

УДК 541.943.7:546.98:546.262.3-31

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ПАЛЛАДИЯ, ФОРМИРУЮЩЕГОСЯ В ПРОЦЕССЕ АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

© 2022 г. В. Ю. Бычков^а, *, Ю. П. Тюленин^а, А. А. Гулин^а, В. Н. Корчак^а

^аФГБУН ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

*e-mail: bychkov@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 21.10.2021 г.

После доработки 02.11.2021 г.

Принята к публикации 02.11.2021 г.

В результате протекания реакции окисления метана на Pd-фольге в автоколебательном режиме при температуре 400°C в течение 1 ч на поверхности фольги образуется слой, содержащий объемистые пористые агломераты нанокристаллов. По данным СЭМ агломераты диаметром 1–20 мкм состоят из кристаллов размером ~100 нм с порами такого же размера между ними. Над поверхностью фольги агломераты выступают на 5–10 мкм. Измерена каталитическая активность таких образцов в реакции окисления СО. Показано, что температура начала каталитической реакции (3% конверсия СО) снижается от 400°C для исходной Pd-фольги до 200°C для Pd-фольги после автоколебательного окисления метана. Данные рентгенофазового анализа и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) позволяют заключить, что обнаруженные агломераты состоят из кристаллов оксида палладия PdO. Продемонстрировано, что окисление поверхности Pd-фольги в стационарном режиме, наоборот, способствует формированию ровного слоя оксида палладия без заметных пористых структур, каталитическая активность которого ниже, чем таковая образца Pd после автоколебаний. Изучена устойчивость полученных пористых слоев в инертной (He), восстановительной (H₂) или окислительной (воздух) атмосфере при нагреве до 700°C. В инертной или восстановительной среде происходит исчезновение оксида палладия, и разрушение агломератов наночастиц, что приводит к снижению каталитической активности Pd-фольги в реакции окисления СО. Напротив, прогрев в потоке воздуха вызывает и увеличение содержания PdO в образце, и рост числа пористых агломератов нанокристаллов на поверхности, в результате чего происходит дополнительное повышение каталитической активности Pd-фольги.

Ключевые слова: палладий, автоколебания, окисление СО, окисление метана

DOI: 10.31857/S0453881122030054

ВВЕДЕНИЕ

Палладий является катализатором различных реакций, включая гидрирование и дегидрирование [1–4], окисление органических соединений и СО [5], декарбонилирование и декарбоксилирование [1, 6], конверсию этанола [7] и др. Приготовление образцов металлического палладия с развитой поверхностью может представлять интерес с точки зрения получения катализаторов, сочетающих в себе высокую каталитическую активность благодаря большой площади доступной поверхности, относительно быстрый теплообмен через металлическую основу массивных систем и

низкое сопротивление газовому потоку образцов, изготовленных на основе фольги или проволоки.

Известно, что каталитическое окисление низших углеводородов [8–19] на металлическом палладии, массивном или нанесенном, может протекать в автоколебательном режиме. В ходе автоколебаний происходит периодическое окисление–восстановление поверхности палладия, а также образование и окисление карбида палладия. В результате этих процессов поверхность металла разрушается, что было установлено, например, в работах [8, 9]. Очевидно, что такие образцы могут иметь более высокую каталитическую активность в гетерогенных реакциях. Ранее [20] мы изучили влияние автоколебательного режима процесса окисления метана на фольге и порошке Pd на

Сокращения и обозначения: ЭДС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия; РФА – рентгенофазовый анализ; СЭМ – сканирующая электронная микроскопия.

формирование развитого поверхностного слоя и его каталитическую активность в реакциях окисления алканов C_1 – C_4 . Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) было обнаружено, что такая обработка образцов Pd в условиях автоколебательного окисления метана (далее, для краткости, автоколебательная обработка) действительно приводит к образованию рыхлого поверхностного слоя, каталитическая активность которого в несколько раз превышает активность исходной Pd-фольги или порошка.

В настоящей работе была поставлена задача продолжить изучение каталитических и структурных (морфология, фазовый состав) свойств поверхностного слоя Pd-фольги, формирующегося в ходе автоколебательного окисления метана на палладии. В частности, была протестирована каталитическая активность Pd-образцов в другой реакции, а именно в окислении CO. Кроме того, исследовано влияние высокотемпературной обработки полученных пористых слоев в инертной, восстановительной и окислительной газовых средах на их морфологию и каталитическую активность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводили с образцами Pd-фольги размером $5.5 \times 8 \times 0.1$ мм. Анализ газообразных реагентов и продуктов выполняли с помощью масс-спектрометра OmniStar (“Pfeiffer”, Германия) или хроматографа Кристалл-2000 (“Хроматэк”, Россия). Каталитические эксперименты осуществляли в проточном кварцевом реакторе (внутренний диаметр – 6 мм) при атмосферном давлении. Образец фольги помещали в вертикально расположенный реактор параллельно направлению течения газа, не деформируя образец. Температуру реактора измеряли снаружи, температуру фольги отдельно не меряли.

Автоколебательные режимы каталитической реакции получали при пуске на образцы смеси 80% CH_4 –20% O_2 (20 мл/мин) при 400°C. Стандартная продолжительность такого эксперимента составляла 1 ч. Автоколебания скорости реакции фиксировали по изменениям состава газовой смеси на выходе из реактора с помощью масс-спектрометра OmniStar GSD 301 или по колебаниям температуры катализатора с помощью термомпары.

