

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СОСТОЯНИЯ МЕДИ И ПАЛЛАДИЯ В ТИТАНОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ОКИСЛЕНИЯ СО

A series of copper-palladium catalysts was prepared by impregnation of TiO_2 support with aqueous solutions of copper and palladium salts. The prepared catalysts contain 0,5 and 3,0 mas.% of palladium and copper respectively. The influence of preparation method and preliminary treatment on the palladium and copper active center formation on copper-palladium titanoxide catalysts of CO oxidation was studied by IR spectroscopy of adsorbed CO. Due to metal-support interaction the supported Pd and Cu raised reduction capacity resulting in their adsorptive properties. It was shown that supported palladium and copper formed surface alloys.

Введение. Нанесенные биметаллические оксиды, содержащие Pd и Cu, являются активными катализаторами ряда процессов глубокого и парциального окисления. Известно [1–7], что медь существенно влияет на сорбционные и каталитические свойства нанесенных палладиевых катализаторов. Так, в [1–3] было показано, что модифицирование алюмопалладиевых катализаторов медью приводит к повышению их активности в реакциях окисления. Согласно литературным данным [2–7] изменение каталитической активности биметаллических систем связано со взаимодействием Pd и Cu на поверхности носителей, что приводит к образованию новых активных центров с участием нанесенных металлов. Так, в [4] высокая активность биметаллических катализаторов в реакциях окисления CO и NO объясняется образованием активных частиц сплава Pd-Cu, поверхность которого обогащена палладием. Согласно [5] повышение активности меднопалладиевых катализаторов на основе оксидов церия и циркония связано с более высокой дисперсностью нанесенного палладия за счет предварительного модифицирования носителя медью. В результате Cu осаждается на более активных центрах Al_2O_3 , а Pd – на менее активных.

Цель настоящей работы – изучение влияния способа приготовления и условий активации на формирование палладиевых и медных активных центров в меднопалладиевых титаноксидных катализаторах с применением ИК-спектроскопии адсорбированного CO.

Методика эксперимента. В качестве носителя использовали диоксид титана, полученный осаждением гидроксида $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 25%-ным аммиаком из раствора TiOSO_4 . Полученный осадок отмывали от ионов SO_4^{2-} , сушили (110°C , 2 ч) и прокаливали (450°C , 3 ч). Диоксид титана ($S_{\text{уд}} = 70 \text{ м}^2/\text{г}$) имел структуру анатаза.

Образец Pd/TiO₂ готовили пропиткой носителя TiO_2 водным раствором, содержащим аммиакат палладия, с последующей сушкой при 110°C в течение 2 ч и прокаливанием при 450°C в течение 3 ч.

Образец Pd/Cu/TiO₂ готовили пропиткой носителя TiO_2 водным раствором нитрата меди

с последующей сушкой при 110°C в течение 2 ч и прокаливанием при 450°C в течение 3 ч, затем обрабатывали раствором аммиаката палладия и полученный образец сушили и прокаливали, как описано выше.

Образец Cu/Pd/TiO₂ готовили пропиткой носителя TiO_2 водным раствором аммиаката палладия с последующей сушкой при 110°C в течение 2 ч и прокаливанием при 450°C в течение 3 ч, затем обрабатывали раствором нитрата меди и полученный образец сушили и прокаливали, как описано выше.

Образец Cu/TiO₂ готовили пропиткой носителя TiO_2 водным раствором, содержащим нитрат меди, с последующей сушкой при 110°C в течение 2 ч и прокаливанием при 450°C в течение 3 ч.

Во всех приготовленных катализаторах содержание палладия и меди в расчете на металл было одинаково и составляло 0,5 и 3,0 мас. % соответственно.

ИК-спектры адсорбированного при комнатной температуре CO в диффузно-отраженном свете в области $1700\text{--}2300 \text{ см}^{-1}$ снимали на двухлучевом спектрофотометре Perkin-Elmer 580 В. Отражение образцов измеряли в относительных единицах R/R_{2000} , где R_{2000} – отражение свежооттенированного образца на частоте 2000 см^{-1} . Образцы перед снятием спектров тренировали следующим образом.

