Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

На правах рукописи

Горлова Анна Михайловна

Исследование свойств нанесенных на смешанные оксиды церия-циркония Рt-содержащих катализаторов в реакции паровой конверсии монооксида углерода

1.4.14. «Кинетика и катализ»

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

кандидат химических наук

Потемкин Дмитрий Игоревич

Новосибирск – 2023

Оглавление

Введение	
Глава 1. Ли	тературный обзор10
1.1. Па	ровая конверсия СО: общие сведения10
1.2. Ka	тализаторы паровой конверсии СО 12
1.2.1.	Железо-хромовые оксидные катализаторы 13
1.2.2.	Медно-цинковые катализаторы 15
1.2.3.	Молибденовые сульфидированные катализаторы18
1.2.4.	Платиновые катализаторы, нанесенные на CeO ₂ и его смешанные оксиды 19
1.2.4.1.	. Структура активных центров в системе Pt/CeO2 и механизм реакции паровой
конвер	сии СО
1.2.4.2.	. Влияние состава смешанного оксида церия на свойства катализаторов 24
1.2.4.3.	. Биметаллические Pt-содержащие катализаторы
1.2.4.4.	. Структурированные катализаторы
1.3. Зан	слючение по литературному обзору 30
Глава 2. Эк	спериментальная часть
2.1. Пр	иготовление катализаторов
2.1.1.	Синтез биметаллических Pt-содержащих порошков
2.1.2.	Приготовление нанесенных Pt-содержащих катализаторов
2.1.3.	Приготовление структурированного катализатора Pt/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂ /Al ₂ O ₃ /FeCrAl 35
2.2. Me	стодика проведения каталитических испытаний образцов в реакции паровой
конверси	и СО
2.2.1.	Испытания порошков и гранулированных нанесенных катализаторов
2.2.2.	Испытания структурированного катализатора
2.3. Фи	зико-химические методы исследования катализаторов и порошков
2.3.1.	Термогравиметрия
2.3.2.	Рентгенофазовый анализ 39
2.3.3.	Просвечивающая электронная микроскопия41

2.	3.4.	Низкотемпературная адсорбция азота	1
2.	3.5.	Хемосорбция СО	1
2.	3.6.	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	2
Глава 🤅	3. Вли	ияние состава и структуры Pt-содержащих катализаторов на их свойства в реакции	
парово	ой кон	версии СО 44	5
3.1.	Стр	уктура и каталитические свойства Pt-M порошков (M = Fe, Cu) 44	5
3.2.	Вли	ияние природы носителя на свойства нанесенных Pt-содержащих катализаторов 53	3
3.3.	Стр	уктурные особенности катализатора Pt/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂	6
3.4.	Вли	ияние состава смешанного оксида церия-циркония на свойства нанесенных Pt-	
соде	ржащ	их катализаторов	4
3.5.	Вли	ияние природы второго нанесенного металла (M = Fe, Cu, Co, Ni) на каталитические	;
свой	іства І	$Pt-M/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_27$	1
3.6.	Зак.	лючение к Главе 3	3
Глава 4	4. Кин	етические особенности паровой конверсии СО и структурные изменения	
катали	затор	а Pt/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂ в условиях реакции	6
4.1.	Кин	нетические закономерности реакции паровой конверсии СО на Pt-содержащих	
ката	лизат	орах, нанесенных на Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂	6
4.2.	Стр	уктурные изменения катализатора Pt/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂ в условиях реакции	4
4.3.	Зак	лючение к Главе 4105	5
Глава :	5. Вли	ияние структурированной подложки на эффективность паровой конверсии СО на	
Pt/Ce _{0,7}	75Zr _{0,2}	₅ O ₂ 10 [°]	7
5.1.	Сво	йства структурированного катализатора Pt/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂ /Al ₂ O ₃ /FeCrAl 10'	7
5.2.	Зак	лючение к Главе 5110	0
Вывод	ы		2
Списон	к сокр	ращений114	4
Списон	к рабс	от, опубликованных по теме диссертации115	5
Благод	арнос	сти	б
Списон	к цити	ируемой литературы117	7

Введение

Озабоченность мирового сообщества ростом выбросов в атмосферу парниковых газов, в частности, диоксида углерода стимулировала развитие альтернативной энергетики, включающей в себя комплекс подходов к минимизации углеродного следа. Одним из направлений в этой области является водородная энергетика. Наиболее активно водородные технологии внедряются в транспортную сферу для замены углеводородного топлива. Одним из вариантов преобразования водородного топлива в энергию на борту транспортного средства является его электрохимическое окисление кислородом воздуха в низкотемпературном топливном элементе с протонообменной мембраной (ПОМТЭ). Эти устройства весьма привлекательны ввиду высокого КПД получения электрической энергии, относительно невысоких температур функционирования (от -40 до 120 °C) и коротких времен выхода в рабочий режим. Однако для питания ПОМТЭ требуется водород высокой чистоты; в частности, не допускается содержание примеси монооксида углерода выше 10 ppm, поскольку при более высоких концентрациях происходит отравление платиновых электрокатализаторов. В связи с этим высокую актуальность имеет разработка подходов к получению водорода, удовлетворяющего этим требованиям по чистоте.

Практически полным отсутствием примесей характеризуется водород, получаемый электролизом воды. В случае, когда для проведения процесса используется возобновляемая энергия (Солнце, ветер, течение воды), такой водород называют «зеленым». Этот подход характеризуется минимальным углеродным следом, однако его эффективность И целесообразность сильно зависят от климатических и географических факторов. Поэтому большую распространенность имеет производство водорода из природного газа путем его паровой конверсии. Получаемый в ходе процесса синтез-газ содержит достаточно большое количество диоксида углерода, поэтому для минимизации углеродного следа необходимо использование технологий его улавливания. В таком случае получаемый водород называют «голубым». Помимо CO₂, получаемый паровой конверсией метана газ содержит около 10 об.% монооксида углерода, однако его удаление из смеси сорбционными методами затруднительно. В связи с этим было предложено переводить СО в СО₂ путем паровой конверсии. В ходе этой реакции происходит превращение большей части монооксида углерода, а оставшееся количество (≤ 2 об.%) нейтрализуется посредством избирательного окисления кислородом или метанирования (гидрирования).

Протекание реакции паровой конверсии СО невозможно в отсутствие катализатора. В промышленном варианте этот процесс реализуется в двух последовательно соединенных реакторах с использованием Fe-Cr и Cu-Zn оксидных катализаторов. Однако такие системы характеризуются рядом недостатков: узкий рабочий диапазон температур, длительное

предварительное восстановление в специальных условиях, пирофорность в активированном состоянии. Это ограничивает их применение, в частности, в рамках портативных установок для получения водорода. Поэтому сохраняет актуальность разработка катализаторов паровой конверсии СО, демонстрирующих высокую эффективность и стабильность в широком диапазоне температур и составов водородсодержащих смесей, а также толерантность к следам кислорода и легкость в активации. Одними из наиболее перспективных систем, подходящих под эти критерии, являются нанесенные платиновые катализаторы, в которых в качестве носителя выступают оксид церия (IV) или смешанные оксиды на его основе.

Степень разработанности темы исследования

Впервые о высокой активности платинового катализатора на основе оксида церия (IV) в паровой конверсии СО было сообщено в 1985 году израильскими исследователями L. Mendelovici и M. Steinberg, однако интенсивное изучение таких систем в этой реакции началось лишь в начале 1990-х годов. В ряде исследований было показано, что среди благородных металлов именно платина позволяет получить наиболее активный и селективный катализатор.

К настоящему моменту работы, посвященные изучению свойств нанесенных на CeO₂ и его смешанные оксиды платиновых катализаторов в реакции паровой конверсии CO, представлены достаточно большим массивом публикаций. В частности, рассмотрено влияние различных допирующих металлов в структуре CeO₂, изучены основные кинетические закономерности протекания реакции, получены данные, позволяющие сделать предположения о механизме реакции и природе активных центров. Однако, несмотря на, с одной стороны, достаточное количество работ, при их сопоставлении обнаруживаются некоторые противоречия. Кроме того, заметную долю от общего числа публикаций составляют исследования, в которых испытания катализаторов проводили в модельных смесях, содержащих только CO, водяной пар и инертный газ, что не позволяет получить представление об их активности в условиях реальных неразбавленных смесей, содержащих большое количество H₂ и CO₂. А в работах, где испытания в условиях, более близких к реальным, все же были проведены, недостаточно внимания уделено проблеме протекания побочных реакций, в частности, метанирования (гидрирования) оксидов углерода.

Стоит отметить, что при всём разнообразии предложенных каталитических систем, исследования биметаллических платиновых катализаторов, нанесенных на CeO₂ и его смешанные оксиды, в реакции паровой конверсии СО представлены крайне скромным числом работ. При этом, несмотря на сообщения о положительном влиянии добавок некоторых переходных металлов на активность катализаторов, практически нет данных о состоянии нанесенного биметаллического компонента и природе промотирующего действия второго

5

металла. Также недостаточно изучены закономерности протекания реакции паровой конверсии CO на структурированных катализаторах, которые обладают рядом очевидных преимуществ с точки зрения практического использования относительно гранулированных нанесенных катализаторов.

Целью настоящей работы является исследование закономерностей реакции паровой конверсии СО в присутствии нанесенных на смешанные оксиды церия-циркония Pt-содержащих катализаторов и взаимосвязи их состава, структуры и свойств. В соответствии с этой целью были поставлены и выполнены следующие **задачи**:

- Синтез Pt-M (M = Cu, Fe) биметаллических порошков, исследование их фазового состава и каталитических свойств;
- Исследование влияния природы носителя и состава смешанного оксида церия-циркония на свойства платиновых катализаторов в паровой конверсии СО;
- Приготовление биметаллических Pt-M (M = Co, Cu, Fe, Ni) катализаторов, нанесенных на Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂, исследование состояния нанесенных металлов и влияния природы М на эффективность катализаторов в паровой конверсии CO;
- Исследование кинетических закономерностей реакции паровой конверсии СО на Ptсодержащих катализаторах на основе Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂;
- Исследование структурных и фазовых трансформаций катализатора Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ при восстановлении в атмосфере водорода и воздействии компонентов реакционной среды;
- Приготовление и исследование свойств в паровой конверсии СО структурированного блочного катализатора Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂/Al₂O₃/FeCrAl.

Научная новизна

- Впервые исследованы каталитические свойства в реакции паровой конверсии СО Рt-М (M = Cu, Fe) биметаллических порошков, полученных термическим разложением двойных комплексных солей;
- 2. Впервые получены данные о влиянии природы второго нанесенного металла М, фазового состава и структуры нанесенного компонента на активность и селективность в паровой конверсии СО биметаллических катализаторов Pt-M/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ (M = Fe, Cu, Co, Ni) в условиях смеси, имитирующей продукт паровой конверсии метана. Для M = Fe впервые показано подавление протекания побочной реакции метанирования оксидов углерода;
- Впервые исследовано протекание реакции паровой конверсии СО на структурированном катализаторе Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂/Al₂O₃/FeCrAl;
- 4. Впервые проведено комплексное исследование структурных и фазовых трансформаций катализатора Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ при восстановлении в атмосфере водорода и воздействии

компонентов реакционной среды методами *pseudo in situ* рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгенофазового анализа и рентгенографического метода распределения атомных пар.

Теоретическая и практическая значимость работы

Практическая значимость работы состоит в получении данных об активности нанесенных Pt-содержащих моно- и биметаллических катализаторов на основе смешанных оксидов церияциркония в реакции паровой конверсии СО в условиях смеси, близкой по составу к получаемой посредством паровой конверсии метана. Таким образом, полученные результаты позволяют сформировать представление о поведении этих систем в реальных условиях. Также исследование вносит вклад в развитие подходов к улучшению активности и селективности катализаторов в реакции паровой конверсии СО, повышению их привлекательности с точки зрения практического применения, например, в рамках портативных установок получения водорода. Теоретическая значимость работы заключается в установлении особенностей структуры и фазового состава исследуемых катализаторов и выявлении взаимосвязей этих особенностей с каталитическими свойствами образцов и кинетическими закономерностями протекания паровой конверсии.

Методология и методы исследования

Методология исследования включала в себя приготовление биметаллических порошков, нанесенных порошковых и структурированных катализаторов, исследование их структуры и фазового состава комплексом физико-химических методов и каталитические испытания полученных образцов в реакции паровой конверсии СО.

Методы исследования, использовавшиеся в работе:

- Синтез биметаллических порошков осуществляли посредством термического разложения двойных комплексных солей, в которых один из металлов содержится в комплексном катионе, а другой – в анионе;
- 2. Приготовление платиновых катализаторов, нанесенных на смешанные оксиды церияциркония и углеродный носитель Сибунит, осуществляли методом сорбционногидролитического осаждения платины на поверхность носителя. Нанесение платины на силикагель производили адсорбцией аммиачного комплекса платины. Нанесение переходных металлов производили методом пропитки по влагоемкости с последующей обработкой в атмосфере аммиака для осаждения гидроксидов металлов на поверхность носителя. Также биметаллические Pt-Fe и Pt-Cu катализаторы были приготовлены методом пропитки по влагоемкости комплексами-предшественниками двойных комплексных солей с последующей термической обработкой в атмосфере водорода или на воздухе;

- 3. Приготовление структурированного платинового катализатора состояло из нанесения на блок из FeCrAl сетки покрытия Al₂O₃ модифицированным методом Байера с последующей пропиткой блока водными растворами нитратов церия и цирконила и прокаливанием для получения покрытия смешанного оксида церия-циркония, после чего платину наносили методом сорбционно-гидролитического осаждения;
- Исследование структуры и фазового состава биметаллических порошков проводили методами термогравиметрического анализа, просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа, в том числе в режиме *in situ* и с использованием синхротронного излучения;
- 5. Исследование структуры, фазового состава и состояния поверхности нанесенных катализаторов проводили рентгенографическим методом распределения атомных пар, методами рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии (в том числе с локальным энергодисперсионным элементным анализом), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (в том числе в режиме *pseudo in situ*), хемосорбции СО и низкотемпературной адсорбции азота;
- 6. Проведение каталитических испытаний проводили на установках в реакторах проточного типа, оснащенных регуляторами расхода газа и сатуратором либо испарителем для подачи водяного пара. Анализ состава газовой смеси до и после реактора осуществляли методом газовой хроматографии.
- 7. Расчет теоретического равновесного состава газа после реакции паровой конверсии СО проводили методом минимизации энергии Гиббса без учета побочных реакций.

Положения, выносимые на защиту

- 1. Связь фазового состава Pt-M (M = Cu, Fe) биметаллических порошков и их каталитических свойств в реакции паровой конверсии CO.
- Способ приготовления биметаллического Pt-Fe/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ катализатора с улучшенными удельной активностью и селективностью в реакции паровой конверсии CO относительно системы Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂.
- 3. Зависимость активности нанесенного платинового катализатора в реакции паровой конверсии СО от состава носителя смешанного оксида церия-циркония.
- Зависимость эффективности протекания процесса паровой конверсии СО на катализаторе Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ от состава исходной газовой смеси.
- 5. Структурные и фазовые трансформации катализатора Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ в ходе восстановительной активации и при воздействии компонентов реакционной среды.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных в ходе работы результатов определяется использованием для их получения современных физико-химических методов исследования, неоднократным воспроизведением результатов каталитических экспериментов, согласованностью полученных данных с опубликованными ранее в исследованиях других научных групп.

Результаты работы опубликованы в 5 статьях в рецензируемых научных журналах, в том числе первого и второго квартиля (International Journal of Hydrogen Energy, Materials Research Bulletin). Также представлено 5 устных докладов на всероссийских и международных конференциях: 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level» (Новосибирск, 2021), IV Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Казань, 2021), 12th International Conference on Hydrogen Production (online, 2021), Девятая Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Черноголовка, Московская обл., 2022), Catalysis: from Science to Industry: VII International School-Conference for Young Scientists (Томск, 2022).

Личный вклад соискателя

Соискателем лично была приготовлена большая часть представленных в работе нанесенных катализаторов, проведены каталитические испытания, обработка и анализ полученных данных для всех образцов. Также соискатель принимала активное участие в обсуждении и анализе результатов физико-химических методов исследования, написании научных публикаций и представлении результатов работы на конференциях.

Структура и объем диссертации

Текст диссертации изложен на 130 страницах, содержит 56 рисунков и 17 таблиц, список литературы содержит ссылки на 153 источника. Работа состоит из введения, 5 глав, выводов и списка литературы.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Паровая конверсия СО: общие сведения

Реакция паровой конверсии CO (ПК CO; в зарубежной литературе – water gas shift reaction) была открыта итальянским физиком Феличе Фонтана в 1780 году [1,2]. Однако запатентована она была британскими учеными Людвигом Мондом и Карлом Лангером в 1888 году. Часть промышленных разработок Людвига Монда была посвящена синтезу аммиака из угля. Он разработал процесс получения так называемого газа Монда, или синтез-газа, который был взят за основу при разработке процессов газификации угля в будущем. Монд и его помощник Карл Лангер были первыми, кто использовал термин «топливный элемент» при выполнении экспериментов с энергоустановкой, работающей на полученном из угля синтез-газе. Однако необходимо было минимизировать концентрацию CO в газе, поступающем в топливный элемент, поскольку в большом количестве он отравлял платиновый электрод. Монд решил эту проблему, пропустив смесь газа и пара над мелкодисперсным никелем при 400 °C, в результате чего происходила реакция CO с водяным паром, приводящая к образованию CO₂ и H₂. Эта реакция была названа паровой конверсией CO. После удаления CO₂ пропусканием выходящего газа через раствор щелочи газ с более высоким содержанием H₂ мог быть подан в водородную ячейку топливного элемента.

Реакция ПК СО является обратимой, протекает только в присутствии катализатора с выделением небольшого количества тепла и описывается уравнением:

$$CO_{(r)} + H_2O \neq CO_{2(r)} + H_{2(r)}$$
 (1) $\Delta_r H_{298}^0 = -41 \text{ кДж/моль [2]}$

Стоит обратить внимание, что реакция протекает без изменения общего числа молей вещества, поэтому изменение давления в реакторе не оказывает значительного влияния на ход процесса.

До появления топливных элементов газификацию угля и ПК СО проводили в основном для синтеза аммиака, поскольку это был наиболее экономичный подход для получения водорода в количестве, достаточном для процесса Габера-Боша. Внедрение в промышленность ПК СО для этих целей началось в 1913 году. В то время наиболее простым и экономичным было проведение реакции в одну стадию. В качестве катализатора использовали смешанный оксид железа-хрома, реакцию в его присутствии проводили при температуре 450-600 °C. Этот катализатор был обнаружен в 1914 году учеными компании BASF Бошем и Вайлдом [1] в результате скрининга серии металл-оксидных систем, и он до сих пор считается основным для реакции высокотемпературной ПК СО. Однако важно отметить, что ПК СО термодинамически ограничена при высоких температурах; в частности, зависимость константы равновесия от температуры для этой реакции может быть описана уравнением [3]:

$$K_P = e^{\frac{4577.8}{T} - 4.33}$$
 (2).

С учетом этого, в дальнейшем в процесс ПК СО была введена вторая стадия, которая проводилась с тем же катализатором, но при температуре 320-360 °C. Таким образом, проведение двухстадийного процесса позволило снизить концентрацию СО на выходе в 2-3 раза по сравнению с одностадийным. Позднее, в 1960-х годах, были обнаружены катализаторы на основе оксидов меди и цинка, которые позволяли проводить паровую конверсию СО при более низких температурах. С тех пор в промышленности эту реакцию проводят с использованием двух катализаторов последовательно в две стадии: сначала при высоких температурах (350-500 °C) с железо-хромовым катализатором, затем при более низких (200-350 °C) с медно-цинковым катализатором.

Сам по себе состав синтез-газа (H₂, CO₂, CO, CH₄) ограничивает протекание процесса в реальных условиях, поскольку присутствующие в нем в существенном количестве CO₂ и H₂ являются продуктами ПК CO. Так как реакция обратима, это способствует реализации принципа Ле Шателье и смещению равновесия в сторону образования CO и H₂O. При этом стоит учитывать, что соотношение компонентов в синтез-газе зависит от способа его получения. Так, среди традиционных подходов к наименьшему соотношению H₂/CO = 1 приводят процессы газификации угля (3) и углекислотной конверсии метана (4):

$$C_{(TB)} + H_2O_{(\Gamma)} \rightleftarrows CO_{(\Gamma)} + H_{2(\Gamma)}$$
 (3) $\Delta_r H_{298}^0 = 131$ кДж/моль [3],
 $CH_{4(\Gamma)} + CO_{2(\Gamma)} \rightleftarrows 2CO_{(\Gamma)} + 2H_{2(\Gamma)}$ (4) $\Delta_r H_{298}^0 = 247$ кДж/моль [3].

Парциальное окисление метана позволяет получить более обогащенный водородом синтез-газ с соотношением H₂/CO = 2:

$$CH_{4(r)} + 0,5O_{2(r)} \rightleftarrows CO_{(r)} + 2H_{2(r)}$$
 (5) $\Delta_r H_{298}^0 = -36$ кДж/моль [3].

Паровая конверсия метана позволяет получить наиболее богатый водородом синтез-газ (H₂/CO = 3):

$$CH_{4(\Gamma)} + H_2O_{(\Gamma)} \rightleftharpoons CO_{(\Gamma)} + 3H_{2(\Gamma)}$$
 (6) $\Delta_r H_{298}^0 = 206 \text{ кДж/моль [3]}.$

Разумеется, в качестве сырья используются не только уголь и метан – немало исследований посвящено подходам к получению синтез-газа из дизельного топлива [4], биомассы [5], кислородсодержащих органических соединений [6]. Однако эти процессы приводят к менее чистому продукту: в качестве примесей в синтез-газе могут содержаться различные ароматические и серосодержащие соединения, а также оксигенаты. Поэтому одним из наиболее привлекательных с точки зрения энергоэффективности, чистоты и стоимости получаемого

водорода на данный момент является процесс паровой конверсии метана [7,8]. Очевидно, что при практической реализации этого процесса параллельно с целевой реакцией протекает ряд побочных. Кроме того, для осуществления автотермического режима протекания реакции в реакционную смесь, помимо метана и водяного пара, могут добавлять небольшое количество кислорода, в результате чего наблюдается образование CO₂ [9]. По этим причинам реальный состав синтез-газа и соотношение H_2/CO после паровой конверсии метана отличаются от теоретических. Таким образом, при проведении ПК СО в смеси, содержащей CO, CO₂ и H₂, возможно протекание побочных процессов, в частности, метанирования оксидов углерода:

$$CO_{(\Gamma)} + 3H_{2(\Gamma)} \rightleftarrows CH_{4(\Gamma)} + H_2O_{(\Gamma)}$$
 (7) $\Delta_r H_{298}^0 = -206$ кДж/моль [10],
 $CO_{2(\Gamma)} + 4H_{2(\Gamma)} \rightleftarrows CH_{4(\Gamma)} + 2H_2O_{(\Gamma)}$ (8) $\Delta_r H_{298}^0 = -164$ кДж/моль [10].

Видно, что в обоих реакциях главный целевой продукт – водород – не образуется, а расходуется. При этом на метанирование уходит 3-4 молекулы H₂ на одну молекулу оксида углерода, в то время как в ПК СО на одну молекулу CO₂ образуется только одна молекула H₂. Таким образом, метанирование приводит к снижению содержания водорода в синтез-газе; кроме того, являясь высокоэкзотермическим процессом, также провоцирует излишний разогрев слоя катализатора, что, как было упомянуто ранее, способствует снижению равновесной степени превращения в ПК СО. Поэтому одним из важных требований к катализаторам ПК СО является отсутствие селективности к этим реакциям в рабочем диапазоне температур.

Подводя итог разделу, можно заключить, что ПК СО до сих пор имеет большое значение в химической промышленности как один из процессов при синтезе аммиака и газификации угля для производства водорода. С начала двадцатого века до сегодняшнего дня масштабы процесса растут с ростом спроса на водород, так как с развитием альтернативной энергетики он все больше используется как топливо. Сейчас одним из наиболее актуальных применений реакции ПК СО является очистка синтез-газа с целью получения водородсодержащего газа с минимальным количеством примесей для дальнейшего использования в топливных элементах, так как некоторые из них высокочувствительны к чистоте подаваемого водорода.

1.2. Катализаторы паровой конверсии СО

За более чем 100 лет с момента внедрения реакции ПК СО в промышленность было разработано большое число катализаторов различного типа, позволяющих проводить процесс в широком диапазоне температур и составов водородсодержащих смесей. В целом, среди существующих катализаторов ПК СО можно выделить 4 основных группы [2]:

 Железо-хромовые оксидные массивные катализаторы для проведения ПК СО при температурах 310-500 °C;

- Медно-цинковые оксидные массивные катализаторы для проведения ПК СО при температурах ниже 350 °C;
- Массивные катализаторы на основе сульфидов молибдена и кобальта для проведения ПК СО в смесях с серосодержащими примесями;
- Нанесенные катализаторы с оксидами с высокой кислородной подвижностью (CeO₂, TiO₂) в качестве носителя, в зависимости от природы нанесенного металла пригодные для проведения ПК СО в широком диапазоне температур до 500 °C.

Безусловно, разнообразие представленных в публикациях каталитических систем для ПК СО гораздо шире. В частности, имеются работы, посвященные катализаторам на основе углеродных материалов, Al₂O₃, SiO₂, Mo₂C и т.д. [11–13]. Однако выделенные группы охватывают бо́льшую часть наиболее активно изучаемых на данный момент систем.

1.2.1. Железо-хромовые оксидные катализаторы

Традиционные Fe-Cr оксидные катализаторы ПК CO содержат 80-90 % Fe и 8-10 % Cr₂O₃ [14]. Активным компонентом в таких катализаторах выступает оксид железа (II, III) Fe₃O₄ (магнетит), в то время как добавка оксида хрома выполняет роль стабилизатора, предотвращающего спекание. В ряде исследований представлены данные о вхождении атомов Cr непосредственно в решетку магнетита [15–17]. В частности, авторы работы [17] полагают, что присутствие хрома в такой форме способствует росту удельной каталитической активности (УКА) Fe₃O₄ за счет реализации цикла окисления-восстановления Cr³⁺ \leftrightarrow Cr⁶⁺ в условиях ПК CO, что, в свою очередь, стимулирует реализацию переходов Fe²⁺ \leftrightarrow Fe³⁺. Помимо хрома, промышленные Fe-Cr катализаторы ПК CO часто дополнительно допируют небольшим количеством меди (2-5 вес.% CuO), которая играет роль активирующего промотора [18].

Стоит отметить, что в случае катализаторов такого типа особое внимание уделяют условиям предварительной обработки, поскольку для получения активного в ПК СО катализатора необходимо обеспечить восстановление исходной фазы гематита α -Fe₂O₃ именно до магнетита Fe₃O₄. В частности, требуется такое соотношение восстановительных и окислительных реагентов в подаваемой смеси, чтобы исключить восстановление активной фазы Fe₃O₄ до FeO и Fe⁰, которое протекает с выделением большого количества тепла [14]. Приемлемый состав смеси для предварительной обработки катализатора определяют через так называемый *R*-фактор, который рассчитывается как соотношение сумм концентраций восстановительных и окислительных компонентов:

$$R = \frac{[CO] + [H_2]}{[CO_2] + [H_2O]} \tag{9}$$

Было показано, что для восстановления фазы α -Fe₂O₃ до Fe₃O₄ необходимо поддерживать значение $R \approx 1,0$ [7] и при проведении ПК СО подавать водяной пар в количестве, обеспечивающем значение R не более 1,2 [19]. Учитывая, что синтез-газ чаще всего состоит из водорода более, чем наполовину, реакцию ПК СО на Fe-Cr оксидных катализаторах проводят с большим избытком водяного пара (пар:сухой газ $\approx 1:1$). Такие условия необходимо обеспечить еще и для подавления побочной реакции метанирования оксидов углерода.

Одной из проблем, стимулирующих исследования в области катализаторов такого типа, является наличие хрома в их составе. Несмотря на то, что он присутствует преимущественно в форме Cr_2O_3 , небольшая его часть может быть окислена до CrO_3 . Как известно, Cr^{6+} является канцерогеном и в целом токсичен [20]. При этом CrO_3 хорошо растворяется в воде, а значит, может вымываться из катализатора при конденсации водяного пара. Поэтому одной из задач в области разработки катализаторов высокотемпературной ПК СО является замена хрома в их составе на более безопасные для человека и окружающей среды металлы. Так, в качестве альтернатив в ряде исследований представлены Fe-Cu-Al катализаторы, где оксид алюминия выступает в качестве структурообразующего промотора, препятствующего спеканию частиц активной фазы, в то время как оксид меди является активирующим промотором [21,22]. Также обнаруживаются данные об использовании в качестве замещающих хром допантов Ni, Th, Ce, Cs, Gd, V, Ru [12,19,21].

В большинстве опубликованных работ исследователи выдвигают гипотезы об окислительно-восстановительном механизме реакции ПК СО на железо-оксидных катализаторах [14,19,21]. Согласно этому механизму, реакция протекает в две стадии: на первой СО окисляется кислородом оксида с образованием CO₂ и кислородной вакансии на его поверхности; на второй стадии происходит регенерация этих вакансий водой, в результате которой образуется H₂. В частности, авторы статьи [23] наблюдали, что образование CO₂ в присутствии железо-хромового оксидного катализатора начиналось при T \approx 135 °C, в то время как начало выделения H₂ фиксировали при T \approx 240 °C. При T \geq 240 °C, несмотря на формирование обоих продуктов, H₂ выделялся с опозданием, и соотношение H₂/CO₂ было меньше 1 до температуры достижения равновесия (\approx 500 °C). Аналогичные эффекты наблюдались ранее и авторами работы [24]. На основании полученных данных был предположен механизм реакции ПК CO, схема которого представлена на Рисунке 1.1 [23].



Рисунок 1.1 – Схема окислительно-восстановительного механизма ПК СО на Fe-Cr оксидном катализаторе [23]

Этот механизм согласуется с приведенными выше данными о важности присутствия в катализаторе Fe-содержащей фазы именно в виде Fe₃O₄, поскольку эта структура среди других оксидов железа является наиболее лабильной с точки зрения формирования и регенерации кислородных вакансий на поверхности оксида.

Несмотря на привлекательность катализаторов на основе оксида железа с экономической точки зрения, существенным их недостатком является высокая рабочая температура, которая делает невозможным одностадийное проведение процесса ПК СО для синтез-газа с требуемой эффективностью из-за термодинамических ограничений реакции. Чувствительность к условиям восстановления также усложняет работу с такими системами. Тем не менее, для некоторых областей использование этих катализаторов остается наиболее целесообразным, поэтому исследования, посвященные оптимизации их состава, по-прежнему остаются актуальными.

1.2.2. Медно-цинковые катализаторы

Как уже было упомянуто ранее, для проведения процесса ПК СО при низких температурах в промышленности используют катализаторы на основе оксидов меди и цинка. Первый катализатор такого типа был разработан в США в 1963 году и содержал в своем составе оксиды меди и цинка в соотношении Cu:Zn = 1:2 [11]. В процессе предварительной активации катализатора происходило восстановление CuO до Cu⁰, таким образом, истинно активной в ПК СО являлась система Cu/ZnO. Однако, при использовании такого катализатора столкнулись с проблемой его достаточно быстрой дезактивации ввиду спекания, из-за чего срок работы составлял всего ≈6 месяцев [11]. В связи с этим дальнейшие исследования были сконцентрированы на поиске способов повышения термической стабильности таких систем. Так, было предложено добавлять в состав катализатора оксид хрома (III), однако это не позволило значительно увеличить срок его службы; впрочем, активность такой системы была достаточно высокой. В ходе дальнейших поисков было обнаружено, что введение в состав Al₂O₃ позволяет не только сделать катализатор более устойчивым к спеканию, но и снизить его истираемость [7,11,13].

На основании опубликованных данных можно выделить две группы типичных составов Cu-Zn оксидных катализаторов ПК СО [7]:

- 1) 15-20 % CuO, 68-73 % ZnO, 9-14 % Cr₂O₃, 2-5 % оксидов марганца, магния и/или алюминия;
- 2) 32-33 % CuO, 34-53 % ZnO, 15-33 % Al₂O₃.

Для систем такого типа рабочий диапазон температур находится в пределах от 150 до 280 °C [11,13], при этом верхний предел термической стабильности может достигать 320 °С [12]. В отличие от оксидов алюминия и хрома, главной функцией которых является предотвращение слишком быстрого спекания катализатора, роль ZnO по-прежнему до конца не ясна. В частности, для керамометаллических Cu-Al катализаторов в работах [25,26] было показано, что они демонстрируют сопоставимую эффективность по сравнению с коммерческим Cu-Zn-Al образцом, что дает основание предполагать больший вклад в катализ реакции Си-содержащей фазы относительно ZnO. С другой стороны, показано, что оксид цинка способствует замедлению отравления медных центров содержащими серу соединениями за счет образования ZnS [27]. Также полагают, что, помимо увеличения дисперсности меди, этот оксид может способствовать стабилизации катиона Cu⁺, впрочем, как и Al₂O₃ [13,28]. В ряде работ сообщают, что присутствие такой формы меди оказывает положительное влияние на активность катализатора [11,28]. В частности, в статье [28] было показано, что в отсутствие Cu⁺ протекание ПК СО на катализаторе Cu/Al_2O_3 осложнено конкурентной адсорбцией обоих реагентов на центрах Cu^0 . В то же время, введение одноатомных центров Cu⁺ позволяло это устранить, поскольку в таком случае адсорбция СО происходит именно на них, а H_2O продолжает сорбироваться на центрах Cu^0 .

