. Эти результаты подтверждают сделанное ранее предположение, о том, что переход катализатора в высокоактивное/низкоактивное состояние обусловлен частичным восстановлением/окислением платины. Также можно предположить, что происходит переключение механизма реакции с реокислительного механизма Марса – ван Кревелена на адсорбционный механизм Ленгмюра-Хиншельвуда. Для образца Pt/TiO₂ были получены аналогичные результаты. Таким образом, замена носителя существенным образом не влияет на явления концентрационного гистерезиса.

Следующим шагом было изучение изменений зарядового состояния Pt/ γ -Al₂O₃ (d ~ 2нм) катализатора в реакции окисления пропана, с целью сравнения с монометаллическими Pd образцами. Эксперименты были

проведены при различных соотношениях $O_2/C_3H_8 = 5/1, 2/1$ и $1/1$ в диапазоне температур от 30 до 450 °С.

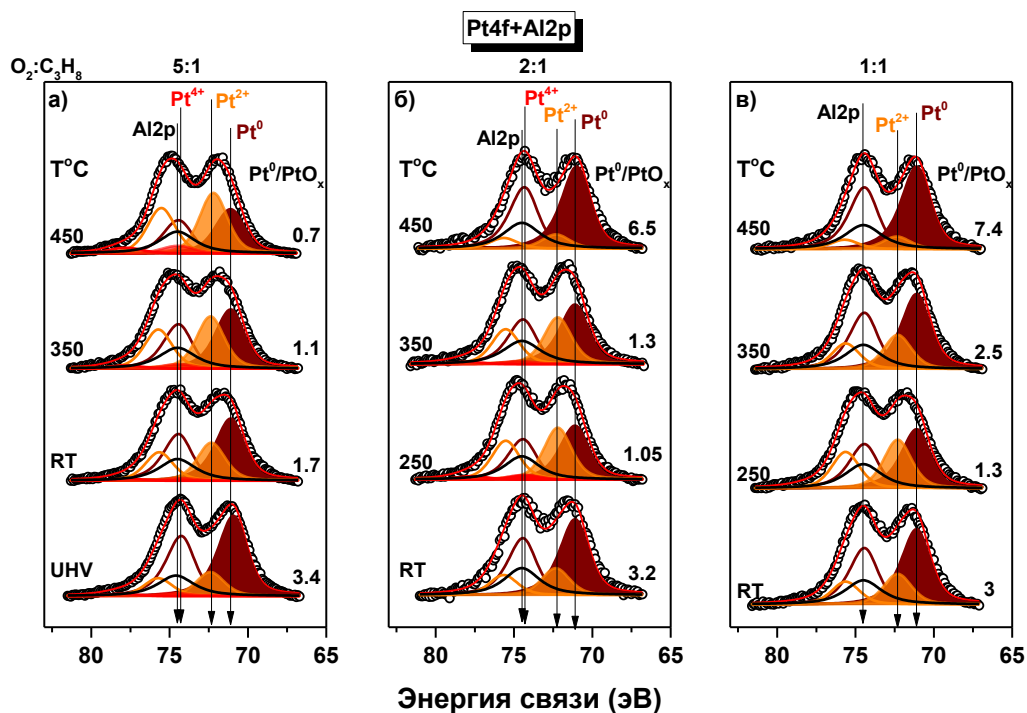


Рис. 6. Разложение РФЭ-спектров региона Pt4f, записанных при различных температурах соотношениях O_2/C_3H_8 : а) – 5/1, б) – 2/1 и в) – 1/1

Как видно из разложения полученных спектров на рисунке 6 при более высоком соотношении $O_2/C_3H_8 = 5/1$ с ростом температуры наблюдается увеличение доли состояния Pt^{2+} , что согласуется с результатами, полученными для монометаллических Pd образцов. С другой стороны, при соотношениях реагентов 2/1 и 1/1 наблюдается увеличение металлической компоненты платины с ростом температуры, как при реализации концентрационного гистерезиса в реакции окисления метана на Pt катализаторах.

