

## ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 541.128.13; 546.262.3-31

**СОСТОЯНИЕ ПАЛЛАДИЯ И МЕДИ В СВЕЖЕПРИГОТОВЛЕННОМ КАТАЛИЗАТОРЕ PdCl<sub>2</sub>-CuCl<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА**

Д.Н. Титов, аспирант, Л.Г. Брук, заведующий кафедрой, \*О.Н. Темкин, профессор, \*И.В. Ошанина, доцент, \*\*Г.М. Кузьмичева, профессор, \*\*\*Я.В. Зубавичус, старший научный сотрудник, \*\*\*А.А. Велигжанин, научный сотрудник, \*\*\*\*Н.В. Садовская, старший научный сотрудник

кафедра Общей химической технологии

\*кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

\*\*кафедра Физики и химии твердого тела,

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

\*\*\*РНЦ «Курчатовский институт»

\*\*\*\*ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова»

e-mail: Denisish26@yandex.ru

**М**етодами рентгеновской спектроскопии поглощения (EXAFS/XANES), порошковой рентгеновской дифрактометрии, растровой электронной микроскопии (РЭМ) изучено состояние активных компонентов свежеприготовленного катализатора PdCl<sub>2</sub>-CuCl<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> низкотемпературного окисления монооксида углерода в воздухе. Показано, что на поверхности γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> находится кристаллическая фаза Cu<sub>2</sub>Cl(OH)<sub>3</sub> с размерами частиц 100–300 нм и палладий в аморфном состоянии. По данным EXAFS, локальное окружение палладия – четыре атома хлора, образующие плоский квадрат с одной более длинной связью Pd-Cl. Прямого контакта между палладием и медью не обнаружено, то есть, на поверхности катализатора отсутствует единый активный центр, ответственный за проведение реакции окисления монооксида углерода кислородом.

The EXAFS/XANES, XRD, SEM methods were used for examination of freshly prepared low temperature carbon monoxide oxidation in air catalyst PdCl<sub>2</sub>-CuCl<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> active components states. The Cu<sub>2</sub>Cl(OH)<sub>3</sub> phase with particle size 100-300 nm and tetrachloropalladate particles were identified on γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface. According to EXAFS data one of the palladium chloride bonds is longer than another ones. There is no direct interaction between palladium and copper, i.e. there is no common active center including palladium and copper on the γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface responsible on the low temperature carbon monoxide oxidation in air.

**Ключевые слова:** катализатор, хлорид палладия(II), хлорид меди(II), γ-оксид алюминия, монооксид углерода, низкотемпературное окисление, тригидроксид-хлорид меди(II), XANES, EXAFS, РЭМ.

**Key words:** catalyst, low temperature oxidation, carbon monoxide, palladium(II) chloride, copper(II) chloride, γ-aluminum oxide, trihydroxide-chloride copper(II), XANES, EXAFS, SEM.

**Введение**

Реакция низкотемпературного окисления оксида углерода(II) представляет фундаментальный научный интерес: это одна из простейших реакций окисления, которая может рассматриваться в качестве модельной для изучения общих закономерностей окислительных процессов. Кроме того, изучение данной реакции представляет практический интерес, поскольку СО является одним из токсикантов, попадающих в воздушный бассейн в результате природных катаклизмов (пожары, извержения вулканов) и человеческой деятельности (газовые выбросы промышленных предприятий и автомобильного транспорта).

Процесс окисления – основной способ очистки воздуха от монооксида углерода. Среди низкотемпературных катализаторов этой реакции наиболее перспективной и наименее изученной группой являются нанесенные металлокомплексные катализаторы на основе соединений палладия и меди [1]. Изучение кинетики низкотемпературного окисления монооксида

углерода на катализаторе PdCl<sub>2</sub>-CuCl<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, выполненное ранее, показало [2], что адекватные кинетические модели процесса могут быть получены на основе механизмов двух типов, различающихся ролью воды и кислорода. В первую группу гипотез вошли механизмы, в которых предполагается образование на активных центрах катализатора диоксида углерода из монооксида углерода и воды, при этом кислород участвует в реокислении активного центра с регенерацией воды. Механизмы второй группы предполагают участие в образовании СО<sub>2</sub> и воды, и кислорода. Авторам работы [2] более вероятным представляется механизм из второй группы, который включает образование на поверхности катализатора интермедиата Z(CO)(H<sub>2</sub>O)(O<sub>2</sub>) (Z – активный центр на поверхности катализатора). Однако для проведения дискриминации гипотез необходима информация о состоянии активных центров на поверхности катализатора, поскольку имеющиеся данные отрывочны и противоречивы. Предполагают [3, 4], что раствор солей меди(II) и палла-

