

# EXAFS-ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ НАНОСИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Кривенцов В.В., Володин А.М., Аксенов Д.Г.,  
Чистяков А.В., Цодиков М.В.

ИК СО РАН, Новосибирск, Россия  
ИЯФ СО РАН, Новосибирск, Россия  
ИНХС РАН, Москва, Россия

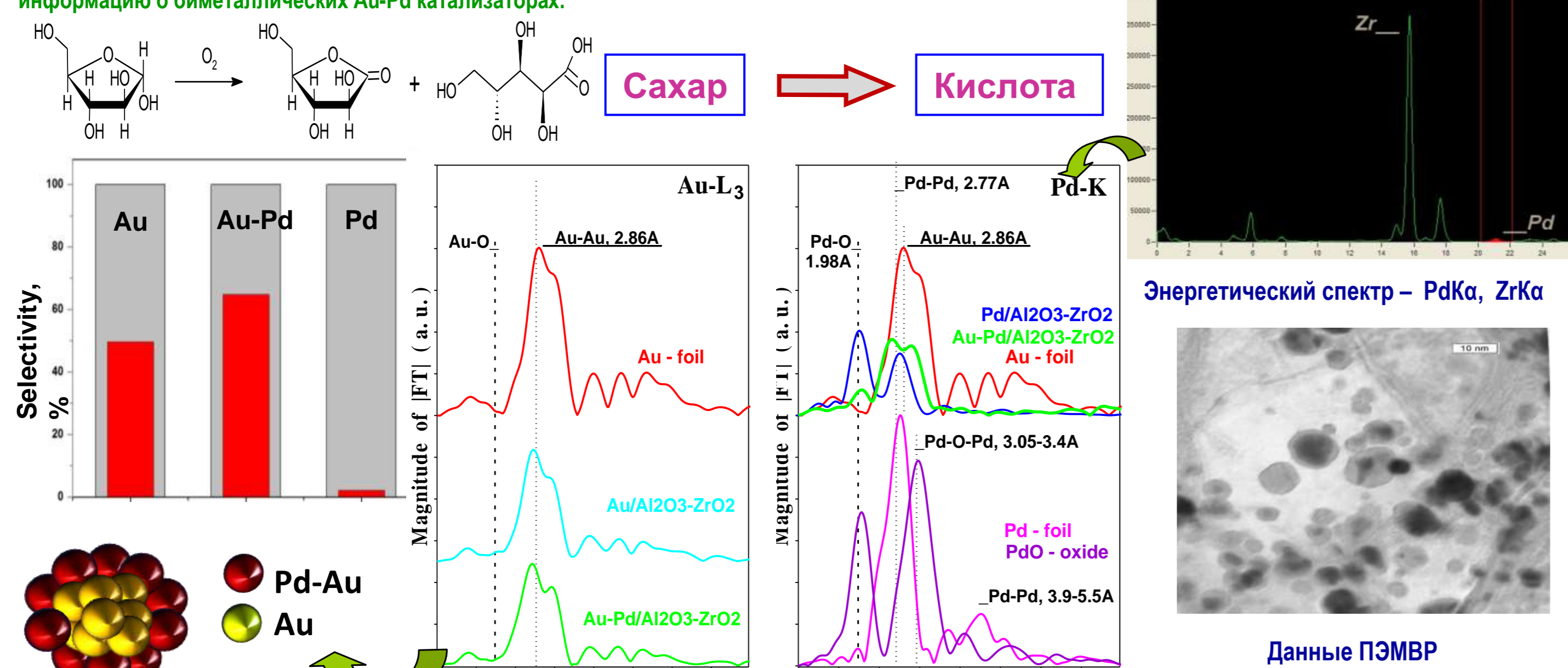
СД-36



В представленной работе показаны результаты исследования локальной структуры активного компонента биметаллических PdMe, PtMe, AuMe низкопроцентных (~1%) модельных катализаторов, стабилизированных на оксидных носителях, методом XAFS (XANES/EXAFS). Изучение природы nano-форм стабилизации благородных металлов, перспективно для создания эффективных катализаторов для различных приложений, включая каталитические системы для задач альтернативной энергетики. Развитие методов синтеза может привести к значительному экономическому выигрышу, вследствие снижения содержания металла и оптимизации каталитических свойств системы. Модельные катализаторы были приготовлены, из моно- и биметаллических комплексов, при варьировании способов синтеза: золь-гель, ионный обмен, пропитка, режим восстановления, природы носителей. Спектры XAFS (Pd-K, Au-L3, Pt-L3) исследованных образцов были записаны на УНУ станция EXAFS спектроскопии (СЦСТИ, Новосибирск). Проведено исследование генезиса локальной структуры активного компонента, включая изучение окисленных предшественников и катализаторов после восстановления и активации. Установлено, что в зависимости от предыстории, возможно образование различных наноразмерных форм благородных металлов, локализованных на поверхности оксидного носителя. Дополнительно образцы исследовались методами РФА, РФЭС, ПЭМВР, ЭДА. Детально рассмотрены варианты возможных структурных моделей.