В главе шесть приведены результаты экспериментов с биметаллическими Pt-Pd/ γ - Al_2O_3 катализаторами в реакции окисления метана, а также исследования концентрационного гистерезиса. На первом этапе биметаллические катализаторы были исследованы в режиме *ex situ*, т.е. до и после проведения каталитических испытаний. Было показано, что катализаторы с низким содержанием платины (PtPd3 и PtPd18) были наиболее активными в полном окислении метана ($CH_4:O_2 = 1:5, 430$ °С),

тогда как катализаторы с более высоким содержанием Pt были менее активными, чем монометаллический Pd/ γ -Al₂O₃ (рис. 7 а). Таким образом, наблюдается синергический эффект в полном окислении метана над биметаллическими Pt–Pd катализаторами и необходимо «оптимальное» атомное соотношение Pt и Pd на поверхности катализаторов для достижения лучшей каталитической активности.

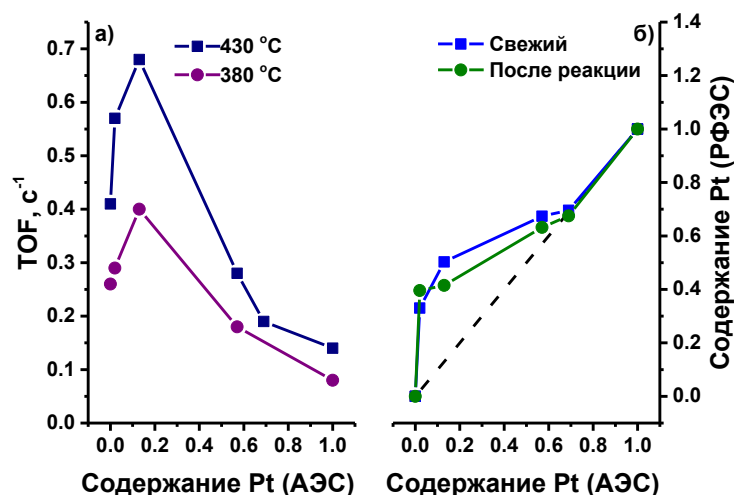


Рис. 7. Зависимость значений TOF от молярного содержания Pt (данные АЭС) в условиях сухой обедненной смеси (CH₄:O₂=1:5) - (а). Разница между содержанием Pt, рассчитанным по данным РФЭС и АЭС - (б)

Рисунок 7 б также указывает на то, что для наиболее активных катализаторов (PtPd3 и PtPd18) поверхностная концентрация платины, рассчитанная по данным РФЭС, намного выше, чем объемное содержание Pt (данные АЭС), что указывает на обогащение поверхности биметаллических частиц платиной. Дальнейшее же увеличение загрузки платины выравнивает поверхностную и объемную концентрации Pt. Следует, однако, отметить, что поверхностная концентрация Pt не коррелирует с данными каталитической активности: активность снижается (рис. 7 а), в то время как концентрации платины (как поверхностные, так и объемные) все еще растут. Этот результат означает, что улучшение каталитической активности палладиевых катализаторов при добавлении Pt вызвано иными причинами, отличными от более высокой поверхностной концентрации платины.

Далее в качестве объектов исследования были выбраны два биметаллических катализатора с различными соотношениями Pd/Pt (PtPd18 - 0.63% Pd 0.18% Pt и PtPd120 - 0.50% Pd 1.2% Pt), а также монометаллический Pd/Al₂O₃ в качестве образца сравнения. В результате *in situ* эксперимента было показано, что, как и в случае с каталитическими испытаниями при атмосферном давлении, катализатор с более низким содержанием Pt (PtPd18) демонстрирует более высокую активность. *In situ* РФЭС эксперименты были проведены при постоянном отношении метана к кислороду во входной смеси 1:5 при давлении в газовой ячейке 0,012 мбар и при разных температурах – 30, 100, 200, 380, 430 и 480 °С. На рисунке 8 приведены доли различных состояний платины и палладия, рассчитанные из разложения фотоэлектронных спектров Pt4f_{7/2} и Pd3d_{5/2} в зависимости от условий эксперимента. За 100% была принята сумма атомных концентраций Pt и Pd.

