

Pd-Pt 合金相互作用的 XPS 分析

徐鹏¹, 郭延军¹, 赵志娟², 章小余²

(1. 国家纳米科学中心, 北京 100190; 2. 中国科学院化学研究所, 北京 100190)

摘要: 多元合金颗粒用于催化反应不仅能提供更多的活性位点发挥协同催化的效果, 也在催化剂抗毒化过程中具有显著优势。Pd 纳米颗粒在催化氧化反应中往往具有较好的活性而广泛使用, 但是也容易被生成的硫化物及二氧化碳覆盖活性位点而降低催化活性。通过采用准原位 XPS 技术, 对不同温度条件下处理的 1.14Pd2.8Pt/3DOM LaMnAl11O19 和 0.97Pd/3DOM LaMnAl11O19 对比分析, 发现其主要活性物种 PdO 的生成由于 Pt 的存在受到抑制, 这为 Pd-Pt 之间存在相互作用提供了直观的证据。

关键词: 六铝酸盐; 负载贵金属催化剂; 催化氧化; XPS

XPS Analysis of the Interaction between Pd-Pt Alloys

Xu Peng¹, Guo Yanjun¹, Zhao Zhijuan², Zhang Xiaoyu²

(1. National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, China; 2. Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Alloy particles used in catalytic reaction can not only provide more active sites to play a synergistic catalytic effect, but also play a significant advantage in the process of catalyst detoxification. Pd nanoparticles are often widely used in catalytic oxidation reactions because of their good activity, but they are also easy to be covered by the generated sulfide and carbon dioxide at the active site to reduce the catalytic activity. By using ex situ X-ray photoelectron spectroscopic, a comparative analysis was conducted on 1.14Pd2.8Pt/3DOM LaMnAl11O19 and 0.97Pd/3DOM LaMnAl11O19 treated under different temperature conditions. It was found that the generation of their main active species, PdO, was inhibited due to the presence of Pt, providing direct evidence for the interaction between Pd-Pt.

Keywords: Hexaaluminate; Supported noble metal catalyst; Catalytic oxidation; XPS

1 研究背景

在负载贵金属催化剂中, 负载 Pd 纳米催化剂对甲烷氧化表现出最高的催化活性^[1-2]。将 Pd 纳米粒子负载于 3DOM 结构的 LaMnAl11O19 表面而获得的高效催化剂能将甲烷转化 10% 时的温度降低至 259 °C^[3]。虽然该催化剂可有效降低甲烷的起燃温度和转化温度, 但是当其长时间暴露于含有一定量的 SO₂ 或 CO₂ 的气流中时, 生成的硫酸盐或碳酸盐会覆盖在催化剂的表面占据了催化反应的活性位, 从而导致催化剂的部

分失活。为了克服硫酸盐或碳酸盐而引起的催化剂失活，可以在 Pd 中掺杂一定量的第二种贵金属，使之形成双金属合金，提高催化剂的抗毒能力。Pt 在甲烷低温燃烧时具有较好的催化活性，且可抑制 Pd 和 PdO 粒子的生长^[4,5]，从而维持催化活性。

催化活性测试可以直接得到第二种贵金属粒子掺入后对催化活性的影响，借助于各种表征手段可以获得具有较好活性催化剂的构效关系。X 射线光电子能谱(XPS)可以鉴定催化剂反应前后表面活性物种成分及相对含量的变化情况，特别是采用准原位 XPS 技术，能够对不同反应温度下表面活性物种的变化进行监控，一方面有助于调控催化剂的配比，同时还可以为两种贵金属组分间相互作用提供直观的证据，有利于催化反应活性机理的研究。

2 研究内容

为了研究 Pt 的引入对 Pd 的催化活性带来的影响，采用浸渍法分别制备了 1.14Pd2.8Pt/3DOM LaMnAl11O19 和 0.97Pd/3DOM LaMnAl11O19 两种催化剂。通过透射电镜观察，负载贵金属颗粒的尺寸均在 2-5nm。由催化剂的活性测试结果可知道，0.97Pd/3DOM LaMnAl11O19 催化剂上甲烷转化 10%和 90%的温度 (T10%和 T90%) 分别为 259oC 和 343oC；随着 Pt 的加入，1.14Pd2.8Pt /3DOM LaMnAl11O19 的 T10% 和 T90%均提高了近 100oC。虽然少量 Pt 的掺入不能降低甲烷燃烧的温度，但能显著增强负载 Pd 催化剂的抗二氧化硫、抗二氧化碳和抗水的能力。PdO 是甲烷催化燃烧重要的活性物种^[4-5]，催化活性的变化与 Pt 的掺入存在着直接联系。Pt 的存在不能有效提升催化剂的活性，说明 PdO 的形成受到了抑制。为了考察 Pt 是如何影响 PdO 的生成以及不同温度下 PdO 在 Pd 物种中的相对百分含量的变化情况，采用准原位 XPS 技术，在氧气气氛下处理 1.14Pd2.8Pt/3DOM LaMnAl11O19 催化剂，测定了随温度升高催化剂中 Pd 物种的价态及相对含量分布情况。为便于对比，也测定了随温度升高 0.97Pd/3DOM LaMnAl11O19 催化剂中 Pd 物种的价态分布。

