

Рентгеновские, Синхротронные и нейтронные исследования. (12), 67–72 (2009).

5. Распределение кобальтсодержащей компоненты в поровом пространстве HZSM-5 при постсинтетическом модифицировании цеолита гидроксосоединениями Co^{2+} / О.П. Криворучко, В.Ю. Гаврилов, И.Ю. Молина, Т.В. Ларина // Кинетика и Катализ. 49(2), 300–306 (2008).

6. Influence of the Surface Layer of Hydrated Silicon on the Stabilization of Co^{2+} Cations in Zr–Si Fiberglass Materials According to XPS, UV-Vis DRS, and Differential Dissolution Phase Analysis T.V. Larina, L.S. Dovlitova, V.V. Kaichev, V.V. Malakhov, T.S. Glazneva, E.A. Paukshtis, B.S. Balzhinimaev // RSC Advances. 5, 79898–79905 (2015).

7. Патент РФ на изобретение № 2473466 по заявке № 2011125189. Приоритет от 17.06.2011 г. Опубликовано 27.01.2013 г. «Литий-кобальт-оксидный материал и способ его приготовления» О.П. Криворучко, Т.В. Ларина, В.Ф. Ануфриенко, В.Н. Пармон, В.В. Осолков, С.А. Юрков.

Сведения об авторе

Ларина Татьяна Викторовна, к.ф.-м.н., научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 5, тел. 8(383)3269526, факс. 8(383)3308056, E-mail: larina@catalysis.ru

УДК 546.98 : 541.49

doi:10.18.101/978-5-9793-0883-8-40-44

Синтез нанопорошков Pd-Ag сплавов

В. Б. Гончаров¹, Н. И. Петрова²

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5,
e-mail: GVB@catalysis.ru

²Институт неорганической химии СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 3,
e-mail: petrova@niic.nsc.ru

Аннотация

Методом поверхностного термосинтеза с внешним подогревом синтезированы биметаллические Pd-Ag наноразмерные частицы на поверхности стеклотканого носителя с различным соотношением Pd/Ag. Элементный поверхностный анализ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показывает обогащение поверхности частиц биметаллов Pd в сравнении с объемным анализом атомно-абсорбционной спектроскопией (ААС). По данным EXAFS спектроскопии для восстановленных в водороде образцов имеет место образование сплава Pd-Ag. Из данных EXAFS и РФЭС предложена структура частиц сплава, оценен предположительный состав. Изучены каталитические свойства Pd-Ag образцов в реакции селективного гидрирования ацетилена.

Ключевые слова: нанотехнологии, нанопорошки, СВС, сплавы, EXAFS, РФЭС, Pd-Ag

Synthesis Nanopowders Pd-Ag of Alloys

V. B. Goncharov¹, N. I. Petrova²

¹Boreskov Institute of Catalysis, 630090, Russia, Novosibirsk, Lavrentyeva Str., 5

²Institute of inorganic chemistry, 630090, Russia, Novosibirsk, Lavrentyeva Str., 3

Abstract

By the method of surface thermosynthesis with external heating bimetallic Pd-Ag nanosize particles on a surface fiber-glass the carrier with various ratio Pd/Ag have been synthesized. The element surface analysis by the method of x-ray photoelectronic spectroscopy (XPS) shows enriching the surface of the particles of bimetal Pd in comparison with the volume analysis by atomic absorption spectroscopy (AAS). According to EXAFS spectroscopy for the samples restored in hydrogen formation of alloy Pd-Ag takes place. According to the data of EXAFS and XPS the structure of particles of an alloy has been offered, the presumable structure has been estimated. Catalytic properties Pd-Ag of samples in reaction of selective hydrogenation of acetylene have been studied.