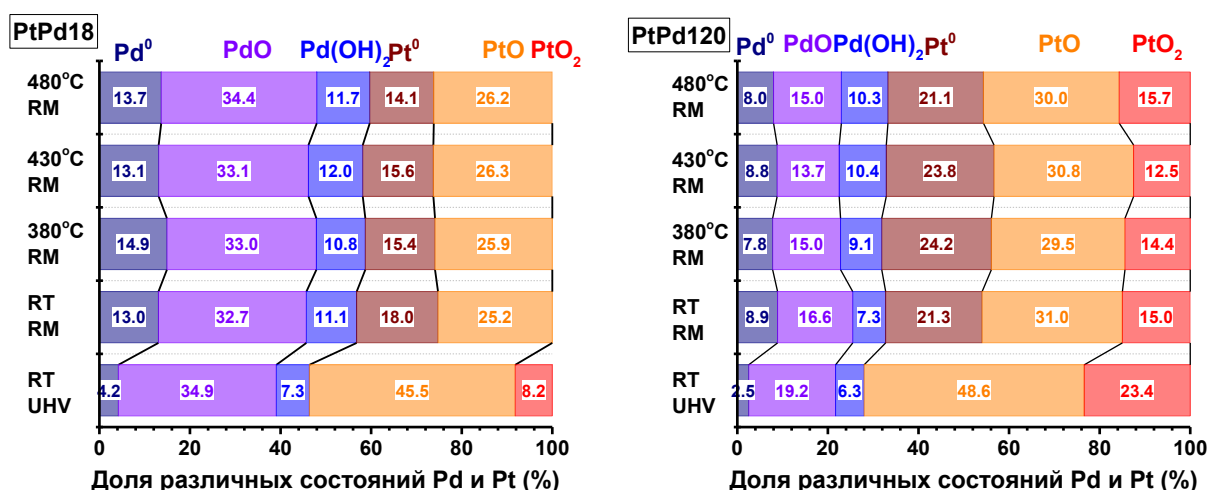


Рис. 8. Доля (в %) различных состояний Pt и Pd в зависимости от условий эксперимента

Как можно видеть, поверхность свежих катализаторов находится преимущественно в окисленном состоянии. Обработка катализаторов реакционной смесью приводит к появлению металлического состояния платины с одновременным падением концентрации Pt²⁺ и Pt⁴⁺. Более того, в случае образца PtPd18 состояние, приписываемое Pt⁴⁺, полностью исчезает.

Аналогичное поведение наблюдается и для спектров Pd3d. Доля состояния Pd⁰ в спектрах Pd3d, измеренных *in situ*, увеличивается даже при комнатной температуре, а Pd²⁺ уменьшается. Здесь и далее под Pd²⁺ подразумевается PdO, если не оговорено иное. Другое наблюдение, основанное на данных из рис. 8, – это приблизительное постоянство состава поверхности в условиях реакции при всех других используемых температурах: 30 °C → 380 °C → 430 °C → 480 °C. На основании этих данных, можно сделать вывод, что уже при комнатной температуре происходит процесс формирования активной поверхности, состоящей из смеси металлических и окислительных состояний палладия и платины.

Предполагая, что образование смешанной фазы Pd⁰-PdO является решающим фактором, влияющим на активность биметаллических катализаторов, мы решили сравнить атомные отношения Pd²⁺/Pd⁰ для обоих биметаллических катализаторов и монометаллического Pd/Al₂O₃ образца, также была проведена корреляция между каталитической активностью (а именно, значениями TOF) в реакции окисления метана на данных катализаторах при 430 °C. Было показано, что небольшое количество Pt приводит к увеличению соотношения Pd²⁺/Pd⁰ до значения 2.56 по сравнению с 2.1, типичным для монометаллического катализатора Pd, тогда как дальнейшее увеличение концентрации Pt уменьшает значение Pd²⁺/Pd⁰ до 1.56. В тоже время с увеличением атомного отношение Pd²⁺/Pd⁰ происходило увеличение активности катализатора. Таким образом, хотя смесь металлического Pd и Pd²⁺ необходима для получения активного катализатора, более высокое содержание состояния Pd²⁺ предпочтительно для достижения максимальной активности в избытке кислорода.

Последним этапом данной работы была проверка наличия концентрационного гистерезиса в реакции окисления метана на биметаллических катализаторах. Было показано наличие концентрационного гистерезиса для образца с более низким содержанием Pt (PtPd18) (Рис. 9 а). В случае образца с более высоким содержанием Pt (PtPd120) гистерезис

отсутствует, однако также наблюдается увеличение активности при уменьшении концентрации кислорода (Рис. 9 б).