дия(II) может находиться в порах носителя и каталитически активной является жидкая фаза. По аналогии с хорошо изученными гомогенными жидкофазными системами считают [5, 6], что истинный катализатор – палладий(II), а роль меди(II) заключается в реокислении восстановленной формы палладия. В свою очередь, восстановленная медь окисляется кислородом. В неводных средах известны смешанные комплексы между палладием и медью [7]. Против гипотезы о жидкофазном состоянии каталитической системы свидетельствует высокая чувствительность свойств катализатора к природе носителя [8–10]. При нанесении хлорида меди(II) на поверхность  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  получается образец, не активный при температурах до  $100^\circ\text{C}$ , а нанесение хлорида палладия(II) вместе с хлоридами металлов, не являющимися окислителями ( $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ), на тот же носитель дает материал, окисляющий CO при комнатной температуре в стехиометрических по отношению к хлориду палладия(II) количествах [11]. В работах [9, 12, 13] физическими методами (порошковая рентгеновская дифрактометрия, EXAFS/XANES) изучено состояние активных компонентов близких к нашей каталитических систем  $\text{PdCl}_2$ - $\text{CuCl}_2$ /активированный уголь (или  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Обнаружено, что медь находится на поверхности свежеприготовленных катализаторов в составе двух кристаллических фаз –  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  и  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , причем с содержанием фазы  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  коррелирует каталитическая активность в реакции окисления CO. Показано, что степень окисления палладия равна +2 и в окружении палладия есть хлоридные лиганды. Исследователи [12] не исключают, что палладий может находиться на поверхности носителей в жидкой фазе. В работе [14] методом ИК спектроскопии *in situ* установлено образование на поверхности карбонилхлоридов  $\text{PdCl}_2(\text{CO})$ ,  $[\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}]_n$  и  $\text{Cu}(\text{CO})\text{Cl}$ , а также небольших количеств терминальных и мостиковых CO-групп, связанных с частицами металлического палладия при контакте катализатора  $\text{PdCl}_2$ - $\text{CuCl}_2/\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  с CO,  $\text{O}_2$  и парами воды.

Цель настоящей работы – установление состояния активных компонентов свежеприготовленного катализатора  $\text{PdCl}_2$ - $\text{CuCl}_2/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Для достижения поставленной цели использованы такие физические методы, как порошковая рентгеновская дифрактометрия, рентгеновская спектроскопия поглощения (EXAFS/XANES) (с использованием синхротронного излучения) и растровая электронная микроскопия (РЭМ).

#### Экспериментальная часть

Физическими методами исследовали три образца. Образец №1 представлял собой гранулы  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ГОСТ 8136–85) с размерами 0.5 – 1 мм (площадь поверхности, определенная по

методу БЭТ,  $219 \text{ м}^3/\text{г}$ )\*. Образец №1 использовали в качестве носителя для приготовления образцов №2 и №3. Образец №2 ( $\text{CuCl}_2/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и образец №3 – катализатор ( $\text{PdCl}_2$ - $\text{CuCl}_2/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) готовили методом холодной пропитки образца №1 водным раствором  $\text{CuCl}_2$  ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ГОСТ 4167–61) и водным раствором солей  $\text{PdCl}_2$  ( $\text{PdCl}_2$ , ТУ 2625–048–00205067–2003) и  $\text{CuCl}_2$ , соответственно [15]. Состав катализатора – 1.5% Pd, 3.5% Cu от массы носителя. Содержание  $\text{CuCl}_2$  в растворе, использованном для приготовления образцов №2 и №3, было одинаковым.

Исследование образцов №№1 – 3 методом порошковой рентгеновской дифрактометрии проводили с использованием синхротронного излучения. В качестве двумерного детектора использовали фоточувствительные пластины FujiFilm ImagingPlate; оцифровку дифрактограмм осуществляли с помощью считывателя FujiFilm BAS–5000 с пространственным шагом 100 мкм. Длина волны излучения составляла  $\lambda=0.46416 \text{ \AA}$ , расстояние образец – детектор 230 мм, продолжительность экспозиции 30 мин. Первичную обработку двумерных дифрактограмм осуществляли с использованием программы Fit2D [16].

Исследование состояния и структуры компонентов каталитической системы проводили методом изучения тонкой структуры края поглощения рентгеновского излучения (в англоязычной литературе – XANES) и методом изучения протяженной осцилляционной тонкой структуры края поглощения рентгеновского излучения (в англоязычной литературе – EXAFS). Рентгено-абсорбционные спектры XANES/EXAFS на K-краях поглощения меди и палладия измеряли для образцов №2 и №3, а также для реперных соединений  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{тв})$  и  $\text{PdCl}_2(\text{тв})$  и их водных растворов, идентичных использованным для пропитки носителя в ходе приготовления образцов. Монохроматизацию пучка синхротронного излучения достигали при помощи прорезного монохроматора Si(111), в качестве детекторов использовали ионизационные камеры, наполненные азотом (Cu K-край) или аргоном (Pd K-край). Для обработки спектров EXAFS использовали пакет программ IFEFFIT [17], амплитуды и фазы рассеяния фотоэлектрона рассчитывали по программе FEFF [18]. Все измерения выполняли на станции «Структурное материаловедение» Курчатовского центра синхротронного излучения и нанотехнологий [19].