Каталитическую активность тестировали в реакции окисления CO в потоке смеси 2% CO + 5% O_2 + He при ступенчатом повышении температуры. Концентрации газовых реагентов и продуктов находили с помощью газового хроматографа “Кристалл 2000м”. Интервал времени

перед первым измерением в каждом опыте составлял 5 мин.

Морфологию поверхности исходной Pd-фольги и образцов фольги после различных обработок изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Prisma E (“Thermo Fisher Scientific”, Чехия), также оснащенного детектором для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС).

Фазовый состав определяли с помощью рентгеновского дифрактометра Smartlab SE (“Rigaku”, Япония) с излучением $CuK\alpha$. При измерениях шаг сканирования был 0.005° , скорость сканирования – $1^\circ/\text{мин}$. Достоверность фаз подтверждали табличными данными из базы данных SmartLab Studio II (“Rigaku”) для Pd и PdO.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Параметры автоколебаний при окислении метана на Pd

На рис. 1 показаны автоколебания концентраций реагентов и продуктов в реакции окисления метана в смеси 80% CH_4 –20% O_2 при температуре 400°C. Примеры автоколебаний для газовых смесей с другим соотношением CH_4 и O_2 , а также при других температурах можно найти в работах [8–19]. Для возникновения автоколебаний в вышеуказанной реакции существенным является относительный избыток метана в исходной смеси. Период колебаний составляет от долей минуты до нескольких минут в зависимости от температуры реакции. Цикл колебаний состоит из фазы с относительно высокой скоростью окисления метана и последующей фазы с относительно низкой скоростью реакции. В обеих фазах происходит глубокое окисление метана до CO_2 и H_2O . Установлено [14, 19], что в фазе с высокой скоростью катализатор находится в восстановленном металлическом состоянии и содержит значительное количество растворенного углерода. В фазе с низкой скоростью растворенный углерод отсутствует, а поверхность палладия окисляется, образуя оксид палладия PdO. Более детальную информацию о механизме автоколебаний на Pd в реакции окисления метана можно найти в работах [8–19].

Влияние автоколебательной обработки на каталитическую активность

Автоколебательную обработку проводили в потоке смеси 80% CH_4 –20% O_2 (20 мл/мин) при температуре реактора 400°C в течение 1 ч. Полученный образец охлаждали и тестировали его каталитическую активность в реакции окисления CO в смеси с относительным избытком кислоро-

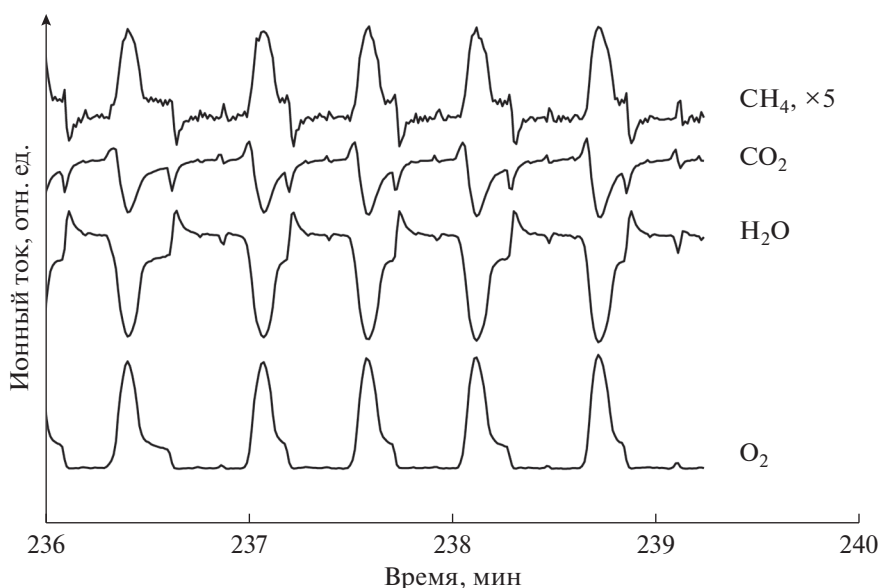


Рис. 1. Автоколебания скорости окисления метана на Pd при 400°C в потоке смеси 20% O₂–80% CH₄ (30 мл/мин).