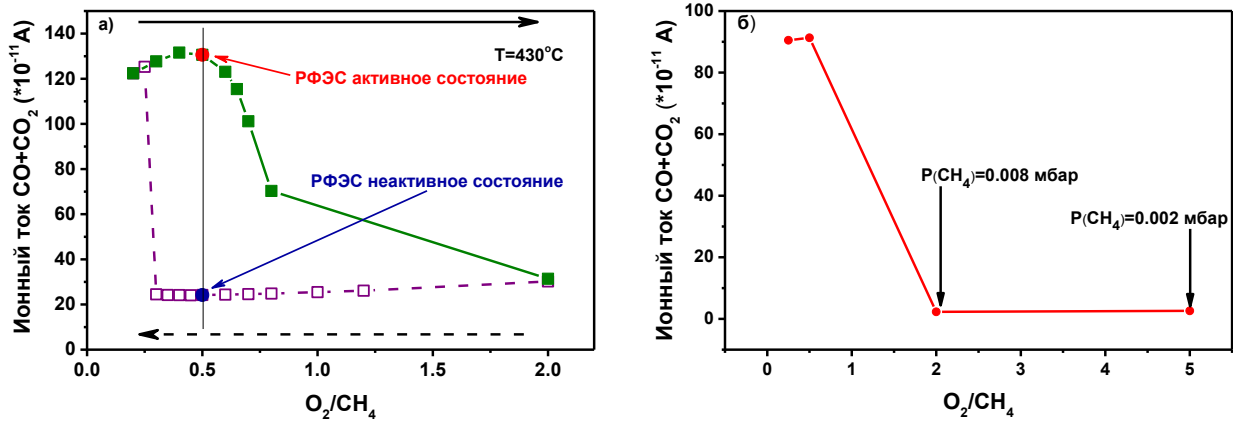


Рис. 9. Зависимость суммарного ионного тока от CO и CO_2 от соотношения O_2/CH_4 для образца: а) PtPd18 и б) PtPd120

Доли различных состояний Pt и Pd, посчитанные из разложения спектров регионов Pt4f и Pd3d представлены на рисунке 10. Из представленных данных видно, что, как и в случае с монометаллическими Pt катализаторами, катализатора в высокоактивное/низкоактивное состояние происходит из-за частичного восстановления/окисления активного компонента.

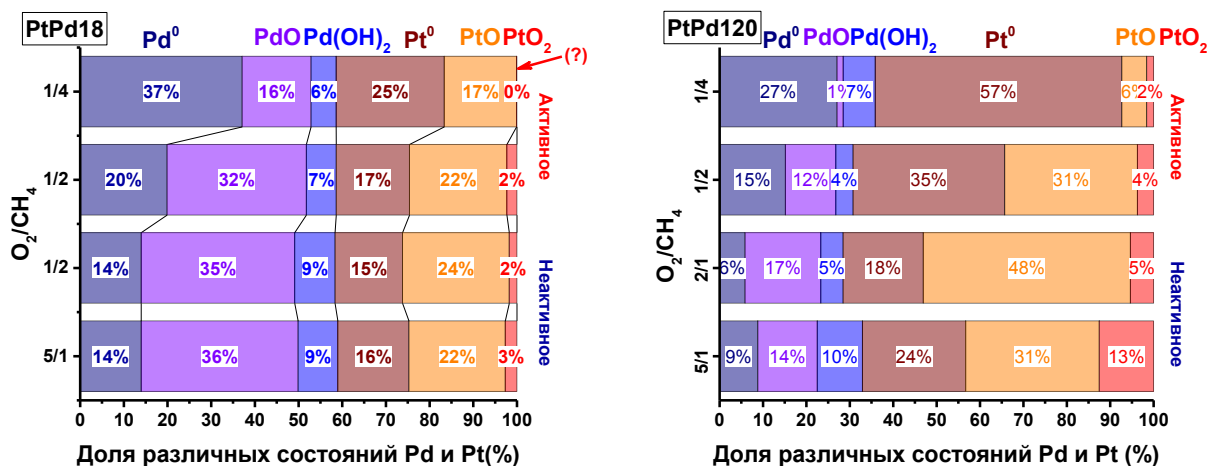


Рис. 10. Доли различных состояний Pt и Pd образцов PtPd18 и PtPd120, посчитанные из разложения РФЭ-спектров, в высокоактивном и низкоактивном состояниях