Исследование микроструктуры образцов проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения с автоэмиссионным катодом 7500 F фирмы JEOL (Япония) в лаборатории

«Физикохимии и диагностики пленок» ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова». Изображения были получены в режиме низкоэнергетических вторичных электронов. Дополнительно использовался режим Gentle Beam при ускоряющих напряжениях 1 и 2 кВ (400 В у поверхности образца).

### Результаты исследования и их обсуждение

Изучены фазовый состав и структуры образцов №№ 1 – 3. Дифрактограммы образцов, полученные методом порошковой рентгеновской дифрактометрии с использованием синхротронного излучения, приведены на рис. 1. На дифрактограмме носителя  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  наблюдается ряд характерных для наноразмерных образцов уширенных максимумов.

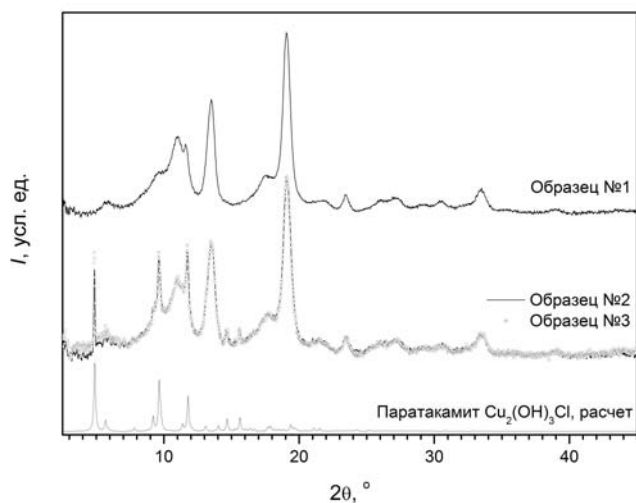


Рис. 1. Дифрактограммы образцов №1 (носитель,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), №2 ( $\text{CuCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) и №3 (катализатор,  $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

На дифрактограммах образцов №2 и №3, наряду с пиками фазы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  присутствуют узкие интенсивные рефлексы, рентгенометрические данные которых соответствуют фазе  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  со структурой паратакамита с пр. гр. R-3m (рис. 1). Значимых различий между дифрактограммами образцов №2 и №3 не наблюдается. Аналогичные данные для каталитических систем  $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{активированный уголь}$  (или  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) были приведены в [9, 12].

Результаты изучения микроструктуры методом растровой электронной микроскопии образцов №1 (носитель,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), №2 ( $\text{CuCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) и №3 (катализатор,  $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) (рис. 2 – 4) не противоречат данным порошковой дифрактометрии (рис. 1): нанокристаллы, обусловленные образованием кристаллической фазы  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  со структурой паратакамита (пр. гр. R-3m), присутствуют только в образцах №2 и

№3, причем количество ограненных нанокристаллов значительно больше в образце №3.

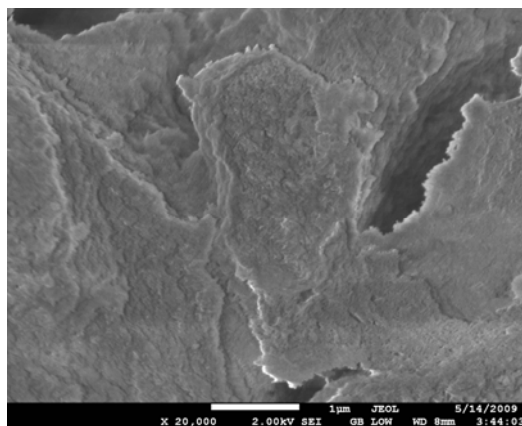


Рис. 2. РЭМ-изображение поверхности образца №1 (увеличение 20000).

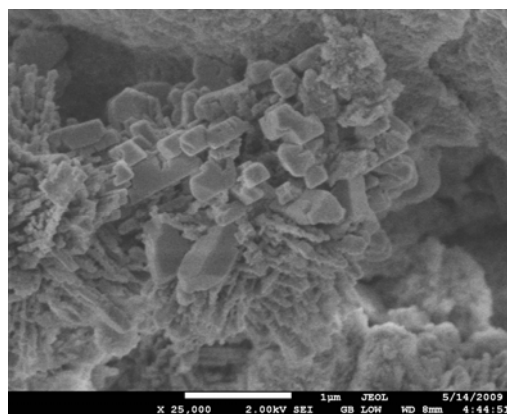


Рис. 3. РЭМ-изображение поверхности образца №2 (увеличение 25000).

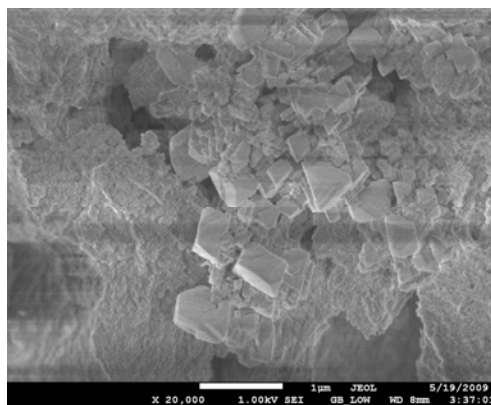


Рис. 4. РЭМ-изображение поверхности образца №3 (увеличение 20000).