Keywords: nanotechnology, nanopowders, SHS, alloys, EXAFS, XPS, Pd-Ag

Этилен, используемый в производстве полимеров, обычно содержит порядка 1% ацетилена. Ввиду отравляющего действия ацетилена на катализаторы полимеризации этилена его содержание должно быть сокращено до нескольких ppm. В промышленности для очистки этилена от примесей ацетилена путём его селективного гидрирования обычно используют катализаторы на основе Pd. Однако, на монометаллических катализаторах, при их высокой активности, селективность низкая. Кроме того, время жизни монометаллического катализатора значительно сокращается из-за дезактивации активного компонента в результате отложения олигомеров. Многие исследователи предлагали скорректировать каталитические свойства Pd-катализаторов путём введения в их состав промоторов: Pd-Pb/Al₂O₃, Pd-Cu/Al₂O₃, Pd-Sn/Al₂O₃, Pd-Au/Al₂O₃ и Pd-Ag/Al₂O₃. Это позволило увеличить селективность и время жизни катализаторов, однако активность промотированных катализаторов несколько ниже по сравнению с монометаллическим катализатором.

Как было показано ранее, методами горения (СВС) могут быть получены оксидные и металлические катализаторы для самых различных процессов, но главным образом для процессов окисления.

Возможность применения этих методов для приготовления катализаторов восстановления (гидрирования) представляет интересную практическую задачу [1, 2].

В данной работе была рассмотрена возможность приготовления методом СВС палладий-серебряных катализаторов селективного гидрирования ацетилена в этилен-ацетиленовых газовых смесях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Образцы содержали 0,5% Ag, мольное соотношение Pd:Ag составляло 1:4, 1:7 или 1:11. В качестве предшественников активных компонентов использовали нитраты серебра и палладия, в качестве носителя – стеклоткань КС-19-ЛА, топливная добавка – глюкоза при мольном соотношении (Ag+Pd):глюкоза=1:5. Катализаторы готовили методом ИПТ при $\tau=10$ мин., температура синтеза при этом для всех образцов составляла 470°C, т. е. количество тепла, необходимого для восстановления палладия из предшественника, не столь велико, чтобы повлиять на температуру синтеза образцов.

Полученные катализаторы были испытаны в реакции селективного гидрирования ацетилена в этилен-ацетиленовых газовых смесях.

Исследование катализаторов

Атомно-абсорбционный спектральный (ААС) анализ проводили на атомно-абсорбционном спектрометре фирмы Hitachi Z-8000 с коррекцией неселективного поглощения по Зеemannу. Серебро и палладий определяли по аналитическим линиям 328.1 и 340.5 нм, распыляя растворы азотнокислых смывов в воздушно-ацетиленовое пламя.

Регистрацию РФЭС-спектров образцов производили с помощью спектрометра SPECS снабженного РНОIBOS-150 полусферическим анализатором и двойным Al/Ag анодом с монохроматором FOCUS-500. Монохроматизированное AlK_{α} излучение ($h\nu=1486,6$ эВ) использовалось для записи спектров. Шкала энергий связи (E_B) была калибрована используя пики золота Au $4f_{7/2}$ (84.0 эВ) и меди Cu $2p_{3/2}$ (932.67 эВ). Образец в виде нитей закрепляли на держателе с помощью углеродного скотча. Обзорные спектры образцов были зарегистрированы в диапазоне энергий связи 0 – 1200 эВ с шагом 1 эВ при постоянной энергии пропускания анализатора $HV = 50$ эВ, индивидуальные линии сняты при $HV = 20$ эВ с шагом 0.1 эВ. Относительная концентрация элементов на поверхности катализаторов и отношение их атомных концентраций были определены из интегральной интенсивности фотоэлектронных линий с учетом коэффициентов атомной чувствительности.

