

УДК 541.128

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
СОСТАВА Pd(Rh)/ZrO₂(TiO₂), ПРИГОТОВЛЕННЫХ В СУБ-
И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ**

А. А. Галкин, А. О. Туракулова, Н. Н. Кузнецова, В. В. Лунин

(кафедра физической химии; e-mail: galkin@kge.msu.ru)

В работе изучены физико-химические и каталитические свойства нанокристаллических нанесенных катализаторов Pd(Rh)/ZrO₂(TiO₂), приготовленных с использованием воды в суб- и сверхкритическом состояниях. Характеристика образцов включала рентгенофазовый анализ, измерение удельной поверхности, просвечивающую электронную микроскопию, дифференциально-термический анализ, элементный анализ на C/N/N, определение содержания активного металла на поверхности. Каталитические свойства систем Pd(Rh)/ZrO₂(TiO₂) были изучены на примере реакции окисления СО в проточном реакторе. Показано, что приготовленные в суб- и сверхкритической воде катализаторы, в отличие от синтезированных традиционными способами, обладают новыми интересными свойствами.

Тенденцией современной химической науки является постоянно возрастающий интерес к наноматериалам ввиду их уникальных физико-химических свойств. Применение наночастиц в катализе, с нашей точки зрения, открывает большие потенциальные возможности, поэтому разработка новых методов синтеза, позволяющих получать

нанокристаллические гетерогенные катализаторы и носители, является чрезвычайно актуальной задачей.

Ранее мы уже сообщали о разработанном нами новом способе приготовления нанокристаллических оксидных материалов с использованием воды в суб- и сверхкритическом состояниях [1–3]. Данный метод характеризуется

высокой экспрессностью и производительностью, является экологически чистым, позволяет контролируемо изменять в широких пределах фазовый/химический состав и свойства многокомпонентных оксидных систем.

Целью данной работы являлось изучение физико-химических свойств нанокристаллических нанесенных катализаторов Pd(Rh)/ZrO₂(TiO₂), а также исследование их каталитической активности в реакции окисления монооксида углерода.

Синтез катализаторов Pd/ZrO₂, Pd/TiO₂ и Rh/TiO₂, содержащих 1 мол.% активного компонента (Pd, Rh), осуществляли с помощью оригинальной проточной установки, описанной в работе [1]. В качестве исходных соединений использовали Pd(CH₃COO)₂ и Rh₂(CH₃COO)₄, ZrO(NO₃)₂ и (CH₃COO)_xTi(OPr)_{4-x}. Водные растворы, содержащие требуемые соотношения солей металлов, подвергали быстрому гидролизу в суб- ($T = 230^\circ$, $P = 250$ атм, время контакта 8,5 с) или сверхкритической ($T = 380^\circ$, $P = 250$ атм, время контакта 4,5 с) воде. Воду в сверхкритическом состоянии использовали для синтеза системы Pd/ZrO₂, тогда как катализаторы Pd(Rh)/TiO₂ получали в субкритической воде. Различия в условиях синтеза обусловлены индивидуальными особенностями соединений ZrO(NO₃)₂ и (CH₃COO)_xTi(OPr)_{4-x} (второе гидролизует в воде гораздо легче и при более низких температурах, чем первое). Концентрация используемых для синтеза растворов солей составляла 0,2 М. Образующиеся при гидролизе коллоидные растворы оксидов металлов охлаждали до комнатной температуры, собирали на выходе из экспериментальной установки и упаривали на роторном испарителе.

Изучение приготовленных катализаторов Pd/ZrO₂, Pd/TiO₂ и Rh/TiO₂ методом рентгенофазового анализа (РФА) показало, что все образцы являются кристаллическими, т.е. кристаллизация систем Pd(Rh)/ZrO₂(TiO₂) происходит непосредственно в процессе синтеза и дополнительный отжиг полученных материалов не требуется. Дифрактограммы катализаторов Pd/TiO₂ и Rh/TiO₂, содержащих 1 мол.% Pd/Rh, идентичны и соответствуют тетрагональной модификации чистого оксида титана (анатаз) (рис. 1, а). Дифрактограмма системы Pd/ZrO₂ (1 мол.% Pd) соответствует смеси тетрагональной и моноклинной модификаций ZrO₂ в соотношении 1:1 (рис. 1, б).