Грани нанокристалла в образце №3 (рис. 4) имеют вид ромба, что характерно для простой формы ромбоэдра. Указанный факт еще раз подтверждает кристаллизацию тригональной модификации  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Не исключено, что совместное присутствие  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  и  $\text{PdCl}_2$  в составе образца

№3 приводит к повышению степени кристалличности и увеличению размера частиц. Кроме того, обнаружены островковые скопления микрокристаллов (по-видимому, соединений меди) в образце №2 (рис. 3) и, вероятно, соединений меди и палладия в образце №3 (рис. 4) с размерами до 10 мкм в диаметре на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Методом XANES определены степень окисления и симметрия координационной сферы палладия и меди в исходных солях, пропиточных растворах и на поверхности носителя. На рис. 5 приведены спектры XANES на  $K$ -крае Pd для ряда исследованных образцов.

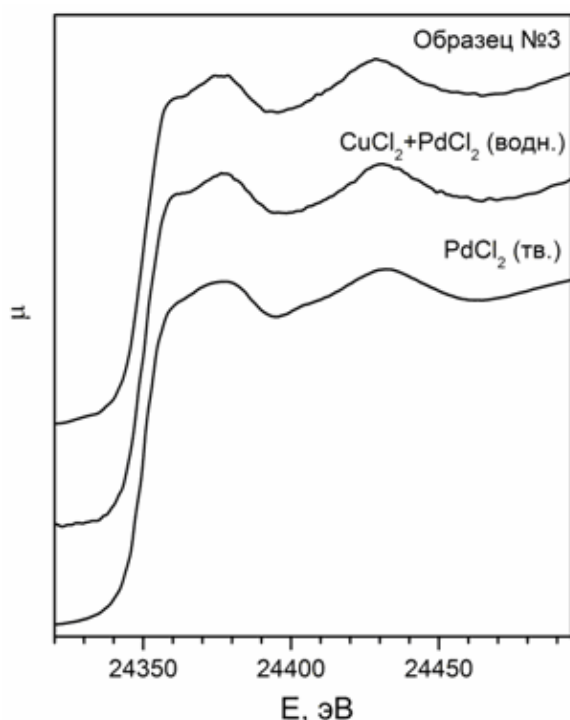


Рис. 5. Спектры XANES на  $K$ -крае Pd: PdCl<sub>2</sub>(тв), водный раствор PdCl<sub>2</sub> и CuCl<sub>2</sub>, образец №3 (катализатор, PdCl<sub>2</sub>-CuCl<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Максимум поглощения в каждом спектре соответствует  $1s \rightarrow 5p$  электронному переходу. Спектры XANES, приведенные на рис. 5, по форме и положению основных максимумов поглощения близки между собой. Это говорит о том, что электронное состояние Pd в PdCl<sub>2</sub>(тв), водном растворе PdCl<sub>2</sub> (в присутствии CuCl<sub>2</sub>) и на поверхности носителя  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  различается не существенно. По всей видимости, в процессе приготовления катализатора сохраняется степень окисления палладия +2 и плоскоквадратное координационное окружение из атомов хлора.

На рис. 6 приведены спектры XANES на  $K$ -крае Cu.

Максимум поглощения соответствует  $1s \rightarrow 4p$  электронному переходу. Второстепенные пики и плечи отражают переходы электро-

нов на незанятые орбитали в соответствии с дипольными правилами отбора. Очень слабый предкраевой резонанс на  $E \sim 8976$  эВ относится к формально дипольно-запрещенному  $1s \rightarrow 3d$  электронному переходу, который проявляется за счет частичной  $p-d$  гибридизации и квадрупольного вклада. Он служит надежным спектральным индикатором наличия соединений меди(II). Спектры двух водных растворов и нанесенных образцов №2 и №3 попарно неразличимы в пределах экспериментальной погрешности. Асимметричная форма спектрального максимума с выраженным низкоэнергетическим плечом в случае нанесенных катализаторов и репера (CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O(тв)) указывает на смешанное кислородно-хлорное окружение атомов меди. В случае водных растворов CuCl<sub>2</sub>, в которых происходит гидролиз и аквагидратация CuCl<sub>2</sub>, смешанное кислородно-хлорное окружение меняется на полностью кислородное, форма спектров близка к ожидаемой для тетрагонально-пирамидальной координации атомов меди атомами кислорода.