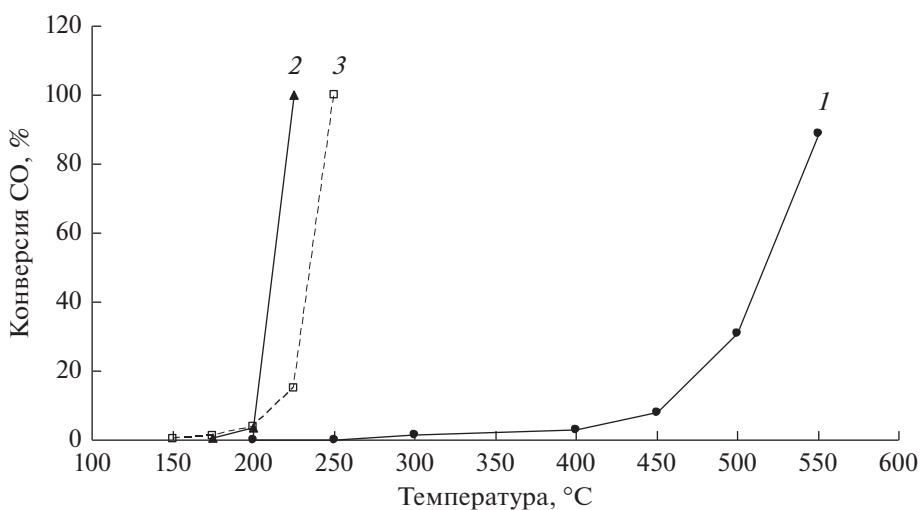


Рис. 2. Зависимость конверсии CO от температуры в процессе окисления CO на Pd-фольге в потоке смеси 2% CO + 5% O₂ + He (20 мл/мин): 1 – исходная Pd-фольга; 2 – Pd-фольга после автоколебательной реакции окисления метана при 400°C в течение 1 ч; 3 – Pd-фольга после обработки в потоке воздуха при 700°C в течение 1 ч.

да 2% CO + 5% O₂ + He при ступенчатом повышении температуры. На рис. 2 показано изменение конверсии CO для образца исходной фольги Pd и аналогичного образца Pd после автоколебательной обработки. Видно, что на исходной фольге величина конверсии CO 3% наблюдается при 400°C и постепенно увеличивается до 90% с повышением температуры до 550°C. На образце после проведения автоколебательной реакции конверсия CO достигает 3.5% уже при 200°C и резко возрастает до 100% при нагреве до 225°C.

На рис. 3 представлены результаты рентгенофазового анализа исходной фольги Pd и образца Pd после автоколебательной реакции. Для исходного образца были обнаружены только линии металлического Pd, соответствующие табличным данным (карточка Pd 9008478:COD в базе данных SmartLab Studio II). Образец после автоколебательной обработки содержал также некоторое количество оксида палладия PdO (карточка PdO 4124668:COD в базе данных SmartLab Studio II).

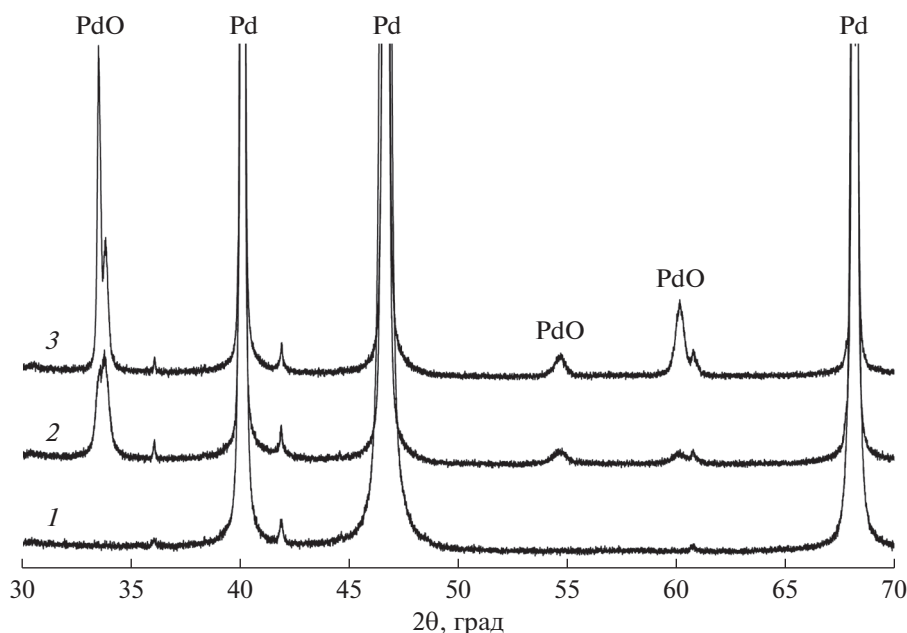


Рис. 3. Спектры РФА образцов Pd-фольги: 1 – исходная Pd-фольга; 2 – Pd-фольга после автоколебательной реакции окисления метана при 400°C в течение 1 ч; 3 – Pd-фольга после обработки в потоке воздуха при 700°C в течение 1 ч.

Так как результаты РФА показали присутствие PdO в образце после автоколебательной реакции, представляло интерес сравнить его каталитическую активность с таковой исходного образца Pd, окисленного в стационарных условиях. Для этого свежий образец Pd-фольги окисляли в потоке воздуха при температуре 700°C в течение 1 ч. Данный образец содержал гораздо больше оксида палладия PdO, чем образец после автоколебательной обработки (рис. 3). На рис. 2 представлена температурная зависимость конверсии CO для такого окисленного образца в реакции окисления CO. Видно, что каталитическая активность окисленного Pd также гораздо выше таковой исходного металлического Pd, но ниже, чем у Pd-фольги после автоколебательной обработки, то есть скорость окисления CO не коррелирует с количеством оксида палладия в образце.