Окисленные образцы. Исходные образцы катализаторов вакуумировали в течение 0,5 ч при 400°C , прокаливали 1 ч при этой же температуре в O_2 ($p = 100 \text{ мм рт. ст.}$), охлаждали до комнатной температуры, откачивали O_2 в течение 0,5 ч и проводили адсорбцию CO ($p = 40 \text{ мм рт. ст.}$).

Восстановленные образцы. Исходные образцы катализаторов вакуумировали в течение 0,5 ч при 400°C , прогревали 1 ч при этой же температуре в H_2 ($p = 100 \text{ мм рт. ст.}$), откачивали H_2 в течение 0,5 ч при 400°C и проводили адсорбцию CO ($p = 40 \text{ мм рт. ст.}$).

Перед адсорбционными исследованиями CO предварительно очищали от следов кислорода и воды пропусканием через колонку, заполненную цеолитом 13X и восстановленным хромосиликатным катализатором.

Результаты и их обсуждение. Окисленные образцы. На рис. 1 приведены спектры СО, адсорбированного на образце Pd/TiO₂.

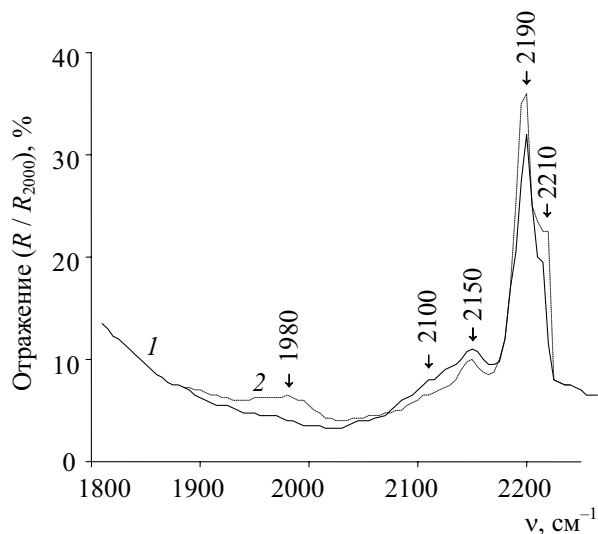


Рис. 1. ИК-спектры СО, адсорбированного на образце Pd/TiO₂ после обработки в кислороде: 1 – после напуска СО; 2 – после выдерживания в СО в течение 2 ч

Во всех спектрах присутствуют интенсивные полосы поглощения (ПП) с частотой 2190 и 2210 см⁻¹, относящиеся к СО, адсорбированному на координационно-ненасыщенных катионах Ti^{x+} носителя [8]. В спектре наблюдаются также ПП с максимумами при 2100 и 2150 см⁻¹. Отнесение ПП к 2150 см⁻¹ неоднозначно. Она может характеризовать как адсорбционные комплексы Ti³⁺ – СО [8], так и комплексы СО с ионами Pd²⁺ в мостиковой форме [9]. На основании данных, полученных при исследовании образца, восстановленного в СО, ПП 2150 см⁻¹ относится к комплексам Pd₂²⁺ – СО. Согласно литературным данным [10] ПП с максимумом 2100 см⁻¹ можно отнести к молекулам СО, координационно связанным с Pd^{σ+}.

Выдерживание окисленного Pd/TiO₂ в СО в течение 2 ч (рис. 1, кривая 2) сопровождается увеличением интенсивности ПП 2190 и 2210 см⁻¹, появлением ПП 1980 см⁻¹ и уменьшением интенсивности ПП 2100 и 2150 см⁻¹. Наблюдаемый рост интенсивности ПП 2190 и 2210 см⁻¹ указывает на увеличение степени восстановленности носителя TiO₂. Этим фактом подтверждается высказанное предположение, что активными центрами на поверхности диоксида титана являются координационно-ненасыщенные катионы Ti^{x+}. Снижение интенсивности ПП 2100 и 2150 см⁻¹ после выдерживания в атмосфере СО свидетельствует о дальнейшем восстановлении палладия вплоть до металлического, что подтверждается появлением в спектре ПП 1980 см⁻¹, которую согласно

[9, 10] можно отнести к комплексу СО с металлическим палладием в мостиковой форме.