EXAFS-спектры К-края поглощения Ag для катализаторов Pd:Ag 1:4, 1:7 и 1:11 регистрировали на станции «Структурное материаловедение» Курчатовского центра СИ (Москва). Спектры были получены с использованием синхротронного излучения при энергии электронов в накопителе Сибирь-2 2.5 ГэВ и среднем токе 100 мА с использованием разрезного кристалла Si (220) в качестве монохроматора. Спектры были сняты в режиме пропускания с использованием двух ионизационных камер, заполненных ксеноном, с шагом $\Delta E=1.0$ эВ в области XANES и $\Delta k=0.05 \text{ \AA}^{-1}$ в области EXAFS. Полученные спектры были обработаны с использованием программ Viper и IFEFFIT по стандартной методике. Спектры обрабатывались как $k^2\chi(k)$ в интервале волновых чисел 2.5 – 11.95 \AA^{-1} . Удаление фона проводилось путем экстраполяции предкраевой области поглощения в область EXAFS полиномами Викторина. Для расчета гладкой части коэффициента поглощения была использована аппроксимация на основе трех кубических сплайн-функций. Для получения квантовохимических параметров, необходимых для расчета структурных параметров, использовалась программа FEFF7. Данные о структуре соединений были взяты из базы данных Inorganic crystal structure database (ICSD). Для определения поправок при расчете координационных чисел дополнительно были сняты эталонный спектры К края поглощения Pd и Ag в соответствующих металлических фольгах.

Каталитические свойства были исследованы в реакции селективного гидрирования ацетилена в этилен-ацетиленовой газовой смеси. Процесс проводили в проточной установке с использованием реактора из нержавеющей стали объемом 8 мл. Использовали реакционную смесь следующего состава, % об.: 51.9% C_2H_4 + 0.8% H_2 + 0.8% CH_4 + 0.5% C_2H_2 со следами CO и C_2H_6 , в Ag; скорость подачи составляла 3000 л/ч. Давление в системе составляло 2 МПа, температуру изменяли в интервале 55-145°C с шагом 15°. Содержание продуктов реакции и исходных веществ в ходе испытания определяли хроматографически.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

На рисунке 1 приведены зависимости конверсии и селективности полученных катализаторов в реакции селективного гидрирования ацетилена в этилен-ацетиленовых газовых смесях от температуры. Как видно, с ростом температуры каталитическая активность возрастает, а селективность – падает. Точки пересечения кривых активности и селективности, соответствующие оптимальному режиму работы катализатора, для всех образцов соответствуют примерно 80% по S и по X.

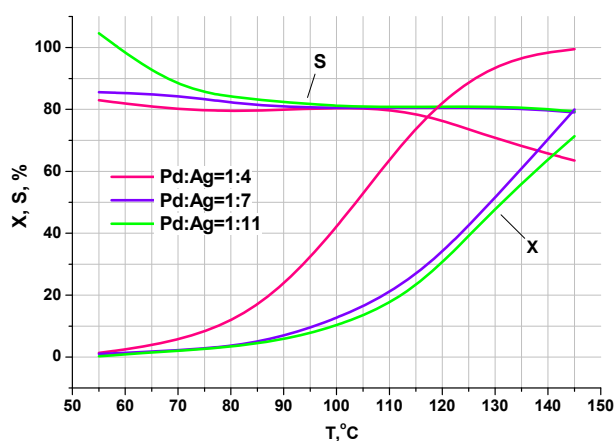


Рис. 1. Каталитические свойства палладий-серебряных образцов в реакции селективного гидрирования ацетилена, X – конверсия, S – селективность

По мере убывания содержания палладия (а, значит, с ростом содержания серебра) активность катализаторов падает, а температура точки, соответствующей оптимальному режиму работы катализатора, растёт. Однако, чем выше доля серебра, тем более стабильна селективность с ростом температуры. Состояние Ag и Pd на поверхности образцов исследовали методом РФЭС. На рис. 2 представлены спектры серебра Ag3d и AgMNN для всех образцов.