В подавляющем большинстве публикаций, посвященных исследованию особенностей протекания реакции ПК СО на Cu-Zn-Al катализаторах, представлены данные, поддерживающие гипотезу об ассоциативном механизме реакции [29]. В ряде работ полагают, что в таком случае процесс идет с образованием промежуточного соединения в виде формиата [29,30]. В частности, в исследовании [30] на примере Cu/Al₂O₃ было показано, что адсорбция СО происходит на Cu, а адсорбция H₂O с последующей диссоциацией – на Al₂O₃, после чего на поверхности оксида алюминия происходит образование формиатного интермедиата, который далее мигрирует на металл, где и диссоциирует с образованием конечных продуктов. В то же время, другая группа исследователей на основании данных кинетических экспериментов и моделирования пришла к выводу, что, несмотря на образование бидентатных поверхностных формиатов, они не

принимают участие в каталитическом цикле ПК СО [31]. Ими был предложен механизм, включающий 8 стадий, ключевой интермедиат в котором представлен карбоксильной группой:

$$CO + * \leftrightarrow CO^{*}$$
(10),

$$2H^{*} \leftrightarrow H_{2} + 2^{*}$$
(11),

$$H_{2}O + * \leftrightarrow H_{2}O^{*}$$
(12),

$$CO_{2}^{*} \leftrightarrow CO_{2} + *$$
(13),

$$2H_{2}O + 2^{*} \leftrightarrow 2H^{*} + 2OH^{*}$$
(14),

$$CO^{*} + OH^{*} \leftrightarrow COOH_{cis}^{*} + *$$
(15),

$$COOH_{trans}^{*} + OH^{*} \leftrightarrow CO_{2}^{*} + H_{2}O^{*}$$
(16),

$$COOH_{cis}^{*} \leftrightarrow COOH_{trans}^{*}$$
(17),

где * – вакантное место для адсорбции. При этом, согласно приведенным расчетам, стадии (14) диссоциативной адсорбции H₂O и (15) образования карбоксила являются практически необратимыми. Эти данные подтвердили результаты расчетов методом теории функционала плотности, представленные несколькими годами ранее в работе [32] для грани кристалла меди Cu(111). В частности, авторы пришли к заключению, что 1) лимитирующей стадией реакции является разрыв связи О-Н в молекуле воды; 2) карбоксильная группа (СООН) является крайне реакционноспособной и короткоживущей, поэтому идентифицируется трудно спектроскопически; 3) формиат (HCOO), образующийся из CO₂ и H, не является интермедиатом и только мешает протеканию реакции, блокируя активные центры катализатора, особенно при высоких давлениях. Таким образом, несмотря на определенность относительно типа механизма реакции ПК СО на Cu-Zn-Al катализаторах, единое мнение относительно ключевого интермедиата реакции пока не сформировано.

В заключении обзора Cu-Zn катализаторов ПК СО стоит отметить, что, несмотря на несомненное преимущество в виде низкой рабочей температуры, относительной дешевизны и отсутствия селективности к побочной реакции метанирования оксидов углерода, системы такого типа обладают немалым количеством недостатков. В частности, они высокочувствительны к примесям серы, хлора и ненасыщенных углеводородов [7,13,33], а также к условиям предварительной обработки катализатора [13], поскольку реакция восстановления CuO до металлической меди водородом протекает с выделением большого количества тепла ($\Delta_r H_{298}^0 = -80,8$ кДж/моль), что может привести к спеканию частиц активной фазы. Также такие системы являются пирофорными, что требует соблюдения определенных мер предосторожности при выносе активированного катализатора на воздух. Впрочем, было показано, что допирование, например, оксидом церия (IV) помогает значительно снизить чувствительность к кислороду [7,12,13]. Кроме того, для катализаторов такого типа наблюдали первый порядок реакции по CO [34]; следовательно, с уменьшением концентрации CO в исходном газе для сохранения

эффективности процесса необходимо увеличивать объем катализатора, что не всегда возможно и выгодно [29]. Таким образом, все описанные выше проблемы Cu-Zn катализаторов стимулировали дальнейший поиск каталитических систем для реакции ПК СО.

1.2.3. Молибденовые сульфидированные катализаторы

Как уже было упомянуто ранее, промышленные катализаторы ПК СО, особенно Cu-Zn оксидные системы для низкотемпературной стадии, характеризуются низкой толерантностью к примесям серосодержащих соединений в подаваемом газе. В то же время, синтез-газ, получаемый, например, из биомассы или содержащего серу угля, содержит в себе примесь H₂S в небольшом количестве, но достаточном для быстрой дезактивации катализатора. В связи с этим обрел актуальность вопрос создания устойчивых к этой примеси каталитических систем, не уступающих в эффективности предложенным ранее.

В 1954 году немецкими исследователями было обнаружено, что молибденовые катализаторы, используемые в метанировании, процессе Фишера-Тропша, а также гидродесульфуризации, демонстрируют достаточно высокую активность и в реакции ПК СО [35]. Это открытие положило начало исследованиям, и уже в 1964 британским исследователем Штерном был получен первый патент на сульфидированный Со-Мо катализатор, допированный целочными металлами, для реакции ПК СО [35].

Стоит отметить, что в случае молибденовых катализаторов сульфидирование позволяет не только повысить устойчивость катализатора к примеси H₂S, но и способствует существенному росту активности катализатора по сравнению с оксидной формой молибдена [36]. Относительно добавки кобальта было показано, что он является активирующим промотором, при этом кобальтовые центры не принимают участия в каталитическом цикле [37].

Было установлено, что для не сульфидированного Co-Mo/Al₂O₃ катализатора в отсутствие примеси H₂S характерен ассоциативный механизм протекания реакции ПК СО с образованием промежуточного интермедиата в виде поверхностного карбоната [38]:

$$H_2O + *O^* \leftrightarrow 2OH^*$$
(18),

$$CO + 2OH^* \leftrightarrow H_2 + OC(O^*)_2$$
(19),

$$OC(O^*)_2 \leftrightarrow CO_2 + O^*$$
(20),

где * – вакантный центр, OC(O*)₂ – поверхностный карбонат. В то же время, для сульфидированного Mo/Al₂O₃ катализатора был предложен окислительно-восстановительный механизм [39].

Таким образом, появление Co-Mo-S систем действительно позволило проводить ПК СО в смесях с примесью H₂S. По сравнению с железо-оксидными катализаторами ПК СО, они эффективно работают при более низких температурах (250-350 °C), а также допускают

использование низкого соотношения пар/сухой газ [2]. В то же время, для достижения сопоставимой с Fe-Cr эффективности требуются меньшие объемные скорости потока исходной смеси при большей загрузке катализатора. Кроме того, для поддержания катализатора в активном состоянии требуется постоянная концентрация H₂S в подаваемом газе: не менее 0,0035 об.% для предварительно сульфидированного катализатора и 0,03 об.% в случае, когда сульфидирование проводится непосредственно в реакционной среде [2]. Эти условия сильно ограничивают область применения Со-Мо систем в реакции ПК СО, из-за чего их нельзя назвать достаточно универсальными.

1.2.4. Платиновые катализаторы, нанесенные на СеО2 и его смешанные оксиды

СеО₂ находит широкое применение в гетерогенном катализе. Нанесенные катализаторы на его основе используются для процессов крекинга, дегидрирования, окисления летучих органических соединений, восстановления оксидов азота, парциального окисления и паровой конверсии углеводородов [40]. СеО₂ имеет структуру флюорита, в которой каждый катион церия окружен 8 атомами кислорода. Кристаллическая решетка оксида может быть описана как комбинация кубов СеО₈ или тетраэдров ОСе₄ [41]. Оксид церия характеризуется, в частности, высокой кислородной подвижностью и емкостью, чему способствует большое количество кислородных вакансий в оксиде, образование которых происходит за счет реализации переходов Ce³⁺ \leftrightarrow Ce⁴⁺ [40–42]. Еще одной особенностью CeO₂, важной для гетерогенного катализа, является наличие сильного взаимодействия с нанесенным на него металлом. Во многих работах, связанных, в частности, с платиновыми катализаторами на основе оксида церия, этот фактор считают одной из причин высокой активности таких систем [42].

В катализе реакции ПК СО системы на основе CeO₂ также демонстрируют более высокую эффективность по сравнению с другими оксидными носителяями. Так, в [43] изучали влияние типа носителя на активность Pt-Ce катализаторов (1 вес.% Pt; Ce:Pt = 5 в молях) в ПК СО при составе смеси, близком к реальному, получаемому в результате паровой конверсии метана (об.%: 6,7 CO, 6,7 CO₂, 33,2 H₂O, H₂ – баланс). В диапазоне температур 150-350 °C активность катализаторов падала в ряду Pt-Ce/TiO₂ > Pt-Ce/YSZ > Pt-Ce/CeO₂ > Pt-Ce/ZrO₂ ~ Pt-Ce/γ-Al₂O₃ ~ Pt-Ce/SiO₂ ~ Pt-Ce/SiO₂-Al₂O₃ (YSZ – оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия). При одинаковом содержании нанесенных Pt и Ce наибольшие показатели конверсии CO, скорости реакции при 280 °C и частоты оборотов были характерны для катализаторов, нанесенных на оксиды, обладающие повышенной подвижностью кислорода и склонные к частичному восстановлению с образованием кислородных вакансий (первые четыре в представленном ряду). Стоит отметить, что при исследовании катализаторов методом хемосорбции CO в случае носителей TiO₂ и YSZ поглощение CO было наибольшим, однако в

целом корреляции между количеством сорбированного CO и активностью образцов не наблюдалось. Так, в случае катализаторов, нанесенных на CeO₂ и SiO₂-Al₂O₃, количество сорбированного CO было практически одинаковым, однако, как видно из представленного выше ряда, активности соответствующих катализаторов в ПК CO кардинально различались. Это говорит о том, что носитель в реакции ПК CO не является инертным, а принимает участие в каталитическом цикле, что более подробно будет рассмотрено далее. Похожие результаты о зависимости активности катализатора от природы носителя были получены в [44]: при температурах 150-500 °C, скорости потока газовой смеси 120000 мл·г_{кат}-¹·ч⁻¹ и одинаковом содержании нанесенной Pt (0,5 вес.%) частота оборотов катализатора (в с⁻¹) падала в ряду TiO₂ > CeO₂ > La₂O₃ > YSZ > Al₂O₃ >> MgO > SiO₂ при «модельном» составе смеси 3 об.% CO, 10 об.% H₂O и He – баланс. Однако, стоит отметить, что в случае CeO₂ размер кристаллитов и величина удельной поверхности носителя не оказывали существенного влияния на частоту оборотов платинового катализатора, в отличие от TiO₂ [45].

Большим числом работ представлены исследования, посвященные катализаторам с нанесенными на CeO₂ частицами платины как одним из наиболее перспективных представителей класса церий-оксидных систем [7,42,46]. Однако, стоит отметить, что сравнивать результаты этих исследований между собой зачастую затруднительно из-за существенных различий в условиях каталитических испытаний (состав реакционной смеси, объемная скорость потока, масса катализатора и т.п.). Тем не менее, преимущество платины как активного компонента достаточно очевидно. Например, в уже упомянутой выше работе [44] катализаторы 0,5 вес.% М/СеО2 расположились по активности в зависимости от природы М следующим образом: Pt >> Rh \approx Ru > Pd. В статье [47] в диапазоне температур 250-350 °C активность систем типа M/CeO₂, содержащих одинаковое количество нанесенного металла в молях на единицу массы катализатора (соответствует 1 вес.% Pt), падала в ряду Pt > Ni > Fe > Au \approx Cu \approx Co (смесь состава (об.%): 1,6 CO, 41,9 H₂, 52,4 H₂O, N₂ – баланс). На основании данных *in situ* ИКспектроскопии диффузного отражения (ИКС ДО) авторы работы полагают, что высокая активность платины по сравнению с другими металлами связана с наибольшей глубиной восстановления поверхности CeO₂ в её присутствии, вероятно, за счет диссоциации H₂ на Pt и дальнейшего спилловера. Таким образом, на поверхности платинового катализатора образуется наибольшее количество ОН-групп, которые при взаимодействии с СО образуют формиатный интермедиат [47,48].

С точки зрения практического применения платиновые церий-оксидные катализаторы обладают рядом преимуществ: активность в ПК СО при относительно низких температурах 250-400 °C, толерантность к следам кислорода (не являются пирофорными) [12] и отсутствие необходимости в особых условиях предварительного восстановления [12,46]. Это выгодно

отличает их от рассмотренных выше каталитических систем и стимулирует исследования, направленные на поиск оптимального состава и структуры.

1.2.4.1. Структура активных центров в системе Pt/CeO₂ и механизм реакции паровой конверсии CO

Несмотря на достаточно большое количество работ, посвященных исследованию закономерностей реакции ПК СО на платиновых церий-оксидных катализаторах, для них до сих общепринятого представления о пор не существует маршруте превращения В низкотемпературной области. Обнаруживаются работы, поддерживающие как окислительновосстановительный, так и ассоциативный механизм. В случае последнего выдвигают различные гипотезы о природе интермедиата, однако большинство исследователей предполагают, что им является поверхностный формиат. Впервые формиатный механизм был предложен в [49], где методом ИК-спектроскопии исследовали реакцию ПК СО, протекающую на поверхности чистого был предложен следующий каталитический цикл CeO_2 . Авторами (Рисунок 1.2): 1) взаимодействие первой молекулы воды с поверхностными атомами церия и кислорода с образованием ОН-групп, 2) адсорбция СО и второй молекулы воды, формирование бидентатного формиатного интермедиата, который затем переходит в мостиковый путем появления связи Н-Н между формиатом и соседней ОН-группой, 3) распад формиата, десорбция молекулы Н₂ и образование монодентатного карбоната, 4) десорбция СО2. Авторы заключили, что лимитирующей стадией является распад мостикового формиата, т.е. разрыв связей С-Н и О-Н [49]. Кроме того, уточняется, что молекулы воды, адсорбированные на тех же поверхностных атомах, на которых происходит превращение из формиата в карбонат, способствуют превращению мостикового формиата в монодентатный карбонат и подавляют обратную реакцию распада поверхностного формиата на СО и ОН. Позднее рядом исследователей были получены результаты, согласующиеся с предложенным механизмом [48,50-52].



Рисунок 1.2 – Схема ассоциативного механизма протекания реакции ПК СО на CeO₂ [49]

С другой стороны, в работах [53,54] на основании результатов исследования кинетики ПК СО методом ИКС ДО с использованием меченных изотопами реагентов, авторы сделали вывод, что формиатный ассоциативный механизм не является основным маршрутом, несмотря на зафиксированное образование соответствующих групп на поверхности в ходе реакции. В качестве основного был представлен окислительно-восстановительный механизм (Рисунок 1.3).



Рисунок 1.3 – Схема окислительно-восстановительного механизма протекания реакции ПК СО на катализаторах Pt/CeO₂ (а) и Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ (б) [53]

Стоит отметить, что, независимо от предлагаемого механизма, исследователями отмечается бифункциональность катализатора: в частности, адсорбция СО происходит на поверхности Pt, в то время как за адсорбцию и диссоциацию воды отвечает оксидный носитель [41,44,59,50,52–58]. Таким образом, полагают, что реакция протекает на границе контакта Ptоксид. В частности, авторы работ [53,54,57] на основании данных кинетических и спектроскопических *in situ* исследований выдвинули гипотезу о существовании вокруг каждой частицы платины так называемой реакционной зоны шириной 2-4 нм, в границах которой протекает каталитический процесс. Также ими было показано на примере катализаторов Pt/CeO₂ и Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2- δ} (0,5 вес.% Pt), что допирование CeO₂ лантаном приводит к расширению реакционной зоны с 2,2 до 3,6 нм и одновременно с этим к росту скорости реакции, из чего был сделан вывод о взаимосвязи этих двух параметров [57]. В работе [52] предполагают, что монодентатная формиатная и карбоксилатная группы, которые являются интермедиатами, локализованы вблизи межфазной границы металл-оксид, что также говорит в пользу гипотезы о ее важной роли в каталитическом цикле ПК СО. С учетом этого предположения о такой локализации реакции, встает вопрос о структуре активного центра в церий-оксидных катализаторах и, в частности, о состоянии нанесенного металла.

Так, в работе [60] авторами было показано, что катализаторы Pt/CeO_2 , подвергшиеся травлению с удалением металлической платины, позволяли достичь равновесной степени превращения CO в ПК CO при более низкой температуре по сравнению с образцом до травления, в котором присутствовала фаза Pt^0 . На основании полученных данных был сделан вывод о том, что для катализа ПК CO важны именно неметаллические платиновые центры. К похожему результату пришли авторы работы [61]: на основании данных рентгеновской фотоэлектроннной спектроскопии ($P\Phi$ ЭС) и каталитических испытаний они предположили, что образцы Pt/CeO_2 , в которых исходно большая часть платины находится в металлическом состоянии, характеризуются меньшей активностью в ПК CO по сравнению с теми, в которых металл находился преимущественно в состоянии Pt^{4+} . При этом наблюдали восстановление Pt^{4+} до Pt^0 в ходе реакции, из чего делали вывод, что каталитически активными являются только центры Pt^0 , генерируемые *in situ* из окисленных форм.

С другой стороны, в цикле работ [53,54,57] авторы полагают, что в реакции задействованы атомы платины в металлическом состоянии. Общая структура активного центра ими представлена как $Pt^0-O_v-Ce^{3+}$, где O_v – кислородная вакансия на границе контакта. В соответствии с предложенным механизмом (Рисунок 1.3), в ходе реакции происходит постоянное окисление этих вакансий водой с последующим образованием H₂, после чего вакансия регенерируется при окислении CO до CO₂. При этом авторами посредством кинетических экспериментов также было показано [53,54], что скорость реакции, приведенная на длину границы контакта металла с носителем, растет с увеличением среднего размера частиц Pt.

Влияние размерного эффекта также наблюдали в работе [62]. Среди образцов Pt/CeO₂ с размером частиц от 0,8 до 9,3 нм, а также с единичными атомами Pt, наибольшую скорость реакции, приведенную на грамм Pt, демонстрировал образец с размером частиц металла 3,8 нм. Однако, стоит отметить, что содержание платины также увеличивалось от 0,2 до 5,2 вес.% при переходе от единичных атомов Pt к частицам размера 9,3 нм, а для расчета частоты оборотов реакции, которая была наибольшей также для образца с частицами 3,8 нм, брали общую площадь поверхности платины в катализаторе. Тем не менее, на основании исследований методами РФЭС и ИКС ДО авторы представили структуру активного центра, схожую с описанной выше [53,54], с той лишь разницей, что атом платины находился в частично окисленном состоянии Pt^{δ +}. Квантово-химические расчеты и моделирование, приведенные в работе [58], также подтверждают важную роль центров на границе контакта Pt-оксид.

В недавней работе [63] методом *in situ* просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) наблюдали динамику состояния катализатора при 200 °С в атмосфере СО и модельных условиях ПК СО (CO + H₂O). В атмосфере СО в режиме реального времени наблюдали подвижность атомов в приповерхностных слоях частиц Pt, за исключением тех, что находились вблизи или непосредственно на границе контакта Pt-CeO₂. После добавления в систему паров воды ситуация менялась на ровно противоположную, что, согласно выводам авторов, говорит об участии атомов Рt у границы контакта с носителем в каталитическом цикле. Методом ИКС ДО наблюдали исчезновение полос поглощения СО в области низких частот, которые относят к его адсорбции на атомах Pt вблизи периметра Pt-CeO₂. На основании этих результатов авторы подтвердили наличие взаимосвязи между приграничными атомами Pt и «восстановленными» центрами на поверхности CeO₂. Таким образом, полученные данные подтвердили, что активным центром является система Pt⁰-O_v-Ce³⁺. Вывод о металлическом состоянии платины был сделан на основании данных РФЭС, где наблюдали восстановление части атомов Pt^{2+} до Pt^0 с повышением температуры в модельной смеси ПК СО. Так, например, при 200 °C 55 % приходилось на Pt⁰, а 45 % – на Pt^{2+} ; с повышением температуры до 300 °С наблюдали 65 % Pt^0 и 35 % Pt^{2+} . Согласно приведенным оценкам, около половины центров Pt²⁺, находящихся непосредственно на границе контакта, в ходе реакции восстанавливаются до Pt⁰, и именно эти восстановленные атомы входят в состав активных центров, в то время как оставшиеся Pt²⁺ отвечают за взаимодействие с носителем и стабилизацию частицы Pt. Полученные результаты позволили авторам поддержать гипотезу об окислительно-восстановительном механизме протекания реакции, выдвинутой в работе [53].

Таким образом, в опубликованных исследованиях представлено немалое количество доказательств в пользу участия CeO₂ в каталитическом цикле и протекания реакции ПК СО на границе контакта Pt-оксид. Показано, что для существования активного центра необходимо наличие на поверхности кислородной вакансии и ассоциированного с ней центра Ce³⁺. Исходя из этого, для повышения активности катализатора необходимо увеличивать концентрацию кислородных вакансий именно в реакционной зоне у границы контакта металла с оксидом [64].

1.2.4.2. Влияние состава смешанного оксида церия на свойства катализаторов

Как было отмечено выше, сам по себе CeO₂ склонен к образованию на поверхности кислородных вакансий, важных для ПК СО, особенно в восстановительной атмосфере. Однако, если повысить дефектность структуры, можно увеличить число таких вакансий и, как следствие, активность катализатора. В таком случае одним из известных подходов является введение допирующих металлов в оксид, которые увеличивают количество микроискажений в решетке, что положительно сказывается на кислородной подвижности и его восстанавливаемости.

Действительно, такой подход для улучшения каталитической активности церий-оксидных систем в ПК СО оказался достаточно распространенным.

Одним из наиболее часто используемых допирующих металлов является цирконий [40]. Так, в работе [65] было проведено исследование для серии катализаторов 1 вес.% Pt/Ce_{1-x}Zr_xO₂ (x = 0; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1). В смеси, имитирующей синтез-газ $(H_2O : CO : H_2 : CO_2 : N_2 =$ 26,1:3,0:29,8:11,2:29,9 в об.%), при скорости потока 75000 мл·г_{кат}-1·ч⁻¹ наилучшую эффективность демонстрировал образец с x = 0.5 – при T = 300 °C конверсия CO в его присутствии достигала 74 %. При этом в статье не обсуждаются размеры нанесенных частиц платины и их влияние на эффективность катализаторов. Опираясь на данные температурнопрограммируемого восстановления (ТПВ) и XANES, авторы назвали причиной наблюдаемого положительного эффекта увеличение числа поверхностных дефектов при введении циркония в состав оксида. Кроме того, было показано, что смешанные оксиды, по сравнению с CeO₂, оказались менее чувствительны к дезактивации из-за образования карбонатов на их поверхности, что является известной проблемой для оксидов с высокой кислородной подвижностью [66,67]. Похожие результаты были получены в работе [51] при исследовании серии 0,4 вес.% Pt/Ce_{1-x}Zr_xO₂ (*x* = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1). При увеличении значения *x* от 0 до 0,5 наблюдали рост скорости реакции, приведенной на грамм Pt. Авторы объясняют этот эффект увеличением количества центров Ce³⁺ и, соответственно, активных – ОН групп на поверхности. Однако из приведенных данных видно, что дисперсность платины увеличивается с ростом *x* от 0 до 0,5 и немного снижается при x = 0,75. Таким образом, для Ce-содержащих образцов причиной роста скорости реакции на грамм Pt может быть увеличение эффективности использования нанесенного металла за счет увеличения площади его поверхности и, как следствие, числа атомов Pt, принимающих участие в каталитическом цикле.

Помимо Zr, в качестве допантов использовали и другие редкоземельные металлы. Так, например, в работе [68] было проведено исследование влияния природы допирующего металла на примере серии образцов 1 вес.% $Pt/Ce_{0.75}M_{0.25}O_2$ (M = Zr, Sm, La). При проведении TIIB для оксидов без нанесенной платины в случае M = Zr наблюдали увеличение поглощения H_2 в 2 раза по сравнению с CeO₂, для M = Sm и La – в 1,2 и 1,8 раза, соответственно. Таким образом, было показано, что добавка циркония способствует лучшему восстановлению смешанного оксида. Также Zr способствовал увеличению удельной поверхности оксида относительно CeO₂, в то время как при допировании Sm и La она, напротив, снижалась. При испытаниях образцов в ПК CO при 300 °C в смеси, имитирующей синтез-газ (5,49 об.% CO, 4,10 об.% CO₂, 9,71 об.% H₂, 30,75 об.% H₂O), в случае допированных самарием и лантаном платиновых катализаторов наблюдали снижение конверсии CO относительно Pt/CeO₂, при этом введение в структуру Zr значительно ее увеличивало. В частности, для 1 вес.% Pt/CeO₂ конверсия CO составляла 46 %, в

то время как в присутствии 1 вес.% Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ она возрастала до 63 %. При этом изменение содержания Zr в оксиде до 40 и 50 % позволило повысить конверсию CO до 68 %. Однако дальнейшее увеличение количества Zr приводило к снижению эффективности, что, повидимому, было связано с формированием в этом случае фазы ZrO₂, которая была менее активна в ПК CO [51,68]. Причиной отсутствия положительного эффекта в случае Sm и La авторы называют сходство ионов Sm³⁺ и La³⁺ с Ce³⁺ с точки зрения ионного радиуса и электроотрицательности, что не позволяет им спровоцировать заметное искажение решетки оксида, в отличие от Zr⁴⁺.

В работе [69] был исследован более широкий круг допантов. Для серии образцов 0,5 вес.% $Pt/Ce_{0,9}M_{0,1}O_2$ (M = Ca, La, Mg, Zn, Zr, Yb, Y, Gd) скорость реакции ПК CO, приведенная на грамм катализатора, в зависимости от M падала в ряду: Yb > Gd > Zr > Mg > La > CeO₂ > Ca > Y > Zn (исходная смесь: 3 об.% CO, 10 об.% H₂O, He – баланс). При этом стоит отметить, что наибольшая дисперсность платины наблюдалась в случае M = Zr и La, в случае остальных металлов эти величины были сопоставимы, поэтому авторы заключили, что природа допирующего металла действительно оказывает влияние на активность катализатора.

В целом, исследования катализаторов на основе допированного CeO₂ представлены большим количеством публикаций. В частности, обнаруживаются работы о влиянии La [68,70– 74], Y [72,75,76], Gd [71,76,77], Sm [68,76,78], Pr [79–81], Fe [82], Sn [83] и других редкоземельных и переходных металлов на эффективность церий-оксидных систем в ПК СО. Тем не менее, на примере описанных выше работ видно, что Zr как допант выделяется среди других с точки зрения положительного влияния как на дефектность структуры оксида и его способность к восстановлению, так и на дисперсность нанесенной платины. Кроме того, показано положительное влияние циркония на устойчивость оксида к спеканию и механические характеристики [40,65,84–87]. Таким образом, с точки зрения дальнейшего изучения и разработки высокоэффективных каталитических систем для реакции ПК СО именно смешанные оксиды церия-циркония представляют наибольший интерес.

1.2.4.3. Биметаллические Pt-содержащие катализаторы

Другим распространенным подходом к увеличению активности катализаторов является переход к биметаллическим системам. Сплавление или контакт двух нанесенных металлов может обеспечить возникновение эффектов ансамбля и/или лигандов, которые, в свою очередь, могут вызвать заметное улучшение каталитических характеристик. В случае платиновых церийоксидных систем для ПК СО такой подход оказался менее распространен по сравнению с допированием оксида церия. Исследования в этом направлении представлены небольшим числом публикаций.

В работе [88] изучали влияние рения на активность катализаторов Pt/Ce_{0.46}Zr_{0.54}O₂. Каталитические испытания образцов проводили в смеси, имитирующей продукт риформинга (6,9 об.% CO, 10,4 об.% CO₂, 31,1 об.% H₂, 31,0 об.% H₂O, 20,7 об.% N₂). Было показано, что катализатор, содержащий по ≈ 1 вес.% Рt и Re (Pt:Re ≈ 1.1 в молях), характеризуется большей скоростью реакции ПК СО, чем сумма скоростей реакции на соответствующих Рt- и Reсодержащих монометаллических образцах. Также Pt-Re катализатор демонстрировал лучшую стабильность в условиях реакции при 300 °С по сравнению с образцом, не содержащим рений. Так, скорость реакции в случае образца 1,05 вес.% Pt/Ce_{0.46}Zr_{0.54}O₂ падала на 40 % в течение первых 20 ч, впрочем, за следующие 40 ч она снизилась лишь на 5 %. В то же время, в присутствии Pt-Re образца скорость реакции за 60 ч падала всего на 20 %. С учетом данных о дисперсности платины в образцах, полученных методом хемосорбции СО, авторы пришли к выводу, что Re способствует уменьшению размера частиц Pt и их стабилизации, что замедляет спекание. К сожалению, в работе не приведены данные о наличии или отсутствии Pt-Re сплавных частиц на поверхности катализатора. Аналогичные результаты для платиновых катализаторов на основе Ce_{0.58}Zr_{0.42}O₂ были получены в работе [89]. Показано, что наибольшая скорость реакции ПК СО наблюдалась при мольном соотношении Pt/Re = 2.

Также представлены данные о влиянии переходных металлов (M = Fe, Co, Ni) на активность Pt/CeO₂ катализаторов [71]. Среди образцов, содержащих 0,5 вес.% Pt и 2 вес.% M (Pt:M \approx 1:15 в молях), наилучшие характеристики в ПК CO демонстрировал допированный Fe катализатор: по сравнению с Pt/CeO₂, для него были характерны более высокие конверсия CO и частота оборотов на один поверхностный атом платины. В то же время, допирование Ni практически не оказало влияния на эффективность катализатора, а добавка Co даже привела к ухудшению его свойств в ПК CO. Авторами не было приведено прямых доказательств образования биметаллических частиц на поверхности носителя, поэтому роль Fe в увеличении активности катализатора в ПК CO осталась неясна. Однако, согласно данным РФЭС, введение Fe способствовало значительному увеличению доли Pt²⁺ на поверхности (Pt/CeO₂ – Pt⁰:Pt²⁺ = 50:50). Стоит отметить, что нанесение платины и железа производили методом пропитки растворами К₂PtCl₄ и FeCl₃, при этом после восстановления образцов никакой специальной отмывки не проводили. Следовательно, часть поверхностных центров CeO₂ могла быть отравлена хлором [90], что могло влиять на активность катализаторов, однако авторы этот факт не обсуждали.

В статье [91] представлены данные об активности биметаллических катализаторов Pt-M/CeO₂-ZrO₂ (M = Na, Sn, Cu, Mo, Zn; Pt:M = 1:1 по массе, общая загрузка металлов составляла \approx 2 вес.%) в ПК СО в модельной смеси (8 об.% CO, 30 об.% H₂O, N₂ – баланс). Для сравнения также был испытан образец 1 вес.% Pt/CeO₂-ZrO₂. Эффективность катализаторов с точки зрения температуры достижения равновесной конверсии CO снижалась в ряду $Pt \approx Na \approx Sn > Zn > Mo > Cu$. При этом образцы с M = Na и Sn демонстрировали меньшую селективность в отношении побочной реакции метанирования оксидов углерода по сравнению с 1 вес.% Pt/CeO₂-ZrO₂. К сожалению, никаких данных о состоянии нанесенной на оксид металлической фазы не было приведено.

Таким образом, немногочисленные публикации, сообщая об исследованиях церийоксидных Pt-содержащих биметаллических систем, с одной стороны, оставляют без ответа вопросы о природе промотирующего действия допирующих металлов и их взаимодействия с нанесенной платиной. С другой стороны, анализ этих работ показывает, что применение такого подхода к увеличению активности катализаторов в ПК СО в целом является целесообразным и позволяет получать катализаторы ПК СО с улучшенными характеристиками.

1.2.4.4. Структурированные катализаторы

Известными проблемами порошковых и гранулированных нанесенных катализаторов являются недостаточно эффективный тепло- и массоперенос по слою катализатора, низкая механическая прочность, а также наличие гидродинамического сопротивления, которое вызывает перепад давления по слою катализатора и сокращает срок его службы. В качестве одного из решений этих проблем предлагается переход к структурированным катализаторам, где активный компонент наносится на металлическую или керамическую подложку в виде блока, имеющего в своей структуре большое число широких транспортных каналов. Например, в качестве таких подложек могут выступать алюминиевая или медная пена, керамические блоки из кордиерита или карбида кремния, блоки из скрученной в спираль фехралевой (сплав FeCrAl) фольги или сетки [92,93].

В работе [94] для катализаторов 5 вес.% M/5 вес.% CeO₂/Al пена (M = Ni, Ru, Pt, Rh, Pd) температура, соответствующая максимальной конверсии CO в ходе реакции, увеличивалась в ряду Ni \approx Ru < Pt < Rh < Pd (исходная смесь: 11,4 об.% CO, 22,8 об.% H₂, 45,8 об.% H₂O, 20,0 об.% N₂). При этом образцы с M = Pt и Pd характеризовались наименьшей селективностью к побочной реакции метанирования. Таким образом, нанесение платины позволило получить катализатор, оптимальный с точки зрения эффективности и селективности в отношении целевой реакции ПК CO. Поскольку испытания проводили при малых временах контакта (15 мс, что соответствует объемной скорости потока смеси 240000 ч⁻¹), максимальная конверсия CO \approx 78 % достигалась в случае платинового образца только при 600 °C. На основании расчетов авторами был сделан вывод об отсутствии внешне- и внутридиффузионных ограничений в этих условиях. Также была отмечена хорошая стабильность каталитического блока в условиях высоких температур (до 1000 °C).

Для микроканального реактора с нанесенным на внутреннюю поверхность каналов катализатором Pt/CeO₂/Al₂O₃ (0,79 вес.% Pt; 3,4 вес.% Ce; 46,44 вес.% Al) при скорости потока смеси 9400 нсм³· $\Gamma_{\text{кат}}^{-1}$ ·ч⁻¹ (состав смеси: 10 об.% CO, 10 об.% CO₂, 30 об.% H₂, 20 об.% H₂O, 30 об.% Ar) максимальная конверсия CO ≈85 % наблюдалась при T ≈ 280 °C [56]. Авторами было отмечено, что такая система хорошо подходит для исследования кинетики, поскольку обеспечивает изотермический режим протекания реакции и отсутствие заметного влияния внутридиффузионных ограничений. Так, для этого микроканального реактора было показано, что порядок реакции по CO был близок к нулю, а присутствие в смеси CO₂ и в особенности H₂ негативно отражалось на скорости ПК CO.