## Применение флуоресцентной XAFS спектроскопии и 9-элементного ППД для исследования нанодисперсных Au-Pd катализаторов

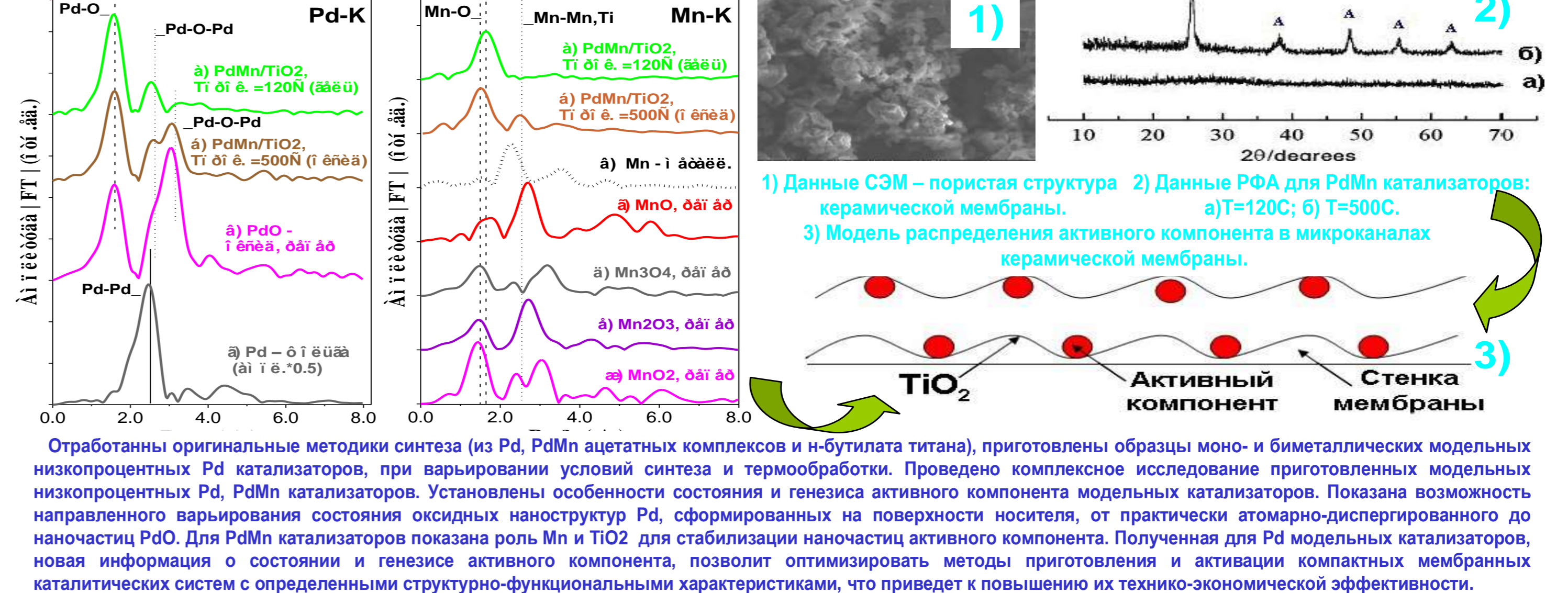
Сегодня в области катализа ведется активная разработка новых процессов переработки природного сырья из возобновляемых ресурсов. Актуальной задачей является рациональное использование природных сахаров и их селективное гетерогенное окисление в многофункциональные органические кислоты. Данные кислоты широко востребованы в медицине и пищевой промышленности и производятся сейчас преимущественно, биотехнологическим способом. Использование гетерогенных нанодисперсных катализаторов на основе Au и Pd позволит значительно повысить эффективность процесса. Например, для низкопроцентной системы Au-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> (Au/Pd = 5/1) наблюдалось повышению селективности. Структурная информация, полученная XAFS методом необходима для дизайна оптимальных катализаторов с заданными функциональными свойствами. Ранее исследование было невозможно, вследствие низкой концентрации нанесенных Me и значительного вклада от "тяжелой" ZrO<sub>2</sub> матрицы носителя. Применение 9-элементного ППД с быстродействующим цифровым спектрометрическим трактом и разработанного программного комплекса позволило получить достоверную информацию о биметаллических Au-Pd катализаторах.