Спектр серебра Ag3d во всех образцах описывается одним состоянием с $E_{CB}(Ag3d_{5/2})=368.2-368.3$ эВ. Данное значение энергии связи характерно для металлического серебра. Анализ Оже-спектров AgMNN дает значение кинетической энергии 357.6 эВ. Величина Оже-параметра составляет 725.8-725.9 эВ, что также характерно для металлического серебра. На рисунке 3. представлены спектры палладия Pd3d для всех образцов. Палладий представлен в двух состояниях с энергиями связи в области 335 эВ и 336.5 эВ. Подобные значения энергии связи характерны для металлического палладия и палладия в составе оксида палладия PdO, соответственно. Ранее было показано, что сдвиг линии Pd3d при образовании сплава PdAg может достигать до + 0.5 эВ относительно линии металлического палладия в зависимости от атомного соотношения Pd:Ag. Сдвиг линии Ag3d при образовании сплавов PdAg может составлять до -1 эВ относительно линии металлического серебра. Не исключено, что небольшой сдвиг линии Pd3d в образце Pd:Ag=1:11 связан с образованием сплава, при этом сдвиг линии серебра невозможно зафиксировать из-за интенсивного сигнала металлического серебра, не образующего сплав.

Следует отметить, что по данным РФЭС поверхность катализаторов обогащена Pd в сравнении с данными объемного анализа, табл. 1.

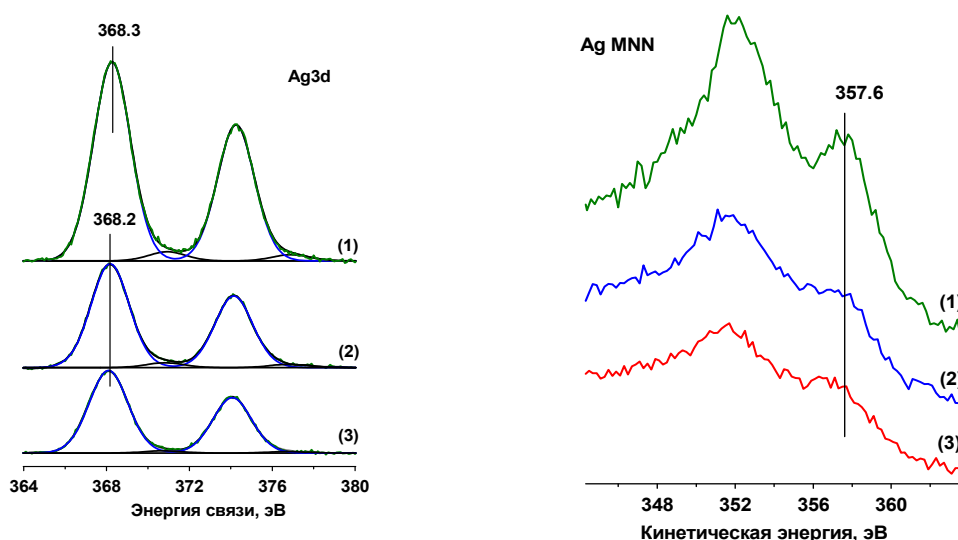


Рис. 2. Спектры серебра Ag3d и AgMNN для образцов Pd:Ag=1:4 (1), 1:7 (2), 1:11(3).

Таблица 1. Соотношение Pd/Ag по данным объемного и поверхностного анализа

	AAS	ESCA
Pd/Ag 1:4	4,4	2,36
Pd/Ag 1:7	6,9	4,23
Pd/Ag 1:11	6,6	8,47

Тем не менее основываясь только на данных РФЭС, однозначно сделать вывод о формировании сплавов нельзя. Для выяснения данного вопроса был использован метод EXAFS. На рис. 4 представлены кривые К края поглощения серебра в образцах и металлической фольге Ag. Моделирование основного пика расстоянием Pd-Pd (2.75 Å) приводит к расстоянию 2.82 Å, что значительно больше расстояния первой координационной сферы металлического палладия. Это может свидетельствовать о внедрении в решетку палладия другого элемента (серебра). Моделирование основного пика Ag-M (M=Ag,Pd) дает расстояния в интервале 2.82-2.84 Å вместо 2.889 Å, характерного для объемной фазы серебра (табл. 2).