В работе [95] исследовали каталитические свойства в ПК СО структурированного каталитического блока состава 1 вес.% Pt-1 вес.% Re/Ce_{0.74}Zr_{0.26}O₂/Al₂O₃/Al пена. В смеси состава 8 об.% CO, 30 об.% H₂O, 62 об.% N₂ при скорости потока 10000 ч⁻¹ равновесная конверсия CO достигалась при T = 240 °C; увеличение скорости потока в 2 раза способствовало увеличению этой температуры на 40 °C. В условиях смеси, имитирующей продукт риформинга (5,36 об.% CO, 5,36 об.% CO₂, 42,72 об.% H₂, 26,56 об.% H₂O, 20 об.% N₂), при скорости потока 20000 ч⁻¹ равновесная конверсия CO наблюдалась при T \geq 300 °C. При этом авторы отмечали, что на всем диапазоне температур (250-400 °C) образования метана не наблюдалось. Также ими было показано в адиабатических условиях, что использование алюминиевой пены в качестве подложки способствует более равномерному распределению тепла реакции по всей длине блока за счет теплопереноса в направлении, противоположном потоку реагентов. В отличие от структурированного, для порошкового катализатора в начале слоя температура совпадала с заданной температурой нагрева, в то время как в конце его температура повышалась на 110 °C.

В ходе каталитических испытаний в ПК СО блочного катализатора на основе скрученного в спираль листа FeCrAl фольги состава 2 вес.% Pt/CeO₂/Al₂O₃+(5 мольн.% MoO₃+ZrO₂:Eu₂O₃ (95:5)) (1:5 по массе) наблюдали отсутствие градиента температуры по всей длине блока, что связывали с хорошими теплопроводящими свойствами подложки [96]. Для смеси состава 9 об.% CO, 30 об.% H₂O, 11 об.% CO₂, 50 об.% H₂ при скорости потока газа 80000 нсм³·г_{кат}⁻¹·ч⁻¹ (приведено на массу Pt/CeO₂/Al₂O₃) было показано при T = 330 °C, что фиксируемая в начале эксперимента конверсия CO ≈55% сохранялась в течение первых 6-7 часов испытаний, но спустя 70 часов после начала она падала в 2 раза.

Как в случае биметаллических Pt-содержащих катализаторов на основе оксида церия, работы по структурированным катализаторам также немногочисленны. Однако, опубликованные исследования демонстрируют, что использование структурированных подложек действительно позволяет повысить эффективность использования тепла реакции, минимизировать диффузионные ограничения и проводить процесс при высоких скоростях потока реакционной смеси. Очевидно, что дальнейшее изучение таких систем для ПК СО имеет высокую степень актуальности.

1.3. Заключение по литературному обзору

Реакция ПК СО нашла свое применение для очистки от СО водородсодержащих смесей, получаемых из углеродсодержащих соединений, с целью производства чистого водорода для синтетических и энергетических приложений. С появлением перспектив использования в транспортной сфере низкотемпературных топливных элементов развитие получили работы по созданию компактных портативных риформеров для производства водородсодержащего газа (синтез-газа) непосредственно на борту транспортных средств. В связи с этим особую актуальность обрел поиск каталитических систем, которые могли бы обеспечить проведение процесса ПК СО в рамках такого риформера в одну стадию с высокой эффективностью. Еще одним важным требованием является отсутствие селективности к побочной реакции метанирования (гидрирования) оксидов углерода, которая протекает в избытке водорода при температурах проведения ПК СО. Используемые при промышленной реализации процесса Fe-Cr и Cu-Zn оксидные катализаторы характеризуются 100 % селективностью к целевой реакции, однако имеют ряд недостатков. В частности, Fe-Cr катализаторы эффективны только при температурах 310-500 °C, при которых протекание реакции сильно ограничено с точки зрения термодинамики. Помимо этого, необходимо соблюдение определенного соотношения окислительных и восстановительных агентов в реакционной смеси для поддержания катализатора в активном состоянии. С другой стороны, для Cu-Zn оксидных систем рабочий диапазон находится в пределах 150-280 °C, а их использование при более высоких температурах нецелесообразно ввиду низкой термостабильности. Кроме того, для обоих типов катализаторов характерны длительное время активации в реакционной смеси и пирофорность в активированном состоянии. Альтернативные Со-Мо-Ѕ катализаторы также не являются универсальными, так как для поддержания их активности требуется постоянное присутствие H₂S в подаваемом газе. Таким образом, все эти системы оказываются достаточно эффективны только при определенных составах смесей и в довольно узких диапазонах температур, что ограничивает их потенциальное применение для реализации одностадийного процесса ПК СО в рамках компактных устройств.

Катализаторы на основе CeO_2 и его смешанных оксидов демонстрируют высокую активность в ПК СО ввиду наличия большого количества кислородных вакансий, которые являются центрами протекания реакции. Нанесение на оксид церия платины позволяет получить оптимальные с точки зрения активности и селективности системы. При этом такие катализаторы не требуют длительной активации в специальных условиях, толерантны к следам кислорода в активном состоянии и позволяют проводить процесс в широком диапазоне температур 200-

500 °С. Для платиновых церий-оксидных катализаторов было показано, что реакция ПК СО с наибольшей вероятностью протекает на центрах $Pt - O_v - Ce^{3+} (O_v - кислородная вакансия)$ на границе контакта Pt с оксидом, поэтому одним из подходов к увеличению активности является допирование CeO₂ с целью повышения его дефектности. Наилучшие результаты были достигнуты при использовании в качестве допанта циркония – замена до 50 % церия в структуре оксида на Zr⁴⁺ значительно увеличивала число кислородных вакансий и ассоциированных с ними центров Ce³⁺, а также улучшала термическую и механическую стабильность оксида. Другой подход к повышению эффективности платиновых церий-оксидных катализаторов заключается в нанесении наряду с Pt второго металла. К сожалению, в публикациях, посвященных этой тематике, практически отсутствует информация о влиянии природы металла, характере его взаимодействия с нанесенной платиной и носителем, механизме промотирующего действия. Также было нанесение активной каталитической показано, что композиции на структурированную подложку позволяет более эффективно использовать тепло реакции и минимизировать влияние гидродинамических ограничений, однако существующий массив данных охватывает небольшое количество систем; в частности, информации об использовании в качестве структурированной подложки FeCrAl сетки для платиновых катализаторов, нанесенных на смешанные оксилы церия-циркония, не было обнаружено.

В целом стоит отметить, что, несмотря на большое количество работ, посвященных, в частности, исследованиям свойств в ПК СО платиновых катализаторов на основе смешанных оксидов церия-циркония, сравнивать между собой их достаточно трудно из-за различий в условиях испытаний, способах приготовления носителя и нанесения платины. В связи с этим для подтверждения выдвигаемых исследователями гипотез требуется не только получение новых данных для ранее не исследованных каталитических составов, но и неоднократное воспроизведение результатов для уже известных. Поэтому изучение взаимосвязи состава, структуры и свойств в ПК СО платиновых катализаторов, нанесенных на смешанные оксиды церия, сохраняет свою актуальность. При этом с практической точки зрения особенно важным является использование для испытаний катализаторов водородсодержащих композиций, имитирующих продукты различных процессов получения водорода из углеродсодержащего сырья.

31

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Приготовление катализаторов

2.1.1. Синтез биметаллических Pt-содержащих порошков

Биметаллические порошки твердых растворов металлов $M1_xM2_{1-x}$ (x = 0 ÷ 1) были приготовлены методом термического разложения двойных комплексных солей (ДКС) – соединений-предшественников, содержащих в своем составе оба металла M1 и M2 в требуемом соотношении. Металлы M1 и M2 перемешаны в них на молекулярном уровне и при разложении формируют твердые растворы металлов. Один из металлов находится в катионной части соли, а другой – в анионной ([M1L1]_x[M2L2]_y, где L1 и L2 – лигандное окружение металлов). ДКС получают посредством смешения двух водных растворов, содержащих соответственно катионы [M1L1]^{y+} и анионы [M2L2]^{x-}. ДКС, как правило, малорастворимы в воде, поэтому они выделяются в виде твердых осадков при смешивании указанных растворов. Лигандное окружение металлов L1 и L2 выбирают так, чтобы при нагревании ДКС до невысокой температуры (100-300 °C) происходило полное удаление лигандов (в исходном или разложенном состоянии) в газовую фазу с образованием твердого раствора M1_xM2_{1-x}.

Порошки $Pt_{0,5}Cu_{0,5}$ и $Pt-CuO_x$ были приготовлены термическим разложением ДКС [$Pt(NH_3)_4$][$Cu(C_2O_4)_2$], синтезированной путем смешения водных растворов $Cu(NO_3)_2$ и [$Pt(NH_3)_4$](NO_3)₂ + 2 $K_2C_2O_4$, в токе H_2 или воздуха, соответственно, при температуре 400 °C в течение 1 ч (скорость нагрева 10 °C/мин).

Порошки $Pt_{0,5}Fe_{0,5}$ и Pt-FeO_x были приготовлены термическим разложением ДКС [$Pt(NH_3)_5Cl$][$Fe(C_2O_4)_3$], синтезированной путем смешения водных растворов [$Pt(NH_3)_5Cl$] Cl_3 и K_3 [$Fe(C_2O_4)_3$], в токе H_2 или воздуха при температуре 400 °C в течение 1 ч (скорость нагрева 10 °C/мин).

2.1.2. Приготовление нанесенных Pt-содержащих катализаторов

Для получения образца 1,9 вес.% Pt/Сибунит 619 (далее 1,9% Pt/C; $S_{F3T} = 415 \text{ м}^2/\text{г}$) к водной суспензии Сибунита по каплям при перемешивании добавляли слабоконцентрированный раствор H₂PtCl₆, после чего продолжали перемешивание при комнатной температуре в течение 15 мин. Далее добавляли 1 M раствор Na₂CO₃ (Na:Cl = 2,2:1 в молях), перемешивали 10 мин при комнатной температуре, затем 20 мин при 80 °C. Образец промывали дистиллированной водой, сушили при 80 °C, восстанавливали в токе H₂ при 300 °C в течение 1 ч.

Образец 1,9 вес.% Pt/SiO₂ (далее 1,9% Pt/SiO₂) готовили адсорбционным методом. Для этого к навеске K₂PtCl₄ добавляли водный раствор аммиака (NH₃:Pt = 40 в молях) и небольшое

количество дистиллированной воды, при этом наблюдали выпадение темно-зеленого осадка, предположительно, представляющего собой соль Магнуса [Pt(NH₃)₄][PtCl₄]. Для растворения осадка раствор кипятили, периодически добавляя небольшие порции раствора NH₃ и воды. В полученный после растворения осадка горячий бесцветный раствор (содержащий, по-видимому, [Pt(NH₃)₄]Cl₂ и KCl) внесли навеску SiO₂ (силикагель, S_{БЭТ} = $110 \text{ м}^2/\text{г}$), перемешивали 15 мин при комнатной температуре, затем 15 мин при 70 °C. По истечении этого времени к пробе раствора без суспендированных частиц добавляли NaBH₄, при этом выпадения черного осадка металлической платины не наблюдалось, что свидетельствовало о полной сорбции Pt-содержащего предшественника на носителе. Образец промывали 15 раз холодной дистиллированной водой, сушили при 80 °C и восстанавливали в токе H₂ при 300 °C в течение 1 ч.

Образец 1,9 вес.% Pt-0,6 вес.% Fe/SiO₂ (далее Pt_{0,5}Fe_{0,5}/SiO₂) готовили последовательным нанесением металлов. На первом этапе SiO₂ (S_{БЭТ} = 110 M^2/r) пропитывали по влагоемкости водным раствором Fe(NO₃)₃ · 9H₂O, после чего ночь выдерживали в эксикаторе над водным раствором аммиака. Далее сушили при 80 °C, затем прокаливали в N₂ при 200 °C в течение 30 мин. Полученный образец суспендировали в растворе, содержащем K₂PtCl₄ (20 % от расчетного содержания Pt в катализаторе) и NaHCO₃ (Na:Cl = 1:2 в молях), перемешивали 10 мин при комнатной температуре, затем 20 мин при 85 °C. Далее в охлажденную до комнатной температуры суспензию добавляли раствор H₂PtCl₆:Na₂CO₃:HCOONa = 1:3,75:1 (в молях), содержащий оставшиеся 80 % платины, после чего перемешивали при 85 °C в течение 40 мин. Затем в еще горячий раствор тремя порциями добавляли по 1/3 эквивалента HCOONa. Образец промывали водой, сушили при 80 °C, прокаливали в токе H₂ при 350 °C в течение 30 мин.

Составы используемых в качестве носителей смешанных оксидов церия-циркония и их условные обозначения приведены в Таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Составы смешанных оксидов церия-циркония, использованных в качестве носителей, и их условные обозначения

Обозначение	Состав	Происхождение		
CZ	$Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$	ООО «Экоальянс»		
s-CZ	Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂	Синтез (методика ниже)		
CZYLa	Ce _{0,4} Zr _{0,5} Y _{0,05} La _{0,05} O ₂	Optalys ®		

Оксидный носитель состава Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ (далее s-CZ) был получен методом соосаждения. В качестве предшественников оксидов церия и циркония были использованы Ce(NO₃)₃ · 6H₂O и ZrO(NO₃)₂ · 8H₂O. В качестве осадителя применяли водный раствор аммиака. Для приготовления носителя Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ соли нитратов брали в мольном соотношении Ce:Zr = 3:1 и растворяли в воде при перемешивании до получения прозрачного раствора. Гидроксиды церия и циркония соосаждали методом обратного осаждения, т.е. водный раствор нитратов церия и цирконила приливали по каплям к водному раствору аммиака. После смешивания растворов полученный осадок подвергали старению в течение 30 мин, затем фильтровали. Осадок сушили при 80 °C в течение 15 ч и прокаливали при 450 °C.

Нанесение платины на смешанные оксиды церия-циркония производили методом сорбционно-гидролитического осаждения [97]. Навеску K₂PtCl₄ растворяли в дистиллированной воде ($\approx 0,01$ M) в термостатируемом стакане, после чего вносили навеску порошка оксидного носителя. При перемешивании по каплям добавляли раствор Na₂CO₃ ($\approx 0,04$ M; Na:Cl = 1:2 в молях), после чего продолжали перемешивание в течение 15 мин при комнатной температуре, затем еще 30 мин при 80 °C. При этом окраска суспензии менялась от светло-оранжевой до темно-коричневой, что свидетельствовало об осаждении на поверхность гидроксида платины (II). По истечении этого времени к пробе раствора без суспендированных частиц добавляли NaBH₄, при этом выпадения черного осадка металлической платины не наблюдалось. Образец промывали дистиллированной водой 10 раз, после чего сушили при 80 °C и восстанавливали в токе 10 % H₂/Ar при 350 °C в течение 1 ч.

Серию образцов 1,9 вес.% Pt-1 вес.% M/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ (далее PtM/CZ-dep; M = Fe, Cu, Ni, Co; Pt:M \approx 1:1,5 в молях) готовили последовательным нанесением металлов. На первом этапе порошок CZ пропитывали по влагоемкости водными растворами нитратов M, после чего выдерживали в атмосфере NH₃ в закрытом эксикаторе в течение 15 минут. Затем образцы подвергали лиофильной сушке и прокаливали на воздухе при 400 °C в течение 2 ч. Далее платину наносили по методике сорбционно-гидролитического осаждения. Для этого к водной суспензии порошка носителя с нанесенным железом при перемешивании добавляли водный раствор K₂PtCl₄ и оставляли перемешивать при комнатной температуре на ≈4 часа. После этого добавляли раствор Na₂CO₃ (Na:Cl = 1:1 в молях), перемешивали еще 20 минут. По истечении этого времени пробу раствора проверяли на наличие ионов платины с помощью NaBH₄, при этом образования черной взвеси платины не наблюдалось, что свидетельствовало о полном осаждении металла на поверхность носителя. Далее образцы промывали дистиллированной водой, сушили, прокаливали в токе H₂ при 350 °C в течение 1 ч.

Нанесенные катализаторы Pt_{0,5}Fe_{0,5}/CZ-ДКС, Pt_{0,5}Cu_{0,5}/CZ-ДКС и Pt-CuO_x/CZ-ДКС были приготовлены путем последовательной пропитки по влагоемкости носителя водными растворами комплексов-предшественников соответствующих ДКС (см. методики приготовления биметаллических порошков). Сначала наносили Pt-содержащий комплекс, далее образец

высушивали при 60 °C в течение 5 ч, после чего пропитывали по влагоемкости Fe- или Cuсодержащим комплексом и сушили 5 ч при 60 °C. Высушенные образцы прокаливали на воздухе (Pt-CuO_x/CZ-ДКС) или восстанавливали в токе 10% H_2/N_2 (Pt_{0,5}M_{0,5}/CZ-ДКС, M = Cu или Fe) при 450 °C в течение 1 ч (скорость нагрева 10 °C/мин).

2.1.3. Приготовление структурированного катализатора Pt/Ce0,75Zr0,25O2/Al2O3/FeCrAl

В качестве подложки для приготовления структурированного катализатора использовали проволочную сетку из сплава FeCrAl (размер ячейки сетки 0,5 мм, диаметр проволоки 0,25 мм, производство «НПО СОЮЗНИХРОМ»). Блок сотового типа цилиндрической формы, состоящий из гофрированной сетки из сплава FeCrAl, скрученной в спираль Архимеда, покрывали защитным слоем η-Al₂O₃ по модифицированному методу Байера [98,99]. Для этого блок помещали в раствор NaOH и присыпали туда алюминиевую фольгу. Далее происходила процедура «старения» в течение 3 суток.

На следующем этапе покрытие η -Al₂O₃ пропитывали насыщенным водным раствором солей Ce(NO₃)₃ · 6H₂O и ZrO(NO₃)₂ · 2H₂O (Ce/Zr = 3 в молях) в течение 7 последовательных стадий с промежуточной термической обработкой при 800 °C в течение 5 минут и окончательным прокаливанием при той же температуре в течение 30 минут. Таким образом, был получен структурированный носитель Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂/ η -Al₂O₃/FeCrAl (далее CZA/FCA).

Нанесение активного компонента осуществляли методом сорбционно-гидролитического осаждения. Водный раствор K₂PtCl₄ смешивали с Na₂CO₃ в мольном соотношении Na:Cl = 1:2. При комнатной температуре полученный раствор является метастабильным по отношению к гомогенному осаждению гидроксида платины. Затем смесь приводили в контакт со структурированной подложкой CZA/FCA при T = 75 °C. Добавление сотового модуля с нанесенным носителем в смесь реагентов инициировало гидролиз, который приводил к равномерному осаждению частиц гидроксида платины на поверхности носителя. Отфильтрованный раствор проверяли на реакцию с NaBH₄, убеждаясь в отсутствии в нем ионов платины. После окончания процедуры осаждения (т.е. когда реакция раствора с NaBH₄ не наблюдалась), блок тщательно промывали горячей водой путем декантации, сушили и восстанавливали в токе H₂ (10% H₂/N₂) при 250 °C в течение 30 мин. Размеры (L – длина, d – диаметр) и весовой состав полученного каталитического блока приведены в Таблице 2.2.

Катализатор*	d, мм	L, мм	Рt, вес.%	Се _{0,75} Zr _{0,25} О ₂ , вес. %	η- Al ₂ O ₃ , Bec. %	FeCrAl, вес. %	т _{катализатора} , Г
1,9% Pt/CZA/FCA	18	60	0,2	10	5	84,8	18,36

Таблица 2.2 – Размеры и весовой состав структурированного катализатора

* число в шифре образца отражает содержание Pt (вес. %) в катализаторе в пересчете на массу Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ (без учета η-Al₂O₃ и FeCrAl)

2.2. Методика проведения каталитических испытаний образцов в реакции паровой конверсии СО

2.2.1. Испытания порошков и гранулированных нанесенных катализаторов

Испытания биметаллических порошков и нанесенных катализаторов проводили на каталитической установке (Рисунок 2.1) проточного типа в U-трубчатом кварцевом реакторе (внутренний диаметр 3 мм) при атмосферном давлении в диапазоне температур 200-400 °С. Для предотвращения уноса частиц с потоком газа в реактор помещали фильтр из газопроницаемого материала, на который сверху загружали катализатор. В случае нанесенных катализаторов порошок предварительно фракционировали, для экспериментов использовали гранулы размера 0,2-0,5 мм. Загрузка катализатора составляла 50 мг в случае биметаллических порошков и 125 мг в случае нанесенных катализаторов, если не указано иное. Перед началом эксперимента образцы выдерживали в токе 10 % H₂/Ar при 350 °C в течение 1 ч. Скорость потока смеси составляла 30000 и 75000 мл·г_{кат}-1·ч⁻¹ для нанесенных катализаторов и биметаллических порошков, соответственно, если не указано иное. В экспериментах использовали смеси составов: 5-15 об.% CO, 0-15 об.% CO₂, 30-45 об.% H₂, 15-45 об.% H₂O, Ar – баланс (с точностью ±0,5 об.%). Потоки компонентов реакционной смеси (H2, CO, CO2) задавали с помощью регуляторов расхода газа (Bronkhorst, Нидерланды). Подачу водяного пара производили с помощью сатуратора, что позволяло обеспечить его стабильную концентрацию в ходе экспериментов. Во избежание конденсации воды в газовых линиях был обеспечен их постоянный обогрев.


Рисунок 2.1 – Схема каталитической установки для испытания биметаллических порошков и порошковых нанесенных катализаторов. 1 – баллоны с газами; 2 – редукторы давления; 3 – запорные вентили; 5 – блок для очистки CO₂; 6 – регуляторы потока газа; 7 – смеситель; 8 – манометр; 9 – шестиходовой кран; 10 – сатуратор; 11 – каталитический реактор; 12 – электрическая печь; 13 – регулятор температуры; 14 – термопары; 15 – измеритель температуры реактора; 16 – шестиходовой кран; 17 – дроссель; 18 – холодильник для конденсации паров воды; 19 – хроматограф; 20 – подача воздуха

Для нагрева реактора использовали печь конвекционного типа, для контроля температуры размещали термопары типа хромель-алюмель у стенок печи и непосредственно в середине слоя катализатора. Анализ состава влажной газовой смеси до и после реакции производили с помощью газового хроматографа «Хромос ГХ-1000» (Россия), оснащенного детектором по теплопроводности (колонка – молекулярные сита CaA) и пламенно-ионизационным детектором

(колонка PorapakQ) с метанатором с чувствительностью по CO, CH₄ и CO₂ ~ 1 ppm. Разделение на колонке CO, CH₄ и CO₂ с последующим метанированием оксидов углерода позволяет анализировать все эти соединения на пламенно-ионизационном детекторе с точностью ± 3 отн.%.

2.2.2. Испытания структурированного катализатора

Испытания структурированного катализатора Pt/CZA/FCA проводили на каталитической установке проточного типа (Рисунок 2.2) при атмосферном давлении в диапазоне температур 200-400 °C. Катализатор помещали в трубчатую печь, восстанавливали в токе 10% H₂/Ar при 350 °C в течение 1 ч, затем пускали поток реакционной смеси со скоростью 31400 мл·г_{кат}⁻¹·ч⁻¹ (в пересчете на массу Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂). Состав подаваемого газа: 10 об.% CO, 15 об.% CO₂, 45 об.% H₂, 30 об.% H₂O (с точностью ±0,5 об.%). Температуру катализатора контролировали с помощью двух термопар типа хромель-алюмель, помещенных в верхней и нижней точках катализатора. Водяной пар подавали с помощью испарителя, потоки газов (H₂, CO, CO₂) задавали регуляторами расхода газа. На выходе из реактора водяной пар конденсировали. Состав сухого газа после реакции ПК CO анализировали на газовом хроматографе «Хромос ГХ-1000».



Рисунок 2.2 – Схема каталитической установки для испытаний структурированных катализаторов

2.3. Физико-химические методы исследования катализаторов и порошков

2.3.1. Термогравиметрия

Термогравиметрическое исследование (ТГ) свойств биметаллических порошков проводили на термомикровесах NetzschTG209 F1 Libra.

2.3.2. Рентгенофазовый анализ

Исследование биметаллических порошков методом рентгенофазового анализа (РФА) было проведено на порошковом дифрактометре ДРОН-RM4 (Си K_{α} излучение, графитовый монохроматор на отраженном пучке, детектор сцинтилляционный с амплитудной дискриминацией). Образцы готовили нанесением суспензии в спирте на полированную сторону кюветы из плавленого кварца. В качестве внешнего эталона использовали образец поликристаллического кремния (a = 5,4309 Å), приготовленный аналогичным образом. Регистрацию дифрактограмм проводили в пошаговом режиме в диапазоне углов 20 5°–120°. Параметры металлических фаз уточнены по всему массиву данных с помощью прикладной программы Powder Cell 2.4. Состав полученных биметаллических твердых растворов определяли с помощью градуировочных кривых зависимости объема, приходящегося на атом (V/Z, где V – объем элементарной ячейки, Z – число атомов в ней), от концентрации одного из металлов. Градуировочные кривые строили по экспериментальным значениям атомных объемов для однофазных твердых растворов известного состава, приведенным в литературе.

Эволюцию структуры $Pt_{0.5}Fe_{0.5}$ в окислительной атмосфере и Pt-FeO_x в восстановительной атмосфере исследовали в высокотемпературном реакторе (Anton Paar, Австрия) XRK-900, помещенном в порошковом дифрактометре с беспараллаксным однокоординатным детектором ОД-3-350 станции прецизионной дифрактометрии ЦКП «СЦСТИ» [100]. Детектор имеет 3328 каналов и обеспечивает быструю регистрацию рентгенограмм в диапазоне углов дифракции ~30°. Длина волны синхротронного излучения (СИ) составляла $\lambda = 1,72$ Å. Время записи рентгенограммы – 60 с. Образец (75 мг) загружали в открытый держатель, что позволяло реакционной смеси проходить через весь его объем, затем помещали в реактор. Перед каждым экспериментом образцы обрабатывали в токе Не при 100 °C в течение 30 мин. Затем их охлаждали до комнатной температуры и заменяли поток Не на воздух или водород. Далее образцы нагревали от комнатной температуры до 620 °C со скоростью 5 °C/мин с остановками в тех температурных точках, где наблюдались изменения в структуре образца.

Дифракционные эксперименты (РФА) для порошков нанесенных катализаторов проводили в геометрии на просвет с использованием МоК α -излучения ($\lambda = 0,7093$ Å) на приборе STOE STADI MP (STOE, Германия) с использованием детектора MYTHEN2 1K (Dectris AG,

Ваden, Швейцария). Измерения проводили сканированием в интервале углов 1-137 $^{\circ}$ с шагом 0,015 $^{\circ}$ по 20. Средний размер области когерентного рассеяния (ОКР) зафиксированных фаз определяли по уширению пиков с использованием уравнения Шеррера, при этом учитывалось инструментальное уширение, определенное по рентгенограмме эталонного образца NIST SRM 660c (LaB₆).

In situ РФА исследования образцов СZ и 5% Pt/CZ проводили в токе 10 об.% H₂ в He на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия), оснащенном детектором Lynxeye. Порошки помещали в реакционную камеру XRK-900 (Anton Paar, Австрия). Дифрактограммы были получены с использованием Cu K_{α} излучения в диапазоне углов 20 20°-82° с шагом 0,05° и временем записи 3 с. Скорость нагрева составляла 12 °C/мин, скорость потока газа 50 мл/мин.

Для диагностики структуры высокодисперсных соединений платины и смешанных оксидов церия-циркония в катализаторах на атомарном уровне структуры использовали рентгенографический метод распределения атомных пар (PDF) [101–103]. Функция распределения атомных пар, G(r), отображает распределение межатомных расстояний в исследуемом материале. Положения координационных пиков соответствуют равновесным межатомным расстояниям, амплитуды пиков зависят от координационных чисел и рассеивающей способности атомов.

Функция G(r) рассчитывается Фурье-преобразованием интерференционной (структурной) части рассеяния рентгеновских лучей:

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_{0}^{\infty} Q \cdot i(Q) \cdot \sin(Qr) \cdot dQ \qquad (21),$$

где: Q = $(4\pi \cdot \sin\theta)/\lambda$ – модуль волнового вектора, λ – длина волны излучения, i(Q) – интерференционная часть интенсивности рассеяния.

Основные этапы обработки полученных дифракционных данных включают введение поправок на фон, поглощение, исключение вклада некогерентного комптоновского рассеяния, выделение интерференционной части интенсивности рассеяния, обусловленной упорядоченным расположением атомов [101]. Разрешение функции G(r) зависит от максимальной величины модуля волнового вектора Q_{max} . Полученные в данной работе экспериментальные данные соответствуют значению Q_{max} = 15,8 Å⁻¹. Расчет функций G(r) проводили с использованием программы PDFgetX2 [104]. Расчет модельных функций G(r) проводили с использованием программы PDFfit2 [105] на основании структурных данных, представленных в базе ICSD [106]. Учет влияния малого размера модельных частиц проводили введением сферического форм-фактора, «обрезающего» рассчитываемую функцию G(r) [107,108].

Исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили на просвечивающих электронных микроскопах JEM-2010 (JEOL, Токио, Япония), JEM-2200FS (JEOL, Токио, Япония) и Themis Z ("Thermo Fisher Scientific", Нидерланды) с двухкорректорной системой регуляции астигматизма с ускоряющим напряжением 200 кВ. Образцы препарировали на медные сетки диаметром 3 мм, покрытые углеродной пленкой с сетью отверстий. Спиртовые суспензии образцов диспергировали ультразвуком и наносили на подложки.

2.3.4. Низкотемпературная адсорбция азота

Исследование текстурных характеристик оксидных носителей и катализаторов на их основе методом низкотемпературной адсорбции N_2 при –196 °C проводили на анализаторе удельной поверхности ASAP 2400 ("Micromeritics Instrument Corporation", США).

2.3.5. Хемосорбция СО

Площадь поверхности и средний размер частиц платины в нанесенных катализаторах определяли методом импульсной адсорбции CO (хемосорбция CO). Образец помещали в реактор, в котором восстанавливали катализатор в токе H₂ при 350 °C в течение 30 мин. Затем снижали температуру до 20 °C и импульсами подавали заданное количество монооксида углерода, отслеживая момент его появления на выходе из реактора. Из этих данных находили количество адсорбированного CO и дисперсность платины. Размер частиц рассчитывали исходя из данных об общей поверхности металла и с учетом предположений: (1) весовое содержание платины в образце равно заданному и (2) на один поверхностный атом металла адсорбируется одна молекула CO [109]. Носитель Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ не поглощает CO при 20 °C, поэтому хемосорбция CO на нанесенных катализаторах происходит только на металле. Ошибка определения дисперсности составляла 10 отн. %. Средний размер частиц и площадь поверхности платины определяли из полученных данных по формулам:

$$d_{P_{t,a\partial c}} = \frac{6n_{s}M}{N_{A}\rho_{P_{t}}}$$
(22),
$$S_{a\partial c} = \frac{DN_{A}}{Mn_{s}}$$
(23),

где $d_{Pt,agc}$ – средний размер частиц платины по данным хемосорбции CO (м), n_s – поверхностная концентрация атомов платины (штук/м²), M = 195,08 г/моль – атомная масса платины, N_A – число Авогадро, S_{agc} – удельная поверхность платины (м²/г_{Pt}), D – дисперсность, определяемая из

данных хемосорбции СО как соотношение числа хемосорбированных молекул СО к общему количеству атомов нанесенного металла в образце (CO/Pt).

Исследование образцов Pt/s-CZ и Pt/CZYLa методом хемосорбции CO проводили на ТПВ/ТПД анализаторе ChemBET Pulsar (Quantachrome Inst., США). Для этого 0,05 г образца помещали в кварцевую трубку, нагревали в токе 10 % H₂ в He до 250 °C (скорость нагрева 10 °C/мин) и выдерживали при этой температуре еще 25 мин, по поглощению водорода судили о полном восстановлении образцов. Далее образцы охлаждали в токе He до 30 °C и проводили импульсное титрование смесью 10 % CO в He. После образцы окисляли на воздухе при комнатной температуре в течение 30 мин и повторяли цикл. Носитель Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ не поглощает CO при комнатной температуре, поэтому хемосорбция CO на нанесенных катализаторах происходит только на металле. Из полученных данных рассчитывали удельную площадь поверхности и размер частиц Pt, принимая, что (1) на одном атоме металла адсорбируется одна молекула CO, (2) частицы имеют сферическую форму.

2.3.6. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Исследование химического состава образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили на электронном спектрометре фирмы SPECS SurfaceNanoAnalysisGmbH (Германия). Спектрометр оснащен полусферическим анализатором PHOIBOS-150-MCD-9, источником рентгеновского характеристического излучения XR-50 с двойным Al/Mg анодом. Для записи спектров использовали немонохроматизированное излучение А1 $K\alpha$ ($h\nu = 1486,61$ эВ). Спектрометр оснащен специальной ячейкой высокого давления, позволяющей обрабатывать образцы и переносить их в камеру анализатора без контакта с воздухом. Калибровка шкалы энергий связи (Е_{св}) производилась по пику Ce3d_{3/2}-u^{**} церия (E_{св}= 916,7 эВ) в случае катализаторов PtFe/CZ-dep до и после ПК СО и по пику Si2p кремния (E_{св}= 103,3 эВ) в случае катализатора PtFe/SiO₂. Определение относительного содержания элементов в зоне анализа осуществлялось по интегральным интенсивностям РФЭС линий с учетом сечений фотоионизации соответствующих термов [110]. Для детального анализа спектров использовали разложение спектров на индивидуальные составляющие. Соответственно, после вычитания фона по методу Ширли, экспериментальная кривая раскладывалась на ряд линий, соответствующих фотоэмиссии электронов из атомов в различном химическом окружении. Обработка данных производилась с помощью пакета программ CasaXPS [111]. Форма пиков аппроксимирована симметричной функцией, полученной перемножением функций Гаусса и Лоренца.

Для образца 5% Pt/CZ было проведено исследование РФЭС в режиме *pseudo in situ* до и после обработки в водороде при различных температурах, а также после обработки в модельной реакционной смеси. Перед обработкой катализатор втирали в сетку из нержавеющей стали размером $5 \times 4 \text{ мм}^2$. Обработка катализатора была проведена непосредственно в ячейке высокого давления РФЭ спектрометра в атмосфере водорода при температурах 50, 75 и 350 °C. Далее катализатор был перенесен в камеру анализатора спектрометра без контакта с атмосферой воздуха, где проходило исследование. Аналогичным образом происходила последующая обработка катализатора в реакционной атмосфере. Краткое описание исследованных образцов приведено в Таблице 2.3.