Исследование морфологии поверхности

Морфологию поверхности Pd-фольги изучали с помощью СЭМ. На рис. 4а–4в представлены СЭМ-изображения Pd-фольги до и после автоколебательного окисления метана при 400°C в течение 1 ч. Видно, что относительно гладкая поверхность исходной фольги (рис. 4а) после автоколебательной обработки становится более развитой (рис. 4б), с агломератами наноразмерных кристаллов. Размер кристаллов составляет ~100 нм,

агломератов – 1–20 мкм. Агломераты содержат многочисленные поры диаметром ~100 нм. Из рис. 4в, на котором показан вид поверхности образца сбоку, следует, что агломераты выступают над поверхностью фольги на 5–10 мкм. На рис. 5 приведено изображение образца с агломератами, полученное для измерения элементного состава поверхности методом ЭДС. Метки №№ 1–4 указывают центры областей измерения сигналов ЭДС. Точки 1 и 3 были выбраны на агломератах нанокристаллов, а точки 2 и 4 находятся на участках поверхности без агломератов. В табл. 1 представлены данные об атомных концентрациях Pd, O и C, определенных в этих точках поверхности. Видно, что концентрация кислорода в точках 1 и

Таблица 1. Атомные концентрации элементов по данным ЭДС в точках, обозначенных на рис. 5

Номер точки	C	O	Pd
	ат. %		
1	19.7	40.1	39.4
2	10.6	17.1	71.3
3	11.1	60.2	28.2
4	10.6	14.2	74.5

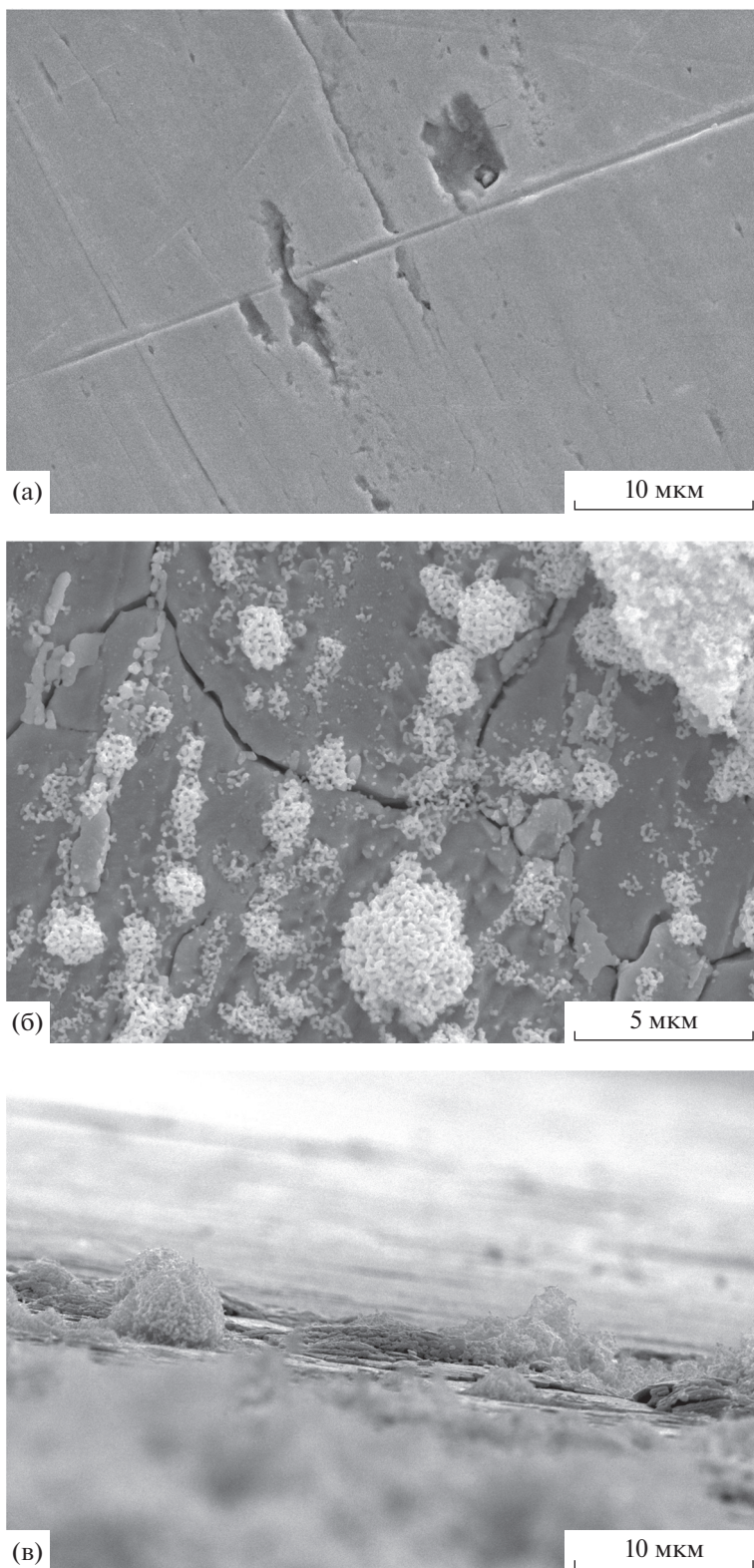


Рис. 4. СЭМ-изображения фольги Pd: исходной (а) и после автоколебательной реакции окисления метана при 400°C в течение 1 ч (б, в).