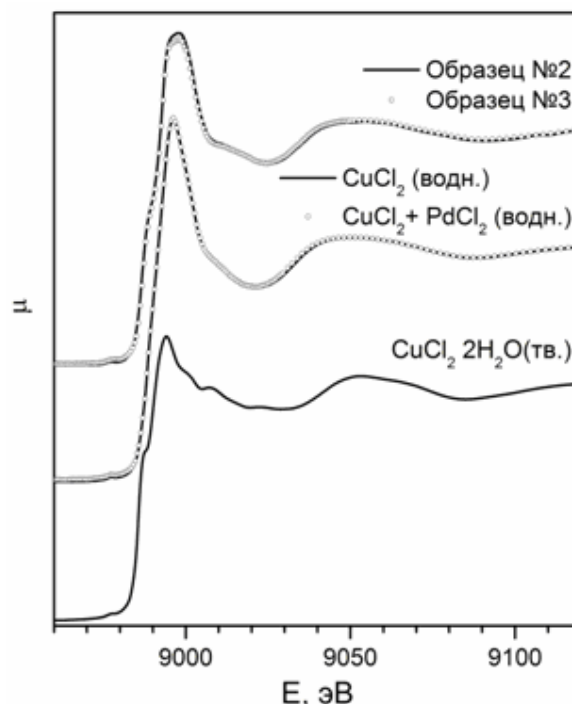


Рис. 6. Спектры XANES на  $K$ -крае Cu: CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O(тв), водный раствор CuCl<sub>2</sub>, водный раствор PdCl<sub>2</sub> и CuCl<sub>2</sub>, образец №2 (CuCl<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), образец №3 (катализатор, PdCl<sub>2</sub>-CuCl<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Более детальная и однозначная информация о параметрах локального окружения атомов меди и палладия в образцах №2 и №3 и растворах солей – предшественников может быть получена из количественного анализа спектров EXAFS.

В табл. 1 и на рис. 7 приведены результаты обработки спектров EXAFS на  $K$ -крае Pd.

Табл. 1. Параметры локального окружения по результатам обработки спектров EXAFS на  $K$ -крае Pd: КС – координационные сферы, N – координационное число, R, Å – межатомное расстояние,  $\sigma^2$ , Å<sup>2</sup> – параметр Дебая-Валлера,  $R_f$  – фактор недостоверности.

Образец	Связи в КС	N	R, Å	$\sigma^2$ , Å <sup>2</sup>	$R_f$
PdCl <sub>2</sub> (тв.)	Pd–Cl	4	2.29 (2.30–2.31) <sup>a)</sup>	0.0027	0.007
	Pd...Pd	4	3.28 (3.28–3.33)	0.0146	
	Pd...Cl	1	3.37 (3.34)	0.0013	
	Pd...Pd <sub>2</sub>	1	3.72 (3.77)	0.0040	
	Pd–Cl–Pd–Cl	2	4.57 (4.60–4.62)	0.0026	
Раствор CuCl <sub>2</sub> +PdCl <sub>2</sub>	Pd–Cl	4	2.28	0.0022	0.030
	Pd–Cl–Pd–Cl	2	4.56	0.0050	
Образец №3 (PdCl <sub>2</sub> –CuCl <sub>2</sub> /γ–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Pd–Cl <sub>1</sub>	3	2.26	0.0015	0.019
	Pd–Cl <sub>2</sub>	1	2.36	0.0015	

<sup>a)</sup>В скобках приведены межатомные расстояния из кристаллографических данных [20].

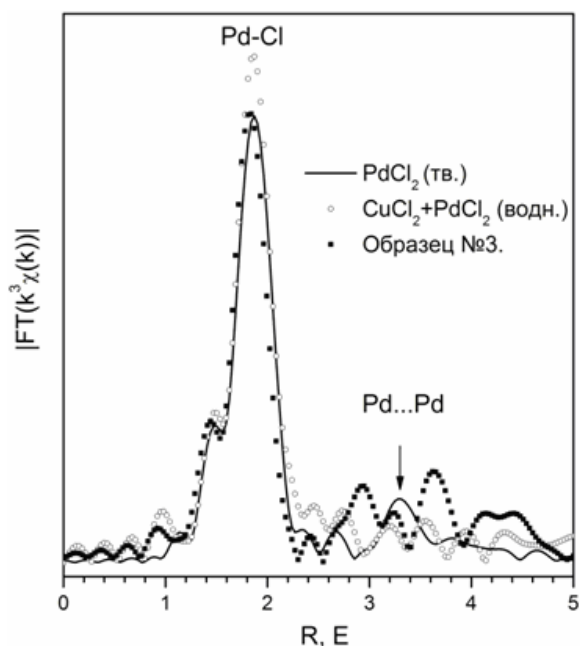


Рис. 7. Кривые радиального распределения атомов (РРА), полученные Фурье-преобразованием спектров EXAFS на  $K$ -крае Pd для исследованных образцов: PdCl<sub>2</sub>(тв), водный раствор PdCl<sub>2</sub> и CuCl<sub>2</sub>, образец №3 (катализатор, PdCl<sub>2</sub>–CuCl<sub>2</sub>/γ–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

В исследованном образце PdCl<sub>2</sub>(тв) по данным EXAFS локальное окружение палладия соответствует аналогичному окружению в кристаллической структуре β-модификации PdCl<sub>2</sub>(тв), включающей в качестве структурных блоков гексамеры Pd<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub> с октаэдрами из атомов палладия в вершинах, связанных μ<sub>2</sub>-хлоридными мостиками (табл. 1), без образования связей Pd–Pd. Каждый атом Pd координируется четырьмя атомами хлора с образованием координационного полиэдра в виде квадрата. Важно отметить, что вклады несвязывающих контактов Pd...Pd на расстоянии 3.3 Å проявляются удивительно слабо.