В спектре окисленного образца Pd/Cu/TiO₂ (рис. 2), помимо ПП, характеризующих комплексы СО с координационно-ненасыщенными катионами носителя (ПП 2190 и 2210 см⁻¹), присутствует интенсивная ПП 2132 см⁻¹, а также поглощение с максимумами при 2100, 1970–1975 и 1830 см⁻¹. Согласно литературным данным [9, 11] ПП 2132 см⁻¹ соответствует молекулам СО, координированным катионами Cu⁺ в ассоциатах Cu²⁺ – О – Cu⁺ – О – Cu²⁺. Отнесение ПП в области 2090–2100 см⁻¹ может быть двояким. С одной стороны, наблюдаемая ПП может характеризовать молекулы СО, адсорбированные на кристаллитах металлической меди [11, 12]. С другой стороны, эта ПП соответствует поглощению комплексов СО – Pd^{σ+} [9] либо линейных комплексов СО с металлическим Pd [10, 13]. Поглощение с максимумами в области 1975–1980 и 1870–1875 см⁻¹ характеризует металлический палладий в мостиковой двухцентровой и трехцентровой формах соответственно [13]. Выдержка исследуемого образца в СО в течение 2 ч не приводит к каким-либо заметным изменениям в спектре.

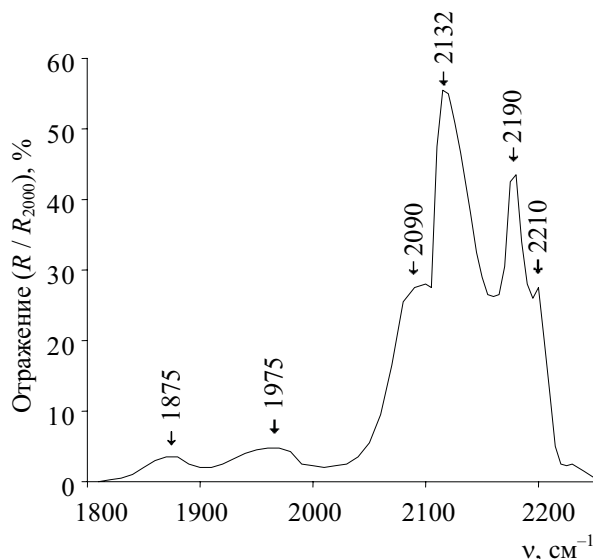


Рис. 2. ИК-спектры СО, адсорбированного на образце Pd/Cu/TiO₂ после обработки в кислороде

Качественно сходная с описанной выше картиной наблюдается в спектре СО, адсорбированного на образце Cu/Pd/TiO₂ (рис. 3, кривая 1). В спектре отмечается наличие тех же ПП, однако интенсивность ПП 2130 см⁻¹ от комплексов СО с ионами Cu⁺ заметно выше, а ПП 2090 см⁻¹ (комплексы СО – Pd^{σ+}) слабо разрешена и проявляется лишь в виде небольшого плеча. Наблюдаемые спектральные различия могут быть связаны с различной доступностью атомов палладия и меди для адсорбиро-

ванных молекул. Вероятно, в образце Cu/Pd/TiO₂ палладий в меньшей степени экранируется поверхностными атомами меди.

Выдерживание Cu/Pd/TiO₂ в СО (рис. 3, кривая 2) приводит к повышению интенсивности ПП 2090 см⁻¹ до величины, сопоставимой с интенсивностью поглощения в указанной области в спектре образца Pd/Cu/TiO₂.