Обработка катализатора в ячейке высокого давления РФЭ спектрометра проходила следующим образом:

- 1. Загрузка образца, откачка до высокого вакуума (10⁻⁷ мбар), напуск водорода или реакционной среды (≈1000 торр, объем ячейки ≈0,2л).
- Нагрев до заданной температуры в течение 10 минут, обработка при заданной температуре в течение 30 минут.
- 3. Прокачка и охлаждение до комнатной температуры в вакууме.
- 4. Перенос образца в камеру анализатора РФЭ спектрометра.

Таблица 2.3 – Краткое описание условий обработки свежеприготовленного катализатора 5% Pt/CZ при исследовании *pseudo in situ* PФЭC

№	Образец	Обработка	Обозначение	
1		Свежеприготовленный, невосстановленный	Исходный	
2		1000 мбар H2, T = 50 °С	H ₂ -50 °C	
3		1000 мбар H ₂ , T = 75 °С	H ₂ -75 °C	
4	5% Pt/CZ	1000 мбар H ₂ , T = 350 °С	H ₂ -350 °C	
5	1	Модельная смесь: CO ₂ (1 мл/мин), CO (0,6 мл/мин) и H ₂ (2 мл/мин), продували через сатуратор с дистиллированной водой, находящейся при 0 °C, 1000 мбар, T = 350 °C	ПК СО-350 °С	

Также исследование в режиме *pseudo in situ* РФЭС проводили для 5% Pt/CZ после ПК СО. Обработка образца выполнялась в ячейке высокого давления, которая позволяет использовать различные газовые среды при давлениях вплоть до 1 бар и температуры до 400 °C с последующим переносом образца в камеру анализатора для регистрации РФЭ-спектров без промежуточного контакта с воздухом. Сначала были измерены РФЭ-спектры исходного образца, после чего образец восстанавливали в ячейке высокого давления в 300 мбар H₂ при 350 °C в течение 1 часа. Затем образец обрабатывали в 300 мбар CO при 25, 150 и 300 °C в течение 1 часа при каждой заданной точке. На следующем этапе образец был обработан в 430 мбар смеси H₂:CO₂= 3:1 при 300 °C. После каждой обработки образцы охлаждали до комнатной температуры, затем газ откачивали из ячейки, и образец перемещали в камеру анализатора для регистрации РФЭ-спектров. Краткое описание исследованных образцов приведено в Таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Краткое описание условий обработки испытанного в ПК СО катализатора 5% Pt/CZ при исследовании *pseudo in situ* РФЭС

№	Образец	Обработка	Обозначение
1		После ПК СО	Исходный
2		300 мбар H ₂ , T = 350 °С	H ₂ -350 °C
3	50/ Dt/CZ	300 мбар СО, Т = 25 °С	CO-25 °C
4	5% Pl/CZ	300 мбар СО, Т = 150 °С	CO-150 °C
5		300 мбар СО, Т = 350 °С	CO-350 °C
6		430 мбар H ₂ :CO ₂ = 3:1, T = 300 °C	ПК СО-350 °С

Глава 3. Влияние состава и структуры Pt-содержащих катализаторов на их свойства в реакции паровой конверсии СО

3.1. Структура и каталитические свойства Pt-M порошков (M = Fe, Cu)

Полученные методом термического разложения ДКС Рt-содержащие биметаллические порошки $Pt_{0,5}M_{0,5}$ и Pt-MO_x (M = Cu, Fe) были изучены комплексом физико-химических методов. Так, по данным низкотемпературной адсорбции N₂, удельная площадь поверхности всех образцов составила $\approx 10 \text{ м}^2/\text{r}$, что считается относительно высоким показателем для порошков, не стабилизированных ПАВ или пористым носителем.

В Таблице 3.1 приведен фазовый состав и размер области когерентного рассеяния (ОКР) полученных порошков по данным рентгенофазового анализа (РФА) [112].

T_{2}	блица З 1	Ĉ	Базоргий	состар	биметаплинеских	TODOULKOB	по	TOTHER IN	PФ	۸
1 a	олица 5.1		Разовыи	COCTAD		порошков і	пo,	даппым	$\mathbf{I} \Psi I$	α

Образец	Фазовый состав	Размер ОКР, нм				
Pt _{0,5} Cu _{0,5}	$Pt_{0,5}Cu_{0,5}$ Упорядоченный твердый раствор (интерметаллид, пр. гр $R3m$) состава $Pt_{0,5}Cu_{0,5}$					
Pt _{0,5} Fe _{0,5}	Смесь частично упорядоченного твердого раствора Fe _{0,55} Pt _{0,45} (пр. гр. <i>P</i> 4/mmm) и небольшого количества неупорядоченного твердого раствора Fe _{0,15} Pt _{0,85} (пр. гр. <i>F</i> m3m)	_				
Pt-FeO _x	Смесь Pt и Fe ₂ O ₃ , в незначительном количестве присутствует Fe ₃ O ₄	4 (Pt)				
Pt-CuO _x	Смесь Pt, Cu _x Pt _{1-x} O и следовых количеств CuO	4 (Pt)				

Видно, что образцы, полученные разложением ДКС в восстановительной атмосфере, представляют собой биметаллическую фазу твердого раствора. В то же время, использование окислительной атмосферы приводит к формированию смесей металлической Pt с оксидами железа в случае M = Fe либо смешанным оксидом $Cu_xPt_{1-x}O$ и следовыми количествами CuO в случае M = Cu. Стоит отметить, что для образцов Pt-MO_x характерен меньший размер OKP Pt-содержащей фазы по сравнению с $Pt_{0.5}Cu_{0.5}$. Это дает основания полагать, что удельная площадь поверхности Pt, доступной для адсорбции CO, в окисленных образцах больше, что может оказывать положительное влияние на каталитические свойства порошков в ПК CO.

Результаты исследования биметаллических порошков методом ПЭМ в целом соотносятся с данными о фазовом составе образцов, полученных с помощью РФА (Рисунок 3.1, 3.2). В случае образца Pt_{0,5}Cu_{0,5} была обнаружена фаза твердого раствора Pt_{0,5}Cu_{0,5} с межплоскостным

расстоянием 0,4167 нм (Рисунок 3.1в); фазы с межплоскостными расстояниями 0,4287 нм (Рисунок 3.1д) и 0,4383 нм (Рисунок 3.1е) в образце Pt-CuO_x, вероятнее всего, представляют собой смешанный оксид Cu_xPt_{1-x}O, а расстояние 0,2192 нм соответствует металлической платине (Рисунок 3.1е).



Рисунок 3.1 – Микрофотографии ПЭМ образцов биметаллических порошков (а–в) Pt_{0,5}Cu_{0,5}, (г–е) Pt-CuO_x

Для Pt-Fe порошков было зафиксировано присутствие фазы $Pt_{0,85}Fe_{0,15}$ с межплоскостным расстоянием 0,2233 нм (Рисунок 3.2в) в составе образца $Pt_{0,5}Fe_{0,5}$, Fe_2O_3 (0,3708 нм; Рисунок 3.2д) и Pt (0,2207 нм; Рисунок 3.2е) в составе Pt-FeO_x.



Рисунок 3.2 – Микрофотографии ПЭМ образцов биметаллических порошков (а–в) Pt_{0,5}Fe_{0,5}, (г–е) Pt-FeO_x

Методом ПЭМ также было выявлено наличие некоторых неоднородностей состава и структуры образцов, которые, по-видимому, не были обнаружены по причине малого количества или размера частиц примесных фаз. Так, например, на микрофотографиях ПЭМ образца Pt_{0,5}Cu_{0,5} (Рисунок 3.1а-в) помимо биметаллической фазы также присутствуют включения металлической меди (0,2087 нм; Рисунок 3.1в). В случае образца Pt_{0,5}Fe_{0,5} дополнительно была обнаружена биметаллическая фаза Pt_{0,68}Fe_{0,32} (0,3842 нм; Рисунок 3.26) [112].

Поскольку в составе реакционной смеси ПК СО присутствуют как восстановительные (CO, H₂), так и окислительные (H₂O, CO₂) агенты, было проведено исследование устойчивости образцов в восстановительной (6,5 % H₂/He) и окислительной (20 % O₂/Ar) атмосферах методом ТГ в случае Pt-MO_x и Pt_{0,5}M_{0,5}, соответственно.

На Рисунке 3.3 представлены кривые изменения массы при нагреве образцов $Pt_{0,5}Cu_{0,5}$ и Pt-CuO_x в окислительной и восстановительной атмосфере, соответственно. Видно, что окисление меди, находящейся в твердом растворе $Pt_{0,5}Cu_{0,5}$, начинается при 225 °C. При температуре 375 °C скорость набора массы уменьшается, что связано с формированием фазы CuO и металлической платины, которая в свою очередь также окисляется кислородом в присутствии меди с образованием нестехиометрического смешанного оксида $Cu_x Pt_{1-x}O$. Согласно данным РФА, при температуре 600 °C в образце присутствуют фазы Pt, $Cu_x Pt_{1-x}O$ и небольшое количество CuO.



Рисунок 3.3 – Кривые ТГ, полученные при нагреве образцов Pt_{0,5}Cu_{0,5} в 20 % O₂/Ar (красная) и Pt-CuO_x в 6,5 % H₂/He (синяя)

Порошок Pt-CuO_x исходно представляет собой смесь Pt, Cu_xPt_{1-x}O и сверхмалого количества CuO. При нагреве такого образца в атмосфере водорода восстановление начинается уже при комнатной температуре, а существенное уменьшение массы образца наблюдается от 100 °C. Стоит отметить, что на кривой потери массы наблюдается перегиб при температуре

227 °C, что, по-видимому, связано с формированием промежуточной фазы Cu₂O. Дифракционная картина продукта, полученного при температуре 600 °C, соответствует чистой фазе упорядоченного твердого раствора Pt_{0,5}Cu_{0,5}.

Окисление образца $Pt_{0,5}Fe_{0,5}$ начинается при температуре 157 °C (Рисунок 3.4), при этом на кривой набора массы не наблюдается существенных перегибов до температуры 600 °C, что свидетельствует об одновременном процессе окисления как частично упорядоченного твердого раствора $Fe_{0,55}Pt_{0,45}$, так и разупорядоченного $Fe_{0,15}Pt_{0,85}$ [112]. Масса образца увеличивается на 6 % – это соответствует присоединению одного атома кислорода к одной формульной единице FePt. При этом на дифрактограмме образца, полученного при температуре 600 °C, наблюдаются рефлексы, соответствующие металлической Pt, оксиду Fe_2O_3 , а также фазе FePt₃, присутствующей в незначительном количестве. Наличие последней фазы указывает на кинетическое затруднение при окислении железа, находящегося в объеме твердого раствора.



Рисунок 3.4 – Кривые ТГ, полученные при нагреве образцов Pt_{0,5}Fe_{0,5} в 20 % O₂/Ar (красная) и Pt-FeO_x в 6,5 % H₂/He (синяя)

Восстановление образца Pt-FeO_x также, как и в случае Pt-CuO_x, начинается уже при комнатной температуре, протекает в одну стадию и заканчивается при температуре 600 °C [112]. Однако скорость восстановления гораздо ниже по сравнению с Cu-содержащей системой. По данным PФA, в образце, полученном при 600 °C, присутствуют фазы двух твердых растворов со сверхструктурным упорядочением: один на основе FePt₃ (пр.гр. *P*m3m), другой на основе FePt (пр.гр. *P*4/mmm).

Условия проведения реакции ПК СО, используемые в настоящей работе, предполагают наличие избытка Н₂ в исходной смеси (≈50 об.%), поэтому можно предположить, что влияние

присутствующих в смеси в меньших количествах CO_2 и H_2O – более слабых по сравнению с кислородом окислителей – на фазовый состав биметаллического порошка будет незначительным. Таким образом, можно ожидать, что при температурах проведения реакции ПК CO до 400 °C порошки $Pt_{0,5}M_{0,5}$ будут оставаться стабильными и не претерпевать значительных изменений фазового состава, в то время как в случае порошков $Pt-MO_x$ возможно частичное восстановление образца с образованием смеси фаз металлической платины, твердых растворов и оксидов MO_x и/или $Pt_{1-z}M_zO_y$.

В ходе испытаний в реакции ПК СО Pt-Cu порошки не продемонстрировали никакой каталитической активности, а в случае образца Pt-FeO_x небольшое снижение концентрации CO на выходе из реактора наблюдалось только при температурах выше $325 \,^{\circ}$ C (Рисунок 3.5) [112]. Из четырех образцов наилучшие каталитические характеристики показал порошок Pt_{0,5}Fe_{0,5}: при $350 \,^{\circ}$ C концентрация CO в ходе эксперимента снижалась до 5,1 об.%, что соответствовало степени превращения CO 54 %. Тем не менее, ни для одного из исследуемых образцов равновесные значения концентрации CO не достигались в выбранном диапазоне температур, при этом протекания побочной реакции метанирования оксидов углерода не наблюдалось.



Рисунок 3.5 – Температурные зависимости концентрации СО на выходе из реактора после ПК СО в присутствии порошков Pt_{0,5}M_{0,5} и Pt-MO_x (M = Fe, Cu). Пунктирная линия – расчетные равновесные значения концентрации СО без учета протекания побочных реакций. Исходная смесь: 10 об.% CO, 15 об.% CO₂, 45 об.% H₂, 30 об.% H₂O. Скорость потока смеси 75000 мл·г_{кат}⁻¹ч⁻¹

Поскольку Pt-Fe порошки оказались более активны в ПК СО, методом *in situ* PФA с использованием синхротронного излучения (СИ) был проведен более детальный анализ их фазовых и структурных трансформаций при нагреве в восстановительных/окислительных условиях [112]. На исходной дифрактограмме для Pt_{0.5}Fe_{0.5}, полученной *in situ* при продувке

реактора воздухом при 33 °C (Рисунок 3.6), отчетливо видно, что рефлекс на 45,3° разрешается на два пика. Таким образом, исходный образец представлял собой трехфазную смесь, состоящую из твердого раствора Fe_{0,15}Pt_{0,85} (**I**, пр. гр. *F*m3m, a = 3,895 Å, V/Z = 14,8 Å³), Fe_{0,32}Pt_{0,68} (**II**, пр. гр. *P*m3m, a = 3,861 Å, V/Z = 14,4 Å³) и частично упорядоченного твердого раствора Fe_{0,55}Pt_{0,45} (**III**, пр. гр. *P*4/mmm, a = 2,714 Å, c = 3,726 Å, V/Z = 13,7 Å³).



Рисунок 3.6 – Дифракционная картина образца Pt_{0,5}Fe_{0,5}, полученная при 33 °С при продувке воздухом на станции РФА СИ

При нагреве в токе воздуха до 423 °C видимых изменений с твердым раствором I не происходит, в то время как интенсивность базальных рефлексов твердого раствора III уменьшается с одновременным ростом интенсивности рефлексов твердого раствора III (Рисунок 3.7). Таким образом, имеет место межфазная диффузия атомов железа и платины с формированием термодинамически стабильной фазы на основе интерметаллида FePt₃ (пр.гр. *P*m3m). Дальнейшее нагревание приводит к полному исчезновению рефлексов твердого раствора III (562 °C), при этом начиная с 455 °C становится заметным рост интенсивности пиков твердого раствора II и постепенное уменьшение интенсивности пиков твердого раствора II. Так как твердый раствор I представляет собой металлическую платину с включением в решетку атомов железа, можно утверждать, что с 455 °C начинается заметный процесс окисления атомов железа и обогащение твердых растворов по платине. При температуре 562 °C появляются рефлексы на 37,1 и 39,8°, соответствующие рефлексам (104) и (110) фазы Fe₂O₃. Таким образом, как и в случае *ex situ* эксперимента (ТГ), при температуре 600 °C в образце присутствуют

металлическая платина, оксид Fe₂O₃ и небольшое количество твердого раствора на основе структуры FePt₃ (пр.гр. *P*m3m) [112].



Рисунок 3.7 – Дифрактограммы, полученные на станции РФА СИ при нагревании в токе воздуха порошка Pt_{0.5}Fe_{0.5} до 611 °C

Далее в режиме *in situ* был исследован порошок Pt-FeO_x, который представлял собой смесь металлической платины и Fe₂O₃ [112]. Из полученных дифрактограмм видно, что при нагреве в токе H₂ до 350 °C видимых изменений не происходит (Рисунок 3.8). От 350 до 430 °C наблюдается уменьшение интенсивности рефлексов Fe₂O₃, но при этом появление и рост интенсивности рефлексов фазы Fe₃O₄. При температуре 420 °C появляется пик металлического железа, а фазовый состав продукта при этой температуре представлен металлической платиной, железом и Fe₃O₄.

Начиная с температуры 454 °С, у пика металлической платины появляется плечо в области больших углов, что свидетельствует о формировании твердого раствора в системе Pt-Fe. При 470 °С полностью исчезают рефлексы от Fe₃O₄. Нагрев до 620 °С приводит к формированию твердого раствора на основе структуры FePt₃ (пр.гр. *P*m3m) и второго твердого раствора на основе структуры FePt₃ (пр.гр. *P*m3m) и второго твердого раствора на основе структуры FePt₃ (пр.гр. *P*m3m) и второго твердого раствора на основе структуры FePt₃ (пр.гр. *P*m3m) и второго твердого раствора на основе структуры FePt₃ (пр.гр. *P*m3m) и второго твердого раствора на основе структуры FePt₃ (пр.гр. *P*m3m) и второго твердого раствора на основе структуры ГеРt (пр.гр. *P*4/mmm). При этом также присутствуют рефлексы металлической платины и железа.



Рисунок 3.8 – Дифрактограммы, полученные на станции РФА СИ при нагревании в токе водорода порошка Pt-FeO_x до 620 °C

Таким образом, при окислении или восстановлении соответствующих продуктов термолиза комплексной соли наблюдаются обратимые процессы. Стоит отметить, что в процессе восстановления промежуточным продуктом является металлическое железо, которое не образуется в виде индивидуальной фазы в процессе окисления.

Также следует обратить внимание на существенную разницу в температурах начала окисления/восстановления для систем $Pt_{0,5}Fe_{0,5}/Pt$ -FeO_x, полученных по данным TГ и *in situ* PФА. Это может объясняться низкой долей частиц $Pt_{0,5}Fe_{0,5}$ и FeO_x размером менее 5-10 нм, которые обладают наибольшей реакционной способностью. Именно они первыми вступают в реакции окисления/восстановления, что отражается на кривых TГ. Однако, такие частицы практически не вносят вклад в сигнал на дифрактограммах. По всей видимости, в камере РФА СИ также протекают их превращения при низких температурах, что, однако, не отражается в наблюдаемых дифракционных картинах.

Таким образом, для биметаллических порошков $Pt_{0,5}M_{0,5}$ и $Pt-MO_x$ (M = Cu, Fe), полученных разложением соответствующих ДКС, методом РФА был определен их фазовый состав. Согласно полученным данным, продукт разложения ДКС в атмосфере водорода – порошок $Pt_{0,5}Cu_{0,5}$ – содержит одну фазу упорядоченного твердого раствора заданной стехиометрии, в то время как образец $Pt_{0,5}Fe_{0,5}$ представляет собой смесь неупорядоченных или частично упорядоченных твердых растворов с различным соотношением Pt:Fe. Полученные на воздухе порошки Pt-MO_x состояли из фаз металлической платины и оксидов переходного

металла. За исключением Pt-CuO_x, все порошки имели достаточно высокую стабильность в окислительной (Pt_{0,5}M_{0,5}) и восстановительной (Pt-FeO_x) атмосферах при температурах проведения процесса ПК СО (T \leq 350 °C). Однако из четырех образцов только порошок Pt_{0,5}Fe_{0,5} демонстрировал активность в реакции, обеспечивая конверсию CO \approx 50 % при 350 °C в смеси, имитирующей продукт паровой конверсии метана.

3.2. Влияние природы носителя на свойства нанесенных Pt-содержащих катализаторов

Согласно литературному обзору, природа носителя играет важную роль в активности платиновых катализаторов в ПК СО. Несмотря на то, что большая часть исследований посвящена системам на основе оксида церия, для которого характерны высокая кислородная подвижность и большое количество кислородных вакансий на поверхности, также обнаруживается информация об активности в реакции нанесенных катализаторов на основе более «инертных» носителей, например, SiO₂ [113–115], Al₂O₃ [116,117]. Впрочем, стоит отметить, что в случае таких носителей речь чаще всего идет о модельных составах подаваемых в реактор смесей, содержащих только СО, H₂O и иногда инертный газ. В то же время, с практической точки зрения большую ценность имеют данные об активности таких систем в смесях, близких по составу к используемому в реальных условиях синтез-газу. В связи с этим на первом этапе работы было изучено влияние природы носителя на активность в ПК СО платиновых катализаторов в условиях смеси, имитирующей продукт паровой конверсии метана, на примере трех образцов – 1,9% Pt/CZ (CZ = Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂, коммерческий оксид производства ООО «Экоальянс»), 1,9% Pt/SiO₂ и 1,9% Pt/C.

Дисперсность платины в свежеприготовленных образцах до реакции определяли методом импульсной хемосорбции СО. В Таблице 3.2 приведены значения среднего размера частиц и удельной площади поверхности Pt, рассчитанные из полученных данных. Видно, что образцы 1,9% Pt/CZ и 1,9% Pt/SiO₂ характеризуются более высокой дисперсностью нанесенного металла по сравнению с 1,9% Pt/C.

Таблица	3.2 –	Средний	размер	И	удельная	площадь	поверхности	частиц	Pt	В	нанесенных
катализа	горах Г	ІК СО по ,	данным	xe	мосорбции	а CO					

Образец	dрt, нм	SPt, M ² /Γ _{κατ}
1,9% Pt/C	4,7	1,1
1,9% Pt/SiO ₂	1,6	3,3
1,9% Pt/CZ	1,7	3,0

Из зависимости выходной концентрации CO (Рисунок 3.9а) от температуры видно, что образцы нанесенных катализаторов на основе SiO₂ и Сибунита характеризуются крайне слабой активностью в ПК CO до 350 °C в смеси, имитирующей продукт паровой конверсии метана. Побочная реакция метанирования также практически не идет в их присутствии (Рисунок 3.9б). В то же время, в случае 1,9% Pt/CZ при T \approx 325 °C концентрация CO на выходе из реактора достигает равновесного значения (Рисунок 3.9а) [118]. Однако, активность катализатора выше также и в отношении побочной реакции: при T = 350 °C концентрация CH₄ на выходе из реактора достигает 0,07 об. %.



Рисунок 3.9 – Температурные зависимости концентраций CO (a) и CH₄ (б) на выходе из реактора после ПК CO. Пунктирная линия – расчетные равновесные значения концентрации CO без учета протекания побочных реакций. Состав исходной смеси: 10 об.% CO, 15 об.% CO₂, 45 об.% H₂, 30 об.% H₂O. Скорость подачи смеси 30000 мл·г_{кат}⁻¹·ч⁻¹

Для сравнения также представлены результаты испытания промышленного катализатора CuZnAlOx (38 вес.% CuO, 28 вес.% ZnO, 33 вес.% Al₂O₃, 1 вес.% Cr₂O₃; S_{БЭТ} = 75 м²/г) в аналогичных условиях. Как видно, в его присутствии равновесная концентрация CO также достигается при температурах 325-350 °C (Рисунок 3.9а), аналогично 1,9% Pt/CZ, при этом на всем исследуемом диапазоне не наблюдается образования метана (Рисунок 3.9б). Однако стоит отметить, что сразу после восстановления катализатор CuZnAlOx демонстрировал относительно низкую эффективность, и представленные показатели были достигнуты только лишь спустя \approx 3 ч после запуска реакционной смеси в реактор. В то же время, для образца 1,9% Pt/CZ время перехода в стационарное состояние было минимальным: показатели, приведенные на

Рисунке 3.9, наблюдались почти сразу после начала процесса ПК СО и не изменялись значительно в ходе эксперимента.

Образцы 1,9% Pt/CZ и 1,9% Pt/SiO₂ после реакции были исследованы методом ПЭМ. Полученные микрофотографии демонстрируют присутствие высокодисперсных частиц платины в обоих случаях (Рисунок 3.10а,б).



Рисунок 3.10 – Микрофотографии ПЭМ (а-б) и распределения частиц Pt по размерам (в-г) для образцов после ПК CO: (а, в) 1,9% Pt/CZ, (б, г) 1,9% Pt/SiO₂

В случае 1,9% Pt/CZ по уплощенной полусферической форме частиц Pt можно судить о сильном взаимодействии с носителем, что соответствует ранее опубликованным данным. Из построенных распределений частиц по размерам видно (Рисунок 3.10в,г), что в ходе реакции не происходит значительного укрупнения нанесенных частиц металла. Следовательно, низкая активность 1,9% Pt/SiO₂ не может быть объяснена увеличением размера частиц Pt в ходе реакции. Стоит обратить внимание, что в случае 1,9% Pt/CZ размер частиц платины в свежем катализаторе по данным хемосорбции CO (Таблица 3.2) больше, чем в образце после реакции по данным ПЭМ. Как будет более подробно обсуждено далее, это связано с особенностями метода хемосорбции CO: для платиновых катализаторов на основе церий-оксидных носителей он позволяет

достаточно корректно определять лишь площадь доступной поверхности металла, но не средний размер его частиц.

Таким образом, природа носителя в условиях «реальной» смеси действительно является одним из ключевых факторов, радикально влияющих на активность нанесенного платинового катализатора в ПК СО. Высокая эффективность катализатора на основе смешанного оксида церия-циркония согласуется с литературными данными и подтверждает гипотезу о важной роли кислородных вакансий на поверхности оксида в каталитическом цикле.

3.3. Структурные особенности катализатора Pt/Ce0,75Zr0,25O2

Поскольку активность образца 1,9% Pt/CZ значительно превзошла катализаторы, нанесенные на Сибунит и SiO₂, для него было проведено более детальное исследование фазового состава и структуры составляющих его компонентов. С целью получения более достоверных данных, в частности, о состоянии Pt-содержащих фаз, содержание платины в катализаторе Pt/CZ было увеличено до 5 вес.%.

Прежде всего, для корректной интерпретации результатов, полученных для катализатора, необходимо иметь представление о фазовом составе носителя. С этой целью образец носителя CZ (заявленный состав Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂) был исследован методом РФА, полученная дифракционная картина представлена на Рисунке 3.11.



Рисунок 3.11 – Дифракционная картина оксидного носителя CZ

На рентгенограмме наблюдаются интенсивные рефлексы при 28,6, 33,2, 47,6, 56,5°, которые соответствуют фазе оксида с кубической структурой типа флюорита (пространственная группа Fm \Im m). Средний размер кристаллитов составил 10,0±0,5 нм. Параметр решетки a = 5,398(1) Å меньше по сравнению со значением для CeO₂ a = 5,411 Å (PDF# 00-028-0753), что

дает основание предполагать формирование твердого раствора замещения $Ce_{1-x}Zr_xO_2$. Параметр решетки зависит от соотношения Ce/Zr из-за разницы в ионных радиусах катионов Ce⁴⁺ и Zr⁴⁺. Оценка состава оксида была проведена с использованием правила Вегарда на основании данных, приведенных для смешанных оксидов церия-циркония различных составов в базе данных ISCD [106], путем построения линейной аппроксимации. Таким образом было определено, что рассчитанный параметр решетки для CZ соответствует оксиду Ce_{0,93}Zr_{0,07}O₂, что отличается от заданного состава Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂. Одной из причин такого несоответствия может быть присутствие в составе образца других фаз, которые не могут быть обнаружены РФА ввиду их высокой дисперсности [119,120]. С целью проверки этого предположения оксидный носитель CZ был исследован методом распределения атомных пар (PDF).

На Рисунке 3.12a приведен фрагмент экспериментальной кривой функции G(r) для образца СZ. Рефлексы для расстояний r = 3,8, 4,5, 5,4, 5,9, 6,6 Å характерны для оксида кубической структуры типа флюорита. Однако наблюдается асимметрия пиков, особенно связанных с r(Me-Me), где Me = Се или Zr. Это свидетельствует о наличии в исследуемом оксиде более коротких и длинных расстояний Ме-Ме. Таким образом, был сделан вывод, что образец, вероятнее всего, представляет собой смесь двух твердых растворов Ce_{1-x}Zr_xO₂ с различным содержанием циркония. В соответствии с этим предположением была построена модельная наилучшим образом аппроксимирующая функция G(r), экспериментальные данные (Рисунок 3.12б). Полученные значения параметров решетки для двух твердых растворов $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ в этом случае составили a = 5,399 Å и a = 5,223 Å, что соответствует твердым растворам Ce_{0.94}Zr_{0.06}O₂ и Ce_{0.2}Zr_{0.8}O₂, соответственно. Содержание церий- и цирконийобогащенных фаз составило 80 и 20 %, соответственно. Стоит отметить, что фаза Ce0.94Zr0.06O2 была обнаружена методом РФА, в отличие от Ce_{0,2}Zr_{0,8}O₂. По-видимому, это связано с малым размером кристаллитов цирконий-обогащенной фазы (d^{PФA}<3 нм). Таким образом, анализ функции распределения атомных пар позволил выявить фазовую неоднородность образца СZ.



Рисунок 3.12 – (а) экспериментальная кривая функции G(r) для образца CZ в диапазоне r = 3-7 Å; (б) аппроксимирующая кривая G(r) для двухфазной модели

Далее было проведено исследование фазовых и структурных трансформаций катализатора 5% Pt/CZ в ходе восстановления в атмосфере водорода. Так, методом РФА были изучены образцы до восстановления (высушенные после осаждения платины) и после восстановления в H₂ при 350 °C в течение 1 ч. Полученные рентгенограммы в сопоставлении с данными для чистого носителя CZ представлены на Рисунке 3.13. Видно, что для всех трех образцов они схожи, что говорит об отсутствии структурных трансформаций носителя CZ в ходе нанесения платины и последующего восстановления. Для обоих Pt-содержащих образцов не наблюдаются

дополнительные пики, относящиеся к Pt-содержащим фазам. Таким образом, нанесенный компонент в их составе находится в высокодисперсном состоянии.



Рисунок 3.13 – Дифракционные картины носителя CZ (1), образца 5% Pt/CZ до (2) и после (3) восстановления

Исследование образцов 5% Pt/CZ до и после восстановления показало, что, действительно, частицы Pt-содержащей фазы имеют ультрамалые размеры. Так, на микрофотографии ПЭМ невосстановленного образца (Рисунок 3.14а) и картах распределения элементов (Рисунок 3.14б,в) видно, что оксидный носитель равномерно покрыт высокодисперсными частицами Pt-содержащей фазы. Стоит обратить внимание, что они имеют уплощенную форму, что свидетельствует о наличии сильного взаимодействия с носителем. Средний размер нанесенных частиц, согласно построенному распределению, составил 0,5±0,3 нм (Рисунок 3.14г).

После восстановления средний размер частиц немного увеличился до 1,0±0,3 нм (Рисунок 3.15г), однако распределение по размерам осталось достаточно узким, а покрытие носителя платиной – однородным (Рисунок 3.15а-в). Таким образом, можно предположить, что за счет сильного взаимодействия нанесенных частиц платины с носителем происходит их стабилизация.



Рисунок 3.14 – (а) микрофотография ПЭМ невосстановленного 5% Pt/CZ в режиме темного поля; (б, в) карты распределения элементов; (г) распределение частиц по размерам



Рисунок 3.15 – (а) микрофотография ПЭМ восстановленного 5% Pt/CZ в режиме темного поля; (б, в) карты распределения элементов; (г) распределение частиц по размерам

Метод PDF был применен для исследования состояния Pt-содержащей фазы в образцах 5% Pt/CZ до и после восстановления. Принимая, что структура CZ в обоих образцах не

60

изменилась относительно исходной, оказывается возможным построить дифференциальные кривые d-G(r), содержащие информацию только о состоянии нанесенного Pt-содержащего компонента. На Рисунке 3.16а представлена экспериментальная кривая d-G(r) для невосстановленного 5% Pt/CZ в сравнении с модельными кривыми для индивидуальных фаз PtO₂ (PDF # 00-038-1355, пространственная группа P3m1, a = 3,100 Å, c = 4,140 Å) и Pt₃O₄ (PDF # 00-021-1284, пространственная группа Pm3n, a = 5,585 Å).



Рисунок 3.16 – (а) Экспериментальная функция d-G(r) для невосстановленного 5% Pt/CZ (1) в сравнении с G(r), рассчитанной для частиц PtO₂ (2) и Pt₃O₄ (3) (б) Экспериментальная функция d-G(r) для невосстановленного 5% Pt/CZ (1) в сравнении с G(r), рассчитанной для частиц PtO кубической (2) и тетрагональной (3) структуры

Для учета влияния размерного эффекта на интенсивность рефлексов, средний размер частиц оксидов платины при расчетах модельных кривых полагали равным 1,0 нм. Видно, что обе модельные кривые плохо соотносятся с экспериментальной. Таким образом, на поверхности невосстановленного образца 5% Pt/CZ нет частиц соответствующих оксидов.