Таблица 2. Параметры локального окружения атомов серебра, полученные из спектров EXAFS

Образец	N	R, Å	$\sigma^2, \text{Å}^2$
Ag фольга	12	2.89	0.0092
Pd:Ag 1:11	9.0	2.82	0.0083
Pd:Ag 1:7	9.0	2.84	0.0072
Pd:Ag 1:4	7.7	2.84	0.0072

Укорочение средней длины связи является прямым указанием на образование интерметаллида с атомами, характеризующимися меньшим металлическим радиусом (палладием). Следует отметить, что полученные расстояния Ag-Ag,Pd близки к результату анализа палладиевого EXAFS-спектра. При этом в Фурье-трансформантах спектров Ag К-края не наблюдается настолько выраженного пика Ag-легкий атом, как в случае спектра Pd Края, хотя для образца Pd:Ag 1:7 наблюдается аналогичный, но менее интенсивный пик. Возможно, что данный пик относится к контактам М-О, а не М-С (M=Pd,Ag) и связан с частичным поверхностным окислением палладий-серебряных наночастиц, протекающим более активно для палладия, чем для серебра, что соответствует результатам РФЭС-спектроскопии. Таким образом, была показана возможность использования метода СВС для синтеза катализаторов селективного гидрирования ацетилена в этилен-ацетиленовых газовых смесях. Установлено, что по мере убывания содержания палладия (а значит с ростом содержания серебра) активность катализаторов падает, а температура оптимальной точки растёт. Однако, чем выше доля серебра, тем более стабильна селективность с ростом температуры. По данным РФЭС и Оже-спектроскопии серебро на поверхности катализатора находится в металлическом состоянии, а палладий представлен в двух состояниях: металлического палладия и палладия в составе оксида палладия. Методом EXAFS было установлено внедрение в решётку палладия другого элемента серебра.

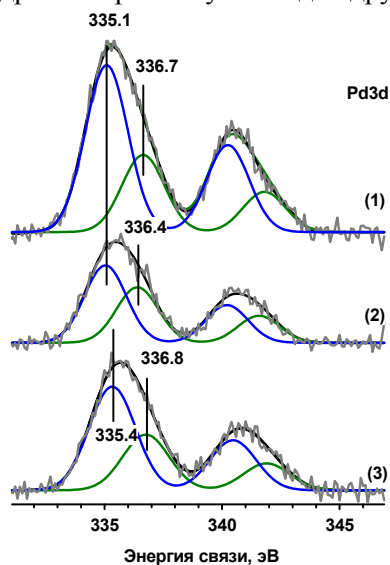


Рис. 3. Спектры палладия Pd3d для образцов Pd:Ag=1:4 (1), 1:7 (2), 1:11(3).

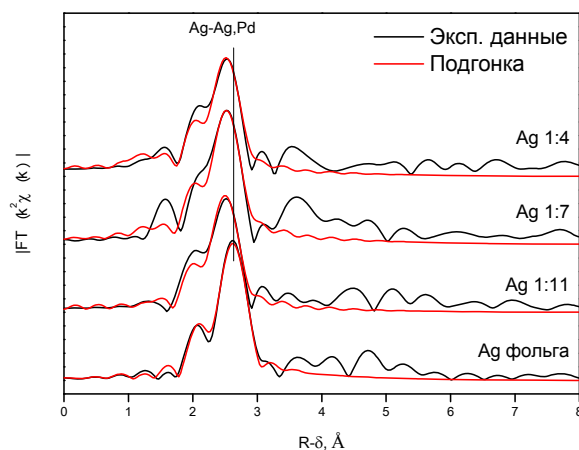


Рис. 4. Фурье-трансформанты спектров EXAFS К края поглощения серебра в исследованных катализаторах