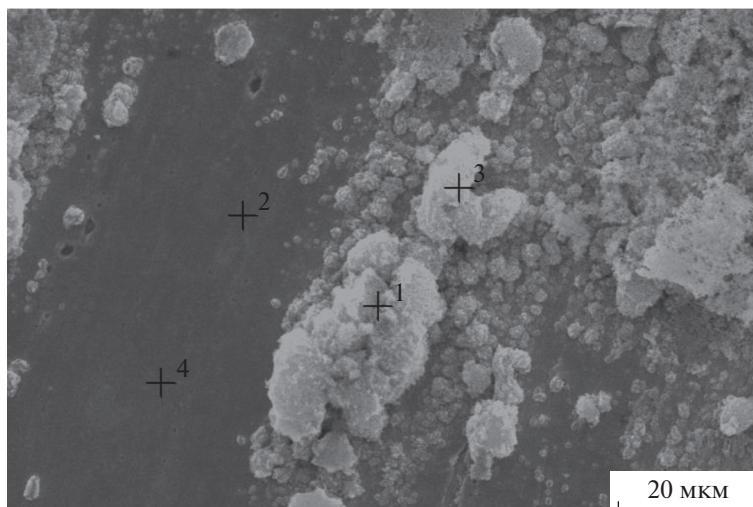


Рис. 5. СЭМ-изображение фольги Pd после автоколебательной реакции окисления метана при 400°C с отмеченными точками, в которых определяли химический состав методом ЭДС.

3 сопоставима с концентрацией палладия, а в точках 2 и 4 существенно ее ниже. По-видимому, обнаруженные агломераты состоят из кристаллов оксида палладия.

На рис. 6а и 6б показаны изображения образца Pd-фольги, который не участвовал в реакции окисления метана, а был окислен в потоке воздуха при 700°C. На поверхности такого образца пористые агломераты отсутствуют, а оксид палладия, наблюдаемый по данным РФА, образует ровный плотный слой. Снимок на рис. 6б, который демонстрирует вид сбоку на поперечный разрез окисленного образца, позволяет заметить растрескивание и разрушение поверхностного оксидного слоя по месту разреза.

На основании полученных данных можно заключить, что к повышению каталитической активности палладия в реакции окисления СО приводят два фактора — образование оксида палладия на поверхности образца и увеличение пористости вследствие формирования пористых агломератов наночастиц оксида палладия. Образец Pd-фольги после автоколебательной обработки демонстрирует и то, и другое, и имеет самую высокую каталитическую активность из изученных трех образцов. Вероятно, причиной образования обнаруженной микропористой структуры являются частые периодические процессы восстановления/окисления поверхности в ходе автоколебательной реакции окисления метана при 400°C, а также быстрые процессы растворения углерода в палладии и его удаления/окисления.

Исследование влияния различных газовых сред

Было проведено исследование влияния высокотемпературной обработки в инертной, восстановительной или окислительной газовой среде на каталитические свойства и морфологию поверхностного слоя Pd, образовавшегося при автоколебательном окислении метана. Для этого образцы Pd-фольги после автоколебательной обработки выдерживали при температуре 700°C в потоке гелия, H₂ или воздуха в течение 1 ч, затем охлаждали и определяли каталитическую активность в реакции окисления СО. Результаты тестирования показаны на рис. 7. Видно, что нахождение образца в потоке гелия или водорода снижает его активность, тогда как нагрев в потоке воздуха увеличивает ее.

На рис. 8 приведены рентгенограммы образцов Pd-фольги после автоколебательного окисления метана при 400°C и после их последующего нагрева при 700°C в потоке гелия, водорода или воздуха. Как было указано выше, непосредственно после автоколебательной обработки образец содержит небольшое количество оксида палладия PdO. Этот оксид исчезает после выдерживания образца в токе гелия или водорода. Напротив, после нахождения в потоке воздуха количество PdO в образце сильно возрастает.

На рис. 9а–9г представлены СЭМ-изображения поверхности вышеуказанных образцов после прогрева при 700°C. Видно, что пористые структуры, сформировавшиеся на поверхности Pd-фольги в результате автоколебательного окисления метана (рис. 4в), после высокотемпературной обработки в потоке гелия или водорода сильно