На Рисунке 3.16б экспериментальная кривая d-G(r) представлена в сравнении с модельными кривыми для кубической (PDF # 00-047-1171, пространственная группа Fm3m, a = 5,143 Å) и тетрагональной (PDF # 00-043-1100, пространственная группа P4₂/mmc, a = 3,077 Å, c = 5,340 Å) структур PtO. Видно, что кривая для тетрагональной структуры содержит характерные для Pt-Pt межатомных расстояний рефлексы при r = 3,07, 5,55 и 6,89 Å, которые отсутствуют в случае экспериментальной кривой. В то же время, модельная функция для кубической структуры PtO хорошо соотносится с d-G(r). В обоих случаях наблюдаются характерные для расстояний Pt-Pt рефлексы при r = 3,64, 5,15, 6,31, 7,28, 8,14 Å. Таким образом, Pt-содержащий компонент в составе невосстановленного 5% Pt/CZ наиболее вероятно представлен частицами PtO кубической структуры. Также, по сравнению с модельной функцией для этой фазы, на экспериментальной кривой имеются несколько дополнительных рефлексов при r = 2,1, 3,2, 4,1 и 5,6 Å. Согласно ранее опубликованным данным [121,122], они могут быть отнесены к связям Pt-O и Pt-Ce, образующимся в случае нахождения иона Pt²⁺ в плоскоквадратной координации [PtO₄] на грани (100) оксида церия. Анализ ближнего атомного порядка для ионов Рt в квадратной координации к атомам кислорода на грани (100) оксида $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ показал, что рефлексы на кривой d-G(r) при r = 4,1 Å и 5,6 Å также могут быть отнесены к связям Pt-Ce (Рисунок 3.17). Таким образом, полученные данные подтверждают наличие сильного взаимодействия между нанесенной Pt-содержащей фазой и оксидным носителем.



Рисунок 3.17 – Структурная модель поверхности грани (100) оксида Ce_{1-x}Zr_xO₂ с ионами Pt в плоскоквадратном кислородном окружении

Кривая d-G(r), описывающая локальную структуру Pt-содержащих фаз в восстановленном 5% Pt/CZ, представлена на Рисунке 3.18. Координационные пики при r = 2,77, 3,92, 4,80, 5,54, 6,20 и 7,34 Å соответствуют металлической платине Pt⁰ (PDF# 00-004-0802; a = 3,923Å). Модельная функция, рассчитанная для Pt⁰, хорошо соотносится с экспериментальной (Рисунок 3.18), однако наблюдается некоторое различие в интенсивности пиков при r = 3,6, 6,3, 8,1 и 9,6 Å. Эти величины соответствуют межатомным расстояниям в PtO кубической структуры (соответствующая модельная кривая также приведена на Рисунке 3.16). Таким образом, полученные данные демонстрируют присутствие в восстановленном образце 5% Pt/CZ преимущественно высокодисперсных частиц Pt⁰. Наличие сигналов, относящихся к PtO, может быть обусловлено как реокислением частиц платины при выносе на воздух, так и взаимодействием металла с оксидным носителем. К сожалению, из-за невысокой интенсивности и наложения рефлексов Pt⁰ и PtO трудно произвести оценку вклада каждой из фаз.



Рисунок 3.18 – Экспериментальная кривая d-G(r) для восстановленного 5% Pt/CZ в сравнении с модельными кривыми для частиц Pt⁰ и PtO

Таким образом, методами РФА и PDF был исследован фазовый состав носителя CZ. Установлено, что он представляет собой смесь твердых растворов $Ce_{0,94}Zr_{0,06}O_2$ (80 %) и $Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2$ (20 %). Согласно данным ПЭМ, свежеприготовленный образец 5% Pt/CZ как до, так и после восстановления содержит высокодисперсные частицы Pt-содержащей фазы: до восстановления их средний размер составлял $0,5\pm0,3$ нм, в ходе восстановления происходило небольшое укрупнение до $1,0\pm0,3$ нм. При этом распределение частиц по поверхности носителя до и после восстановительной обработки было равномерным. Методом PDF было определено, что в образце 5% Pt/CZ до восстановления нанесенные частицы представляют собой фазу PtO кубической структуры (пространственная группа Fm3m, a = 5,143 Å). После восстановления Ptсодержащий компонент представлен преимущественно фазой металлической платины. Однако, на кривых d-G(r) также были обнаружены рефлексы, характерные для связей Pt-O в кубической структуре PtO; их присутствие может быть связано как с реокислением частиц платины при выносе на воздух, так и с сильным взаимодействием металла с носителем.

3.4. Влияние состава смешанного оксида церия-циркония на свойства нанесенных Ptсодержащих катализаторов

Согласно обзору литературы, содержание и природа допирующих металлов в смешанных оксидах церия также может оказывать влияние на активность нанесенных катализаторов за счет изменений в кислородной подвижности и способности к восстановлению поверхности оксида с образованием кислородных вакансий. В рамках данной работы это было изучено на примере двух смешанных оксидов, взятых в качестве носителей для платиновых катализаторов, – коммерческого Ce_{0,4}Zr_{0,5}Y_{0,05}La_{0,05}O₂ (CZYLa) и синтезированного в лаборатории Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ (s-CZ) [123]. На их основе были приготовлены образцы с содержанием Pt 1,9 и 5 вес.%.

Текстурные характеристики свежих образцов, содержащих 5 вес.% Pt, а также чистых носителей были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота (Таблица 3.3). Для обоих носителей после нанесения платины наблюдалось небольшое уменьшение величин площади удельной поверхности, объема пор и среднего диаметра пор (S_{БЭТ}, V_{пор}, d_{пор}, соответственно), что может свидетельствовать об осаждении металла в пористом пространстве носителя. Однако, поскольку эти изменения не превышают погрешности измерения (≈10 отн.%), их вряд ли можно считать значительными.

Таблица 3.3 – Текстурные характеристики образцов носителей и свежих катализаторов, содержащих 5 вес.% Pt (точность определения составляет 10 отн.%)

Образец	Ѕбэт, м²/г	Vпор, см ³ /г	dпор, средний, Å	Vмикропор, см ³ /г
s-CZ	80	0,22	108	0
CZYLa	73	0,36	196	0
5% Pt/s-CZ	78	0,20	101	0
5% Pt/CZYLa	70	0,32	180	0

Испытания катализаторов в ПК СО в смеси, имитирующей продукт паровой конверсии метана, показали, что при одинаковом содержании платины значительного влияния носителя на эффективность процесса не наблюдается (Рисунок 3.19а) [123]. В отношении побочной реакции

метанирования оксидов углерода, которая может протекать в данных условиях, также не отмечается существенных отличий (Рисунок 3.19б).



Рисунок 3.19 – Температурные зависимости концентраций CO (a) и CH₄ (б) на выходе из реактора после ПК CO. Пунктирная линия – расчетные равновесные значения концентрации CO без учета протекания побочных реакций. Состав исходной смеси: 10 об.% CO, 15 об.% CO₂, 45 об.% H₂, 30 об.% H₂O. Скорость подачи смеси 30000 мл·г_{кат}⁻¹·ч⁻¹

Стоит отметить, что увеличение загрузки платины положительно влияет на температуру максимальной степени превращения CO. Так, в случае катализаторов с 5 вес.% Pt минимальная концентрация CO наблюдается при T ≈ 280 °C, в то время как для 1,9 вес.% Pt – только при T ≈ 310 °C. Проведение процесса ПК CO при более низких температурах предпочтительно не только с точки зрения более высокой степени превращения CO в CO₂ – из Рисунка 3.19б видно, что при T < 280 °C вклад побочной реакции метанирования минимален, что позволяет получить более чистый водород на выходе из реактора.

Платиновые катализаторы с содержанием Pt 5 вес.% до и после ПК СО, а также оксидные носители в чистом виде были исследованы методом РФА (Рисунок 3.20) [123].



Рисунок 3.20 – Дифракционные картины материала носителя (1) и катализатора до (2) и после испытаний в реакции ПК СО (3): (a) s-CZ, (б) CZYLa

Согласно полученным данным, материал носителя s-CZ является однофазным твердым раствором замещения с кубической структурой типа флюорита (пространственная группа Fm3m) (Рисунок 3.20a). Значение параметра кубической ячейки *a* смешанного оксида Ce_{1-x}Zr_xO₂ составляет 5,352(1) Å. Определенное по параметру решетки соотношение катионов соответствует заданному при синтезе, что указывает на однородность приготовленного оксида по составу. Средний размер OKP D_{PФA} = 5,0 ± 0,5 нм. Материал носителя CZYLa представляет собой смешанный оксид со структурой типа флюорита (Рисунок 3.206). Значение параметра решетки *a* = 5,251(1) Å меньше по сравнению с таковым для диоксида церия CeO₂ (PDF#00-043-

1002, a = 5,411 Å) за счет сильного катионного модифицирования с образованием твердого раствора замещения. Средний размер ОКР $D_{P\Phi A} = 8,0 \pm 0,5$ нм.

Поскольку при сравнении дифракционных картин катализаторов и носителей (Рисунок 3.20) не отмечается дополнительных рефлексов от окристаллизованных платиносодержащих фаз, образцы дополнительно были исследованы методом распределения атомных пар. В случае нанесенных катализаторов, кривая распределения атомных пар G(r) содержит информацию о межатомных расстояниях как в нанесенных частицах, так и в материале носителя. Для извлечения данных о локальном упорядочении атомов в частицах активного компонента рассчитывали разностные кривые (d-G(r)) между нормированным кривыми G(r) катализатора и материала носителя (Рисунок 3.21) [123].



Рисунок 3.21 – Разностные функции d-G(r), описывающие локальное упорядочение атомов в катализаторах 5% Pt/CZYLa (3) и 5% Pt/s-CZ (4) в сравнении с модельными функциями G(r) для частиц металлической платины Pt⁰, рассчитанными без учета размера частиц (1) и для частиц размером 1,5 нм (2)

На разностных кривых d-G(r), отображающих упорядочение атомов платины, наблюдаются интенсивные координационные пики на расстояниях r = 2,75; 4,80; 7,32 Å (Рисунок 3.21), что соответствует кристаллической структуре Pt⁰. Модельная кривая G(r), рассчитанная для частиц Pt⁰, хорошо соответствует экспериментальным. Наблюдаемое на экспериментальных кривых d-G(r) постепенное уменьшение амплитуд координационных пиков с увеличением расстояния связано с размерным эффектом. Модельная кривая G(r), рассчитанная для частиц Pt⁰ размером 1,5 нм, намного лучше соответствует экспериментальным кривым d-G(r). Таким образом, проведенный анализ ближнего порядка атомов показал, что испытанные в реакции ПК СО катализаторы преимущественно содержат ультрадисперсные частицы

металлической платины Pt⁰. Стоит отметить, что метод распределения атомных пар не является методом прецизионного анализа размера частиц. Для более точного определения размера частиц необходимо привлечение дополнительных методов.

Катализаторы после реакции также были изучены методами ПЭМ и хемосорбции СО. Так, на Рисунке 3.22 представлены микрофотографии образцов катализаторов с 5 вес.% Pt [123].



Рисунок 3.22 – Микрофотографии ПЭМ для образцов 5% Pt/s-CZ (а-в) и 5% Pt/CZYLa (г-е) после ПК СО. Белым обведены частицы платины

Видно, что после реакции частицы Pt имеют форму, близкую к полусферической, сохраняют высокую дисперсность и распределены равномерно. Эти данные подтверждают состоятельность метода сорбционно-гидролитического осаждения как подхода, позволяющего получать катализаторы с хорошей воспроизводимостью размера частиц наносимого металла.

Из распределений частиц Pt по размерам (Рисунок 3.23), построенных по данным ПЭМ, следует, что в случае всех 4 образцов средний размер частиц Pt не превышает 2 нм [123]. При этом стоит обратить внимание, что в случае носителя s-CZ он, независимо от загрузки Pt, оказывается меньше по сравнению с катализаторами на основе CZYLa. Вероятно, это связано с большей S_{БЭТ} s-CZ (Таблица 3.3).



Рисунок 3.23 – Распределения частиц Pt по размерам, рассчитанные из данных ПЭМ, для образцов 1,9; 5% Pt/s-CZ и 1,9; 5% Pt/CZYLa

Неожиданно, средний размер частиц Pt, рассчитанный из данных хемосорбции CO, во всех 4 случаях оказался в 2-3 раза больше определенного из данных ПЭМ (Таблица 3.4) и метода распределения атомных пар [123]. С учетом известного факта о «декорировании» частиц металла носителем при наличии сильного взаимодействия между ними, можно предположить, что часть поверхности частиц Pt может быть недоступна для хемосорбции CO. Также стоит иметь в виду, что на результат может влиять неточное соответствие реальной картине используемых для расчетов допущений о сферической форме частиц и адсорбции одной молекулы CO на одном атоме Pt. В частности, сообщается о неприменимости метода для определения размера частиц менее 1,2 нм [109].

69

Образец	Цикл*	Spt, M ² /Γ _{KaT}	Spt, M ² /ГPt	dрt,, нм
1.9% Pt/s-C7	1	2,3	121	2,3
1,970 1 0 5 CZ	2	3,3	174	1,6
5% Pt/s-C7	1	3,3	65	4,3
570 TUS CZ	2	4,0	81	3,5
1.9% Pt/C7YI.a	1	1,9	100	2,8
1,570 I U CZ I La	2	4,1	215	1,3
5% Pt/CZYL a	1	2,4	49	5,7
	2	3,4	68	4,1

Таблица 3.4 – Удельные площади поверхности и размеры частиц Pt, рассчитанные из данных хемосорбции CO

*Цикл включает в себя восстановление образца водородом, охлаждение, титрование образца СО и регенерацию на воздухе. Подробно процедура описана в разделе 2.3.5.

Следует отметить, что после первого цикла хемосорбции и выдержки на воздухе повторные измерения привели к бо́льшим значениям удельной площади поверхности и, следовательно, меньшему размеру частиц Pt. Особенно заметна эта разница в случае катализаторов на основе CZYLa. Без дополнительных исследований трудно говорить о причинах наблюдаемого явления. Однако можно предположить, что при выносе катализаторов на воздух происходит выход на поверхность частиц Pt, за счет чего доля доступной поверхности становится больше. Кроме того, также известно о сегрегации частиц Pt при обработке в окислительной атмосфере [124,125].

К сожалению, корректный расчет удельной каталитической активности (УКА) катализатора в данном случае является затруднительным ввиду неоднозначности данных о площади доступной поверхности нанесенной платины, полученных методом хемосорбции СО, поэтому о влиянии состава носителя на скорость реакции можно судить только косвенно. Расчет скорости реакции, отнесенной на 1 грамм Pt, для катализаторов с 5 вес.% Pt показал, что при степени превращения CO менее 30 % этот показатель практически одинаков для двух катализаторов (Рисунок 3.24) [123]. Учитывая более высокую дисперсность частиц Pt в случае s-CZ, можно предположить, что скорость реакции ПК CO в пересчете на активный центр выше в случае катализаторов Pt/CZYLa. Однако эта разница, по-видимому, невелика, поэтому компенсируется различием в удельной поверхности носителей, приводя к одинаковой эффективности катализаторов (Рисунок 3.19).



Рисунок 3.24 – Скорость реакции ПК СО, приведенная на грамм Pt, для катализаторов с содержанием Pt 5 вес.%. Состав исходной смеси: 10 об.% CO, 15 об.% CO₂, 45 об.% H₂, 30 об.% H₂O. Скорость потока смеси 30000 мл·г_{кат}⁻¹·ч⁻¹

Таким образом, состав смешанного оксида церия действительно может влиять на активность катализатора в ПК СО, однако эти изменения не столь радикальны и могут быть заметны только в случае отсутствия различий в текстурных характеристиках носителя и размере частиц активного компонента. Поэтому разработка подходов к увеличению удельной площади поверхности носителей и дисперсности нанесенного активного компонента может привести к лучшим результатам по сравнению с перебором различных комбинаций и соотношений допирующих металлов в оксиде церия.

3.5. Влияние природы второго нанесенного металла (M = Fe, Cu, Co, Ni) на каталитические свойства Pt-M/Ce0,75Zr0,25O2

Для исследования влияния второго металла на активность платиновых катализаторов в ПК СО была приготовлена серия образцов PtM/CZ-dep (M = Fe, Cu, Co, Ni) с содержанием Pt 1,9 вес.% и мольным соотношением Pt:M \approx 1,5. Свежеприготовленные катализаторы были исследованы методом хемосорбции CO. Однако, стоит иметь в виду, что точность получаемых этим способом данных в случае биметаллических катализаторов невелика по нескольким причинам:

 Определение точного соотношения числа поверхностных атомов Pt и M = Ni, Co, Cu, Fe затруднено, а потому определить количество CO, сорбированного на каждом из металлов по отдельности, практически невозможно;

- Зарядовое состояние М в условиях эксперимента по хемосорбции СО неизвестно, в связи с этим невозможно достоверно определить, имеет ли место хемосорбция СО на атомах М в принципе;
- Одним из допущений, используемых при обработке результатов хемосорбции СО, является предположение о том, что на одном атоме металла сорбируется одна молекула СО. Строго говоря, это не всегда может быть так.

Тем не менее, полученные данные в сочетании с результатами каталитических испытаний и исследований ПЭМ позволяют сделать некоторые предположения относительно взаимосвязи состояния нанесенной фазы и свойств образца в реакции паровой конверсии СО. В Таблице 3.5 представлены мольные соотношения хемосорбированного СО к общему количеству нанесенного металла (CO/(Pt+M)) и платины (CO/Pt). Соответственно, чем больше эти соотношения, тем выше дисперсность нанесенного металла. К сожалению, без привлечения дополнительных методов трудно сказать, какое из них является более корректным.

Таблица 3.5 – Результаты исследования образцов PtM/CZ-dep (M = Ni, Cu, Co, Fe) и 1,9% Pt/CZ методом хемосорбции CO

Образец	CO/(Pt+M)	CO/Pt
1,9% Pt/CZ	0,65	0,65
PtFe/CZ-dep	0,17	0,49
PtCu/CZ-dep	0,15	0,40
PtCo/CZ-dep	0,14	0,39
PtNi/CZ-dep	0,25	0,68

Как видно из представленных данных, даже без учета хемосорбции СО на переходном металле соотношение CO/Pt заметно меньше в случае M = Co, Cu, Fe, что свидетельствует о более низкой дисперсности и меньшей площади доступной поверхности Pt по с равнению с 1,9% Pt/CZ.

Образец PtFe/CZ-dep был исследован методом ПЭМ. Из полученных микрофотографий видно, что поверхность носителя равномерно покрыта частицами Pt размером менее 3 нм (Рисунок 3.25а, в, 3.26а).


Рисунок 3.25 – Микрофотография ПЭМ образца PtFe/CZ-dep (а) и соответствующие карты распределения элементов: Fe, Zr, Ce, Pt (б), Pt (в), Fe (г)

Стоит отметить, что, по данным локального элементного анализа (ЭДС), железо также распределено по поверхности носителя равномерно (Рисунок 3.25г), однако зафиксировать размер частиц Fe-содержащей фазы затруднительно из-за низкой контрастности относительно смешанного оксида церия-циркония. При этом результаты картирования не позволяют утверждать, что частицы на поверхности носителя являются сплавными (Рисунок 3.256-г). Например, по картам распределения Pt и Fe для области, представленной на Pисунке 3.26а, видно, что полусферическая частица размером ≈2 нм состоит преимущественно из платины (Рисунок 3.26б,в). Таким образом, метод последовательного нанесения металлов нельзя рассматривать как подход к получению биметаллической фазы на поверхности CZ.



Рисунок 3.26 – Микрофотография ПЭМ образца PtFe/CZ-dep (а) и соответствующие карты распределения элементов: Pt (б), Fe (в)

Каталитические свойства образцов PtM/CZ-dep в ПК СО были изучены в условиях, аналогичных условиям испытаний 1,9% Pt/CZ, содержащего эквивалентное количество платины. На Рисунке 3.27а представлены полученные зависимости выходной концентрации СО от температуры.



Рисунок 3.27 – Температурные зависимости концентраций СО (а) и CH₄ (б) на выходе из реактора после ПК СО. Состав исходной смеси: 10 об.% СО, 15 об.% СО₂, 45 об.% H₂, 30 об.% H₂O. Скорость подачи смеси 30000 мл·г_{кат}⁻¹·ч⁻¹

Видно, что эффективность биметаллического катализатора в случае M = Fe, Co, Ni сопоставима с 1,9% Pt/CZ, а при M = Cu – значительно ниже. При этом стоит отметить, что образцы 10 вес.% Ni/CZ и 1,2 вес.% Fe/CZ (результаты испытаний не приведены) не были активны в ПК СО в аналогичных условиях. Таким образом, с учетом гораздо более низкой

дисперсности Pt в биметаллических образцах, можно предположить, что в случае M = Fe, Co имеет место значительный рост УКА, приведенной на площадь поверхности Pt, относительно 1,9% Pt/CZ. Однако, природа влияния переходных металлов на активность катализатора пока неясна.

Также следует обратить внимание на различную селективность образцов PtM/CZ-dep в отношении побочной реакции метанирования оксидов углерода (Рисунок 3.276). Видно, что наибольшее количество метана образуется в присутствии PtNi/CZ-dep – при 350 °C его концентрация на выходе из реактора достигает 1 об.%. По-видимому, более низкие концентрации CO на выходе из реактора в случае этого образца достигались за счет существенного вклада реакции метанирования. С другой стороны, в присутствии PtFe/CZ-dep образование CH₄ не наблюдалось при T \leq 330 °C (Рисунок 3.276). Таким образом, именно Pt-Fe система представляет наибольший интерес для дальнейшего изучения, поскольку присутствие Fe способствует не только росту удельной активности катализатора, но и подавлению побочной реакции метанирования.

С целью получения более детальной информации о состоянии катализатора PtFe/CZ-dep до и после ПК СО было проведено его исследование методом РФЭС. Спектры Pt4f исследованных катализаторов представлены на Рисунке 3.28а.



Рисунок 3.28 – РФЭ-спектры Pt4f (а) и Fe2p (б) катализатора PtFe/CZ-dep до и после ПК СО. Спектры нормированы на суммарную интегральную интенсивность соответствующих спектров Zr3d и Ce3d

Как известно, 4f-уровень платины вследствие спин-орбитального взаимодействия расщепляется на два подуровня Pt4f_{7/2} и Pt4f_{5/2}, спин-орбитальное расщепление которого составляет 3,33 эВ. Спектры Pt4f катализаторов аппроксимируются одним асимметричным дублетом Pt4f_{7/2}–Pt4f_{5/2} с энергией связи Pt4f_{7/2} в районе 71,1-71,2 эВ. В литературе для массивных образцов металлической платины энергия связи Pt4f_{7/2} составляет 71,1-71,2 эВ [126]. В свою очередь для массивных PtO, PtO₂ и Pt(OH)₄ значения энергия связи Pt4f_{7/2} лежат в диапазоне 72,3-72,4 эВ [127,128], 74,0-74,1 эВ [128,129] и 74,2-74,4 эВ [128,129]. Наблюдаемые в случае PtFe/CZ-dep энергии связи равны 71,2 и 71,1 эВ до и после реакции, соответственно (Рисунок 3.28а). Таким образом, можно сделать вывод, что в обоих случаях платина находится в металлическом состоянии.

Спектры Fe2p исследованных образцов представлены на рисунке 3.286. Как можно заметить, спектры Fe2p представляют собой дублет Fe2 $p_{3/2}$ –Fe2 $p_{1/2}$, интегральные интенсивности компонент которого соотносятся как 2:1. Для обоих образцов спектры Fe2p описываются одним дублетом с энергией связи пика Fe2 $p_{3/2}$ в районе 709,4-709,5 эВ. В соответствии с литературными данными железо в составе оксидов FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃ и FeOOH характеризуется значениями энергии связи Fe2 $p_{3/2}$ в диапазонах 709,5-710,2, 710,1-710,6, 710,7-711,2 и 710,7-711,2 эВ, соответственно [130–133]. Таким образом, как в свежем PtFe/CZ-dep, так и в образце после реакции железо находится в состоянии Fe²⁺. Вместе с тем стоит отметить, что образцы исследовали после выноса на воздух, и это могло оказать существенное влияние на состояние поверхности катализаторов.

Fe- и Cu-содержащие платиновые биметаллические катализаторы с содержанием Pt 1,9 вес.% и мольным соотношением Pt:M = 1:1 также были приготовлены методом пропитки комплексами-предшественниками соответствующих ДКС, из которых ранее получали биметаллические порошки. Образцы $Pt_{0,5}M_{0,5}/CZ$ -ДКС (M = Fe, Cu) были получены прокаливанием пропитанных предшественниками ДКС носителей в H₂, в то время как для получения Pt-CuO_x/CZ водород заменяли на воздух. Полученные образцы были испытаны в реакции ПК СО (Рисунок 3.29a,6).

Видно, что среди Pt-Fe систем катализатор PtFe/CZ-dep обладает большей эффективностью, обеспечивая достижение равновесной концентрации CO при более низкой температуре по сравнению с Pt_{0,5}Fe_{0,5}/CZ-ДКС (Рисунок 3.29а).



Рисунок 3.29 – Температурные зависимости концентраций CO (a) и CH₄ (б) на выходе из реактора после ПК CO. Пунктирная линия – расчетные равновесные значения концентрации CO без учета протекания побочных реакций. Состав исходной смеси: 10 об.% CO, 15 об.% CO₂, 45 об.% H₂, 30 об.% H₂O. Скорость подачи смеси 30000 мл·г_{кат}⁻¹·ч⁻¹

В то же время, в случае Pt-Cu значительного влияния способа приготовления катализатора на его эффективность в реакции не наблюдалось [134]. Однако, в присутствии PtCu/CZ-dep более интенсивно протекала побочная реакция метанирования (Рисунок 3.29б). По-видимому, это связано с более высокой дисперсностью Pt в этом катализаторе, поскольку при хемосорбции CO на Pt-Cu образцах, полученных из ДКС, поглощения не наблюдалось, что может говорить о малой площади доступной поверхности платины.

Это согласуется и с данными ПЭМ: на микрофотографиях образцов Pt_{0,5}Cu_{0,5}/CZ-ДКС и Pt-CuO_x/CZ (Рисунок 3.30) обнаруживаются большие частицы биметаллических Pt-Cu фаз, размер которых превышает 10 нм [134]. Кроме того, присутствуют также и высокодисперсные частицы платины размером до 5 нм.



Рисунок 3.30 – Микрофотографии ПЭМ образцов Pt0,5Cu0,5/CZ-ДКС (а, б) и Pt-CuOx/CZ (в, г)

Образец Pt_{0,5}Fe_{0,5}/CZ-ДКС также был исследован методом ПЭМ с локальным элементным анализом. Видно, что частицы металла распределены по поверхности оксидного носителя достаточно равномерно (Рисунок 3.31), однако, по-видимому, неоднородны по составу.



Рисунок 3.31 – (а) и (д) микрофотографии ПЭМ Pt_{0,5}Fe_{0,5}/CZ-ДКС в режиме темного поля, (б-г) карты распределения Pt, Fe и Ce для области (а), (е-з) карты распределения Pt, Fe и Ce для области (д)

Так, результаты картирования для областей, представленных на Рисунке 3.31а,д, свидетельствуют о формировании некоторого количества биметаллических частиц (Рисунок 3.316-г, е-з). С другой стороны, сопоставление карт распределения Pt и Fe (Рисунок 3.326-г) для области на Рисунке 3.32а дает основания предполагать, что наблюдаемые частицы размером около 2 нм являются скорее монометаллическими и состоят преимущественно из платины.



Рисунок 3.32 – (а) микрофотография ПЭМ Pt_{0.5}Fe_{0.5}/CZ-ДКС, (б-г) карты распределения Pt и Fe

Также известно, что пропиточные катализаторы характеризуются большим разбросом в размере нанесенных частиц. Действительно, для PtFe/CZ-ДКС наблюдали достаточно крупные агломераты размером более 20 нм (Рисунок 3.33а). Таким образом, на основании полученных данных можно предположить, что пропитка носителя растворами комплексов-предшественников не позволяет селективно получать на поверхности оксидного носителя кристаллы ДКС и, как следствие, сплавные биметаллические частицы состава Pt_{0.5}Fe_{0.5}. Несмотря на достаточно равномерное распределение Pt и Fe и наличие высокодисперсных частиц, их состав определяется, вероятнее всего, случайным образом.



Рисунок 3.33 – (а) микрофотография ПЭМ Pt_{0,5}Fe_{0,5}/CZ-ДКС в режиме темного поля, (б-г) карты распределения Pt и Fe

С другой стороны, стоит отметить, что хемосорбция СО на $Pt_{0,5}Fe_{0,5}/CZ$ -ДКС привела к соотношениям CO/(Pt+M) = 0,14 и CO/Pt = 0,30, что говорит о меньшей площади доступной поверхности Pt по сравнению с PtFe/CZ-dep (Таблица 3.5). Кроме того, в случае $Pt_{0,5}Fe_{0,5}/CZ$ -ДКС с высокой вероятностью имеет место отравление части активных центров хлором, поскольку при пропитке оксидного носителя комплексами Pt и Fe помимо ДКС образуется хлорид калия. При этом разницу в эффективности в ПК СО этих двух катализаторов нельзя назвать драматической. Таким образом, подход к приготовлению биметаллических Pt-содержащих катализаторов из комплексов-предшественников ДКС можно назвать жизнеспособным при условии оптимизации процедуры приготовления (например, переход к многократной пропитке), а также использовании внешнесферных катионов и анионов, образующих соли, разлагаемые с образованием газообразных продуктов при температуре термолиза ДКС (например, NH4NO₃).

Как уже было отмечено ранее, смешанные оксиды церия-циркония являются активными в ПК СО носителями за счет наличия кислородных вакансий, которые, предположительно, являются центрами диссоциации воды. Таким образом, на фоне большого вклада такого носителя трудно оценить вклад в активность катализатора второго нанесенного металла. В связи с этим был приготовлен биметаллический образец на инертном в ПК СО носителе PtFe/SiO₂. Исследование свежеприготовленного образца методом ПЭМ с использованием локального элементного анализа показало, что на поверхности носителя Pt и Fe сконцентрированы в одних и тех же областях, что говорит по меньшей мере о наличии контакта между Pt и Fe-содержащими фазами (Рисунок 3.346,г), однако однозначно утверждать об образовании сплавных частиц только на основании этих данных сложно [112]. Стоит также отметить, что дисперсность наблюдаемых нанесенных частиц ниже по сравнению с 1,9% Pt/SiO₂. Например, на Рисунке 3.34а отчетливо видны как мелкие частицы размером 2-5 нм, так и более крупные \approx 10 нм. Эти данные подтверждаются и результатами хемосорбции CO: для PtFe/SiO₂ соотношения CO/Pt и CO/(Pt+M) были равны 0,13 и 0,06, соответственно, что существенно меньше по сравнению со значением, полученным для 1,9% Pt/SiO₂ (CO/Pt = 0,71).



Рисунок 3.34 – Микрофотографии ПЭМ образца PtFe/SiO₂ (а, в) и соответствующие им карты распределения Pt и Fe (б, г)

Также для PtFe/SiO₂ были получены РФЭ-спектры, представленные на Рисунке 3.35. Наблюдаемая энергия связи для Pt, как и в случае PtFe/CZ-dep, составила 71,1 эВ, что соответствует металлическому состоянию (Рисунок 3.35а). В случае железа спектр Fe2*p* описывается одним дублетом с энергией связи пика Fe2*p*_{3/2} в районе 710,7 эВ (Рисунок 3.35б). В соответствии с литературными данными железо в составе оксидов FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃ и FeOOH характеризуется значениями энергии связи Fe2*p*_{3/2} в диапазонах 709,5-710,2, 710,1-710,6, 710,7711,2 и 710,7-711,2 эВ, соответственно [130–133]. Таким образом, железо в PtFe/SiO₂ находится в состоянии Fe³⁺.



Рисунок 3.35 – РФЭ-спектры Pt4f и Fe2p катализатора PtFe/SiO₂. Спектры нормированы на суммарную интегральную интенсивность соответствующих спектров Si2p

Исходя из полученных данных и принимая во внимание последовательность нанесения металлов (Fe наносили первым), можно предположить, что, по-видимому, в образце PtFe/SiO₂ на поверхности носителя формируются «острова» Fe₂O₃, на которые далее селективно осаждается Pt. Исходя из данных TГ, полученных для биметаллического порошка Pt-FeO_x, также состоящего из фаз Pt⁰ и Fe₂O₃, можно предположить, что в условиях ПК CO оксид железа (III) в составе PtFe/SiO₂ не восстанавливается полностью до металлического железа.

Испытание PtFe/SiO₂ в ПК СО показало, что введение железа в состав катализатора не позволяет достичь равновесной степени превращения СО в исследуемом температурном диапазоне; так, при T = 350 °C конверсия СО составила 18,1 %. Однако, наблюдается заметный рост скорости реакции, приведенной на площадь доступной поверхности платины, при температурах выше 300 °C (Рисунок 3.36) по сравнению с 1,9% Pt/SiO₂, содержащим эквивалентное количество платины [112]. Исходя из этого, можно предположить, что оксид железа в PtFe/SiO₂ выполняет функцию «активного» носителя, интенсифицируя процессы адсорбции и диссоциации воды, аналогично диоксиду церия [115].



Рисунок 3.36 – Зависимость скорости реакции ПК СО, приведенной на площадь поверхности Pt, от температуры для катализаторов 1,9% Pt/SiO₂ и PtFe/SiO₂. Состав исходной смеси: 10 об.% СО, 15 об.% СО₂, 45 об.% H₂, 30 об.% H₂O. Скорость подачи смеси 30000 мл·г_{кат}-¹·ч⁻¹

Таким образом, введение Fe в состав платиновых катализаторов в качестве второго нанесенного металла способствует росту скорости реакции ПК СО, приведенной на площадь поверхности Pt. При этом в случае носителя CZ ни последовательное нанесение металлов методами осаждения, ни последовательная пропитка носителя растворами комплексов-предшественников Pt,Fe-содержащей ДКС не позволили селективно получить на поверхности сплавные частицы. В то же время, в случае носителя SiO₂ осаждение платины происходит на частицах Fe-содержащей фазы. По-видимому, наличие этого контакта между нанесенными фазами и обеспечивает рост активности катализатора относительно 1,9% Pt/SiO₂.