Литература

1. Bal'zhinimaev B. S., Barelko V. V., Suknev A. P., Paukshtis E. A., Simonova L. G., Goncharov V. B., Kirillov V. L., and Toktarev A. V. // Catalysts Based on Fiberglass Supports: V. Absorption and Catalytic Properties of Palladium Catalysts Based on a Leached Silica-Fiberglass Support in the Selective Hydrogenation of an Ethylene-Acetylene Mixture. // Kinetics and Catalysis. 2002. V. 43. No. 4. P. 542.

2. Mironenko O.O., Shitova N.B., Kotolevich Y.S., Sharafutdinov M.R., Struikhina N.O., Smirnova N.S., Kochubei D.I., Protasova O.V., Trenikhin M.V., Stonkus O.A., Zaikovskii V.I., Goncharov V.B., Tsyrlunikov P.G. // Investigation of Pd/fiber glass and Pd/5% γ -Al₂O₃/ fiber glass catalysts prepared by surface self-propagation thermosynthesis. Int. J. SHS. 2012. V. 21. № 2. P. 139.

Сведения об авторах

Гончаров Владимир Борисович. Ведущий научный сотрудник ФГБУН Ин-т катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, отдел поисковых и прикладных исследований, лаборатория исследований и испытаний новых материалов в катализе, старший научный сотрудник, доктор химической наук (по специальности 02.00.04-физическая химия), Контактный адрес: пр. Ак. Лаврентьева 5, г. Новосибирск, 630090, Россия, т. (383)3308679, E-mail: GVB@catalysis.ru

УДК 544.234.6; 544.227; 544.228

doi:10.18.101/978-5-9793-0883-8-44-48

Синтез и твердофазные превращения оксидных материалов в углеродном нанореакторе

А. М. Володин*, **В. И. Заиковский**, **В. О. Стояновский**¹

¹ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,

630090, Россия, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5, *e-mail: volodin@catalysis.ru

Аннотация

В работе показано, что нанесенное на поверхность нанокристаллических оксидов углеродное покрытие может быть проницаемым для газофазных реагентов и способно выполнять функции достаточно прочной оболочки нанореактора, внутри которой наночастицы оксидов могут превращаться в наноматериалы другой химической природы либо другого фазового состава. Наличие углеродного покрытия препятствует спеканию частиц твердофазного продукта реакции и делает возможным синтез новых наноматериалов с размерами частиц близкими к размерам частиц исходных нанокристаллических прекурсоров. Показана эффективность такого подхода к созданию дисперсных оксидных материалов на основе TiO₂, Al₂O₃ и алюминатов кальция структуры C12A7.

Ключевые слова: нанотехнологии, наноматериалы, углеродный нанореактор, твердофазные реакции, оксиды, C12A7

Synthesis and Solid-state Transformation of Oxide Materials in Carbon Nanoreactor

A. M. Volodin*, **V. I. Zaikovskii**, **V. O. Stoyanovskii**¹,

¹Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 630090, Novosibirsk, pr. Acad. Lavrentieva, 5,

*e-mail: volodin@catalysis.ru

Abstract

The study shows that carbon coating deposited on the surface of nanocrystalline oxides can be penetrable for gaseous reagents and can act as a relatively simple shell of a nanoreactor where oxide nanoparticles can be transformed into nanomaterials of different chemical origin or different phase composition. The presence of the carbon coating prevents sintering of the nanoparticles of the solid-state reaction product and makes it possible to synthesize new nanomaterials with particle sizes close to the dimensions of the initial nanooxide precursors. The approach was shown to be efficient for synthesis of finely dispersed oxide materials based on TiO₂, Al₂O₃ and calcium aluminates with structure C12A7.

Keywords: nanotechnology, nanomaterials, carbon nanoreactor, solid state reactions, oxides, C12A7