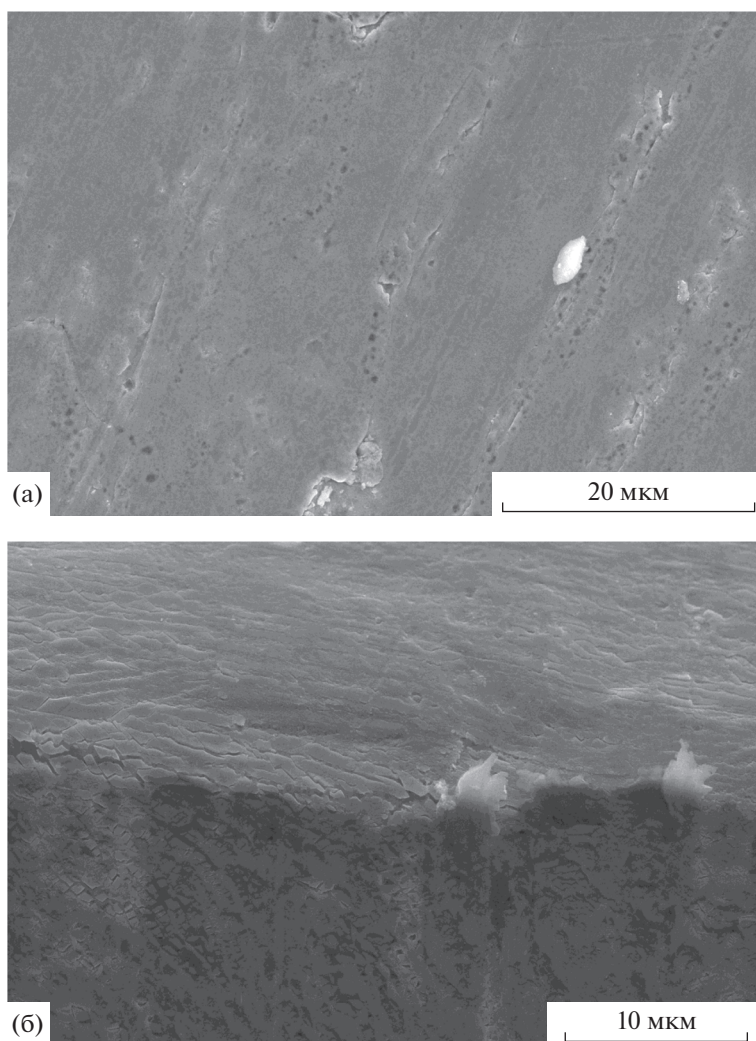


Рис. 6. СЭМ-изображения Pd-фольги, окисленной в потоке воздуха при 700°C в течение 1 ч. Вид сверху (а) и вид разреза образца сбоку (б).

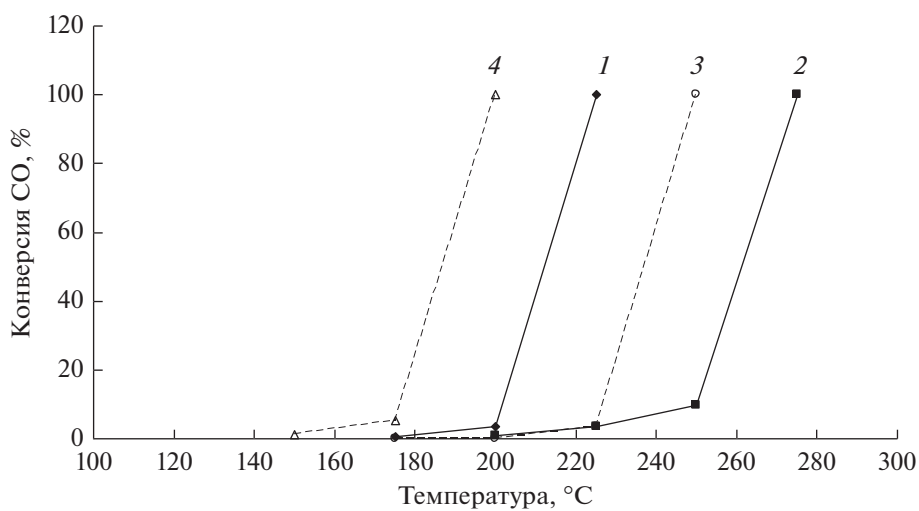


Рис. 7. Зависимость конверсии CO от температуры в процессе окисления CO на Pd-фольге в потоке смеси 2% CO + 5% O₂ + He (20 мл/мин): образец Pd-фольги после автоколебательного окисления метана при 400°C в течение 1 ч (1), а также образцы Pd после автоколебательной реакции при 400°C и последующей обработки при 700°C в течение 1 ч в потоке гелия (2), водорода (3) или воздуха (4).

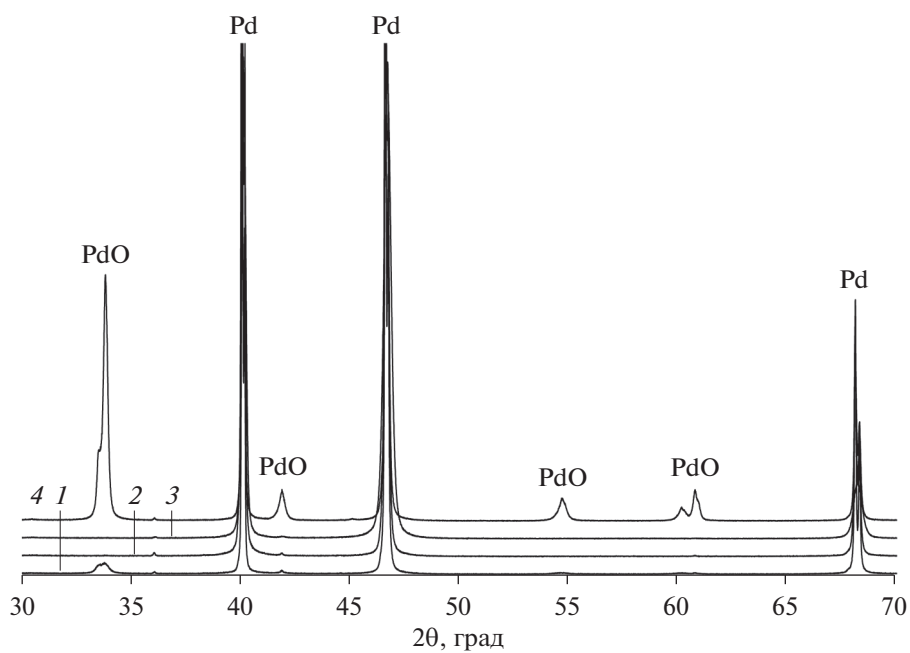


Рис. 8. Спектры РФА образцов Pd-фольги после автоколебательного окисления метана при 400°C (1), а также после автоколебательной реакции и последующей обработки при 700°C в течение 1 ч в потоке гелия (2), H₂ (3) или воздуха (4).