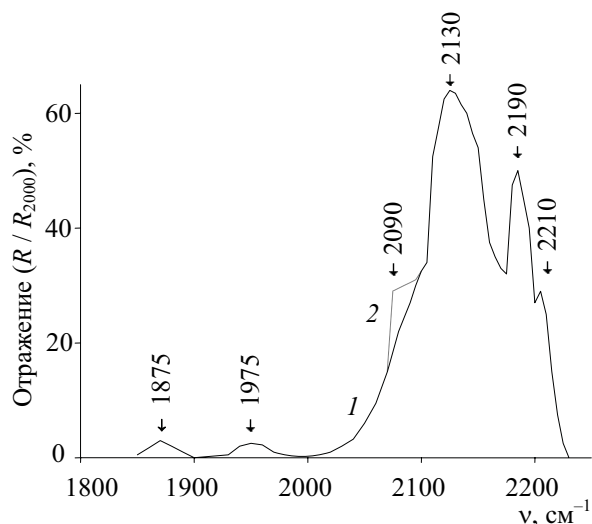


Рис. 3. ИК-спектры СО, адсорбированного на образце Cu/Pd/TiO₂ после обработки в кислороде: 1 – после напуска СО; 2 – после выдерживания в СО в течение 2 ч

Причиной наблюдаемых спектральных изменений может быть частичное экранирование нанесенного палладия атомами меди в результате последующей пропитки образца нитратом меди. Анализ спектров окисленных образцов показывает, что некоторая часть нанесенных металлов в присутствии СО способна к восстановлению, и этот процесс усиливается с увеличением выдержки образца в СО. Наблюдаемые спектральные особенности, вероятно, обусловлены взаимодействием между нанесенным металлом и титаноксидным носителем, что ведет к повышению электронной плотности на частицах палладия и меди и усиливает их способность к восстановлению. Адсорбция СО происходит на Pd^{σ+} и Pd⁰ в виде линейных и мостиковых структур, а также на Cu⁺ в ассоциатах типа Cu²⁺-O-Cu⁺-O-Cu²⁺.

Восстановленные образцы. После обработки образца Pd/TiO₂ в водороде палладий восстанавливается до металла, о чем свидетельствует характерная серая окраска катализатора. Однако в спектре восстановленного образца не наблюдается каких-либо ПП от комплексов СО с металлическим палладием. Вероятнее всего, нанесенный палладий находится в состоянии сильного взаимодействия металл – носитель (СВМН), являющегося характерным для металлов платиновой группы на титаноксидном носителе [14].

На рис. 4 представлен спектр СО, адсорбированного на восстановленном в водороде катализаторе Cu/TiO₂ (кривая 1). В нем присутствуют интенсивные ПП 2210, 2190, 2135, 2110, 2050, 2010 см⁻¹. ПП 2190 и 2210 см⁻¹ относятся к молекулам СО, адсорбированным на одно- и двухкоординационно-ненасыщенных катионах Ti^{x+} титаноксидного носителя [8]. Поглощение в области 2125–2135 см⁻¹ соответствует ионам Cu⁺ в ассоциатах Cu²⁺-O-Cu⁺-O-Cu²⁺ [9, 11]. Согласно литературным данным [9, 11, 15] ПП 2100 и 2050 см⁻¹ соответствуют комплексам СО с кристаллитами металлической меди. ПП с максимумами 2010 см⁻¹, вероятно, характеризует Cu⁰ в поверхностном сплаве [15].

Выдерживание образца Cu/TiO₂ в течение 2 ч в СО (рис. 4, кривая 2) приводит к некоторому увеличению интенсивности ПП 2135, 2050 и 2010 см⁻¹ и практически не влияет на интенсивность ПП носителя (ПП 2190 и 2210 см⁻¹).

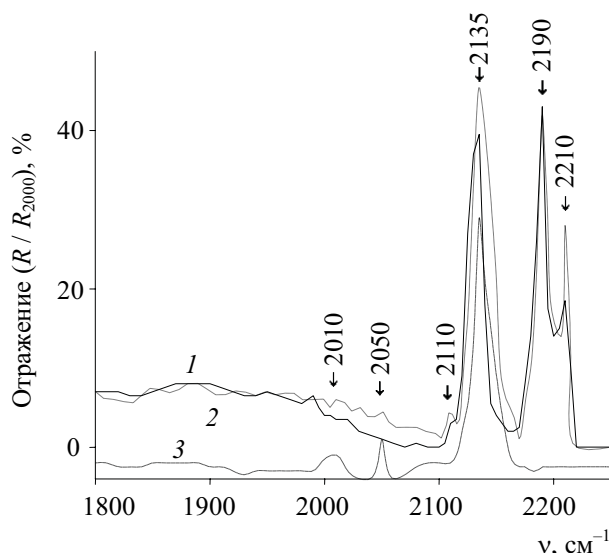


Рис. 4. ИК-спектры СО, адсорбированного на образце Cu/TiO₂ после обработки в водороде: 1 – после напуска СО; 2 – после выдерживания в СО в течение 2 ч; 3 – после вакуумирования в течение 30 мин