先将样品置于 1000 mbar 氧气气氛中加热处理 1 小时，然后停止加热，使样品在充分冷却后，转入 XPS 分析室进行测试。由于表面是发生催化反应的主要场所，因此用 XPS 技术探测催化剂表面 PdO 的生成过程能够直观获得催化剂表面活性物种的化学状态。

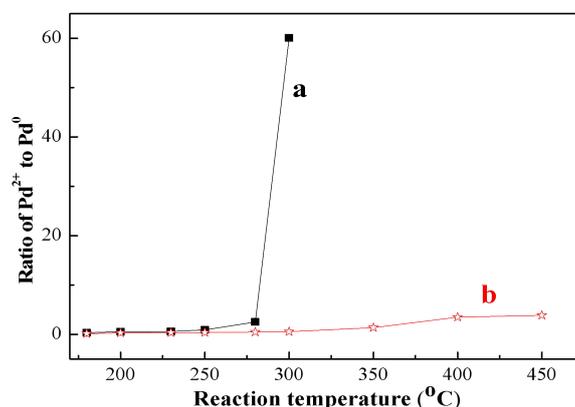


Fig. 1 The surface Pd²⁺/Pd⁰ molar ratio on (a) 0.97Pd/3DOM LaMnAl₁₁O₁₉ and (b) 1.14Pd2.8Pt/3DOM LaMnAl₁₁O₁₉.

从 Pd3d 的 XPS 谱峰可知, 0.97Pd/3DOM LaMnAl₁₁O₁₉ 催化剂表面的 Pd 物种呈现出 Pd²⁺与 Pd⁰ 并存的现象, Pd 纳米颗粒表面存在氧化层。图 1 中给出了两种催化剂表面 Pd²⁺/Pd⁰ 摩尔比随温度升高的变化情况, 直观地表明了 Pt 对 PdO 的生成有显著的抑制效果。由图可知, 在氧气气氛下, 随着温度逐渐升高, PdO 的相对含量在低于 250 oC 时并未显著增加, 280 oC 至 300oC 的温度区间是 PdO 相对含量突然增加的过程, 300oC 以上 PdO 才成为催化剂表面的主要物种。当同样条件下加热有少量掺杂的 1.14Pd2.8Pt/3DOM LaMnAl₁₁O₁₉ 催化剂时, 其表面 PdO 的相对含量和生成速度都非常缓慢, 在温度达到 450oC 时, 只有少于 10%的 Pd 被氧化为 PdO。

3 结论

采用准原位 XPS 技术对 1.14Pd2.8Pt/3DOM LaMnAl₁₁O₁₉ 和 0.97Pd/3DOM LaMnAl₁₁O₁₉ 氧化过程中 Pd 物种价态变化的过程进行了分析, 发现少量 Pt 的掺入能够在低于 450 oC 的温度下抑制 PdO 的生成, 表面活性物种含量的降低是导致催化剂活性下降的主要因素。

参考文献

- [1] Gür T M. Comprehensive review of methane conversion in solid oxide fuel cells: Prospects for efficient electricity generation from natural gas[J], Progress In Energy And Combustion Science, 2016,54:1–64.
- [2] Enger B C, Lødeng R, Holmen A. A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts[J], Applied Catalysis A-general, 2008, 346:1–27.
- [3] Xu P, Zhao X T, Zhang X, et al. Three-dimensionally ordered macroporous LaMnAl₁₁O₁₉-supported Pd nanocatalysts highly active for methane combustion[J], Molecular Catalysis, 2017,439:200–210.
- [4] Persson K, Ersson A, Colussi S, et al. Catalytic combustion of methane over bimetallic Pd–Pt catalysts: The

influence of support materials[J]. Applied Catalysis B-environmental, 2006, 66: 175–185.

- [5] Lampert J K, Kazi M S, Farrauto RJ. Palladium catalyst performance for methane emissions abatement from lean burn natural gas vehicles[J]. Applied Catalysis B-environmental, 1997, 14: 211–223.

中国仪器仪表表学会