В водном растворе PdCl<sub>2</sub> и CuCl<sub>2</sub>, по всей видимости, присутствуют изолированные плоско-квадратные фрагменты [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (табл.

1). Какого-либо специфического взаимодействия Pd...Cu не обнаружено.

В катализаторе (образец №3) сохраняется плоско-квадратное окружение палладия атомами хлора, но есть небольшое искажение: по результатам уточнения данных EXAFS оптимальное соответствие между экспериментом и теорией наблюдается для модели локального окружения палладия атомами хлора с одной связью Pd–Cl несколько длиннее остальных (табл. 1). На кривой РРА для катализатора проявляются пики дальних расстояний в интервале 3–4 Å, но они не описываются, как вклады Pd...Pd или Pd...Cu, а скорее Pd...Al, что может указывать на образование мостиковых связей Pd–Cl–Al с ионно-обменными позициями носителя при хемосорбции.

На рис. 8 и в табл. 2 приведены результаты обработки спектров EXAFS на  $K$ -крае Cu.

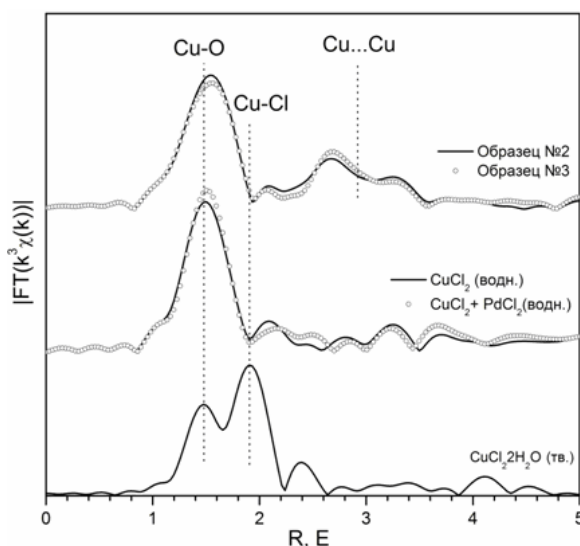


Рис. 8. Кривые РРА, полученные Фурье-преобразованием спектров EXAFS на  $K$ -крае Cu для исследованных образцов: CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O(тв), водный раствор CuCl<sub>2</sub>, водный раствор PdCl<sub>2</sub> и CuCl<sub>2</sub>, образец №2 (CuCl<sub>2</sub>/γ–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), образец №3 (катализатор, PdCl<sub>2</sub>–CuCl<sub>2</sub>/γ–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Таблица 2. Параметры локального окружения по результатам обработки спектров EXAFS на К-крае Cu: КС – координационные сферы, N – координационное число, R, Å – межатомное расстояние,  $\sigma^2$ , Å<sup>2</sup> – параметр Дебая-Валлера, R<sub>f</sub> – фактор недоверности.

Образец	Связи в КС	N	R, Å	$\sigma^2$ , Å <sup>2</sup>	R <sub>f</sub>
CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Cu–O	2	1.95 (1.94) <sup>a)</sup>	0.0045	0.030
	Cu–Cl	2	2.27 (2.28)	0.0035	
	Cu...Cl	2	2.86 (2.93)	0.0148	
Раствор CuCl <sub>2</sub>	Cu–O <sub>eq</sub>	4	1.97	0.0043	0.021
	Cu–O <sub>ax</sub>	2	2.29	0.0210	
Раствор CuCl <sub>2</sub> +PdCl <sub>2</sub>	Cu–O <sub>eq</sub>	4	1.97	0.0044	0.018
	Cu–O <sub>ax</sub>	2	2.30	0.0203	
Образец №2 (CuCl <sub>2</sub> /γ–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Cu–O <sub>1</sub>	2	1.99 (1.98)	0.0026	0.016
	Cu–O <sub>2</sub>	3	2.05 (2.11)	0.0266	
	Cu...Cl	1	2.85 (2.79)	0.0065	
Катализатор №3 (PdCl <sub>2</sub> –CuCl <sub>2</sub> /γ–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )				0.0186	
	Cu...Cu <sub>1</sub>	4	3.09 (3.06)	0.0093	
	Cu...Cu <sub>2</sub>	2	3.47 (3.41)		
	Cu–O <sub>1</sub>	2	1.99 (1.98)	0.0028	0.016
	Cu–O <sub>2</sub>	3	2.09 (2.11)	0.0400	
	Cu...Cl	1	2.89 (2.79)	0.0072	
	Cu...Cu <sub>1</sub>	4	3.09 (3.06)	0.0157	
Cu...Cu <sub>2</sub>	2	3.47 (3.41)	0.0116		

<sup>a)</sup>В скобках приведены межатомные расстояния из кристаллографических данных [21, 22].