Развита методика флуоресцентной XAFS спектроскопии в применении к низкопроцентным системам на "тяжелых" матрицах. Выполнено структурное XAFS исследование состояния и особенностей стабилизации Au и Pd в нанодисперсных гетерогенных катализаторах окисления сахаров. Показана перспективность данного подхода. Найдено, что в системе происходит образование nano-сплава Pd-Au, ответственного за высокую селективность. Рассмотрены варианты структурных моделей.

## XAFS исследование модельных биметаллических палладиевых катализаторов предшественников компактных мембранно-каталитических наносистем

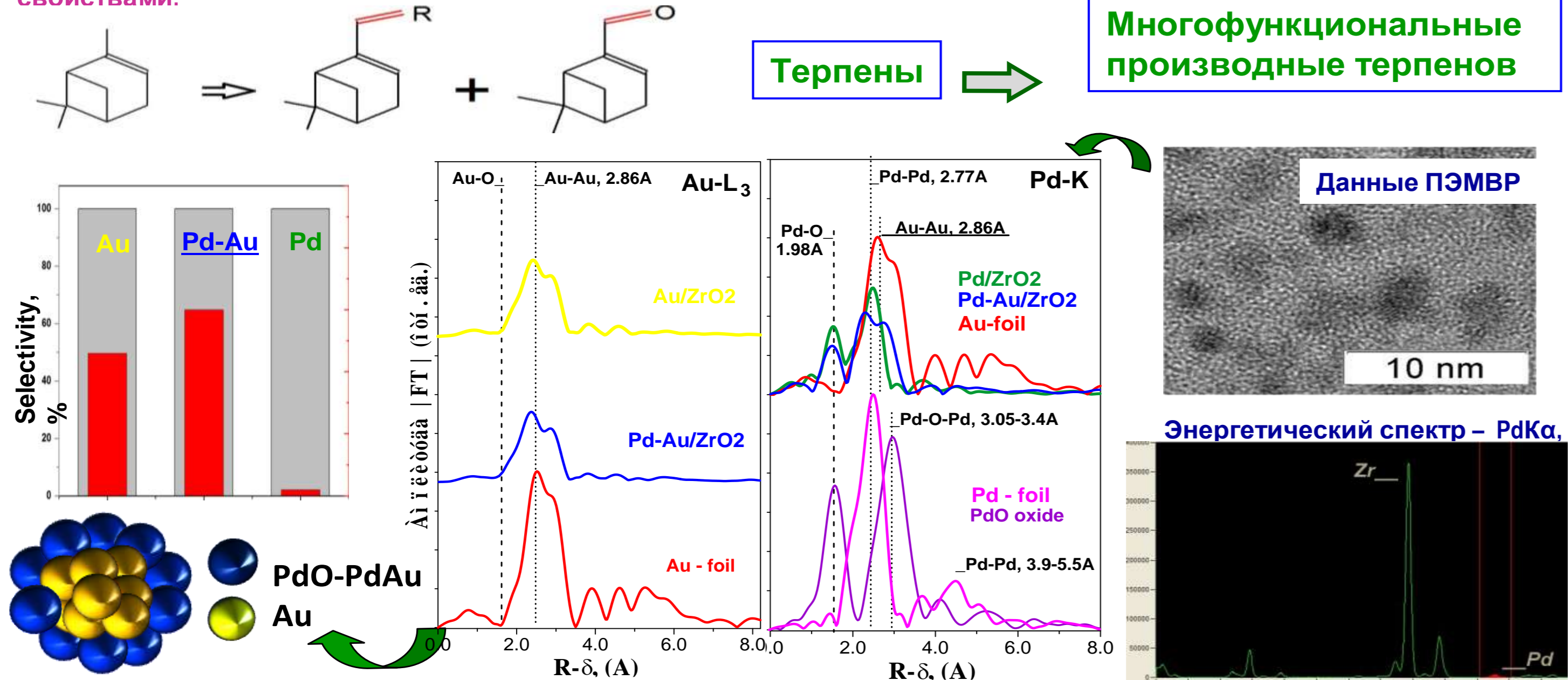
Сегодня компактные мембранные системы на основе моно- и биметаллических низкопроцентных Pd катализаторов активно применяются для конверсии CH<sub>4</sub> в синтез-газ, переработки углеводородов в органическое топливо (альтернативный путь нефтяному направлению), для локальной очистки токсичных газовых выбросов ТЭЦ, стоков промышленных производств и др. Применение пористых мембранных систем значительно повышает селективность и снижает энергопотребление. Поэтому значительное внимание уделяется разработке направленного формирования наноструктурированных металлооксидных моно- и биметаллических катализаторов, обладающих высокой организацией структуры и пористости. Перспективен подход на основе золь-гель-метода. Ранее были получены мембранно-каталитические системы на основе n-бутилата титана и гетерометаллических ацетатных комплексов, которые из коллоидных стабилизированных растворов наносили на внутреннюю поверхность микроканалов керамических мембран. Аналогично приготовленные, Pd, Pd-Mn мембранные наноструктурированные каталитические системы проявляют высокую активность в риформинге CH<sub>4</sub> в синтез-газ. Показано, что системы, из бинарных комплексов имеют активность существенно выше, чем аддитивная активность систем из отдельных моно-ядерных комплексов. С целью изучения природы активности и генезиса наноструктурированных мембранно-каталитических Pd, PdMn систем были получены модельные металлооксидные катализаторы (в виде порошков) на основе оригинальных ацетатных Pd, PdMn комплексов. Выполнено комплексное исследование модельных катализаторов, особенностей активного компонента, генезиса и физико-химических характеристик, локальной структуры, записаны спектры XAFS, XANES, РФА, СЭМ, ЭДА, РФЭС.