При вакуумировании образца Cu/TiO₂ (рис. 4, кривая 3) из его спектра полностью исчезают ПП 2190 и 2210 см⁻¹, характеризующие координационно-ненасыщенные катионы Ti^{x+}. В спектре вакуумированного образца интенсивность поглощения при 2135 см⁻¹ (комплексы Cu⁺-СО) ослабляется почти вдвое, в то время как интенсивность ПП 2110 и 2050 см⁻¹ (комплексы Cu⁰-СО) практически не изменяется. Спектры СО восстановленных образцов Pd/Cu/TiO₂ (рис. 5, кривая 1) и Cu/Pd/TiO₂ (рис. 6, кривая 1) сходны между собой. В них наблюдаются ПП 2190 и 2210 см⁻¹ от комплексов СО с координационно-ненасыщенными катионами Ti^{x+}. Кроме того, в спектрах обоих образцов присутствуют

ПП 2132 и 2090 см^{-1} , а также низкочастотные ПП с максимумом 1950 см^{-1} . Единственным отличием является то, что в спектре образца Pd/Cu/TiO₂ наблюдается ПП 1830 см^{-1} , которой нет в спектре катализатора Cu/Pd/TiO₂. Обращает на себя внимание то, что восстановительная обработка приводит к снижению интенсивности ПП титаноксидного носителя (ПП 2190 и 2210 см^{-1}).

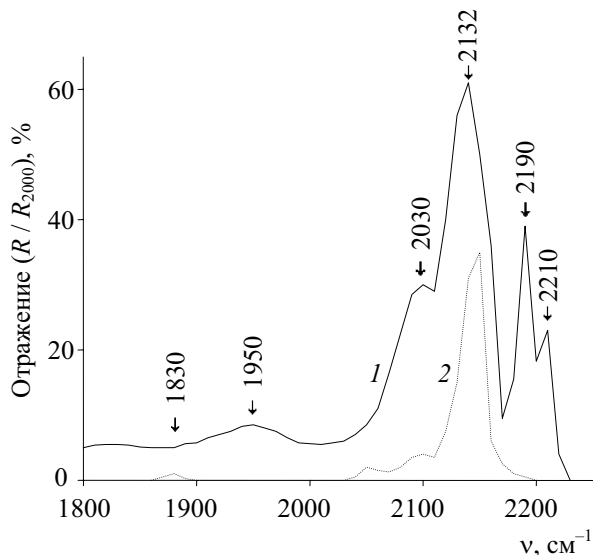


Рис. 5. ИК-спектры CO, адсорбированного на образце Pd/Cu/TiO₂ после обработки в водороде: 1 – после напуска CO; 2 – после вакуумирования в течение 30 мин

Наблюдаемое ослабление поглощения, вероятно, связано с проявлением СВМН между нанесенными палладием и TiO₂ после обработки образцов в водороде [14]. Медь в исследуемых образцах представлена ассоциатами Cu²⁺ – O – Cu⁺ – O – Cu²⁺ (ПП 2132 см^{-1}). ПП в области 2090–2095 см^{-1} относится к линейным комплексам Pd⁰ – CO [10–13]. Поглощение в области низких частот (ПП 1950 см^{-1} и 1830 см^{-1}) связано с образованием мостиковых комплексов Pd⁰ – CO. Следует отметить, что палладий в виде мостиковых комплексов с CO в окисленных образцах Pd/Cu/TiO₂ и Cu/Pd/TiO₂ проявляется при 1975 см^{-1} , в то время как в восстановленных образцах – в области 1940–1950 см^{-1} . Смещение поглощения в область низких частот по отношению к ПП CO, адсорбированного на металлическом палладии, вероятно, связано с образованием комплексов CO с атомами Pd⁰, входящими в состав медно-палладиевого сплава [15].