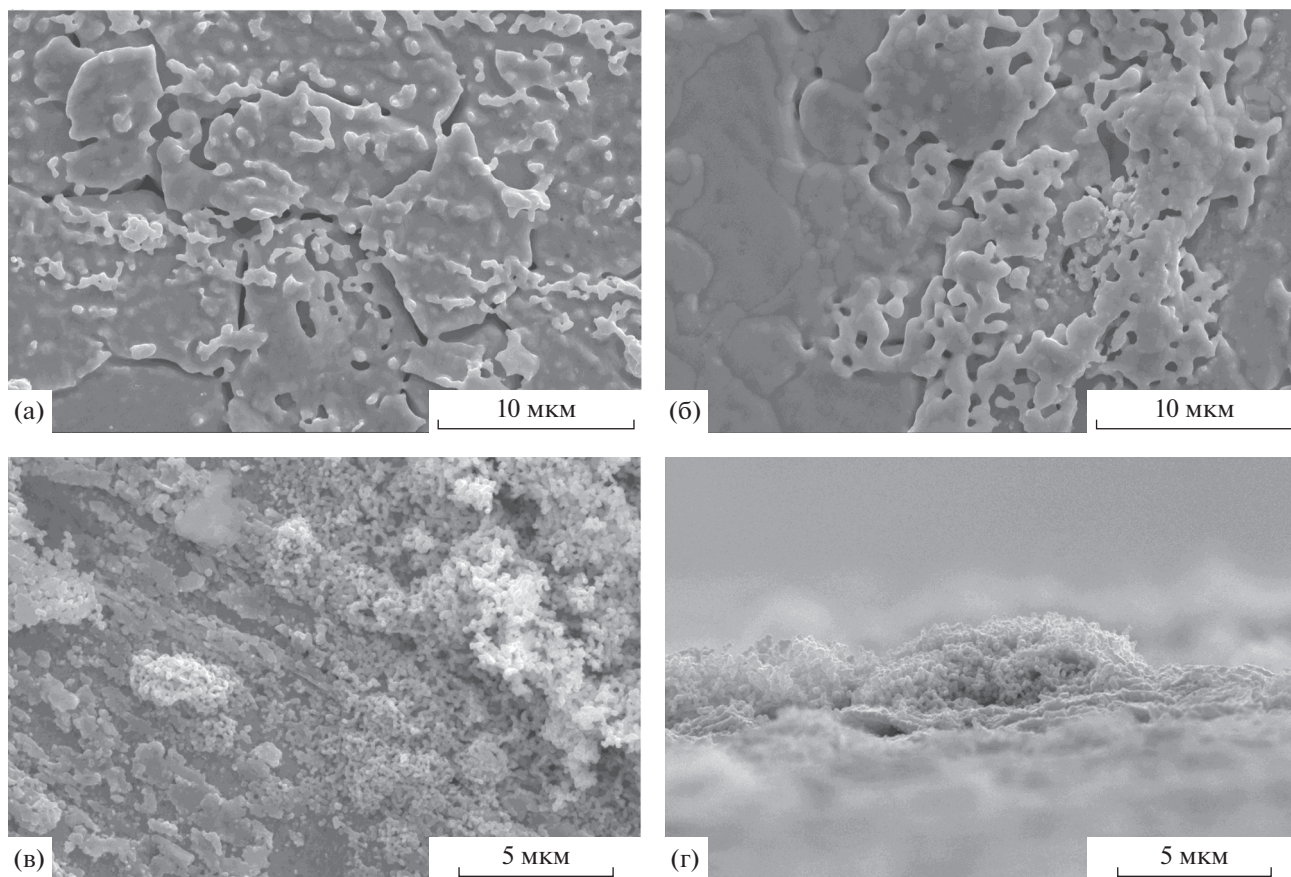


Рис. 9. СЭМ-изображения фольги Pd после автоколебательной реакции окисления метана при 400°C в течение 1 ч и последующего прогрева при 700°C 1 ч в потоке гелия (а), водорода (б) или воздуха (в, г).

преобразуются и существенно теряют в объеме агломератов и их пористости (рис. 9а, 9б). Нанокристаллы размером 100 нм, составляющие пористые агломераты после автоколебательной обработки, превращаются в частицы размером ~1 мкм, которые не создают объемистых пористых структур. Напротив, после нагрева в потоке воздуха количество и объем пористых агломератов увеличивается (рис. 9в, 9г).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведения реакции окисления метана на палладиевой фольге в автоколебательном режиме на ее поверхности формируется микропористый слой, содержащий пористые агломераты наноразмерных частиц оксида палладия. Размер частиц PdO составляет ~100 нм, а размер агломератов – 1–20 мкм. Объемистые структуры агломератов выступают над поверхностью фольги на 5–10 мкм. Показано, что окисление Pd-фольги в стационарном режиме не приводит к образованию подобных пористых структур.

Установлено, что возникновение такого поверхностного слоя приводит к значительному росту каталитической активности палладия в реакции окисления CO: температура начала каталитической реакции (3% конверсия CO) снижается от 400°C для исходной Pd-фольги до 200°C для Pd-фольги после автоколебательного окисления метана. Показано, что повышение активности вызывается двумя факторами: увеличением площади поверхности и образованием оксида палладия на поверхности палладия.