3.6. Заключение к Главе 3

Биметаллические порошки $Pt_{0,5}M_{0,5}$ и $Pt-MO_x$ (M = Cu, Fe), полученные разложением соответствующих ДКС, были синтезированы и исследованы комплексом физико-химических методов. Методом РФА было показано, что порошок $Pt_{0,5}Cu_{0,5}$ представлял собой фазу соответствующего упорядоченного твердого раствора, $Pt_{0,5}Fe_{0,5}$ – смесь неупорядоченных или частично упорядоченных твердых растворов с различным соотношением Pt : Fe; образцы $Pt-MO_x$ состояли из фаз металлической платины и оксидов переходного металла. Методами $T\Gamma$ и *in situ* РФА с использованием синхротронного излучения была выявлена достаточно высокая стабильность всех порошков, за исключением $Pt-CuO_x$, в окислительной ($Pt_{0,5}M_{0,5}$) и восстановительной ($Pt-FeO_x$) атмосферах при температурах проведения процесса ПК СО ($T \le 350$ °C). Однако, из четырех образцов только один – $Pt_{0,5}Fe_{0,5}$ – демонстрировал активность

в ПК СО, обеспечивая конверсию СО ≈50 % при 350 °С в смеси, имитирующей продукт паровой конверсии метана.

На примере образцов 1,9% Pt/C, 1,9% Pt/SiO₂ и 1,9% Pt/CZ были подтверждены важная роль диоксида церия в реакции ПК СО и высокая эффективность нанесенных на него катализаторов относительно систем, нанесенных на «инертные» носители, в условиях смеси, имитирующей продукт паровой конверсии метана. С помощью рентгенографического метода распределения атомных пар и ПЭМ было доказано, что метод сорбционно-гидролитического осаждения позволяет воспроизводимо получать на поверхности смешанных оксидов церия высокодисперсные (< 2 нм) частицы платины с узким распределением по размерам, равномерно распределенные по носителю и устойчивые к спеканию в условиях реакции ПК СО.

Результаты, полученные при исследовании носителя CZ и свежеприготовленного катализатора 5% Pt/CZ до и после восстановления в H₂ методами ПЭМ, РФА и PDF, продемонстрировали несоответствие фазового состава CZ заданному при синтезе – фактически носитель является смесью двух оксидов состава $Ce_{0.94}Zr_{0.06}O_2$ (80 %) и $Ce_{0.2}Zr_{0.8}O_2$ (20 %), причем цирконий-обогащенная фаза находится в высокодисперсном состоянии. Pt-содержащий компонент в невосстановленном катализаторе представлен частицами PtO среднего размера 0,5 нм, при этом в процессе восстановления в H₂ наблюдается их укрупнение до 1 нм, но их распределение по поверхности носителя остается равномерным. Уплощенная форма нанесенных частиц, наблюдаемая на микрофотографиях ПЭМ, и их достаточно высокая стабильность в восстановительной атмосфере свидетельствуют о наличии сильного взаимодействия с оксидным носителем.

Для катализаторов на основе s-CZ и CZYLa было показано, что увеличение загрузки платины с 1,9 до 5 вес.% не приводит к увеличению размера нанесенных частиц и позволяет снизить температуру достижения равновесной степени превращения СО, таким образом обеспечивая более высокую эффективность процесса ПК СО. При этом было выявлено, что на эффективность катализатора в ПК СО большее влияние оказывают текстурные характеристики носителя и дисперсность платины, а не собственно состав смешанного оксида церия-циркония.

Для серии образцов PtM/CZ-dep (M = Fe, Cu, Co, Ni), приготовленных последовательным осаждением металлов на поверхность оксида, было определено, что в случае M = Fe, Co введение переходного металла приводит к росту VKA, приведенной на площадь поверхности Pt, в ПК CO относительно 1,9% Pt/CZ, содержащего эквивалентное количество платины. При этом Fe также способствует полному подавлению побочной реакции метанирования оксидов углерода при $T \leq 330$ °C. Данные исследования образца PtFe/CZ-dep методами ПЭМ и РФЭС свидетельствуют об отсутствии на поверхности носителя значимого количества биметаллических сплавных частиц: показано, что в образцах до и после реакции платина находится в металлическом

состоянии, в то время как для железа зафиксировано состояние Fe²⁺. Установлено, что метод пропитки комплексами-предшественниками ДКС приводит к менее активному в ПК СО Pt-Fe катализатору по сравнению с PtFe/CZ-dep. На примере катализаторов 1,9% Pt/SiO₂ и PtFe/SiO₂ показано, что добавка железа оказывает заметное положительное влияние на активность катализатора в ПК СО при T \geq 300 °C. Согласно данным РФЭС, в образце PtFe/SiO₂ платина находится в металлическом состоянии, в то время как для железа наблюдали состояние Fe³⁺. Методом ПЭМ с локальным элементным анализом зафиксировано, что платина располагается на «островах» оксида железа, что свидетельствовало о наличии контакта между двумя нанесенными металлами. Полученные данные позволили предположить участие оксида железа в интенсификации процессов адсорбции и диссоциации воды в ходе ПК СО.

Глава 4. Кинетические особенности паровой конверсии СО и структурные изменения катализатора Pt/Ce0,75Zr0,25O2 в условиях реакции

4.1. Кинетические закономерности реакции паровой конверсии СО на Pt-содержащих катализаторах, нанесенных на Ce0,75Zr0,25O2

Макрокинетика реакции ПК СО была изучена для катализаторов 1,9% Pt/CZ и 5% Pt/CZ. Оба образца демонстрировали высокую активность в реакции – равновесная степень превращения СО достигалась при T = 325 и 300 °C для 1,9 и 5 вес.% Pt, соответственно (Рисунок 4.1) [118]. В то же время, с ростом загрузки платины росло и количество образующегося в ходе побочного процесса метана: при T = 350 °C его концентрация в газе на выходе из реактора возрастала с 0,07 до 0,15 об.% при переходе от 1,9 к 5 вес.% Pt.



Рисунок 4.1 – Температурные зависимости конверсии CO (a) и CH₄ (б) на выходе из реактора после ПК CO. Состав исходной смеси: 10 об.% CO, 15 об.% CO₂, 45 об.% H₂, 30 об.% H₂O. Скорость подачи смеси 30000 мл·г_{кат}⁻¹·ч⁻¹. Сплошные линии – кривые концентрации CO, пунктирные – CH₄. Черная пунктирная линия – расчетные равновесные значения концентрации CO без учета протекания побочных реакций

Стоит отметить, что использование ультрамалой загрузки платины 0,1 вес.% не позволило получить катализатор, обеспечивающий достижение равновесной степени превращения в исследуемом диапазоне температур (Рисунок 4.1).

По микрофотографиям ПЭМ, полученным для образцов 1,9 и 5 вес.% Pt/CZ до и после реакции, были построены распределения частиц Pt по размерам (Рисунок 4.2) [118]. Видно, что для обоих катализаторов характерны высокая дисперсность нанесенных частиц и узкое распределение по размерам (Рисунок 4.2).



Рисунок 4.2 – Распределения частиц Pt по размерам по данным ПЭМ: 1,9% Pt/CZ – (а) до, (в) после ПК СО; 5% Pt/CZ – (б) до, (г) после ПК СО

Стоит отметить, что в ходе реакции происходит небольшое укрупнение частиц Pt для обоих образцов, однако при этом узкое распределение по размерам сохраняется, а средний размер частиц не превышает 2 нм (Таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Средний размер частиц Pt (ПЭМ) и площадь поверхности Pt (хемосорбция CO) в образцах х% Pt/CZ (х = 1,9; 5)

	ПЭМ		Хемосорбция СО			
	d _{до} , нм	d _{после} , нм	$S_{Pt, do}, M^2/\Gamma_{\kappa a \tau}$	$S_{Pt,после}, M^2/\Gamma_{Kat}$		
1,9% Pt/CZ	0,9±0,2	1,4±0,5	1,6	0,35		
5% Pt/CZ	0,9±0,3	1,6±0,4	7,4	1,8		

Данные хемосорбции СО показывают, что в ходе реакции происходит заметное уменьшение площади доступной поверхности платины для обоих образцов, причем это изменение непропорционально изменению размера частиц по данным ПЭМ. Тем не менее,

87

исходя из особенностей и ограничений каждого из методов, можно далее полагать, что более корректную информацию о среднем размере частиц и их форме дает ПЭМ, в то время как данные хемосорбции СО лучше соответствуют реальности в случае расчета площади поверхности платины.

Поскольку вопрос о природе активных центров в платиновых церий-оксидных катализаторах ПК СО остается дискуссионным, удельная каталитическая активность для катализаторов 1,9% Pt/CZ и 5% Pt/CZ была рассчитана исходя из двух предположений: (1) в реакции задействована вся поверхность платины (УКА_S), (2) реакция протекает на границе контакта Pt-CZ (УКА_L). Таким образом, для расчетов использовали данные об удельной поверхности платины и длине границы Pt-CZ, соответственно, в катализаторах после реакции. Стоит отметить, что слабая зависимость скорости ПК СО от концентраций СО и H₂O позволила использовать для расчета УКА точки, в которых конверсия СО не превышала 50 %. Для расчета УКА_S использовали данные о площади поверхности Pt, полученные методом ПЭМ (Рисунок 4.3а) и методом хемосорбции СО (Рисунок 4.36), при этом, как было отмечено выше, во втором случае результат является более корректным. Для расчета УКА_L (Рисунок 4.3в) использовались данные ПЭМ, поскольку из данных хемосорбции СО оценить средний размер частиц Pt и, как следствие, длину границы Pt-CZ затруднительно.

Расчет площади поверхности платины и длины границы Pt-CZ из данных ПЭМ для катализаторов после реакции производился по следующим формулам с учетом приближения, что частицы платины на поверхности носителя имеют форму полусферы:

$$L_{\Pi \ni M} = \frac{12w_{Pt}m_{cat}}{d_{Pt}^2\rho_{Pt}} \qquad (24),$$
$$S_{\Pi \ni M} = \frac{6w_{Pt}}{d_{Pt}\rho_{Pt}} \qquad (25),$$

где L_{ПЭМ} и S_{ПЭМ} – длина границы Pt-CZ (м) и площадь поверхности платины (м²), соответственно, w_{Pt} – весовое содержание платины (в долях), m_{cat} – масса катализатора (г), d_{Pt} – средний размер частиц платины (м) по данным ПЭМ, $\rho_{Pt} = 21,45 \cdot 10^6$ г/м³ – плотность платины.

УКА_S и УКА_L рассчитывали по следующим формулам:

$$\begin{aligned} & \forall \mathrm{KA}_{S} = \frac{WN_{A}}{3600V_{m}Sn_{S}} \qquad (26), \\ & \forall \mathrm{KA}_{L} = \frac{Wm_{cat}N_{A}}{3600V_{m}L_{\Pi \ni \mathrm{M}}\sqrt{n_{s}}} \qquad (27), \end{aligned}$$

где *W* – скорость реакции (мл_{со}·г_{кат}⁻¹·ч⁻¹), N_A – число Авогадро (шт/моль), $V_m = 24436$ мл/моль – мольный объем газа при 298 K, $n_s = 1,25 \cdot 10^{19}$ штук/м² – число поверхностных центров Pt, m_{cat} – масса катализатора (г), $S - S_{Pt,после}$ (Таблица 4.1) или $S_{ПЭМ}$ (м²/г_{кат}).



Рисунок 4.3 – Температурная зависимость удельной каталитической активности (а) на единицу площади поверхности платины, рассчитанной из данных ПЭМ, (б) на единицу площади поверхности платины, рассчитанной из данных хемосорбции CO, (в) на единицу длины границы Pt-CZ, рассчитанной из данных ПЭМ. Состав смеси: 10 об.% CO, 15 об.% CO₂, 30 об.% H₂O, 45 об.% H₂. Загрузка катализатора: 150 мг (1,9% Pt/CZ), 75 мг (5% Pt/CZ). Объемная скорость: 60000 (1,9% Pt/CZ) или 200000 (5% Pt/CZ) мл г_{кат}⁻¹·ч⁻¹

Согласно правилу Борескова о постоянстве удельной каталитической активности, в идеальном случае профили УКА для двух катализаторов должны совпадать, если в расчет берутся истинные активные центры. Размеры частиц Pt для катализаторов 1,9% Pt/CZ и 5% Pt/CZ близки, поэтому возможный размерный эффект не должен оказывать существенного влияния на УКА.

Видно, что УКА_L, рассчитанные для двух катализаторов с использованием данных ПЭМ (Рисунок 4.3в), сходятся лучше по сравнению с УКА_S (Рисунок 4.3а,б) с учетом погрешности определения УКА около 20 отн.% [118]. Таким образом, можно предположить, что активные центры катализаторов Pt/CZ более вероятно расположены на границе контакта частицы платины с носителем, что согласуется с предположениями, высказанными в ряде опубликованных работ [53,63].

Также была определена наблюдаемая энергия активации ПК СО на катализаторах 1,9% и 5% Pt/CZ (Рисунок 4.4) [118]. Значения для обоих катализаторов совпали и составили 86±13 кДж/моль. Энергии активации для похожих систем, полученные в других работах, близки к полученному значению [29].



Рисунок 4.4 – Температурная зависимость УКА, отнесенной к длине границы Pt-CZ, в Аррениусовских координатах для катализаторов 1,9% и 5% Pt/CZ

На примере катализатора 5% Pt/CZ, демонстрирующего наибольшую эффективность в ПК CO, было изучено влияние концентраций CO и H₂O в исходной реакционной смеси на состав получаемого газа и температуру достижения минимальной концентрации CO. Используемые в экспериментах составы смесей приведены в Таблице 4.2. Влияние концентраций CO₂ и H₂ в рамках данной работы не изучали, однако известно, что оба соединения негативно влияют на эффективность ПК CO. Так, было показано, что CO₂ сорбируется на поверхности оксида церия с образованием карбонатов, что приводит к блокировке части активных центров [65]. В случае водорода ингибирующий эффект связывают с его адсорбцией и диссоциацией на поверхности платины, из-за чего часть платиновых центров также становится недоступной для реакции [135]. Кроме того, CO₂ и H₂ являются продуктами обратимой реакции ПК CO, поэтому увеличение их

концентрации приводит к смещению равновесия в сторону образования СО и H₂O по принципу Ле Шателье.

IIIudn		Коні	центрация	Н.О/СО	Н.О/сухой гоз			
шифр	CO	H ₂ O	CO ₂	H ₂	Ar	m ₂ 0/C0	1120, cj Adri 1 uš	
5% CO	5	30	15	50	0	6	0,43	
10% CO	10	30	15	45	0	3	0,43	
15% CO	15	30	15	40	0	2	0,43	
0% H2O	10	0	15	45	30	0	0	
15% H ₂ O	10	15	15	45	15	1,5	0,17	
30% H ₂ O	10	30	15	45	0	3	0,43	
45% H ₂ O	10	45	15	30	0	4,5	0,82	

Таблица 4.2 – Составы исходной газовой смеси в экспериментах по ПК СО на 5% Pt/CZ

По мере уменьшения концентрации СО в исходной смеси наблюдался существенный сдвиг температуры перехода реакции в область термодинамического контроля (минимум СО) в область низких значений (Рисунок 4.5а): при 15 об.% СО в исходной смеси она составляла 325 °C, при 10 об.% СО – 300 °C, при 5 об.% СО – 275 °C [136]. С другой стороны, варьирование концентрации СО не оказало существенного влияния на концентрацию образующегося метана (Рисунок 4.5а) – например, при T = 325 °C его содержание в газе на выходе из реактора составляло $\approx 0,05$ об.% во всех трех случаях.

Варьирование концентрации водяного пара, напротив, показало слабое влияние на температуру, при которой концентрация CO минимальна, – во всех трех случаях переход в режим термодинамического контроля происходил при T \approx 300 °C (Рисунок 4.56) [136]. При этом влияние на побочный процесс метанирования оказалось более значительным при T \geq 325 °C. Так, с каждым увеличением концентрации H₂O на 15 об.% концентрация CH₄ снижалась в 3 раза при T = 325 °C; с ростом температуры разница становилась еще больше (Рисунок 4.56). Стоит отметить, что в отсутствие водяного пара реакция метанирования протекала не так интенсивно, как можно было бы ожидать: при T = 350 °C концентрация CH₄ составляла всего 1,1 об.%.



Рисунок 4.5 – Температурные зависимости концентраций СО и CH₄ после реакции ПК СО на 5% Pt/CZ при варьировании входных концентраций СО (а) и H₂O (б). Состав исходных смесей представлен в Таблице 4.2. Скорость подачи смеси 30000 мл·г_{кат}⁻¹·ч⁻¹. Сплошные линии с точками – экспериментальные данные, пунктирные – расчетные равновесные значения

Из представленных данных видно, что для подавления этой реакции необходимо повышать именно соотношение H₂O/cyxoй газ (Таблица 4.2), поскольку при соотношении H₂O/CO = 6 (эксперимент 5% CO) содержание CH₄ при 350 °C было почти в 2 раза больше по сравнению с экспериментом 45% H₂O, где H₂O/CO = 4,5. При этом минимальная температура проведения процесса в большей степени зависит от концентрации CO в исходном газе.

Также изучали кинетику реакции ПК СО на катализаторе PtFe/CZ-dep. Для этого была проведена серия экспериментов с варьированием концентраций СО и H₂O, составы исходных смесей и их шифры аналогичны приведенным в Таблице 4.2.

На Рисунке 4.6 представлены полученные температурные зависимости скорости реакции, приведенной на грамм катализатора. В диапазоне температур 220-250 °C конверсия СО во всех экспериментах не превышала 30%.



Рисунок 4.6 – Температурные зависимости скорости реакции паровой конверсии при варьировании исходных концентраций СО и H₂O. Объемная скорость потока 30000 нсм³·г_{кат}⁻¹·ч⁻¹. Расшифровка составов исходных смесей дана в Таблице 4.2

Видно, что, с учетом погрешности эксперимента, скорость реакции слабо зависит от исходных концентраций СО и H₂O. В то же время, значения наблюдаемой энергии активации, рассчитанные для катализатора PtFe/CZ-dep по данным экспериментов 5% CO и 10% CO, составили 85 ± 5 и 87 ± 3 кДж/моль (Рисунок 4.7). С учетом погрешностей эти величины совпадают друг с другом и с энергией активации, рассчитанной ранее для 1,9% Pt/CZ и 5% Pt/CZ. Таким образом, допирование платинового катализатора железом не оказало влияния на величину наблюдаемой энергии активации реакции ПК CO, исходя из чего можно предположить, что механизм реакции также не изменился.



Рисунок 4.7 – Зависимость скорости реакции от температуры в Аррениусовских координатах для катализатора PtFe/CZ-dep

93

4.2. Структурные изменения катализатора Pt/Ce0,75Zr0,25O2 в условиях реакции

Как известно, катализаторы одинакового состава могут иметь неодинаковую эффективность из-за различий в состоянии составляющих их компонентов. Как было показано выше, в случае нанесенных на CeO₂ или его смешанные оксиды платиновых катализаторов важную роль играет дисперсность нанесенной платины, а также степень восстановления поверхности носителя, что определяет количество кислородных вакансий. В свою очередь, на эти параметры влияют условия, в которых катализатор восстанавливают и далее используют непосредственно в реакции. Для эффективной и максимально долгосрочной эксплуатации катализатора необходимо понимание закономерностей изменения его структуры в условиях проведения каталитического процесса. Поэтому в рамках настоящей работы с использованием комплекса физико-химических методов было проведено исследование структурных изменений катализатора 5% Pt/CZ в ходе его восстановления, а также при обработке компонентами реакционной среды ПК СО.

Изменение состояния приповерхностного слоя катализатора 5% Pt/CZ в ходе его восстановления в атмосфере водорода было исследовано методом *pseudo in situ* PФЭС. В ходе анализа невосстановленный образец помещали в специальную камеру, в которой проводили восстановление водородом при заданной температуре, и затем без выноса на воздух перемещали в непосредственно в камеру спектрометра для записи РФЭ-спектра. После цикла восстановительных обработок образец также выдерживали в модельной смеси, имитирующей реакционную (17 об.% CO, 28 об.% CO₂, 55 об.% H₂; сухой газ пропускали через сатуратор с дистиллированной водой при 0 °C). Полученные значения энергий связи и атомные соотношения элементов в приповерхностном слое приведены в Таблицах 4.3 и 4.4, соответственно.

Условия обработки	Zr3d5/2	Ce3d _{3/2} (u''')	Pt4	O1s	
	Zr ⁴⁺		Pt ⁰	Pt ²⁺	
Исхолиций	182.2			707	529,6
ислодный	102,2			12,1	531,7
H ₂ 50 °C	50 °C 192 1 7		71.5	707	529,6
112-30 C	162,1		/1,5	12,1	531,6
H ₂ 75 °C	182.1	0167	71 /	707	529,6
112-75 C	C 182,1 910,7 71,4		/1,+	12,1	531,5
H ₂ 350 °C	181.0		70.0	707	529,4
112-330°C	101,9		70,9	12,1	530,9
ПК СО-350 ℃	181.0		70.0	707	529,4
11K CO-350 C	101,7		70,9	12,1	531,9

Таблица 4.3 – Значения энергий связи Zr3d5/2, Ce3d5/2(u'''), Pt4f7/2, O1s и C1s (эВ)

Таблица 4.4 – Атомные отношения элементов в приповерхностном слое образца 5% Pt/CZ (нормированы на [Ce]+[Zr])

Условия	[Co]/[7r]	[P t]/[C o]+[7 r]	[O]/[C o]+[7 r]	$\mathbf{Pt}^{0(\delta+)},$	Pt ²⁺ ,	Ce ⁴⁺ ,	Ce ³⁺ ,
обработки		[I t]/[Ct]+[ZI]		%	%	%	%
Исходный	1,3	0,095	2,5	0	100	83	17
H ₂ -50 °C	1,4	0,081	2,2	74	26	63	37
H ₂ -75 °C	1,4	0,080	2,1	91	9	61	39
H ₂ -350 °C	1,9	0,050	1,7	93	7	52	48
ПК СО-	2.0	0.037	1.7	93	7	57	43
350°C	_,0	-,	_,,		,	- /	

На Рисунке 4.8а представлены спектры Zr3d исследованных образцов. Как известно, спектр Zr3d представляет собой дублет Zr3d_{5/2} – Zr3d_{3/2}, интегральные интенсивности компонент которого соотносятся как 3:2. Величина спин-орбитального расщепления (разница значений энергии связи Zr3d_{5/2} и Zr3d_{3/2}) составляет 2,39 эВ. Спектры Zr3d свежеприготовленного катализатора и после обработки в водороде при температурах 50 и 75 °C хорошо описываются одним дублетом с энергией связи Zr3d_{5/2} в районе 182,1-182,2 эВ, что соответствует цирконию в состоянии Zr⁴⁺. Для стехиометрического оксида ZrO₂ значение энергии связи Zr3d_{5/2} лежит в диапазоне 182,2-183,3 эВ [126–128,137]. Обработка катализатора в водороде при температуре 350 °C приводит к уменьшению энергии связи Zr3d_{5/2} до 181,9 эВ, что может быть связано с

частичным восстановлением циркония. Обработка в реакционной смеси не приводит к дальнейшему восстановлению циркония.



Рисунок 4.8 – Спектры Zr3d (а) и Ce3d (б) исследованных катализаторов до и после восстановления, а также обработки в реакционных условиях. Спектры исследованных катализаторов нормированы на суммарную интегральную интенсивность соответствующих спектров Zr3d и Ce3d

На Рисунке 4.86 представлены спектры Ce3*d* исследованных катализаторов. Церий находится в состояниях Ce³⁺ и Ce⁴⁺. Как известно, спектры Ce3*d* имеют сложную форму. Вопервых, в результате спин-орбитального взаимодействия 3d-уровень церия расщепляется на два подуровня Ce3*d*_{5/2} и Ce3*d*_{3/2}, что приводит к появлению в РФЭ-спектре дублета, интегральные интенсивности линий которого соотносятся как 3:2. Во-вторых, каждая компонента дублета, в свою очередь, расщепляется на 3 линии в случае CeO₂ (v/u, v''/u''', v'''/u''') или на две линии в случае Ce₂O₃ (v'/u', v₀/u₀). Определив относительные интенсивности данных компонент, можно оценить долю ионов Ce⁴⁺ [129]. В соответствии с результатами разложения спектров на индивидуальные составляющие доля катионов Ce⁴⁺ для катализатора до обработки составляет 83 %, в свою очередь обработка в водороде приводит к частичному восстановлению церия, при этом доля катионов Ce⁴⁺ снижается до 61 % при обработке в водороде при 75 °C (Таблица 4.4). Обработка в водороде при 350 °C приводит к значительному восстановлению церия (доля катионов Ce⁴⁺ снижается до 52 %). При этом соотношение [Ce]/[Zr] достигает 1,9, что свидетельствует об обогащении поверхности катализатора церием. В реакционной среде доля катионов церия Ce⁴⁺ увеличивается до 57 %, но при этом наблюдается еще большее обогащение поверхности катализатора церием (соотношение [Ce]/[Zr] составляет 2,0).

На Рисунке 4.9 представлены спектры Pt4f исследованных катализаторов. Как известно, 4f-уровень платины вследствие спин-орбитального взаимодействия расщепляется на два подуровня Pt4f_{7/2} и Pt4f_{5/2}, спин-орбитальное расщепление которого составляет 3,33 эВ. Спектр Pt4f исходного катализатора аппроксимируется одним дублетом Pt4f_{7/2}—Pt4f_{5/2} с энергией связи Pt4f_{7/2} в районе 72,7 эВ.



Рисунок 4.9 – Спектры Pt4f исследованных катализаторов до и после восстановления, а также обработки в реакционных условиях. Спектры исследованных катализаторов нормированы на суммарную интегральную интенсивность соответствующих спектров Zr3d и Ce3d

После обработки в водороде при температурах 50 и 75 °C в области меньших энергий связи наблюдается ассиметричный дублет $Pt4f_{7/2}$ – $Pt4f_{5/2}$ с энергией связи $Pt4f_{7/2}$ в районе 71,5 и 71,4 эВ, соответственно. В литературе энергии связи $Pt4f_{7/2}$, равные 71,1-71,6 эВ, относят к металлической платине [138,139]. С другой стороны, в исследованиях, посвященных Pt/CeO_2 системам, эти значения связывают с частично окисленным состоянием $Pt^{\delta+}$ [140,141]. Для массивных PtO, PtO₂ и Pt(OH)₄ значения энергии связи $Pt4f_{7/2}$ лежат в диапазоне 72,3-73,0 эВ, 74,0-74,1 эВ и 74,2-74,4 эВ [142–145]. Таким образом, согласно полученным данным, в случае свежеприготовленного катализатора платина находится в окисленном состоянии – Pt^{2+}

(Таблица 4.4), обработка платины в водороде при температурах 50 и 75 °C приводит к значительному восстановлению платины до состояния $Pt^{\delta+}/Pt^0$ (75 и 90 %, соответственно). Важно отметить, что наблюдаемая энергия связи $Pt4f_{7/2}$ в районе 71,5 и 71,4 эВ характерна для наночастиц платины [146], в то время как для платиновой фольги значение энергии связи составляет 71,1 эВ. Дальнейшая обработка в водороде приводит к увеличению доли платины в металлическом состоянии до 93 %, при этом соотношение [Pt]/([Ce]+[Zr]) уменьшается до 0,05, что свидетельствует об укрупнении платиновых наночастиц, что также подтверждается уменьшением энергии связи $Pt4f_{7/2}$ до 70,9 эВ. Обработка катализатора в реакционной смеси приводит к дальнейшему укрупнению платиновых наночастиц (соотношение [Pt]/([Ce]+[Zr]) уменьшается до 0,04), при этом доля платины в металлическом состоянии не изменяется и составляет 93 %.

Согласно данным РФЭС, в ходе восстановления 5% Pt/CZ доля Ce⁴⁺ в приповерхностном слое значительно снижается от 83 до 52 % при переходе от исходного (невосстановленного) образца к прошедшему восстановительную обработку водородом при 350 °C (Таблица 4.4). Это свидетельствует об увеличении доли Ce³⁺ и, соответственно, количества кислородных вакансий на поверхности, что, как было показано ранее, может оказывать положительное влияние на активность катализатора. Этот результат согласуется с данными исследования методом *in situ* РФА процесса восстановления чистого носителя CZ и образца 5% Pt/CZ с ростом температуры в токе H₂/He. На основании полученных результатов был проведен анализ изменения параметра решетки CZ, который рассчитывали по методу Ритвельда. Зависимости параметра решетки от температуры для носителя CZ и образца 5% Pt/CZ представлены на Рисунках 4.10а и б, соответственно, в сравнении с теоретической, рассчитанной с использованием значения параметра решетки CZ до обработки H₂ и коэффициента термического расширения для CeO₂ α =11,5·10⁻⁶ K⁻¹ [147]. Так, на Рисунке 4.10а видно, что в отсутствии платины изменение параметра кристаллической решетки оксида при нагреве и охлаждении в водороде согласуется с расчетными значениями (Рисунок 4.10а).



Рисунок 4.10 – Изменения параметра решетки СZ при нагреве и охлаждении в токе 10 % H₂/90 % Не для (а) носителя CZ и (б) 5% Pt/CZ. Пунктирная линия соответствует расчетному линейному увеличению параметра решетки вследствие термического расширения

В то же время, в случае образца 5% Pt/CZ отклонения от расчетных значений наблюдаются уже при комнатной температуре (Рисунок 4.10б). Как видно, параметр решетки в исходном образце при 25 °C был равен 5,398(1) Å. Однако, при подаче H₂ при этой температуре параметр увеличился до 5,405(1) Å. При нагреве от 25 до 75 °C рост продолжился, при этом угол наклона этого линейного участка был заметно больше по сравнению с расчетной линейной зависимостью (Рисунок 4.10б). Далее при температурах от 100 °C наклон экспериментальной линейной зависимости изменился, и она стала параллельна теоретической, что говорит об изменении

параметра решетки в основном за счет термического расширения. При охлаждении в той же газовой смеси уменьшение параметра решетки происходило линейно на всем диапазоне температур (Рисунок 4.10б), при этом при достижении 25 °С параметр решетки не вернулся к исходному значению. Полученные результаты согласуются с данными, полученными для катализатора Pt/CeO₂ в работе [148]. Наблюдаемое увеличение параметра решетки в восстановительных условиях может быть объяснено частичным восстановлением ионов Ce⁴⁺ до Се³⁺ в составе смешанного оксида, что согласуется с данными РФЭС для приповерхностного слоя (Таблица 4.4). Также для СеО₂ ранее было показано расширение кристаллической решетки из-за разницы в ионных радиусах этих катионов (0,97 и 1,1 Å для Ce⁴⁺ и Ce³⁺, соответственно) и формирования кислородных вакансий [147,149]. Учитывая, что для СZ такие эффекты не наблюдаются, можно сделать вывод о промотирующей роли платины в процессе восстановления поверхности оксида. Так, по данным РФЭС формирование фазы металлической платины происходит уже при 50 °C. Как известно, на центрах Pt^0 может происходить диссоциация H_2 с последующим спилловером по поверхности катализатора, что, наиболее вероятно, и является причиной высокой степени восстановления приповерхностного слоя СZ. Таким образом, присутствие платины в составе катализатора важно не только с точки зрения наличия центров Pt⁰ самих по себе, но и по причине положительного влияния на количество кислородных вакансий на поверхности оксида, которые, согласно литературным данным, также активны в реакции ПК CO.

Для катализатора 5% Pt/CZ после реакции ПК СО также было проведено исследование структуры и зарядового состояния компонентов. Как было показано ранее в разделе 4.1 методом ПЭМ, в ходе реакции происходит небольшое увеличение среднего размера частиц платины до $1,6\pm0,4$ нм. С этим наблюдением согласуются данные, полученные при анализе образца методом распределения атомных пар (Рисунок 4.11). Видно, что экспериментальная кривая d-G(r) хорошо соотносится с модельной кривой для частиц Pt⁰ размером 2 нм (Рисунок 4.11) [136]. Однако, как и в случае восстановленного образца до реакции наблюдается несоответствие в интенсивности и положениях максимумов рефлексов при r = 3,6, 6,3, 8,1 и 9,6 Å, что говорит о присутствии некоторого количества фазы PtO в высокодисперсном состоянии.



Рисунок 4.11 – Кривая d-G(r) для 5% Pt/CZ после ПК СО в сравнении с модельными кривыми для частиц Pt⁰ и PtO размером 2 нм

Исследование методом *pseudo in situ* РФЭС показало, что в образце после ПК СО платина находится в четырех состояниях, которым соответствуют энергии связи 70,7, 71,4, 72,4 и 74,2 эВ (Рисунок 4.12) [136]. Согласно литературным данным, состояние платины с энергией связи 70,7 эВ может быть отнесено к металлической платине, пики с энергией связи 72,4 и 74,2 эВ характерны для Pt^{2+} и Pt^{4+} , соответственно. Пик с энергией связи 71,4 эВ может быть отнесен к $Pt^{\delta+}$ [140,141]. Видно, что после обработки в восстановительной атмосфере наибольшая доля приходится на состояние Pt^0 (Рисунок 4.12).



Рисунок 4.12 – РФЭ-спектры в области Pt4f испытанного в ПК СО образца 5% Pt/CZ в исходном состоянии и после обработки в восстановительных атмосферах. Цвета заливки: зеленый – Pt^{δ+}, красный – Pt²⁺, синий – Pt⁰, черный – Pt⁴⁺

На Рисунке 4.13 представлены РФЭ-спектры в области Се*3d*. Видно, что церий в приповерхностном слое оксида находится в состояниях Се⁴⁺ и Се³⁺, причем доля последнего увеличивается после восстановительной обработки [136].



Рисунок 4.13 – РФЭ-спектры в области Ce3d испытанного в ПК СО образца 5% Pt/CZ в исходном состоянии и после обработки в восстановительных атмосферах. Цвета заливки: красный – Ce⁴⁺, синий – Ce³⁺

В Таблице 4.5 приведены содержания различных зарядовых состояний Pt и Ce в образце 5% Pt/CZ, рассчитанные из полученных спектров [136]. Видно, что в исходном образце, который после ПК CO выносили на воздух, в приповерхностном слове содержится 24 % Ce³⁺. Для сравнения, в невосстановленном образце 5% Pt/CZ его доля составляла 17 % (что с учетом погрешности анализа можно считать сопоставимым значением), а после восстановления в водороде возрастала до 48 % (Таблица 4.4). Таким образом, Ce³⁺ реокисляется в результате контакта с воздухом уже при комнатной температуре.