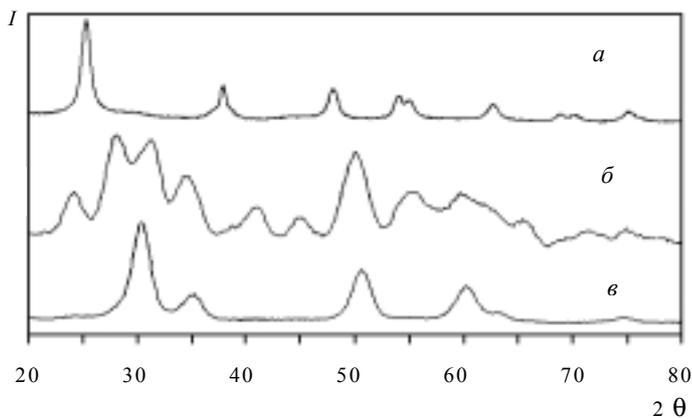


Рис. 1. Дифрактограммы нанокристаллических катализаторов, приготовленных в суб- и сверхкритической воде: 1% Pd(Rh)/TiO₂ (а), 1% Pd/ZrO₂ (б) и 10% Rh/ZrO₂ (в)

С целью выявления возможности встраивания катионов благородных металлов в объемную фазу оксидов циркония и титана при приготовлении нанесенных катализаторов состава Pd(Rh)/ZrO₂(TiO₂) в суб- и сверхкритической воде были приготовлены системы Pd(Rh)/ZrO₂ с высоким содержанием палладия и родия. При содержании родия 10 мол.% наблюдается стабилизация кубической фазы оксида циркония (рис. 1, в), обусловленная встраиванием катионов Rh³⁺ в кристаллическую структуру ZrO₂. В случае образцов с тем же содержанием палладия (10 мол.%) изменения фазового состава катализатора Pd/ZrO₂ не наблюдалось.

Полученные катализаторы Pd(Rh)/ZrO₂(TiO₂) являются нанокристаллическими, что показано с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Размер частиц для систем Pd(Rh)/ZrO₂ и Pd(Rh)/TiO₂ составляет 3–5 и 7–9 нм соответственно. Для всех приготовленных катализаторов характерна также развитая удельная поверхность (160–170 и 190–210 м²/г для Pd(Rh)/ZrO₂ и Pd(Rh)/TiO₂ соответственно). Следует отметить, что нанесенные кристаллические катализаторы с такими поверхностями практически невозможно получить при использовании традиционных методов синтеза, таких как золь-гель, соосаждение, пропитка и др.

Термическое поведение нанокристаллических катализаторов Pd(Rh)/ZrO₂(TiO₂) изучали методом термогравиметрического и дифференциально-термического анализа (ТГА–ДТА). Показано, что при нагревании на воздухе при $T < 1000^\circ$ на дериватограммах отсутствуют эффекты, связанные с фазовыми переходами в исследуемых системах. В то же время, в области низких температур ($T < 500^\circ$) наблюдаются сопровождающиеся потерей массы эндотермические эффекты, связанные с удалением адсорбированных на поверхности образцов воды и азот/углеродсодержащих молекул. Согласно данным элементного анализа, содержание азота, углерода и водорода в катализаторах Pd(Rh)/ZrO₂(TiO₂), приготовленных в суб- и сверхкритической воде, достаточно велико. В зависимости от состава образцов содержание углерода, водорода и азота варьирует в интервалах (0,12–4,27), (0,24–0,80) и (0,98–1,20) мас.%. Однако термообработка катализаторов на воздухе при температуре 500° в течение 1 ч приводит к полному удалению с поверхности азот- и углеродсодержащих молекул, что подтверждается данными элементного анализа и ТГА–ДТА. Такая термообработка не приводит к уменьшению удельной поверхности образцов, что чрезвычайно важно для их эффективного использования в качестве гетерогенных катализаторов.

Каталитические свойства систем Pd(Rh)/ZrO₂(TiO₂) изучали на примере реакции окисления СО в проточном реакторе при объемных скоростях реакционной смеси 10000 ч⁻¹. Объем катализатора составлял 0,5 см³. Использовали реакционную смесь следующего состава: 2,51 и 1,33 об.% СО и О₂ соответственно, остальное – азот. Перед проведением экспериментов катализаторы выдерживали в токе азота при 500° в течение 1 ч, затем охлаждали до комнатной температуры, заменяли поток азота реакционной смесью и регистрировали изменение состава газовой фазы с помощью газоанализатора «МЕГА-

КОН» при политермическом нагреве каталитического реактора.

Температурные зависимости конверсии монооксида углерода для катализаторов 1% Pd/ZrO₂ и 1% Pd/TiO₂ представлены на рис. 2. Как видно из приведенных данных, каталитические свойства этих систем существенно различаются. Для катализатора 1% Pd/ZrO₂ 50%-я конверсия СО наблюдается при T = 96°. При проведении второго цикла каталитической реакции наблюдается небольшой сдвиг этой температуры в область более высоких значений (115°), что, по-видимому, связано с укрупнением кристаллитов активного компонента (Pd) на поверхности вследствие спекания. В последующих циклах каталитическая активность системы 1% Pd/ZrO₂ не изменяется.