Отработаны оригинальные методики синтеза (из Pd, PdMn ацетатных комплексов и n-бутилата титана), приготовлены образцы моно- и биметаллических модельных низкопроцентных Pd, PdMn катализаторов. Установлены особенности состояния и генезиса активного компонента модельных катализаторов. Показана возможность направленного варьирования состояния оксидных наноструктур Pd, сформированных на поверхности носителя, от практически атомарно-диспергированного до наночастиц PdO. Для PdMn катализаторов показана роль Mn и TiO<sub>2</sub> для стабилизации наночастиц активного компонента. Полученная для Pd модельных катализаторов, новая информация о состоянии и генезисе активного компонента, позволит оптимизировать методы приготовления и активации компактных мембранных каталитических систем с определенными структурно-функциональными характеристиками, что приведет к повышению их технико-экономической эффективности.

## XAFS исследования PdAu/ ZrO<sub>2</sub> нано-катализаторов конверсии терпенов.

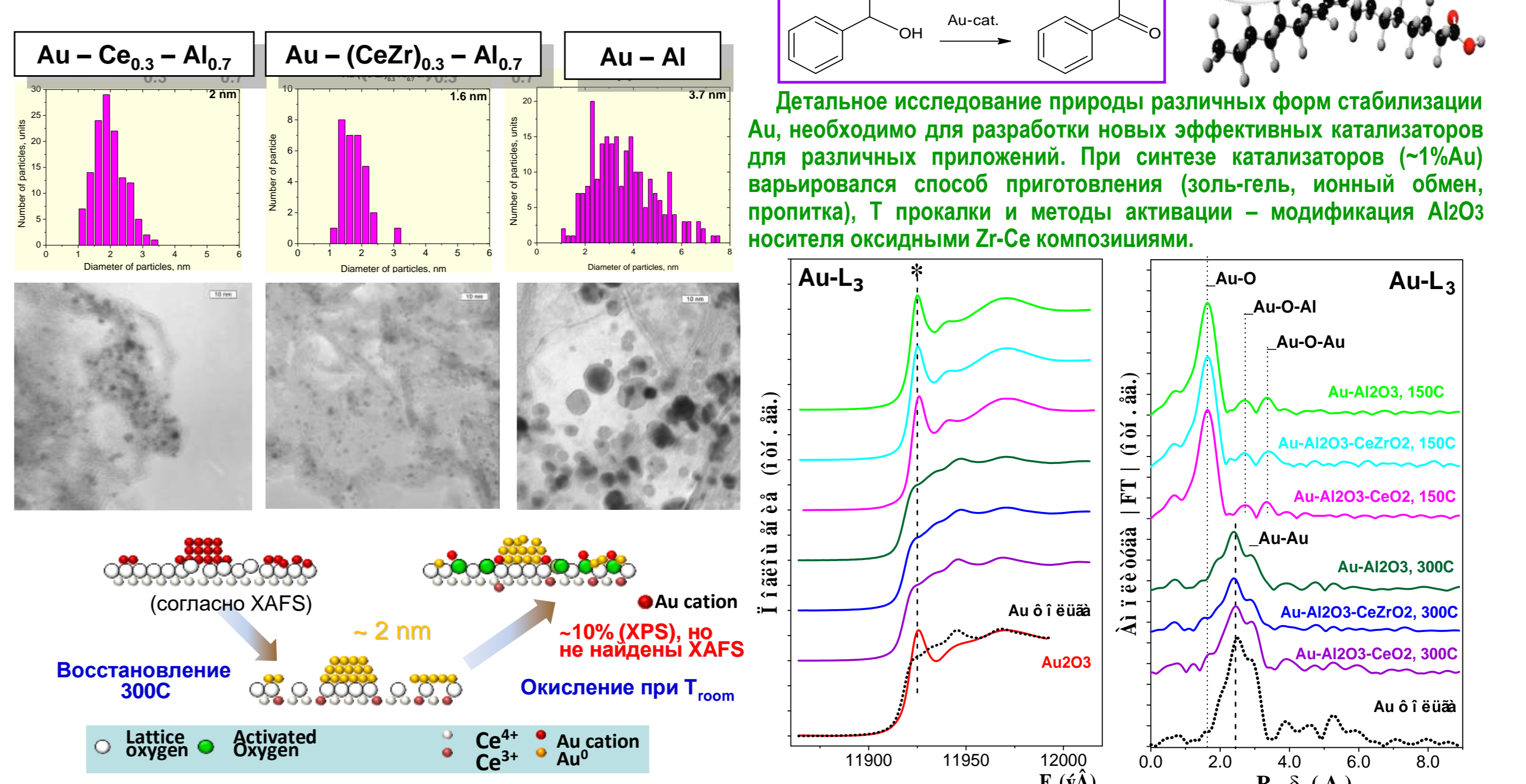
В области катализа ведется активная разработка новых процессов переработки природного сырья из возобновляемых ресурсов (биомассы). Важной задачей является рациональное использование терпенов, получаемых из хвойных пород деревьев и их селективная конверсия в многофункциональные органические соединения (камфора, ментол, лимонен). Данные соединения широко востребованы в фармакологии и медицине и производятся сейчас дорогостоящим многоступенчатым способом. Использование гетерогенных нанодисперсных катализаторов на основе Au и Pd позволит значительно