Спектры EXAFS CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O(тв) полностью соответствует литературным структурным данным [21] (табл. 2). Окружение меди представляет собой плоский квадрат из 2 атомов хлора и двух атомов кислорода воды, и структура построена по сути из таких изолированных квадратов. Есть 2 дополнительных вторичных взаимодействия Cu...Cl, достраивающих координационный полиэдр атомов меди до тетрагональной бипирамиды и формирующих бесконечные стопки квадратов CuCl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

В растворах CuCl<sub>2</sub> (без палладия и с ним) окружение атомов меди меняется на чисто кислородное и при этом тетрагонально-бипирамидальное, обусловленное эффектом Яна-Теллера, что характерно для соединений меди(II) [23, 24]), то есть по данным EXAFS существуют 2 неэквивалентных расстояния: экваториальное и аксиальное (рис. 8 и табл. 2). С точки зрения локального окружения меди значимых различий между растворами нет.

Таким образом, в соответствии с данными, полученными при исследовании катализатора (образец №3) до реакции методами порошковой рентгеновской дифрактометрии (рис. 1), EXAFS (табл. 2) и растровой электронной микроскопии (рис. 4), на поверхности γ–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> находится кристаллическая фаза Cu<sub>2</sub>Cl(OH)<sub>3</sub> со структурой паратакамита с пр. гр. R–3m. На дифрактограммах катализатора (образец №3) не наблюдается дифракционных отражений для кристаллических фаз палладия (рис. 1). Это свидетельствует или о малом количестве этих фаз, выходящем за пределы чувствительности метода, или о аморфном состоянии палладия. По данным EXAFS локальное окружение палладия – плоский квадрат из атомов хлора с одной более

длинной связью Pd–Cl по сравнению с другими. Возможно, через этот хлор палладий взаимодействует с доступными электрофильными центрами γ–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. По данным EXAFS, прямого контакта между палладием и медью не обнаружено.

Методами XAFS показано, что в процессе приготовления катализатора PdCl<sub>2</sub>–CuCl<sub>2</sub>/γ–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не происходит изменения степени окисления палладия и меди. Тем не менее, локальное окружение меди в процессе приготовления катализатора изменяется от тетрагонально-пирамидального в CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O(тв) (координационный полиэдр тетрагональная пирамида – два атома хлора и два атома кислорода воды в экваториальной плоскости образуют плоский квадрат и два атома хлора в аксиальном положении) через чисто кислородное тетрагонально-пирамидальное в пропиточных растворах CuCl<sub>2</sub> (без палладия и с ним, причем с точки зрения локального окружения меди значимых различий между растворами нет) до несколько нерегулярного кислородного окружения со вторичными взаимодействиями Cu...Cl в катализаторе. С другой стороны, координационное окружение палладия (плоский квадрат из атомов хлора) не претерпевает существенных изменений при переходе от PdCl<sub>2</sub>(тв.) к состоянию палладия в образце №3.

На поверхности γ–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> возникают уникальные условия для формирования Cu<sub>2</sub>Cl(OH)<sub>3</sub> при нанесении CuCl<sub>2</sub> из водного раствора (образец №2) или совместно с PdCl<sub>2</sub> (образец №3). В первом случае 75% от первоначально введенного количества Cl<sup>–</sup> должно уйти на γ–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, во втором – это количество меньше, поскольку часть Cl<sup>–</sup> забирает на себя Pd (по

данным EXAFS, на  $K$ -крае Pd локальное окружение палладия составляют четыре иона хлора). Основные свойства поверхности  $\gamma$ - $Al_2O_3$  могут способствовать протеканию более полного гидролиза  $CuCl_2$  в пропиточных растворах для образцов №2 и №3.

Из полученных данных следует, что на поверхности катализатора до контакта с оксидом углерода(II) отсутствует единый активный центр, ответственный за проведение

реакции окисления монооксида углерода кислородом. Для проведения дискриминации гипотез, выдвинутых ранее [2], необходимо получить информацию о природе интермедиатов, образующихся в ходе процесса с участием  $CO$ ,  $O_2$  и воды. Это будет предметом дальнейших исследований.

*\*Авторы признательны к.х.н. Прокудиной Н.А. за измерение удельной поверхности  $\gamma$ - $Al_2O_3$ .*