Изучена устойчивость полученных пористых слоев при их нагреве до 700°C в инертной (He), восстановительной (H₂) или окислительной (O₂) атмосферах. В инертной или восстановительной средах происходит и исчезновение оксида палладия, и разрушение объемистых агломератов наночастиц, что приводит к снижению каталитической активности Pd-фольги в реакции окисления CO. Напротив, прогрев в потоке воздуха увеличивает и содержание PdO в образце, и количество пористых агломератов нанокристаллов на поверхности. В результате происходит дополнительное повышение каталитической активности Pd-фольги.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-03-00096 и госзадания № АААА-А21-121011390068-8. СЭМ-измерения выполнены в ЦКП № 506694 ФИЦ ХФ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беренблом А.С., Данюшевский В.Я., Кацман Е.А. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 4. С. 411.
2. Шляпин Д.А., Глыздова Д.В., Афонасенко Т.Н., Теме-рев В.Л., Цырульников П.Г. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 4. С. 479.
3. Рассолов А.В., Брагина Г.О., Баева Г.Н., Машков-ский И.С., Стахеев А.Ю. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 6. С. 837.
4. Скрипов Н.И., Белых Л.Б., Стеренчук Т.П., Левчен-ко А.С., Шмидт Ф.К. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 2. С. 245.
5. Панафидин М.А., Бухтияров А.В., Ключин А.Ю., Просвиринов И.П., Четырин И.А., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 6. С. 806.
6. Шамсиев Р.С., Соколов И.Е., Данилов Ф.О., Флид В.Р. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 5. С. 634.
7. Николаев С.А., Цодиков М.В., Чистяков А.В., Чистя-кова П.А., Эзжеленко Д.И., Кротова И.Н. // Кине-тика и катализ. 2020. Т. 61. № 6. С. 864.
8. König D., Weber W.H., Poindexter B.D., McBride J.R., Graham G.W., Otto K. // Catal. Lett. 1994. V. 29. P. 329.
9. Graham G.W., König D., Poindexter B.D., Remillard J.T., Weber W.H. // Top. Catal. 1999. V. 8. P. 35.
10. Deng Y., Nevell T.G. // Faraday Discuss. 1996. V. 105. P. 33.
11. Deng Y., Nevell T.G. // J. Mol. Catal. A. 1999. V. 142. P. 51.
12. Ozkan U.S., Kumthekar M.W., Karakas G. // J. Catal. 1997. V. 171. P. 67.
13. Zhang X.L., Lee C.S.-M., Mingos D.M.P., Hayward D.O. // Appl. Catal. A: General. 2003. V. 240. P. 183.
14. Bychkov V.Yu., Tyulenin Yu.P., Slinko M.M., Shashkin D.P., Korchak V.N. // J. Catal. 2009. V. 267. P. 181.
15. Bychkov V.Yu., Tyulenin Yu.P., Slinko M.M., Korchak V.N. // Catal. Lett. 2011. V. 141. P. 602.
16. Kimmerle B., Baiker A., Grunwaldtz J.-D. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. V. 12. P. 2288.
17. Stötzel J., Kimmerle B., Nachtegaal M., Grunwaldtz J.-D. // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 599.
18. Bychkov V.Yu., Tyulenin Yu.P., Gorenberg A.Ya., Sokolov S., Korchak V.N. // Appl. Catal. A: General. 2014. V. 485. P. 1.
19. Kaichev V.V., Vinokurov Z.S., Saraev A.A. // Catal. Sci. Technol. 2021. V. 11. P. 4392.
20. Bychkov V.Yu., Tyulenin Yu.P., Slinko M.M., Sokolov S., Korchak V.N. // Catal. Lett. 2017. V. 147. P. 1019.

Catalytic Properties and Structure of Palladium Surface Layer Formed during Self-Oscillatory Reaction of Methane Oxidation

V. Yu. Bychkov^{1, *}, Yu. P. Tulenin¹, A. A. Gulin¹, and V. N. Korchak¹

¹*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: bychkov@chph.ras.ru*

Self-oscillatory mode of methane oxidation over Pd foil at temperature of 400°C for 1 h causes a formation of a surface layer containing bulky porous agglomerates of nanocrystals. According to SEM data, the agglomerates of 1–20 μm size consist of crystals of ~100 nm size with similar size pores between them. The agglomerates project over the surface by 5–10 μm. Catalytic activity of the treated samples in CO oxidation reaction is measured. The temperature of the catalytic reaction start (CO conversion value of 3%) was shown to decrease from 400°C for the initial Pd foil to 200°C for the Pd foil after the self-oscillatory methane oxidation. Results of X-ray analysis and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) allow to conclude that the agglomerates observed consist of crystals of palladium oxide PdO. On the contrary, oxidation of Pd foil surface at a stationary mode was found to promote a formation of a smooth layer of palladium oxide without noticeable porous structures and the catalytic activity of a such layer was lower than that of the Pd sample after the self-oscillations. Stabilities of the obtained porous layers in inert (He), reducing (H₂), or oxidative (air) atmosphere under heating up to 700°C were studied. Under the inert or reducing conditions, both a disappearance of palladium oxide and a destruction of the agglomerates of nanoparticles took place that caused a decrease of the catalytic activity of the Pd foil in CO oxidation reaction. On the contrary, the oxidative treatment caused both an increase of PdO content in the sample and a growth of a number of the porous agglomerates of nanocrystals on the surface that caused subsequently an additional increase in the catalytic activity of Pd foil.

Keywords: palladium, self-oscillations, CO oxidation, methane oxidation