Выводы

1. Под воздействием реакционной среды на поверхности Pd/Al₂O₃ катализаторов меняется зарядовое состояние палладия. Независимо от исходного состояния (металл или оксид), на поверхности образца в ходе реакции наблюдается формирование смешанного металл-оксидного состояния, т.е. как металлический, так и окисленный палладий одновременно сосуществуют на поверхности катализатора.
2. Установлена корреляция между каталитической активностью Pd/ γ -Al₂O₃ катализаторов в реакциях окисления углеводородов и соотношением металлического и оксидного состояния, которое в свою очередь зависит от размера частиц активного компонента, соотношения реагентов в реакционной смеси и температуры образца.
3. В условиях концентрационного гистерезиса переход моно – (Pt) и биметаллических (Pt+Pd) катализаторов в высокоактивное состояние обусловлен частичным восстановлением активного компонента, а последующий переход в низкоактивное состояние его окислением. При переходе в высокоактивное состояние происходит переключение механизма реакции с реокислительного механизма Марса – ван Кревелена на адсорбционный механизм Ленгмюра-Хиншельвуда. Замена носителя существенным образом не влияет на параметры концентрационного гистерезиса. Концентрационный гистерезис характерен и для реакций окисления других углеводородов.
4. Биметаллические катализаторы Pt-Pd/Al₂O₃ с низким содержанием платины (< 0.3 мольн.%) проявляют более высокую каталитическую активность в реакции полного окисления метана по сравнению с монометаллическими образцами (Pt/Al₂O₃ и Pd/Al₂O₃).
5. На поверхности Pt-Pd биметаллических образцов уже при комнатной температуре под воздействием реакционной среды (метан + кислород) формируются смешанные металл-оксидные состояния Pt и Pd. В условиях

протекания реакции окисления метана состав поверхности практически не меняется. Формирование активной поверхности под воздействием реакционной среды происходит уже при комнатной температуре.

6. Наблюдается корреляция между каталитической активностью Pt-Pd/ γ -Al₂O₃ образцов в реакции окисления метана (в избытке кислорода) и отношением Pd²⁺/Pd⁰ на поверхности биметаллических частиц, которое также зависит от содержания платины в образце.

Список основных работ, опубликованных по теме диссертации

1. Pakharukov, I. Yu. In situ XPS Studies of Kinetic Hysteresis in Methane Oxidation over Pt/ γ -Al₂O₃ Catalysts / I. Yu. Pakharukov, I. P. Prosvirin, I. A. Chetyrin, V. I. Bukhtiyarov, V. N. Parmon // Catal. Today. – 2016. – V. 278, N 1. – P. 135-139.
2. Chetyrin, I. A. Application Peculiarities of in situ XPS and Mass Spectrometry Methods to Study Concentration Hysteresis in Methane Oxidation over Alumoplatinum Catalysts / I. A. Chetyrin, I. P. Prosvirin, I. Yu. Pakharukov, V. I. Bukhtiyarov // Chemistry for Sustainable Development. – 2017. – V. 25, N 1. – P. 93-102.
3. Chetyrin, I.A. In Situ XPS and MS Study of Methane Oxidation on the Pd–Pt/Al₂O₃ Catalysts / I. A. Chetyrin, A. V. Bukhtiyarov, I. P. Prosvirin, A. K. Khudorozhkov, V. I. Bukhtiyarov // Top. Catal. – 2020. – V. 63, N 1-2. – P. 66-74.
4. Chetyrin, I. A. Investigation of Concentration Hysteresis in Methane Oxidation on Bimetallic Pt–Pd/Al₂O₃ Catalyst by in situ XPS and Mass Spectrometry / I. A. Chetyrin, A. V. Bukhtiyarov, I. P. Prosvirin, V. I. Bukhtiyarov // – Mend. Comm. – 2021. – V. 31, N 5. – P. 635-637.

Благодарности:

Автор выражает искреннюю благодарность сотрудникам ИК СО РАН за помощь и ценные советы в ходе выполнения данной работы:

к.х.н. Бухтиярову А. В.

к.ф.-м.н. Герасимову Е. Ю.

к.х.н. Ковтуновой Л. М.

к.х.н. Пахарукову И. Ю.

к.х.н. Худорожкову А. К.

ЧЕТЫРИН Игорь Анатольевич

**IN SITU ИССЛЕДОВАНИЕ МОНО- И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА И ПРОПАНА НА ОСНОВЕ Pt И
Pd МЕТОДАМИ РФЭС И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ.**

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 13.04.2022. Заказ №13. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1.
Тираж 100 экз.

Отпечатано на полиграфическом участке Института катализа СО РАН
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5