Условия обработки	Pt ⁰ , %	Pt^{δ+}, %	Pt ²⁺ , %	Pt ⁴⁺ , %	Ce ⁴⁺ , %	Ce ³⁺ , %
Исходный	17	50	29	4	76	24
H ₂ -350°C	61	15	20	5	59	41
CO-25 °C	63	21	12	4	62	38
CO-150 °C	67	17	12	4	51	49
CO-300 °C	75	8	13	4	53	47
*H ₂ +CO ₂ -300 °C	69	18	9	5	56	44

Таблица 4.5 – Содержание состояний Pt и Ce, рассчитанные из РФЭ-спектров, в образце 5% Pt/CZ после ПК СО

*Смесь H₂:CO₂ = 3:1 в молях

При этом последующая обработка в H₂ при 350 °C приводила к значительному росту концентрации Ce³⁺. В атмосфере CO при температурах 150 и 300 °C доля этого катиона на поверхности также увеличивалась, в связи с чем можно предположить, что в ходе реакции окисление CO происходит в том числе за счет кислорода из решетки оксида. При этом после обработки в смеси H₂:CO₂ = 3:1 наблюдается небольшое уменьшение содержания Ce³⁺, что может быть связано с реокисление CO₂ поверхности смешанного оксида. Наблюдаемое изменение зарядового состояния атомов церия свидетельствует о хорошей способности к восстановлению смешанного оксида. Для сравнения, в работе [62] после обработки водородом образца 0,72 вес.% Pt/CeO₂ при 350 °C в течение 2 ч на поверхности катализатора в состоянии Ce³⁺ находилось 34 % от общего числа атомов церия, в то время как в образце до восстановления атомов церия с таким зарядовым состоянием не было обнаружено. Таким образом, полученные для 5% Pt/CZ данные согласуются с высказанными в ранее опубликованных работах предположениями о положительном влиянии Zr на восстанавливаемость оксида церия (IV).

Интересно, что как в исходном образце после реакции, так и после дальнейших обработок в приповерхностном слое обнаруживается около 5 % Pt⁴⁺, что не наблюдалось при исследовании катализатора до реакции. Высокая стабильность этих катионов позволяет предположить, что эти атомы платины в ходе реакции вошли в кристаллическую структуру смешанного оксида церия, где стали недоступны для восстановительных агентов. Таким образом, маловероятно, что Pt⁴⁺ имеет существенный вклад в катализе реакции ПК СО.

Присутствие в составе образца 20 % Pt^{2+} после обработки H_2 (Таблица 4.5) свидетельствует о наличии частиц фазы PtO, стабилизированных, по-видимому, за счет взаимодействия с носителем. Это согласуется с данными метода распределения атомных пар для восстановленного катализатора до реакции (Рисунок 3.18). Интересно, что обработка CO уже при 25 °C приводит к снижению содержания платины в этом состоянии почти в 2 раза (Таблица 4.5), при этом пропорционально увеличивается концентрация более восстановленных состояний (преимущественно $Pt^{\delta+}$, что может быть отнесено к ультрадисперсным частицам или кластерам

платины). В связи с этим можно предположить, что такие частицы PtO являются высокореактивными и способными к окислению CO даже при комнатной температуре, что согласуется с выводами, представленными в работе [140].

В Таблице 4.6 представлены атомные соотношения элементов в приповерхностном слое образца 5% Pt/CZ после ПК СО по данным РФЭС [136].

Таблица 4.6 – Атомные соотношения элементов в приповерхностном слое образца 5% Pt/CZ после ПК СО

Условия обработки	[Ce]/[Zr]	[Pt]/[Ce]	[Pt]/[Zr]	[O]/[Ce]+[Zr]	[C]/[Pt]
Исходный	1,6	0,20	0,12	2,0	7,0
H ₂ -350 °C	2,1	0,16	0,075	1,7	6,6
CO-25 °C	2,0	0,16	0,079	1,8	6,9
CO-150 °C	2,0	0,16	0,082	1,9	11,7
CO-300 °C	2,0	0,16	0,077	1,9	18,6
H ₂ +CO ₂ -300 °C	2,0	0,15	0,075	2,0	18,8

Видно, что после нагрева до 350 °C в атмосфере водорода соотношения [Pt]/[Ce] и [Pt]/[Zr] снижаются, что, вероятно, связано с небольшим укрупнением частиц платины. При этом увеличивается соотношение [Ce]/[Zr], что говорит об обогащении церием приповерхностного слоя образца. Рост соотношений [C]/[Pt] и [O]/[Ce]+[Zr] при нагревании образца в атмосфере CO может быть связан с образованием карбонатов, довольно прочно связанных с центрами на поверхности CZ, что является известной проблемой для катализаторов на основе легко восстанавливаемых оксидов.

4.3. Заключение к Главе 4

Сравнение УКА, приведенных на общую площадь поверхности Pt и длину границы Pt-CZ, для катализаторов 1,9 и 5% Pt/CZ, показало, что с большей вероятностью реакция ПК СО протекает на границе контакта нанесенной платины со смешанным оксидом церия-циркония. На примере 5% Pt/CZ было выявлено снижение температуры достижения равновесной концентрации CO со снижением его концентрации в исходном газе, при этом изменение концентрации водяного пара в исходной смеси не оказывало заметного влияния на этот параметр. При этом было показано, что повышение соотношения пар/сухой газ способствует подавлению протекания побочной реакции метанирования оксидов углерода. На примере катализатора PtFe/CZ-dep было обнаружено, что скорость реакции ПК СО слабо зависит от концентраций реагентов в исходной смеси. Значения наблюдаемой энергии активации для PtFe/CZ-dep, 1,9% и 5% Pt/CZ совпадали в пределах погрешности, среднее значение составило 86 кДж/моль, что соотносится с данными, представленными в опубликованных работах для похожих систем. Таким образом, допирование катализатора железом не оказало влияния на величину наблюдаемой энергии активации.

Исследование изменения состояния свежеприготовленного катализатора 5% Pt/CZ под воздействием компонентов реакционной среды методами pseudo in situ РФЭС, РФА и PDF показало, что в атмосфере H₂ восстановление ≈90 % фазы PtO в образце до металлической платины происходит уже при 75 °C, а доля Ce^{3+} в приповерхностном слое при этой температуре составляет ~40 %. При этом около 10 % от общего количества платины на поверхности остается в состоянии Pt²⁺ в восстановительных условиях, в том числе в модельной смеси ПК СО, даже при 350 °C, что, вероятно, связано со стабилизацией частиц PtO за счет взаимодействия с носителем. Данные, полученные при исследовании CZ и 5% Pt/CZ методом in situ PФA, свидетельствуют о промотировании платиной процесса частичного восстановления носителя, по-видимому, за счет спилловера водорода. Согласно результатам PDF для образца 5% Pt/CZ после ПК СО, катализатор, помимо частиц Pt^0 размером ≈ 2 нм, содержит также высокодисперсную фазу PtO. Исследование образца после реакции методом *pseudo in situ* РФЭС показало, что 20 % от общего количества Pt остается в состоянии Pt^{2+} даже при обработке H₂ при 350 °C, при этом частично восстанавливается в атмосфере СО при комнатной температуре. Также в атмосфере СО при температурах 150-300 °C происходит увеличение доли Се³⁺ в приповерхностном слое. Это позволяет предположить, что окисление СО в ходе ПК СО может происходить частично за счет высокореактивных частиц PtO и решеточных атомов кислорода из структуры CZ.

Глава 5. Влияние структурированной подложки на эффективность паровой конверсии СО на Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂

5.1. Свойства структурированного катализатора Pt/Ce0,75Zr0,25O2/Al2O3/FeCrAl

Несмотря на высокую активность катализаторов на основе смешанных оксидов церияциркония, их использование в гранулированном виде имеет ряд недостатков. Во-первых, недостаточная механическая прочность и устойчивость к истиранию гранул: несмотря на положительное влияние добавки циркония на эти характеристики, они все же не являются достаточно удовлетворительными для использования катализаторов на практике. Также осложнены процессы теплопереноса, что может негативно влиять на эффективность каталитического превращения. Наконец, использование мелких гранул катализатора неизбежно создает гидродинамическое сопротивление при реализации реакции в проточном режиме, в то время как переход к более крупным может спровоцировать возникновение внутридиффузионных ограничений. Избавиться от влияния описанных факторов может помочь переход к структурированным катализаторам, в которых активный компонент (в данном случае церийоксидный носитель и нанесенный металл) наносится на подложку, обладающую лучшими теплопроводящими и гидродинамическими характеристиками. В настоящей работе в качестве такой подложки использовали блок из скрученной в спираль Архимеда сетки из фехралевого сплава, покрытой защитным слоем η-Al₂O₃, который способствует лучшему закреплению фазы смешанного оксида церия-циркония и увеличению площади его поверхности.

На Рисунке 5.1 представлены температурные зависимости концентрации СО в сухом газе для структурированного катализатора 1,9% Pt/CZA/FCA и порошкового 1,9% Pt/CZ, идентичного по составу «активной» фазе в структурированном образце. Видно, что при сопоставимой объемной скорости потока реакционной смеси (в пересчете на массу Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂) оба катализатора демонстрируют схожую эффективность и позволяют достичь минимальной концентрации СО в смеси при 320-325 °C. Стоит отметить, что для структурированного катализатора, как и для гранулированного, характерны достаточно высокая дисперсность нанесенных частиц платины и их равномерное распределение по поверхности носителя [150].



Рисунок 5.1 – Температурные зависимости концентраций СО в сухом газе после реакции паровой конверсии СО на катализаторах 1,9% Pt/CZA/FCA и 1,9% Pt/CZ. Состав исходной смеси (об.%): 10 CO, 15 CO₂, 45 H₂, 30 H₂O. Скорость подачи смеси 30000 (1,9% Pt/CZ) или 31400 (1,9% Pt/CZA/FCA) мл·г_{Pt/CZ}⁻¹·ч⁻¹. В случае 1,9% Pt/CZA/FCA приведена зависимость от температуры нижней точки каталитического блока

При этом следует обратить внимание, что, несмотря на высокие показатели теплопроводности фехралевого сплава, в случае структурированного образца имеет место саморазогрев каталитического блока, при этом реализуется нисходящий профиль температуры по его длине: температура в его фронтальной точке на 15-30 °C выше относительно температуры выходной точки (Таблица 5.1).

Таблица 5.1 – Температуры печи, фронтальной и нижней точек каталитического блока 1,9% Pt/CZA/FCA в ходе ПК СО

Тпечи, °С	Тфронт, °С	Твых, °С
230	252	236
250	272	258
270	294	278
290	319	299
310	341	318
330	365	339
350	387	359
360	400	369
Потенциально реализация такого градиента температуры может позволить снизить влияние термодинамических ограничений реакции аналогично тому, как это организовано в промышленном двухстадийном процессе ПК СО (см. раздел 1.1). Однако на данном этапе трудно достоверно подтвердить или опровергнуть влияние именно этого фактора на эффективность ПК СО ввиду отсутствия данных о дисперсности нанесенной платины в составе блока после каталитических испытаний, что, как было показано ранее, также имеет значение. Таким образом, полученные результаты позволяют заключить, что переход от порошкового катализатора к структурированному не приводит к снижению эффективности процесса ПК СО.

Также были проведены испытания стабильности катализатора в условиях реакции при температуре в выходной точке блока 290 °C (Рисунок 5.2). До их начала образец испытывали в ПК СО при различных температурах в течение 20 ч.



Рисунок 5.2 – Изменение концентрации СО в сухом газе в ходе испытаний на стабильность катализатора 1,9% Pt/CZA/FCA. Температура в выходной точке каталитического блока 290 °C. Состав исходной смеси (об.%): 10 CO, 15 CO₂, 45 H₂, 30 H₂O. Скорость подачи смеси 31400 мл·г_{Pt/CZ}⁻¹·ч⁻¹

Видно, что за время проведения эксперимента концентрация СО в сухом газе на выходе из реактора увеличивается с \approx 4 об.% до \approx 5 об.%, что соответствует падению конверсии СО менее чем на 10%. Для сравнения, в работе [96] при испытаниях блочного катализатора на основе скрученного в спираль листа FeCrAl фольги состава 2 вес.% Pt/CeO₂/Al₂O₃+(5 мольн.% MoO₃+ZrO₂:Eu₂O₃ (95:5)) (1:5 по массе) при 330 °C в схожей по составу смеси, подаваемой со скоростью 1510 ч⁻¹, спустя 40 ч после начала эксперимента конверсия СО падала с 55 до 30%. Учитывая более высокую объемную скорость подачи смеси (3850 ч⁻¹) в случае 1,9% Pt/CZA/FCA, можно заключить, что такой каталитический блок показал стабильную работу в условиях ПК СО.

5.2. Заключение к Главе 5

Таким образом, испытания структурированного катализатора 1,9% Pt/CZA/FCA продемонстрировали возможность перехода от порошковых к структурированным церийоксидным катализаторам без потерь в эффективности. При этом показано отсутствие быстрой дезактивации каталитического блока в условиях реакции в течение 40 ч при температуре 290 °C. Из Таблицы 5.2 видно, что полученные в данной работе катализаторы не уступают в эффективности другим системам, представленным в опубликованных исследованиях.

Таблица 5.2 – Сравнение эффективности катализаторов, полученных в данной работе, с другими каталитическими системами, представленными в опубликованных исследованиях

Катализатор	T (CO _{min}), $^{\circ}C$	COmin,	Условия процесса	Ссылка
	Ĵ	00.70*		
5% Pt/CZ	300	2,0	Исходная смесь (об.%): 10 СО,	
			15 CO ₂ , 45 H ₂ , 30 H ₂ O.	Эта
			Скорость потока смеси	работа
			30000 мл·г _{кат} -1·ч ⁻¹ (53000 ч ⁻¹)	
1,9% Pt/CZA/FCA	319	1,7	Исходная смесь (об.%): 10 СО,	
			15 CO ₂ , 45 H ₂ , 30 H ₂ O.	Эта
			Скорость потока смеси	работа
			31400 мл·г _{Рt/CZ} ⁻¹ ·ч ⁻¹ (3850 ч ⁻¹).	
CuZnAlOx	350	3,6	Исходная смесь (об.%): 10 СО,	
			15 CO ₂ , 45 H ₂ , 30 H ₂ O.	Эта
			Скорость потока смеси 30000	работа
			мл·г _{кат} -1·ч-1 (53000 ч-1)	
0,94 вес.% Pt/	300	0,7	Исходная смесь (об.%): 5,36	
0,96 вес.% Re/			CO, 5,36 CO ₂ , 42,72 H ₂ , 26,56	[05]
CeZrO ₄ /Al ₂ O ₃ /Al			H ₂ O, 20 N ₂ . Объемная скорость	[93]
пена			потока смеси 20000 ч ⁻¹	

Таблица 5.2 (продолжение)

Катализатор	T (COmin),	CO _{min} ,	Условия процесса	Ссылка
	°C	об.%*		
1 Bec.% Pt/CeO2	380	2,8	Исходная смесь (об.%): 7 СО,	[151]
			30 H ₂ O, 50 H ₂ , 9 CO ₂ , 4 He.	
			Скорость потока смеси	
			40000 нсм ³ · $\Gamma_{\text{кат}}^{-1}$ ·ч ⁻¹	
2,13 вес.% Pt/Ce _{0,8} Fe _{0,2} O ₂ /Al ₂ O ₃	280	1,1	Исходная смесь (об.%): 9 СО,	[152]
			30 H ₂ O, 12 CO ₂ , 50 H ₂ . Скорость	
			потока смеси	
			6000 нсм ³ · $\Gamma_{\text{кат}}^{-1}$ ·ч ⁻¹ (4000 ч ⁻¹)	
1 вес.% Pt/Ce _{0,8} Zr _{0,2} O ₂	320	0,9	Исходная смесь (об.%): 6,4 СО,	[153]
			7,1 CO ₂ , 0,7 CH ₄ , 43,0 H ₂ ,	
			28,4 H ₂ O, 14,4 N ₂ . Объемная	
			скорость потока смеси	
			45515 ч ⁻¹ , масса катализатора	
			47 мг	
5 вес.% Pt/5 вес.% CeO ₂ /5 вес.% ү- Al ₂ O ₃ /Al пена	600	5,5	Исходная смесь (об.%):	[94]
			11,4 CO, 22,8 H ₂ , 45,8 H ₂ O,	
			20 N ₂ . Объемная скорость	
			потока смеси 240000 ч ⁻¹	

* приведена минимальная концентрация СО, детектируемая в сухом газе после ПК СО

Выводы

1) Проведены систематические исследования закономерностей реакции паровой конверсии CO на платиносодержащих катализаторах, нанесенных на силикагель, углеродный материал Сибунит и смешанные оксиды церия-циркония. Показано, что при одинаковом содержании и сопоставимой дисперсности платины катализаторы, нанесенные на смешанные оксиды церияциркония, демонстрируют гораздо более высокую активность в паровой конверсии CO в условиях реакционной смеси, имитирующей продукт паровой конверсии метана, по сравнению с нанесенными на силикагель и Сибунит системами.

2) Сопоставительное исследование свойств платиновых катализаторов, нанесенных на различные носители, и удельной каталитической активности образцов с различным содержанием платины, нанесенных на смешанный оксид церия-циркония, позволяет полагать, что реакция паровой конверсии СО протекает на границе контакта платины со смешанным оксидом церияциркония. При этом показано, что состав смешанного оксида оказывает слабое влияние на свойства катализаторов.

3) Впервые исследованы свойства Pt-Fe и Pt-Cu массивных биметаллических порошков в паровой конверсии CO. Установлено, что среди Pt-Fe и Pt-Cu биметаллических порошков, полученных термическим разложением двойных комплексных солей в атмосфере воздуха или водорода, только образец $Pt_{0,5}Fe_{0,5}$ обладает каталитической активностью в паровой конверсии CO. В то же время, для нанесенных катализаторов Pt-Fe катализаторов было показано, что они характеризуются более высокой удельной каталитической активностью, приведенной на площадь поверхности Pt, по сравнению с монометаллическими платиновыми системами, а введение Fe в состав катализатора способствует полному подавлению протекания побочной реакции метанирования оксидов углерода при температурах до 330 °C.

4) Впервые проведено комплексное исследование структуры 1,9 и 5 вес.% $Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ катализаторов паровой конверсии CO в восстановительных условиях. Рентгенографическим методом распределения атомных пар показано, что исходно в свежеприготовленном невосстановленном катализаторе Pt-содержащая фаза представлена высокодисперсными частицами PtO кубической структуры, большая часть которой восстанавливается в атмосфере H_2 уже при температуре около 75 °C. С помощью *in situ* рентгенофазового анализа обнаружено, что металлическая платина играет промотирующую роль в процессе частичного восстановления поверхности оксидного носителя, что способствует увеличению числа кислородных вакансий, участвующих в катализе реакции паровой конверсии CO. Методом *pseudo in situ* рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что окисление CO в ходе паровой конверсии

может частично происходить за счет взаимодействия с высокореакционными частицами PtO, присутствующими на поверхности катализатора даже в атмосфере H₂, и решеточными атомами кислорода с поверхности смешанного оксида.

5) Показано, что каталитическая композиция 1,9 вес.% Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂, нанесенная на структурированную подложку η-Al₂O₃/FeCrAl, характеризуется схожей эффективностью в реакции паровой конверсии CO по сравнению с порошковым 1,9 вес.% Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ катализатором. Испытания структурированного блочного катализатора в реакционной смеси, содержащей 10 об.% CO, 15 об.% CO₂, 45 об.% H₂ и 30 об.% H₂O, при скорости потока 31400 см³·г_{кат}⁻¹·ч⁻¹ (в расчете на массу каталитического покрытия Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂), давлении 1 атм и температуре 290 °C показали его стабильную работу в течение 40 часов в условиях реакции.

Список сокращений

- КПД коэффициент полезного действия
- ПК СО паровая конверсия СО
- УКА удельная каталитическая активность
- ИКС ДО инфракрасная спектроскопия диффузного отражения
- РФЭС рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
- ПЭМ просвечивающая электронная микроскопия
- ТПВ температурно-программируемое восстановление
- XANES спектроскопия околопороговой тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения
- ДКС двойная комплексная соль
- ТГ термогравиметрия
- РФА рентгенофазовый анализ
- СИ синхротронное излучение
- PDF рентгенографический метод распределения атомных пар
- ОКР область когерентного рассеяния
- ЭДС локальный энергодисперсионный рентгеновский элементный анализ

Список работ, опубликованных по теме диссертации

- Потемкин Д.И. Дизайн наносплавных катализаторов для процессов получения водорода / Потемкин Д.И., Снытников П.В., Бадмаев С.Д., Горлова А.М., Задесенец А.В., Филатов Е.Ю., Плюснин П.Е., Шубин Ю.В., Коренев С.В., Собянин В.А. // Российские нанотехнологии. – 2021. – Т.16. – №2. – С.215-221. DOI: 10.1134/s1992722321020114
- Горлова А.М. Рt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-х}-катализаторы паровой конверсии СО: морфология и каталитические свойства / Горлова А.М., Симонов П.А., Стонкус О.А., Пахарукова В.П., Снытников П.В., Потемкин Д.И. // Кинетика и катализ. 2021. Т.62. №6. С.773-781. DOI: 10.31857/s0453881121060058
- Gorlova A. Pt-Fe Nanoalloy: Structure Evolution Study and Catalytic Properties in Water Gas Shift Reaction / Gorlova A., Zadesenets A., Filatov E., Simonov P., Korenev S., Stonkus O., Sobyanin V., Snytnikov P., Potemkin D. // Materials Research Bulletin. – 2022. – V.149. – P.111727:1-7. DOI: 10.1016/j.materresbull.2022.111727
- Gorlova A.M. Powder and Structured Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂-Based Catalysts: Water Gas Shift Performance and Quasi in situ XPS Studies / Gorlova A.M., Panafidin M.A., Shilov V.A., Pakharukova V.P., Snytnikov P.V., Potemkin D.I. // International Journal of Hydrogen Energy. - 2023. – V.48. – I.32. – P.12015-12023. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.06.028
- Горлова А.М. Платиновые катализаторы на основе смешанных оксидов церия–циркония для паровой конверсии СО: влияние состава носителя / Горлова А.М., Пахарукова В.П., Стонкус О.А., Рогожников В.Н., Гладкий А.Ю., Снытников П.В., Потемкин Д.И. // Кинетика и катализ. – 2023. – Т.64. – №4. – С.447-456. DOI: 10.31857/S0453881123040044

Благодарности

Автор выражает благодарность сотрудникам ИНХ СО РАН: к.х.н. Задесенцу А.В. и к.х.н. Гаркулю И.А. за синтез биметаллических порошков, к.х.н. Филатову Е.Ю. за проведение исследований биметаллических порошков методом ТГ и РФА; сотрудникам ИК СО РАН: к.х.н. Пахаруковой В.П. за исследование нанесенных катализаторов методами РФА и распределения атомных пар, к.х.н. Стонкус О.А. и к.ф.-м.н. Герасимову Е.Ю. за исследование образцов методом ПЭМ, к.ф.-м.н. Сараеву А.А. и к.х.н. Панафидину М.А. за исследование образцов методом РФЭС, к.х.н. Мельгуновой Е.А. за исследование образцов методом РФЭС, к.х.н. Мельгуновой Е.А. за исследование образцов методом кемосорбции азота, к.ф.-м.н. Гладкому А.Ю. за исследование образцов методом хемосорбции СО, к.х.н. Рогожникову В.Н. за приготовление структурированного катализатора и помощь в проведении каталитических экспериментов; сотруднику НГУ к.х.н. Симонову П.А. за помощь в приготовлении нанесенных порошковых катализаторов и исследование образцов методом хемосорбции СО.

Особую благодарность автор выражает научному руководителю к.х.н. Потемкину Д.И. и сотрудникам НТК по каталитическим процессам для водородной энергетики Отдела гетерогенного катализа ИК СО РАН за всестороннюю помощь и поддержку, оказанные при проведении данной работы.

Список цитируемой литературы

- Burns D.T. Some people and places important in the history of analytical chemistry in Italy / Burns D.T., Piccardi G., Sabbatini L. // Microchim. Acta. – 2008. – V. 160. – № 1–2. – P. 57– 87.
- Reddy G.K., Smirniotis P.G. Introduction About WGS Reaction / Water Gas Shift Reaction: Research Developments and Applications. – Elsevier B.V., 2015. – P. 1–20.
- Ratnasamy C. Water gas shift catalysis / Ratnasamy C., Wagner J. // Catal. Rev. Sci. Eng. –
 2009. V. 51. № 3. P. 325–440.
- Shilov V. Recent Advances in Structured Catalytic Materials Development for Conversion of Liquid Hydrocarbons into Synthesis Gas for Fuel Cell Power Generators / Shilov V., Potemkin D., Rogozhnikov V., Snytnikov P. // Materials (Basel). – 2023. – V. 16. – № 2.– P. 599.
- Lee Y.L. Target-oriented water-gas shift reactions with customized reaction conditions and catalysts / Lee Y.L., Kim K.J., Hong G.R., Roh H.S. // Chem. Eng. J. - 2023.- V. 458. -P. 141422.
- Печенкин А.А. Паровая конверсия диметоксиметана, метанола и диметилового эфира на катализаторе CuO–ZnO/γ-Al₂O₃ / Печенкин А.А., Бадмаев С.Д., Беляев В.Д., Паукштис Е.А., Стонкус О.А., Собянин В.А. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 5. С. 589–597.
- Pal D.B. Performance of water gas shift reaction catalysts: A review / Pal D.B., Chand R., Upadhyay S.N., Mishra P.K. // Renew. Sustain. Energy Rev. – 2018. – V. 93. – P. 549–565.
- AlHumaidan F.S. Blue hydrogen: Current status and future technologies / AlHumaidan F.S., Absi Halabi M., Rana M.S., Vinoba M. // Energy Convers. Manag. – 2023. – V. 283. – P. 116840.
- Zhang H. Steam reforming of methane: Current states of catalyst design and process upgrading
 / Zhang H., Sun Z., Hu Y.H. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2021. V. 149. P. 111330.
- Rönsch S. Review on methanation From fundamentals to current projects / Rönsch S., Schneider J., Matthischke S., Schlüter M., Götz M., Lefebvre J., Prabhakaran P., Bajohr S. // Fuel. – 2016. – V. 166. – P. 276–296.
- Reddy G.K., Smirniotis P.G. Low-Temperature WGS Reaction / Water Gas Shift Reaction: Research Developments and Applications. – Elsevier B.V., 2015. – P. 47–100.
- Баронская Н.А. Повышение эффективности процесса паровой конверсии монооксида углерода: катализаторы и варианты организации катализаторного слоя / Баронская Н.А., Минюкова Т.П., Хасин А.А., Юрьева Т.М., Пармон В.Н. // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 11. С. 1112–1133.

- Baraj E. The water gas shift reaction: Catalysts and reaction mechanism / Baraj E., Ciahotný K.,
 Hlinčík T. // Fuel. 2021. V. 288. P. 119817.
- Reddy G.K., Smirniotis P.G. High-Temperature WGS Reaction / Water Gas Shift Reaction: Research Developments and Applications. – Elsevier B.V., 2015. – P. 21–45.
- Robbins M. Magnetic Properties and Site Distributions in the System FeCr₂O₄-Fe₃O₄, (Fe²⁺Cr_{2-x}Fe³⁺_xO₄) / Robbins M., Wertheim G., Sherwood R., Buchanan D. // J. Phys. Colloq. – 1971. – V. 32. – P. C1-266-C1-267.
- Edwards M.A. Microstructural studies of the copper promoted iron oxide/chromia water-gas shift catalyst / Edwards M.A., Whittle D.M., Rhodes C., Ward A.M., Rohan D., Shannon M.D., Hutchings G.J., Kiely C.J. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. № 15. P. 3902–3908.
- Natesakhawat S. Development of chromium-free iron-based catalysts for high-temperature water-gas shift reaction / Natesakhawat S., Wang X., Zhang L., Ozkan U.S. // J. Mol. Catal. A Chem. 2006. V. 260. № 1–2. P. 82–94.
- Rhodes C. Studies of the role of the copper promoter in the iron oxide/chromia high temperature water gas shift catalyst / Rhodes C., Hatchings G.J. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. № 12. P. 2719–2723.
- 19. Lee D.W. The review of Cr-free Fe-based catalysts for high-temperature water-gas shift reactions
 / Lee D.W., Lee M.S., Lee J.Y., Kim S., Eom H.J., Moon D.J., Lee K.Y. // Catal. Today. 2013.
 V. 210. P. 2–9.
- Tchounwou P.B. Heavy Metal Toxicity and the Environment / Tchounwou P.B., Yedjou C.G., Patlolla A.K., Sutton D.J. // Molecular, Clinical and Environmental Toxicology: Volume 3: Environmental Toxicology / ed. Luch A. Basel: Springer Basel, 2012. – P. 133–164.
- Damma D. Recent advances in iron-based high-temperature water-gas shift catalysis for hydrogen production / Damma D., Smirniotis P.G. // Curr. Opin. Chem. Eng. – 2018. – V. 21. – P. 103–110.
- 22. Тихов С.Ф. Влияние стехиометрии и способа синтеза порошкообразного прекурсора Си Fe Al на стабильность и активность керамометаллов CuFeAlO / CuFeAl в реакции среднетемпературной паровой конверсии СО / Тихов С.Ф., Валеев К.Р., Черепанова С.В., Саланов А.Н., Сараев А.А., Каичев В.В., Минюкова Т.П. // Кинетика и катализ. 2023. V. 64. № 1. Р. 97–108.
- Zhu M. Resolving the Reaction Mechanism for H₂ Formation from High-Temperature Water-Gas Shift by Chromium-Iron Oxide Catalysts / Zhu M., Wachs I.E. // ACS Catal. 2016. V. 6.
 No 5. P. 2827–2830.
- 24. Salmi T. A dynamic study of the water-gas shift reaction over an industrial ferrochrome catalyst
 / Salmi T., Boström S., Lindfors L.E. // J. Catal. 1988. V. 112. № 2. P. 345–356.

- 25. Tikhov S. Design of micro-shell Cu-Al porous ceramometals as catalysts for the water-gas shift reaction / Tikhov S., Minyukova T., Valeev K., Cherepanova S., Salanov A., Kaichev V., Saraev A., Andreev A., Lapina O., Sadykov V. // RSC Adv. – 2017. – V. 7. – № 67. – P. 42443– 42454.
- 26. Tikhov S.F. Particularities of low-temperature WGSR over ceramometal and oxide catalysts: Effect of catalyst particle size / Tikhov S.F., Minyukova T.P., Reshetnikov S.I., Valeev K.R., Vernikovskaya N.V., Salanov A.N., Cherepanova S.V., Sadykov V.A. // Chem. Eng. J. – 2019. – V. 374. – P. 405–411.
- Twigg M.V. Deactivation of supported copper metal catalysts for hydrogenation reactions / Twigg M.V., Spencer M.S. // Appl. Catal. A Gen. –2001. – V. 212. – № 1–2. – P. 161–174.
- 28. Cui Z. Synergistic effect of Cu+ single atoms and Cu nanoparticles supported on alumina boosting water-gas shift reaction / Cui Z., Song S., Liu H., Zhang Y., Gao F., Ding T., Tian Y., Fan X., Li X. // Appl. Catal. B Environ. 2022. V. 313. P. 121468.
- Reddy G.K., Smirniotis P.G. Mechanism and Kinetics of the WGS Reaction / Water Gas Shift Reaction: Research Developments and Applications. – Elsevier B.V., 2015. – P. 225–261.
- 30. Grenoble D.C. The chemistry and catalysis of the water gas shift reaction: 1. The kinetics over supported metal catalysts / Grenoble D.C., Estadt M.M., Ollis D.F. // J. Catal. 1981. V. 67. Nº 1. P. 90–102.
- 31. Madon R.J. Microkinetic analysis and mechanism of the water gas shift reaction over copper catalysts / Madon R.J., Braden D., Kandoi S., Nagel P., Mavrikakis M., Dumesic J.A. // J. Catal. 2011. V. 281. № 1. P. 1–11.
- 32. Gokhale A.A. On the Mechanism of Low-Temperature Water Gas Shift Reaction on Copper / Gokhale A.A., Dumesic J.A., Mavrikakis M. // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. № 4. P. 1402–1414.
- 33. LeValley T.L. The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies – A review / LeValley T.L., Richard A.R., Fan M. // Int. J. Hydrogen Energy. – 2014. – V. 39. – № 30. – P. 16983–17000.
- Chen W.H. Water gas shift reaction for hydrogen production and carbon dioxide capture: A review / Chen W.H., Chen C.Y. // Appl. Energy. – 2020. – V. 258. – P. 114078.
- Reddy G.K., Smirniotis P.G. WGS Reaction over Co-Mo Sulphided Catalysts / Water Gas Shift Reaction: Research Developments and Applications. – Elsevier B.V., 2015. – P. 101–126.
- Overstreet A.D. A Screening Study of a New Water Gas Shift Catalyst: Thesis for the Degree of Master of Science in Chemical Engineering / Andrew D. Overstreet. – Blacksburg, Virginia, 1974. – 220 p. URL: <u>http://hdl.handle.net/10919/64616</u>

- 37. Chen Y.-Y. On the Role of a Cobalt Promoter in a Water-Gas-Shift Reaction on Co-MoS₂ / Chen Y.-Y., Dong M., Wang J., Jiao H. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. № 39. P. 16669–16676.
- 38. Hakkarainen R. Water-gas shift reaction on a cobalt-molybdenum oxide catalyst / Hakkarainen R., Salmi T., Keiski R.L. // Appl. Catal. A Gen. 1993. V. 99. № 2. P. 195–215.
- Hou P. Kinetic studies with a sulfur-tolerant water gas shift catalyst / Hou P., Meeker D., Wise H.
 // J. Catal. 1983. V. 80. № 2. P. 280–285.
- 40. Devaiah D. Ceria–zirconia mixed oxides: Synthetic methods and applications / Devaiah D., Reddy L.H., Park S.E., Reddy B.M. // Catal. Rev. Sci. Eng. 2018. V. 60. № 2. P. 177–277.
- 41. Rodriguez J.A. Ceria-based model catalysts: Fundamental studies on the importance of the metal-ceria interface in CO oxidation, the water-gas shift, CO₂ hydrogenation, and methane and alcohol reforming / Rodriguez J.A., Grinter D.C., Liu Z., Palomino R.M., Senanayake S.D. // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. № 7. P. 1824–1841.
- 42. Salaev M.A. Pt–CeO₂-based composites in environmental catalysis: A review / Salaev M.A., Salaeva A.A., Kharlamova T.S., Mamontov G.V. // Appl. Catal. B Environ. 2021. V. 295. P. 120286.
- 43. Kim Y.T. Water-gas shift reaction over supported Pt-CeO_x catalysts / Kim Y.T., Park E.D., Lee H.C., Lee D., Lee K.H. // Appl. Catal. B Environ. 2009. V. 90. № 1. P. 45–54.
- Panagiotopoulou P. Effect of the nature of the support on the catalytic performance of noble metal catalysts for the water–gas shift reaction / Panagiotopoulou P., Kondarides D.I. // Catal. Today. 2006. V. 112. № 1. P. 49–52.
- 45. Panagiotopoulou P. Effect of morphological characteristics of TiO₂-supported noble metal catalysts on their activity for the water–gas shift reaction / Panagiotopoulou P., Kondarides D.I.
 // J. Catal. 2004. V. 225. № 2. P. 327–336.
- Palma V. Platinum based catalysts in the water gas shift reaction: Recent advances / Palma V., Ruocco C., Cortese M., Renda S., Meloni E., Festa G., Martino M. // Metals (Basel). 2020. V. 10. № 7. P. 1–74.
- 47. Jacobs G. Water-gas shift: comparative screening of metal promoters for metal/ceria systems and role of the metal / Jacobs G., Chenu E., Patterson P.M., Williams L., Sparks D., Thomas G., Davis B.H. // Appl. Catal. A Gen. 2004. V. 258. № 2. P. 203–214.
- 48. Jacobs G. Low temperature water-gas shift: In situ DRIFTS-reaction study of ceria surface area on the evolution of formates on Pt/CeO₂ fuel processing catalysts for fuel cell applications /

Jacobs G., Williams L., Graham U., Thomas G.A., Sparks D.E., Davis B.H. // Appl. Catal. A Gen. – 2003. – V. 252. – № 1. – P. 107–118.