Начальная активность катализатора 1% Pd/TiO₂ невысока: 50%-я конверсия СО достигается лишь при температуре 350°. Однако с каждым последующим каталитическим циклом катализатор «разрабатывается» и при проведении пятого цикла 50%-я конверсия наблюдается уже при 120°, т.е. активность катализатора 1% Pd/TiO₂ достигает уровня 1% Pd/ZrO₂. Наблюдаемый эффект может быть связан с увеличением поверхности активного компонента вследствие протекания процессов сегрегации.

Для проверки этого предположения мы определили количество поверхностных атомов палладия на поверхности систем 1% Pd/ZrO₂(TiO₂) до и после катализа по методике [4], разработанной для нанесенных катализаторов, содержащих Pd и Pt. Согласно этой работе, оксиды благородных металлов растворяются при обработке катализаторов раствором KI в ацетатном буфере:

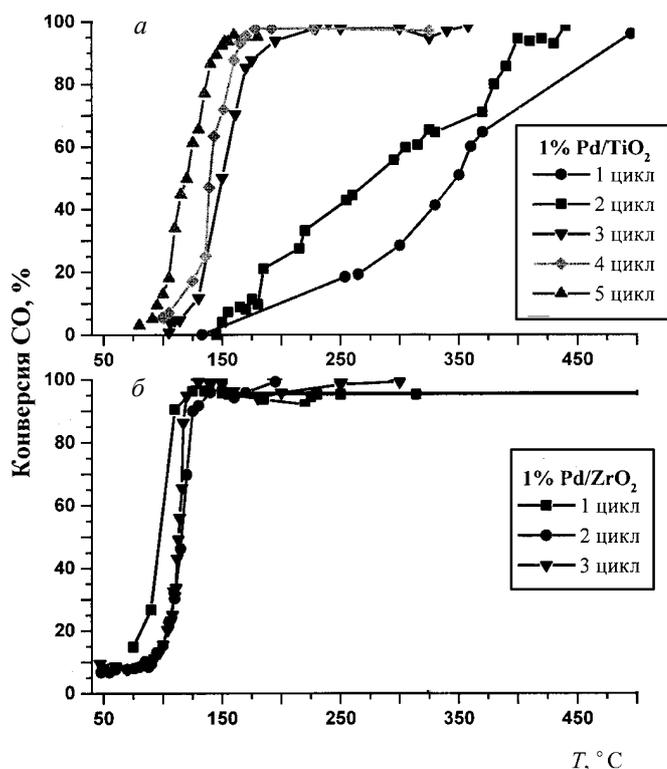


Рис. 2. Температурные зависимости конверсии монооксида углерода для катализаторов: а – 1% Pd/TiO₂; б – 1% Pd/ZrO₂

что позволяет спектрофотометрически определять долю поверхностных атомов активного металла. Образцы катализаторов 1% Pd/ZrO₂(TiO₂) перед обработкой раствором KI выдерживали при T = 300° на воздухе в течение 30 мин для перевода всего доступного палладия в оксидную форму. Следует отметить, что если палладий встраивается в объемную фазу носителя с образованием различных твердых растворов или дефектных фаз, содержащих внедренные атомы, то он становится недоступным для определения по методике [4].

Результаты определения доли поверхностных атомов Pd в катализаторах 1% Pd/ZrO₂(TiO₂) до и после катализа, наряду с другими характеристиками этих систем, приведены в таблице. Для системы 1% Pd/ZrO₂ после катализа наблюдается незначительное уменьшение количества активного металла на поверхности, что хорошо согласуется с данными каталитических экспериментов. В случае образца 1% Pd/TiO₂ наблюдается увеличение доли поверхностных атомов палладия с 54 до 79%, что, по всей видимости, и приводит к увеличению активности данного катализатора от цикла к циклу.

Следует отметить, что увеличение количества палладия на поверхности образца 1% Pd/TiO₂ происходит только в условиях реакционной среды в присутствии монооксида углерода. При отжиге этого катализатора на воздухе данный эффект не наблюдается. Это свидетельствует о том, что в рассматриваемой системе происходит не физическая сегрегация, связанная с процессами диффузии палладия из объема катализатора к поверхности, а хемосорбционная сегрегация, обусловленная тем, что значения теплоты адсорбции СО на поверхности индивидуальных оксидов PdO и TiO₂ различны [5]. При этом поверхность катализатора обогащается фазой PdO, имеющей большее сродство к адсорбату. Отсутствие сегрегации для системы 1% Pd/ZrO₂, вероятно, обусловлено небольшой разницей в теплотах адсорбции СО на поверхности оксидов PdO и ZrO₂, однако для проверки этого предположения требуются дополнительные детальные исследования физико-химических свойств оксидов TiO₂ и ZrO₂, приготовленных в суб- и сверхкритической воде. В частности, необходимо определить концентрацию и силу Льюисовских кислотно-основных центров на поверхности данных оксидов.