Несмотря на качественно сходную картину спектров обоих образцов, интенсивность наблюдаемых ПП несколько различается. Так, в спектре образца Pd/Cu/TiO₂ присутствуют более интенсивные ПП, характеризующие линейные (ПП 2090 см^{-1}) и мостиковые (ПП 1950 и 1830 см^{-1}) комплексы CO с Pd⁰, что свидетельствует о более высоком содержании палла-

диевых активных центров в различных формах по сравнению с образцом Cu/Pd/TiO₂.

Откачка образцов Pd/Cu/TiO₂ (рис. 5, кривая 2) и Cu/Pd/TiO₂ (рис. 6, кривая 2) приводит к существенным спектральным изменениям. В спектрах обоих образцов исчезают ПП, характеризующие титаноксидный носитель (ПП 2190 и 2210 см^{-1}), заметно снижается интенсивность ПП 2132 и 2095 см^{-1} (линейные комплексы CO – Pd⁰) и появляется поглощение с максимумом 2050 см^{-1} . Особенно резкое (почти в 2 раза) падение интенсивности ПП 2132 см^{-1} (комплексы CO – Cu⁺) наблюдается в спектре образца Cu/Pd/TiO₂. В вакуумированных образцах отсутствуют какие-либо мостиковые комплексы CO с металлическим палладием. Объяснение наблюдаемых спектральных изменений дано в [16], где показано, что для палладийтитаноксидных катализаторов значительную долю слабосвязанного CO составляют именно мостиковые, а не линейные формы. После откачки в спектрах обоих образцов появляется ПП 2050 см^{-1} , которая по [16] соответствует CO, адсорбированному на кристаллитах индивидуальной (не входящей в состав медно-палладиевых сплавов) меди. Содержание таких медных центров несколько выше в образце Pd/Cu/TiO₂.

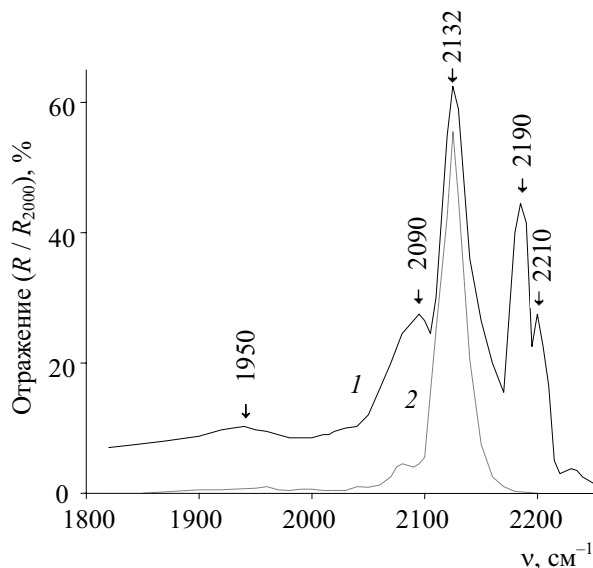


Рис. 6. ИК-спектры CO, адсорбированного на образце Cu/Pd/TiO₂ после обработки в водороде: 1 – после напуска CO; 2 – после вакуумирования в течение 30 мин

Анализ полученных данных показывает, что при восстановительной обработке происходит усиление взаимодействия не только между нанесенным металлом и носителем, но и между двумя металлами с образованием сплавов. В случае образца Cu/Pd/TiO₂ взаимодействие между нанесенной медью и палладием выше, чем в случае образца Pd/Cu/TiO₂. Восстановленные медь и палладий практически не образуют

отдельных металлических фаз, а входят в состав поверхностных медно-палладиевых сплавов. Поверхность сплавов в образце Pd/Cu/TiO₂ гораздо в большей степени обогащена палладием, чем в образце Cu/Pd/TiO₂, что должно способствовать повышению активности образца Pd/Cu/TiO₂ в реакции окисления СО.