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Ракитская, Т. Л. Катализаторы низкотемпературного окисления монооксида углерода / Т. Л. Ракитская, А. А. Эннан, В. Я. Паина. – М.: ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ, 1991. – 40 с.
2. Кинетика и механизм окисления монооксида углерода на нанесённом металлокомплексном катализаторе  $PdCl_2 \cdot CuCl_2 / \gamma-Al_2O_3$  / И. А. Котарева [и др.] // Кинетика и катализ. – 2008. – Т. 49, № 5. – С. 22–30.
3. Pat. 3790662 U.S., C01b 31/20, 17/68. Palladium compositions suitable as oxidation catalysts / W. G. Lloyd, D. R. Rowe. – № 223970; filed 07.02.72; patented 05.02.74.
4. Low-temperature oxidation of CO by a heterogenized Wacker catalyst / M. N. Desai [et. al.] // J. of catalysis. – 1983. – Vol. 79, № 2. – P. 95–103.
5. Восстановление солей меди(II) окисью углерода в водных растворах комплексов палладия(II) / В. А. Голодов [и др.] // Кинетика и катализ. – 1984. – Т. 25, № 2. – С. 330.
6. Окисление оксида углерода диоксидом в присутствии палладиевых катализаторов. Перспективы создания новых низкотемпературных катализаторов реакции / Л. И. Кузнецова [и др.] // Кинетика и катализ. – 1985. – Т. 25, № 5. – С. 1029–1043.
7. Palladium-copper-DMF complexes involved in the oxidation alkenes / Takahiro Hosokawa [et. al.] // J. of Organometallic Chemistry. – 1998. – Vol. 551. – P. 387–389.
8. Выбор носителя для приготовления катализатора низкотемпературного окисления монооксида углерода / И. А. Котарева [и др.] // Вестник МИТХТ. – 2007. – Т. 2, № 4. – С. 72–77.
9. Effects of copper phase on CO oxidation over supported wacker-type catalysts / E. D. Park, J. S. Lee // J. of catalysis. – 1998. – Vol. 180. – P. 123–131.
10. Park, E. D. Effect of surface treatment of the support on CO oxidation over carbone-supported wacker-type catalysts / E. D. Park, J. S. Lee // J. of catalysis. – 2000. – Vol. 193. – P. 5–15.
11. Механизм низкотемпературного окисления оксида углерода в воздухе на катализаторе  $PdCl_2 \cdot CuCl_2 / \gamma-Al_2O_3$  / Д. Н. Титов [и др.] // Актуальные проблемы нефтехимии : докл. III Рос. конф., Звенигород, Россия, 27 – 30 окт. 2009. – Звенигород, – 2009. – Ч. 2. – С. 141–142.
12. Supported  $PdCl_2$ - $CuCl_2$  catalysts for carbon monoxide oxidation II. XAFS characterization / J. S. Lee [et. al.] // Applied catalysis B: environmental. – 1996. – Vol. 7. – P. 199–212.
13. Structure and electronic state of  $PdCl_2$ - $CuCl_2$  catalysts supported on activated carbon / Yasushi Yamamoto [et. al.] // J. of catalysis. – 1996. – Vol. 161. – P. 577–586.
14. Choi, K. I. CO oxidation over Pd and Cu catalysts II. Unreduced bimetallic  $PdCl_2$ - $CuCl_2$  dispersed on  $Al_2O_3$  or carbon / K. I. Choi, M. A. Vannice // J. of catalysis. – 1991. – Vol. 127. – P. 489–511.
15. Пат. № 2267354 РФ, МПК В 01 J 23/89, В 01 J 31/30, В 01 D 53/62. Катализатор для очистки воздуха от монооксида углерода / Л. Г. Брук [и др.]. – № 2004126047/04 ; заявл. 27.08.04 ; опубл. 10.01.06, Бюл. № 1.
16. Hammersley, A. P. FIT2D V9.129. Reference Manual. V3.1. ESRF Internal Report: ESRF98HA01T / A. P. Hammersley. – 1998.
17. Ravel, B. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT / B. Ravel, M. Newville // J. synchrotron rad. – 2005. – Vol. 12. – P. 537.
18. Real-space multiple-scattering calculation of XANES / A. L. Ankudinov [et. al.] // Phys. rev. B. – 1998. – Vol. 58. – P. 7565.
19. Structural Materials Science end-station at the Kurchatov Synchrotron Radiation Source: Recent instrumentation upgrades and experimental results / A. A. Chernyshov [et. al.] // Nucl. instr. meth. phys. res. A. – 2009. – Vol. 603. – P. 95.
20. Molecular structure of  $Pd_6Cl_{12}$  on single crystals chemically grown at room temperature / D. B. Dell'Amico [et. al.] // Angew. chem. (int. ed. engl.). – 1996. – Vol. 35. – P.1331–1333.
21. A redetermination of the crystal structure of cupric chloride dehydrate / S. Brownstein [et. al.] // Z. kristallogr. – 1989. – Vol. 189. – P. 13–15.
22. The crystal structure of paratacamite / M.E. Fleet // Acta crystallogr. B. – 1975. – Vol. 31. – P. 183–187.
23. Ohtaki, H. Structure and Dynamics of Hydrated Ions / H. Ohtaki, T. Radnai // Chem. rev. – 1993. – Vol. 93. – P. 1157–1204.
24. A computational and experimental study on the Jahn-Teller effect in the hydrated copper(II) ion. Comparisons with hydrated nickel(II) ions in aqueous solution and solid Tutton's salts / B. Beagley [et. al.] // J. phys.: Condens. Matter. – 1989. – Vol. 1. – P. 2395–2408.