Можно предположить, что сегрегация для системы 1% Pd/TiO₂ в условиях катализа и ее отсутствие в случае катализатора 1% Pd/ZrO₂ объясняется с точки зрения

Некоторые сравнительные характеристики нанокристаллических катализаторов 1% Pd/ZrO₂ и 1% Pd/TiO₂

Характеристика	Катализатор	
	1% Pd/ZrO ₂	1% Pd/TiO ₂
Содержание активного компонента (Pd) на поверхности до/после катализа, %	62/53	54/79
Температура 50%-й конверсии СО, °C	115	120*
Температурный интервал работы катализатора, °C	40–130	75–163*

*Приведены данные для «разработанного» катализатора.

образования метастабильных твердых растворов в системах PdO–TiO₂ и PdO–ZrO₂ при приготовлении нанесенных катализаторов Pd(Rh)/ZrO₂(TiO₂) в неравновесных суб- и сверхкритических условиях. На возможность образования таких твердых растворов указывают приведенные выше данные РФА (см. рис. 1) по стабилизации кубической фазы оксида циркония в случае введения в систему 10 мол.% Rh. Для двухкомпонентной системы Pd–Zr, в отличие от Pd–Ti, образование различных соединений, таких как интерметаллиды и их гидриды, хорошо известно [6]. Исходя из этого можно предположить, что фазовая стабильность гипотетического оксида Pd_xTi_{1-x}O₂ ниже, чем Pd_xZr_{1-x}O₂, и при понижении парциального давления кислорода в условиях катализа с участием СО процессы фазового распада твердых растворов в системе PdO–TiO₂ протекают гораздо быстрее, по сравнению с системой PdO–ZrO₂.

Необходимо отметить, что нанесенные нанокристаллические катализаторы Pd/ZrO₂(TiO₂), приготовленные в суб- и сверхкритической воде, обеспечивают полную конверсию монооксида углерода при температурах на 150–200° ниже, по сравнению с промышленными низкопро-

центными Pd-катализаторами, при тех же объемных скоростях и концентрациях реакционной смеси [7].

Родий-содержащий катализатор 1% Rh/TiO₂ менее активен в реакции окисления СО по сравнению с системами 1% Pd/TiO₂(ZrO₂). Температура 50%-й конверсии монооксида углерода для 1% Rh/TiO₂ составляет 160° в первом цикле и повышается до 190° в последующих каталитических циклах.

В заключение следует отметить, что синтез нанесенных катализаторов в суб- и сверхкритической воде значительно упрощает процедуру приготовления таких систем, поскольку при этом не возникает необходимости готовить отдельно носитель и затем наносить на него активный компонент: методика приготовления позволяет синтезировать образец в одну стадию; полученный катализатор является нанокристаллическим и обладает развитой поверхностью. Кроме того, приготовленные в суб- и сверхкритической воде катализаторы, в отличие от приготовленных традиционными способами, обладают новыми интересными свойствами, требующими дальнейшего тщательного исследования с целью разработки эффективных нанокристаллических катализаторов для самых разных каталитических процессов.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Ведущие научные школы России» (грант № 96-15-97469), ФЦП «ИНТЕГРАЦИЯ» (контракт № А0114), а также РФФИ (грант № 01-03-32595).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галкин А.А., Костюк Б.Г., Кузнецова Н.Н., Туракулова А.О., Лунин В.В., Поляков М. // Кинетика и катализ. 2001. **42**. С. 172.
2. Galkin A.A., Kostyuk B.G., Kuznetsova N.N., Lunin V.V., Poliakov M. Proc. 7th Int. Meeting on Supercritical Fluids, Antibes, France, December 6–8, 2000. **1**. P. 179.
3. Galkin A.A., Kostyuk B.G., Lunin V.V., Poliakov M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. **39**. P. 2738.
4. Лукьянова З.В., Шехобалова В.И., Воронин В.С. // ЖФХ. 1979. **53**. С. 410.
5. Takasu Y. // Surf. Sci. 1976. **61**. P. 279.
6. Катализ / Под ред. О.А. Петрия и В.В. Лунина. М., 1987.
7. Попова Н.М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. М., 1991.

Поступила в редакцию 12.07.01