повысить эффективность процесса. Для низкопроцентной системы PdAu/ZrO<sub>2</sub> (Pd/Au = 1/4) наблюдалось значительное повышение селективности. Структурная информация, полученная XAFS методом необходима для дизайна оптимальных катализаторов с заданными функциональными свойствами.



Выполнено структурное XAFS исследование состояния и особенностей стабилизации Au и Pd в нанодисперсных гетерогенных катализаторах конверсии терпенов. Показано, что в системе происходит образование сложной корочковой структуры PdO-PdAu-Au (наночастицы Au покрыты, окисленным nano-сплавом Pd-Au, такая структура определяет высокую селективность).

## Исследование стабилизированных на оксидных носителях наноразмерных форм Au методами XAFS, XPS, ПЭМ

Золото, вследствие своей электронной структуры, является наиболее химически инертным среди благородных металлов, однако наноразмерные образования Au проявляют высокую каталитическую активность в промышленно - важных реакциях. Данные наносистемы перспективны для процессов тонкого органического синтеза - селективной изомеризации неспаренной линолевой кислоты (CLA) и задач экологического катализа - окисления вторичных спиртов и CO.



Показано, что в зависимости от предыстории образцов, возможно образование различных форм стабилизации Au локализованных на поверхности носителя; катионов Au<sup>3+</sup> (октаэдрическое кислородное окружение), наночастиц золота более 20Å, а также кластеров ~10Å. Для Au-Ce образцов возможно реокисление Au. Рассмотрены варианты структурных моделей.

Работа выполнена при использовании оборудования ЦКП СЦСТИ.