- 49. Shido T. Regulation of reaction intermediate by reactant in the water-gas shift reaction on CeO₂, in relation to reactant-promoted mechanism / Shido T., Iwasawa Y. // J. Catal. 1992. V. 136. № 2. P. 493–503.
- 50. Azzam K.G. Bifunctional catalysts for single-stage water-gas shift reaction in fuel cell applications.: Part 1. Effect of the support on the reaction sequence / Azzam K.G., Babich I.V, Seshan K., Lefferts L. // J. Catal. 2007. V. 251. № 1. P. 153–162.
- 51. Vignatti C.I. Study of the water-gas shift reaction over Pt supported on CeO₂-ZrO₂ mixed oxides
 / Vignatti C.I., Avila M.S., Apesteguía C.R., Garetto T.F. // Catalysis Today. 2011. V. 171.
 № 1. P. 297–303.
- 52. Vecchietti J. Understanding the Role of Oxygen Vacancies in the Water Gas Shift Reaction on Ceria-Supported Platinum Catalysts / Vecchietti J., Bonivardi A., Xu W., Stacchiola D., Delgado J.J., Calatayud M., Collins S.E. // ACS Catal. – 2014. – V. 4. – № 6. – P. 2088–2096.
- 53. Kalamaras C.M. Mechanistic studies of the water-gas shift reaction over Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts: The effect of Pt particle size and Zr Dopant / Kalamaras C.M., Dionysiou D.D., Efstathiou A.M.
 // ACS Catal. – 2012. – V. 2. – № 12. – P. 2729–2742.
- 54. Kalamaras C.M. "Redox" vs "associative formate with -OH group regeneration" WGS reaction mechanism on Pt/CeO₂: Effect of platinum particle size / Kalamaras C.M., Americanou S., Efstathiou A.M. // J. Catal. – 2011. – V. 279. – № 2. – P. 287–300.
- 55. Bunluesin T. Studies of the water-gas-shift reaction on ceria-supported Pt, Pd, and Rh: Implications for oxygen-storage properties / Bunluesin T., Gorte R.J., Graham G.W. // Appl. Catal. B Environ. – 1998. – V. 15. – № 1–2. – P. 107–114.
- 56. Germani G. Water-gas shift reaction kinetics over μ-structured Pt/CeO₂/Al₂O₃ catalysts / Germani G., Schuurman Y. // AlChE J. 2006. V. 52. № 5. P. 1806–1813.
- 57. Kalamaras C.M. The effect of La³⁺-doping of CeO₂ support on the water-gas shift reaction mechanism and kinetics over Pt/Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} / Kalamaras C.M., Petallidou K.C., Efstathiou A.M.
 // Appl. Catal. B Environ. 2013. V. 136–137. P. 225–238.
- Aranifard S. On the importance of metal–oxide interface sites for the water–gas shift reaction over Pt/CeO₂ catalysts / Aranifard S., Ammal S.C., Heyden A. // J. Catal. – 2014. – V. 309. – P. 314–324.
- 59. Ammal S.C. Understanding the Nature and Activity of Supported Platinum Catalysts for the Water-Gas Shift Reaction: From Metallic Nanoclusters to Alkali-Stabilized Single-Atom Cations / Ammal S.C., Heyden A. // ACS Catal. 2019. V. 9. № 9. P. 7721–7740.

- 60. Fu Q. Active nonmetallic Au and Pt species on ceria-based water-gas shift catalysts / Fu Q., Saltsburg H., Flytzani-Stephanopoulos M. // Science. 2003. V. 301. № 5635. P. 935–938.
- Mei Z. Effect of the interactions between Pt species and ceria on Pt/ceria catalysts for water gas shift: The XPS studies / Mei Z., Li Y., Fan M., Zhao L., Zhao J. // Chem. Eng. J. – 2015. – V. 259. – P. 293–302.
- 62. Yuan K. Size effect-tuned water gas shift reaction activity and pathway on ceria supported platinum catalysts / Yuan K., Guo Y., Lin Q.L., Huang L., Ren J.T., Liu H.C., Yan C.H., Zhang Y.W. // J. Catal. – 2021. – V. 394. – P. 121–130.
- 63. Li Y. Dynamic structure of active sites in ceria-supported Pt catalysts for the water gas shift reaction / Li Y., Kottwitz M., Vincent J.L., Enright M.J., Liu Z., Zhang L., Huang J., Senanayake S.D., Yang W.C.D., Crozier P.A., Nuzzo R.G., Frenkel A.I. // Nat. Commun. 2021. V. 12. N
 ^o 1. P. 1–9.
- Petallidou K.C. The effect of La³⁺, Ti⁴⁺ and Zr⁴⁺ dopants on the mechanism of WGS on ceria-doped supported Pt catalysts / Petallidou K.C., Kalamaras C.M., Efstathiou A.M. // Catal. Today. 2014. V. 228. P. 183–193.
- 65. Ricote S. Low temperature water-gas shift: Characterization and testing of binary mixed oxides of ceria and zirconia promoted with Pt / Ricote S., Jacobs G., Milling M., Ji Y., Patterson P.M., Davis B.H. // Appl. Catal. A Gen. 2006. V. 303. № 1. P. 35–47.
- 66. Liu X. Deactivation of Pt/CeO₂ water-gas shift catalysts due to shutdown/startup modes for fuel cell applications / Liu X., Ruettinger W., Xu X., Farrauto R. // Appl. Catal. B Environ. 2005. V. 56. № 1–2. P. 69–75.
- 67. Fu Q. Activity and stability of low-content gold–cerium oxide catalysts for the water–gas shift reaction / Fu Q., Deng W., Saltsburg H., Flytzani-Stephanopoulos M. // Appl. Catal. B Environ. 2005. V. 56. № 1–2. P. 57–68.
- 68. Duarte de Farias A.M. Discussing the use of modified ceria as support for Pt catalysts on watergas shift reaction / Duarte de Farias A.M., Nguyen-Thanh D., Fraga M.A. // Appl. Catal. B Environ. – 2010. – V. 93. – № 3–4. – P. 250–258.
- 69. Panagiotopoulou P. Water–gas shift activity of doped Pt/CeO₂ catalysts / Panagiotopoulou P., Papavasiliou J., Avgouropoulos G., Ioannides T., Kondarides D.I. // Chem. Eng. J. 2007. V. 134. № 1–3. P. 16–22.
- 70. Lee K. Oxidation kinetics of La and Yb incorporated Zr-doped ceria for solar thermochemical fuel production in the context of dopant ionic radius and valence / Lee K., Knoblauch N., Agrafiotis C., Pein M., Roeb M., Sattler C. // Open Ceram. – 2022. – V. 10. – P. 100269.

- 71. Yuan K. Boosting the water gas shift reaction on Pt/CeO₂-based nanocatalysts by compositional modification: Support doping versus bimetallic alloying / Yuan K., Sun X.C., Yin H.J., Zhou L., Liu H.C., Yan C.H., Zhang Y.W. // J. Energy Chem. 2022. V. 67. P. 241–249.
- Li S. Effects of thermal treatment conditions on redox properties of ceria-zirconia materials / Li S., Deng J., Wang J., Chen Y., Li Y. // J. Rare Earths (in press). DOI: 10.1016/j.jre.2022.11.009
- 73. Sartoretti E. Nanostructured ceria-based catalysts doped with La and Nd: How acid-base sites and redox properties determine the oxidation mechanisms / Sartoretti E., Novara C., Chiodoni A., Giorgis F., Piumetti M., Bensaid S., Russo N., Fino D. // Catal. Today. – 2022. – V. 390– 391. – P. 117–134.
- 74. Andreeva D. Low-temperature water-gas shift reaction over Au/CeO₂ catalysts / Andreeva D., Idakiev V., Tabakova T., Ilieva L., Falaras P., Bourlinos A., Travlos A. // Catal. Today. 2002.
 V. 72. № 1–2. P. 51–57.
- 75. Tabakova T. Structure-activity relationship in water-gas shift reaction over gold catalysts supported on Y-doped ceria / Tabakova T., Ilieva L., Ivanov I., Manzoli M., Zanella R., Petrova P., Kaszkur Z. // J. Rare Earths. 2019. V. 37. № 4. P. 383–392.
- 76. Andreeva D. Gold catalysts supported on ceria doped by rare earth metals for water gas shift reaction: Influence of the preparation method / Andreeva D., Ivanov I., Ilieva L., Abrashev M. V., Zanella R., Sobczak J.W., Lisowski W., Kantcheva M., Avdeev G., Petrov K. // Appl. Catal. A Gen. 2009. V. 357. № 2. P. 159–169.
- Kaur T. Process parameters and their effect on the structure and morphology of gadolinium-doped ceria / Kaur T., Singh K., Kolte J. // Mater. Today Proc. 2023. V. 80. № 2. P. 937–941.
- 78. Chanapattharapol K.C. The effect of Sm addition on structure, redox properties and catalytic activities for water gas shift reaction of ceria-based support / Chanapattharapol K.C., Krachuamram S., Kidkhunthod P., Poo-arporn Y. // Solid State Sci. 2020. V. 99. P. 106066.
- 79. Ballauri S. Praseodymium doping in ceria-supported palladium nanocatalysts as an effective strategy to minimize the inhibiting effects of water during methane oxidation / Ballauri S., Sartoretti E., Hu M., D'Agostino C., Ge Z., Wu L., Novara C., Giorgis F., Piumetti M., Fino D., Russo N., Bensaid S. // Appl. Catal. B Environ. 2023. V. 320. P. 121898.
- Shi J. High-performance water gas shift induced by asymmetric oxygen vacancies: Gold clusters supported by ceria-praseodymia mixed oxides / Shi J., Li H., Genest A., Zhao W., Qi P., Wang T., Rupprechter G. // Appl. Catal. B Environ. 2022. V. 301. P. 120789.

- 81. Poggio-Fraccari E. Copper and nickel catalysts supported on praseodymium-doped ceria (PDC) for the water-gas shift reaction / Poggio-Fraccari E., Mariño F., Laborde M., Baronetti G. // Appl. Catal. A Gen. 2013. V. 460–461. № 3. P. 15–20.
- González-Castaño M. Zr and Fe on Pt/CeO₂-MO_x/Al₂O₃ catalysts for WGS reaction / González-Castaño M., Ivanova S., Centeno M.A., Ioanides T., Arellano-García H., Odriozola J.A. // Int. J. Energy Res. 2021. V. 45. № 9. P. 13978–13989.
- 83. Gupta A. Ce_{0.78}Sn_{0.2}Pt_{0.02}O_{2-δ}: A new non-deactivating catalyst for hydrogen production via water–gas shift reaction / Gupta A., Hegde M.S. // Appl. Catal. B Environ. 2010. V. 99. N

 № 1–2. P. 279–288.
- Mamontov E. Lattice Defects and Oxygen Storage Capacity of Nanocrystalline Ceria and Ceria-Zirconia / Mamontov E., Egami T., Brezny R., Koranne M., Tyagi S. // J. Phys. Chem. B. –2000.
 V. 104. № 47. P. 11110–11116.
- 85. Li J. Preparation of high oxygen storage capacity and thermally stable ceria-zirconia solid solution / Li J., Liu X., Zhan W., Guo Y., Guo Y., Lu G. // Catal. Sci. Technol. 2016. V. 6. № 3. – P. 897–907.
- 86. Song L. Quantitative effect of Zr content on the structure and water–gas shift reaction activities of gold supported on Ceria–Zirconia / Song L., Zhu L., Li L. // Crystals. 2018. V. 8. P. 261.
- 87. Deshpande P.A. Pd and Pt ions as highly active sites for the water-gas shift reaction over combustion synthesized zirconia and zirconia-modified ceria / Deshpande P.A., Hegde M.S., Madras G. // Appl. Catal. B Environ. 2010. V. 96. № 1–2. P. 83–93.
- 88. Choung S.Y. Pt-Re bimetallic supported on CeO₂-ZrO₂ mixed oxides as water–gas shift catalysts
 / Choung S.Y., Ferrandon M., Krause T. // Catal. Today. 2005. V. 99. № 3. P. 257–262.
- Radhakrishnan R. Water gas shift activity and kinetics of Pt/Re catalysts supported on ceria-zirconia oxides / Radhakrishnan R., Willigan R.R., Dardas Z., Vanderspurt T.H. // Appl. Catal. B Environ. 2006. V. 66. № 1–2. P. 23–28.
- 90. Konishcheva M. V. The insights into chlorine doping effect on performance of ceria supported nickel catalysts for selective CO methanation / Konishcheva M. V., Potemkin D.I., Snytnikov P.V., Stonkus O.A., Belyaev V.D., Sobyanin V.A. // Appl. Catal. B Environ. 2018. V. 221. P. 413–421.
- 91. Palma V. Catalytic activities of bimetallic catalysts for low temperature water gas shift reaction
 / Palma V., Martino M., Pisano D., Ciambelli P. // Chem. Eng. Trans. 2016. V. 52. P. 481–
 486.
- 92. Palma V. Recent advances in structured catalysts preparation and use in water-gas shift reaction
 / Palma V., Ruocco C., Cortese M., Martino M. // Catalysts. 2019. V. 9. № 12. P. 1–23.

- 93. Konishcheva M.V. Catalytic Performance and Characterization of Highly Efficient Composite Ni(Cl_x)/CeO₂/η-Al₂O₃/FeCrAl Wire Mesh Catalysts for Preferential CO Methanation / Konishcheva M.V., Svintsitskiy D.A., Potemkin D.I., Rogozhnikov V.N., Sobyanin V.A., Snytnikov P.V. // ChemistrySelect. – 2020. – V. 5. – № 3. – P. 1228–1234.
- 94. Wheeler C. The water-gas-shift reaction at short contact times / Wheeler C., Jhalani A., Klein E.J., Tummala S., Schmidt L.D. // J. Catal. 2004. V. 223. № 1.– Р. 191–199.
- 95. Palma V. Structured noble metal-based catalysts for the WGS process intensification / Palma V.,
 Pisano D., Martino M. // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 26. P. 11745–11754.
- 96. García-Moncada N. Metal Micro-Monoliths for the Kinetic Study and the Intensification of the Water Gas Shift Reaction / García-Moncada N., Groppi G., Beretta A., Romero-Sarria F., Odriozola J.A. // Catalysts. – 2018. – V. 8. – № 12. – P. 594.
- 97. Shoynkhorova T.B. Highly dispersed Rh-, Pt-, Ru/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-∆} catalysts prepared by sorption-hydrolytic deposition for diesel fuel reforming to syngas / Shoynkhorova T.B., Simonov P.A., Potemkin D.I., Snytnikov P.V., Belyaev V.D., Ishchenko A.V., Svintsitskiy D.A., Sobyanin V.A. // Appl. Catal. B Environ. 2018. V. 237. P. 237–244.
- 98. Porsin A.V. Crystallization of Aluminum Hydroxide in a Sodium Aluminate Solution on a Heterogeneous Surface / Porsin A.V., Rogoznikov V.N., Kulikov A.V., Salanov A.N., Serkova A.N. // Cryst. Growth Des. – 2017. – V. 17. – № 9. – P. 4730–4738.
- 99. Porsin A.V. Structured reactors on a metal mesh catalyst for various applications / Porsin A.V., Kulikov A.V., Rogozhnikov V.N., Serkova A.N., Salanov A.N., Shefer K.I. // Catal. Today. – 2016. – V. 273. – P. 213–220.
- 100. Aulchenko V.M. One-coordinate X-ray detector OD-3M / Aulchenko V.M., Evdokov O. V., Kutovenko V.D., Pirogov B.Y., Sharafutdinov M.R., Titov V.M., Tolochko B.P., Vasiljev A.V., Zhogin I.A., Zhulanov V.V. // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 2009. V. 603. № 1–2. P. 76–79.
- Egami T., Billinge S.J.L. Underneath the Bragg Peaks Structural Analysis of Complex Materials. – Pergamon, 2012.
- 102. Pakharukova V.P. Construction of the model radial distribution curves with regard to the features of X-ray diffraction experiment / Pakharukova V.P., Moroz É.M., Zyuzin D.A. // J. Struct. Chem. - 2010. - V. 51. - № 2. - P. 274–280.
- 103. Moroz E.M. XRD study of the local structure and phase composition of catalysts with use of synchrotron radiation: Method of the radial distribution of electron density / Moroz E.M., Pakharukova V.P., Shmakov A.N. // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 2009. V. 603. № 1–2. P. 99–101.

- 104. Qiu X. PDFgetX2: a GUI-driven program to obtain the pair distribution function from X-ray powder diffraction data / Qiu X., Thompson J.W., Billinge S.J.L. // J. Appl. Crystallogr. 2004. V. 37. № 4. P. 678–678.
- 105. Farrow C.L. PDFfit2 and PDFgui: computer programs for studying nanostructure in crystals / Farrow C.L., Juhas P., Liu J.W., Bryndin D., Božin E.S., Bloch J., Proffen T., Billinge S.J.L. // J. Phys. Condens. Matter. 2007. V. 19. № 33. P. 335219.
- 106. Inorganic Crystal Structure Database, Fachinformationszentrum (FIZ) Karlsruhe, Germany. https://icsd.fiz-karlsruhe.de
- 107. Masadeh A.S. Quantitative size-dependent structure and strain determination of CdSe nanoparticles using atomic pair distribution function analysis / Masadeh A.S., Božin E.S., Farrow C.L., Paglia G., Juhas P., Billinge S.J.L., Karkamkar A., Kanatzidis M.G. // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. № 11. P. 115413.
- 108. Gilbert B. Finite size effects on the real-space pair distribution function of nanoparticles // J. Appl. Crystallogr. - 2008. - V. 41. - № 3. - P. 554–562.
- 109. Bergeret G., Gallezot P. Particle Size and Dispersion Measurements / Handbook of Heterogeneous Catalysis // ed. Ertl G., Knözinger H., Schüth F., Weitkamp J. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. – P. 738–765.
- Scofield J.H. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV // J. Electron Spectros. Relat. Phenomena. 1976. V. 8. № 2. P. 129–137.
- 111. CasaXPS: Processing Software for XPS, AES, SIMS and More. www.casaxps.com
- Gorlova A. Pt-Fe nanoalloy: Structure evolution study and catalytic properties in water gas shift reaction / Gorlova A., Zadesenets A., Filatov E., Simonov P., Korenev S., Stonkus O., Sobyanin V., Snytnikov P., Potemkin D. // Mater. Res. Bull. – 2022. – V. 149. – P. 111727.
- 113. Chen C.S. Active sites on Cu/SiO₂ prepared using the atomic layer epitaxy technique for a low-temperature water–gas shift reaction / Chen C.S., Lin J.H., Lai T.W., Li B.H. // J. Catal. 2009.
 V. 263. № 1. P. 155–166.
- 114. Rad A.R.S. Study of Cu–Ni/SiO₂ catalyst prepared from a novel precursor, [Cu(H₂O)₆][Ni(dipic)₂]·2H₂O/SiO₂, for water gas shift reaction / Rad A.R.S., Khoshgouei M.B., Rezvani S., Rezvani A.R. // Fuel Process. Technol. – 2012. – V. 96. – P. 9–15.
- 115. Aragao I.B. Catalysts synthesized by selective deposition of Fe onto Pt for the water-gas shift reaction / Aragao I.B., Ro I., Liu Y., Ball M., Huber G.W., Zanchet D., Dumesic J.A. // Appl. Catal. B Environ. – 2018. – V. 222. – P. 182–190.
- 116. Yati I. Effects of sintering-resistance and large metal-support interface of alumina nanorodstabilized Pt nanoparticle catalysts on the improved high temperature water gas shift reaction

activity / Yati I., Ridwan M., Jeong G.E., Lee Y., Choi J.W., Yoon C.W., Suh D.J., Ha J.M. // Catal. Commun. – 2014. – V. 56. – P. 11–16.

- 117. Busca G. Infrared studies of CO oxidation by oxygen and by water over Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ catalysts / Busca G., Finocchio E., Escribano V.S. // Appl. Catal. B Environ. 2012. V. 113–114. P. 172–179.
- 118. Горлова А.М. Рt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-x}-катализаторы паровой конверсии СО: морфология и каталитические свойства / Горлова А.М., Симонов П.А., Стонкус О.А., Пахарукова В.П., Снытников П.В., Потемкин Д.И. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 6. С. 773–781.
- Mamontov E. Nanoscale Heterogeneities and Oxygen Storage Capacity of Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ / Mamontov E., Brezny R., Koranne M., Egami T. // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. № 47. P. 13007–13014.
- 120. Gateshki M. Atomic-scale structure of nanocrystalline CeO₂–ZrO₂ oxides by total x-ray diffraction and pair distribution function analysis / Gateshki M., Niederberger M., Deshpande A.S., Ren Y., Petkov V. // J. Phys. Condens. Matter. 2007. V. 19. № 15. P. 156205.
- 121. Derevyannikova E.A. Structural Insight into Strong Pt–CeO₂ Interaction: From Single Pt Atoms to PtO_x Clusters / Derevyannikova E.A., Kardash T.Y., Stadnichenko A.I., Stonkus O.A., Slavinskaya E.M., Svetlichnyi V.A., Boronin A.I. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. № 2. P. 1320–1334.
- 122. Kottwitz M. Local Structure and Electronic State of Atomically Dispersed Pt Supported on Nanosized CeO₂ / Kottwitz M., Li Y., Palomino R.M., Liu Z., Wang G., Wu Q., Huang J., Timoshenko J., Senanayake S.D., Balasubramanian M., Lu D., Nuzzo R.G., Frenkel A.I. // ACS Catal. – 2019. – V. 9. – № 9. – P. 8738–8748.
- 123. Горлова А.М. Платиновые катализаторы на основе смешанных оксидов церия-циркония для паровой конверсии СО: влияние состава носителя / Горлова А.М., Пахарукова В.П., Стонкус О.А., Рогожников В.Н., Гладкий А.Ю., Снытников П.В., Потемкин Д.И. // Кинетика и катализ. 2023. Т. 64. № 4. С. 447–456.
- 124. Kunwar D. Stabilizing High Metal Loadings of Thermally Stable Platinum Single Atoms on an Industrial Catalyst Support / Kunwar D., Zhou S., DeLaRiva A., Peterson E.J., Xiong H., Isidro Pereira-Hernández X., Purdy S.C., ter Veen R., Brongersma H.H., Miller J.T., Hashiguchi H., Kovarik L., Lin S., Guo H., Wang Y., Datye A.K. // ACS Catal. – 2019. – V. 9. – № 5. – P. 3978– 3990.
- 125. Nagai Y. In situ redispersion of platinum autoexhaust catalysts: An on-line approach to increasing catalyst lifetimes? / Nagai Y., Dohmae K., Ikeda Y., Takagi N., Tanabe T., Hara N.,

Guilera G., Pascarelli S., Newton M.A., Kuno O., Jiang H., Shinjoh H., Matsumoto S. // Angew. Chemie - Int. Ed. – 2008. – V. 47. – № 48. – P. 9303–9306.

- Tsunekawa S. XPS study of the phase transition in pure zirconium oxide nanocrystallites / Tsunekawa S., Asami K., Ito S., Yashima M., Sugimoto T. // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 252. № 5. P. 1651–1656.
- 127. Jeon T.S. Thermal stability of ultrathin ZrO₂ films prepared by chemical vapor deposition on Si(100) / Jeon T.S., White J.M., Kwong D.L. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78. № 3. P. 368–370.
- Wang X. Time-resolved Studies for the Mechanism of Reduction of Copper Oxides with Carbon Monoxide: Complex Behavior of Lattice Oxygen and the Formation of Suboxides / Wang X., Hanson J.C., Frenkel A.I., Kim J.-Y., Rodriguez J.A. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. № 36. P. 13667–13673.
- 129. Borchert H. Electronic and Chemical Properties of Nanostructured Cerium Dioxide Doped with Praseodymium / Borchert H., Frolova Y.V., Kaichev V.V., Prosvirin I.P., Alikina G.M., Lukashevich A.I., Zaikovskii V.I., Moroz E.M., Trukhan S.N., Ivanov V.P., Paukshtis E.A., Bukhtiyarov V.I., Sadykov V.A. // J. Phys. Chem. B. – 2005. – V. 109. – № 12. – P. 5728–5738.
- 130. Descostes M. Use of XPS in the determination of chemical environment and oxidation state of iron and sulfur samples: constitution of a data basis in binding energies for Fe and S reference compounds and applications to the evidence of surface species of an oxidized pyrite in a carbonate medium / Descostes M., Mercier F., Thromat N., Beaucaire C., Gautier-Soyer M. // Appl. Surf. Sci. 2000. V. 165. № 4. P. 288–302.
- 131. Tan B.J. X-ray photoelectron spectroscopy studies of solvated metal atom dispersed catalysts. Monometallic iron and bimetallic iron-cobalt particles on alumina / Tan B.J., Klabunde K.J., Sherwood P.M.A. // Chem. Mater. – 2002. – V. 2. – № 2. – P. 186–191.
- Baltrusaitis J. Adsorption of sulfur dioxide on hematite and goethite particle surfaces / Baltrusaitis J., Cwiertny D.M., Grassian V.H. // Phys. Chem. Chem. Phys. - 2007. - V. 9. -№ 41. - P. 5542-5554.
- 133. Wang J.C. Synergistic photocatalysis of Cr(VI) reduction and 4-Chlorophenol degradation over hydroxylated α-Fe₂O₃ under visible light irradiation / Wang J.C., Ren J., Yao H.C., Zhang L., Wang J.S., Zang S.Q., Han L.F., Li Z.J. // J. Hazard. Mater. – 2016. – V. 311. – P. 11–19.
- 134. Потемкин Д.И. Дизайн наносплавных катализаторов для процессов получения водорода / Потемкин Д.И., Снытников П.В., Бадмаев С.Д., Горлова А.М., Задесенец А.В., Филатов Е.Ю., Плюснин П.Е., Шубин Ю.В., Коренев С.В., Собянин В.А. // Российские нанотехнологии. – 2021. – Т. 16. – № 2. – С. 215–221.

- 135. Lee J. Alleviating inhibitory effect of H₂ on low-temperature water-gas shift reaction activity of Pt/CeO₂ catalyst by forming CeO₂ nano-patches on Pt nano-particles / Lee J., Shin D., Lee E., Li C., Kim J.M., Han J.W., Kim D.H. // Appl. Catal. B Environ. – 2022. – V. 305. – P. 121038.
- 136. Gorlova A.M. Powder and structured Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂-based catalysts: Water gas shift performance and quasi in situ XPS studies / Gorlova A.M., Panafidin M.A., Shilov V.A., Pakharukova V.P., Snytnikov P.V., Potemkin D.I. // Int. J. Hydrogen Energy. 2023. V. 48. P. 12015–12023.
- 137. Bulavchenko O.A. Reduction of mixed Mn–Zr oxides: in situ XPS and XRD studies / Bulavchenko O.A., Vinokurov Z.S., Afonasenko T.N., Tsyrul'nikov P.G., Tsybulya S. V, Saraev A.A., Kaichev V.V. // Dalt. Trans. – 2015. – V. 44. – № 35. – P. 15499–15507.
- Tenney S.A. Characterization of Pt–Au and Ni–Au Clusters on TiO₂(110) / Tenney S.A., He W.,
 Ratliff J.S., Mullins D.R., Chen D.A. // Top. Catal. 2011. V. 54. № 1–4. P. 42–55.
- 139. Steinrück H.-P. Ultrathin films of Pt on TiO₂ (110): Growth and chemisorption-induced surfactant effects / Steinrück H.-P., Pesty F., Zhang L., Madey T.E. // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. № 4. P. 2427–2439.
- Boronin A.I. CO oxidation activity of Pt/CeO₂ catalysts below 0 °C: platinum loading effects / Boronin A.I., Slavinskaya E.M., Figueroba A., Stadnichenko A.I., Kardash T.Y., Stonkus O.A., Fedorova E.A., Muravev V. V., Svetlichnyi V.A., Bruix A., Neyman K.M. // Appl. Catal. B Environ. – 2021. – V. 286. – P. 119931.
- 141. Stadnichenko A.I. Platinum state in highly active Pt/CeO₂ catalysts from the X-ray photoelectron spectroscopy data / Stadnichenko A.I., Murav'ev V.V., Svetlichnyi V.A., Boronin A.I. // J. Struct. Chem. 2017. V. 58. № 6. P. 1152–1159.
- Barr T.L. An ESCA study of the termination of the passivation of elemental metals // J. Phys.
 Chem. 2002. V. 82. № 16. P. 1801–1810.
- 143. Bernsmeier D. Outstanding hydrogen evolution performance of supported Pt nanoparticles: Incorporation of preformed colloids into mesoporous carbon films / Bernsmeier D., Sachse R., Bernicke M., Schmack R., Kettemann F., Polte J., Kraehnert R. // J. Catal. – 2019. – V. 369. – P. 181–189.
- 144. Gołąbiewska A. Visible light photoactivity of TiO₂ loaded with monometallic (Au or Pt) and bimetallic (Au/Pt) nanoparticles / Gołąbiewska A., Lisowski W., Jarek M., Nowaczyk G., Zielińska-Jurek A., Zaleska A. // Appl. Surf. Sci. – 2014. – V. 317. – P. 1131–1142.
- 145. Смирнов М.Ю. Исследование частиц окисленной платины, образованных при взаимодействии Рt/ВОПГ с NO₂, методами РФЭС и СТМ / Смирнов М.Ю., Вовк Е.И., Нартова А.В., Калинкин А.В., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. – 2018. – V. 59. – № 5. – Р. 631–641.

- Isaifan R.J. Particle size effect on catalytic activity of carbon-supported Pt nanoparticles for complete ethylene oxidation / Isaifan R.J., Ntais S., Baranova E.A. // Appl. Catal. A Gen. 2013.
 V. 464–465. P. 87–94.
- Mogensen M. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria // Solid State Ionics. – 2000. – V. 129. – № 1–4. – P. 63–94.
- 148. Alayoglu S. Pt-Mediated Reversible Reduction and Expansion of CeO₂ in Pt Nanoparticle/Mesoporous CeO₂ Catalyst: In Situ X-ray Spectroscopy and Diffraction Studies under Redox (H₂ and O₂) Atmospheres / Alayoglu S., An K., Melaet G., Chen S., Bernardi F., Wang L.W., Lindeman A.E., Musselwhite N., Guo J., Liu Z., Marcus M.A., Somorjai G.A. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. № 50. P. 26608–26616.
- Marrocchelli D. Understanding Chemical Expansion in Non-Stoichiometric Oxides: Ceria and Zirconia Case Studies / Marrocchelli D., Bishop S.R., Tuller H.L., Yildiz B. // Adv. Funct. Mater.
 2012. V. 22. № 9. P. 1958–1965.
- 150. Ruban N.V. A Comparative Investigation of Equimolar Ni-, Ru-, Rh- and Pt-Based Composite Structured Catalysts for Energy-Efficient Methane Reforming / Ruban N.V., Rogozhnikov V.N., Stonkus O.A., Emelyanov V.A., Pakharukova V.P., Svintsitskiy D.A., Zazhigalov S.V., Zagoruiko A.N., Snytnikov P.V., Sobyanin V.A., Potemkin D.I. // Fuel. – 2023. – V. 352. – P. 128973.
- 151. Pastor-Pérez L. Effect of the CeO₂ synthesis method on the behaviour of Pt/CeO₂ catalysis for the water-gas shift reaction / Pastor-Pérez L., Ramos-Fernández E.V., Sepúlveda-Escribano A. // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 39. P. 21837–21846.
- 152. Gonzalez Castaño M. Pt vs. Au in water-gas shift reaction / Gonzalez Castaño M., Reina T.R., Ivanova S., Centeno M.A., Odriozola J.A. // J. Catal. – 2014. – V. 314. – P. 1–9.
- 153. Jeong D.W. Comparative study on nano-sized 1 wt% Pt/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ and 1 wt% Pt/Ce_{0.2}Zr_{0.8}O₂ catalysts for a single stage water gas shift reaction / Jeong D.W., Potdar H.S., Roh H.S. // Catal. Letters. 2012. V. 142. № 4. P. 439–444.