Заключение. Методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО установлено, что взаимодействие металл – носитель в меднопалладиево-титаноксидных катализаторах окисления приводит к изменению адсорбционных свойств нанесенных металлов. Для них характерно преимущественное образование слабосвязанных форм адсорбированного СО, что должно способствовать повышению активности катализаторов в окислении СО. Содержание слабосвязанных форм адсорбированного СО и характер распределения атомов палладия и меди в образующихся биметаллических частицах зависят от способа получения катализаторов и их окислительно-восстановительной обработки.

Автор выражает глубокую благодарность д-ру хим. наук Боровкову В. Ю. (Институт органической химии им. Зелинского РАН) за предоставленную возможность провести спектральные измерения и оказанную помощь в интерпретации полученных результатов.

Литература

1. Синтез и свойства катализаторов (Pd + Cu)/Al₂O₃, полученных из биметаллических предшественников / Л. В. Носова [и др.] // Кинетика и катализ. – 1995. – Т. 36. – С. 362–369.
2. CO oxidation on Cu and Pd catalysts / T. Mallat [et al.] // Appl. Surf. Sci. – 1990. – Vol. 40. – P. 309–314.
3. Влияние способа приготовления нанесенных медно-палладиевых катализаторов глубокого окисления / Т. С. Петкевич [и др.] // ЖПС. – 1998. – Т. 65, № 1. – С. 115–120.
4. XPS and TPR examination of γ -alumina-supported Pd-Cu catalysts / J. Batista [et al.] // Applied Catalysis A: General. – 2001. – Vol. 206. – P. 113–124.
5. Effects of copper on the catalytic properties of bimetallic Pd-Cu/(Ce, Zr)O_x/Al₂O₃ and Pd-Cu/(Ce, Zr)O_x catalysts for CO and NO elimination / A. Hungria [et al.] // J. Catal. – 2002. – Vol. 206. – P. 281–294.
6. Characterization of CeO₂-supported Cu-Pd bimetallic catalysts for the oxygen-assisted water-gas shift reaction / E. B. Fox [et al.] // J. Catal. – 2008. – Vol. 260. – P. 358–370.
7. Investigation of metal state in metal-containing zeolite catalysts by differential thermal analysis and ESR method / V. K. Yatsimirsky [et al.] // J. Therm. Anal. Calorim. – 2000. – Vol. 62. – P. 555–560.
8. Odebrand, C. U. J. Characterization of silica-titania mixed oxides / C. U. J. Odebrand, S. L. T. Andersson // J. Catal. – 1990. – Vol. 125. – P. 541–553.
9. Давыдов, А. А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов / А. А. Давыдов. – Новосибирск: Наука, 1984. – 240 с.
10. Vannice, A. M. Determination of IR extinction coefficients for linear- and bridged-bonded CO on supported palladium / A. M. Vannice, S. Y. Wang // J. Phys. Chem. – 1981. – Vol. 85. – P. 1543–1546.
11. Давыдов, А. А. Изучение состояния меди в Cu/SiO₂ по ИК-спектрам адсорбированного монооксида углерода // ЖФХ. – 1994. – Т. 68, № 11. – С. 2045–2048.
12. Choi, K. I. CO oxidation over Pd and Cu catalysts / K. I. Choi, A. M. Vannice // J. Catal. – 1991. – Vol. 127. – P. 465–487.
13. Baker, R. T. K. The interaction of palladium with alumina and titanium oxide supports / R. T. K. Baker, G. B. McVicker // J. Catal. – 1984. – Vol. 89. – P. 422–433.
14. Haller, G. L. Metal-support interaction group VIII metals and reducible oxides / G. L. Haller, D. E. Resasco // Advances in Catalysis. – 1989. – Vol. 36. – P. 173–235.
15. Изучение методом ИК-спектроскопии состояний Cu и Pt в алюмомедноплатиновых катализаторах дегидрирования пропана, подвергнутых различной окислительно-восстановительной обработке / Н. А. Соколова [и др.] // Кинетика и катализ. – 1995. – Т. 36, № 3. – С. 473–479.
16. Влияние модифицирования диоксида титана ниобием на состояние нанесенного палладия и его активность в окислении СО / Н. А. Коваленко [и др.] // ЖПС. – 1999. – Т. 66, № 1. – С. 435–439.