

Яковина Ольга Александровна

**Исследование нанесенных Pt катализаторов методами
хемосорбции и термодесорбции**

02.00.15 – Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук»

Научный руководитель:

Лисицын Александр Сергеевич,
доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник
Института катализа СО РАН

Официальные оппоненты:

Водянкина Ольга Владимировна,
доктор химических наук, профессор
зав. кафедрой физической и коллоидной
химии Национального исследовательского
Томского государственного университета

Доровских Светлана Игоревна,
кандидат химических наук, научный
сотрудник лаборатории химии летучих
координационных и металлоорганических
соединений Института неорганической
химии им. А.В. Николаева СО РАН

Ведущая организация

Санкт-Петербургский государственный
университет

Защита состоится "21" октября 2020 г. в 14.00 часов на заседании
диссертационного совета Д 003.012.01 в Федеральном государственном бюджетном
учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа
им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу:
630090, г. Новосибирск, пр-т. Академика Лаврентьева, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального
государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский
центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской
академии наук», адрес сайта <http://www.catalysis.ru>.

Автореферат разослан

"11" августа 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н., доцент

Алексей Анатольевич Ведягин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Методы, основанные на хемосорбции и температурно-программируемой десорбции (ТПД), широко используются при изучении катализаторов и каталитических процессов, позволяя получать ценные сведения о дисперсности (доле поверхностных атомов) и состоянии поверхности активного компонента. Вместе с тем, применение этих методов к нанесенным металлическим катализаторам встречает ряд серьезных осложнений, обусловленных, в частности, возможностью спилловера адсорбата на носитель и повышенной вероятностью загрязнения нанесенного металла.

Особых подходов требуют каталитические системы на углеродных носителях, такие как Pt/C, которые являются основой для разработки топливных элементов и незаменимы в тонком органическом синтезе. Как правило, их синтезируют в мягких условиях, что, наряду со спецификой носителя, исключает проведение стандартных высокотемпературных и окислительных обработок при подготовке образцов к тестированию. В настоящее время нет общепринятых методик хемосорбционных измерений для таких систем, и хемосорбционные данные по дисперсности металла считаются ненадежными. Это обуславливает необходимость проведения специальных исследований и совершенствования существующих методик.

Потенциал хемосорбции и ТПД пока еще слабо реализован и в применении к ультрадисперсным системам, то есть системам со 100%-ой дисперсностью металла. В данном случае взаимодействие частиц металла с адсорбатом должно вызывать более глубокие изменения их структуры и свойств, что, в свою очередь, может обеспечить повышенную информативность адсорбционных методов. Наночастицы с размером < 2 нм и, особенно, < 1 нм (так называемые нано- и субнано-кластеры) сейчас находятся в центре внимания, но информацию об их свойствах пока приходится получать с помощью дорогостоящих физических методов и компьютерного моделирования. Особую ценность имели бы сведения о взаимодействии нанокластеров с водородом, поскольку водород является реагентом или продуктом в большинстве каталитических реакций, но с трудом детектируется спектральными методами.

Из каталитических систем, содержащих нанокластеры, исключительное значение для промышленности имеют катализаторы Pt/ γ -Al₂O₃. В частности, на их использовании базируется риформинг углеводородов (производство высокооктанового бензина) и ряд других важных процессов, которые осуществляются в жестких условиях. Вместе с тем, некоторые фундаментально важные вопросы по-прежнему остаются без ответа. Один из таких вопросов касается причин сильного изменения адсорбционных и каталитических свойств Pt/ γ -Al₂O₃ при термических обработках в восстановительной среде, тогда как размер частиц Pt и текстура носителя могут оставаться без видимых изменений.

Цель работы: Исследовать изменение адсорбционных свойств катализаторов Pt/C и Pt/ γ -Al₂O₃ при термических обработках в различных средах. Тем самым: 1) выявить факторы, влияющие на результаты измерений дисперсности наночастиц платины в катализаторах Pt/C и усовершенствовать существующие методики; 2) установить

причины обратимого изменения свойств ультрадисперсных катализаторов Pt/ γ -Al₂O₃ под действием H₂.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- Провести хемосорбционные измерения с различными адсорбтивами и образцами Pt/C, различающимися типом углеродного носителя, концентрацией и способом нанесения платины; оценить влияние условий предварительной обработки образцов на определяемую адсорбционную емкость. На основании полученных данных предложить методику хемосорбционных измерений, обеспечивающую согласие получаемых результатов с данными физических методов и каталитических испытаний; разработать дополнительные способы контроля чистоты поверхности нанесенного металла.

- Синтезировать образцы Pt/ γ -Al₂O₃, содержащие нано- и субнанокластеры Pt. Определить условия, обеспечивающие воспроизводимость свойств при изучении образцов с помощью ТПД-H₂, повышающие чувствительность данного метода и позволяющие проводить многократные эксперименты без спекания нанесенного компонента. Изучить влияние условий обработки катализаторов Pt/ γ -Al₂O₃ в H₂ на количество и прочность связи адсорбированного водорода и определить условия, при которых изменения адсорбционных свойств являются обратимыми. Предложить способы и провести соответствующие эксперименты, позволяющие выявить действующие факторы и раскрыть причины наблюдаемых закономерностей.

Личный вклад автора. Все эксперименты по хемосорбции, титрованию, ТПВ и ТПД проведены лично автором. Автор непосредственно участвовала в постановке целей и задач исследования, разработке методик, анализе полученных результатов и их подготовке к публикации. Изучение образцов Pt/C физическими методами и испытание их каталитических свойств проведено совместно с коллегами.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Результаты систематического исследования факторов, влияющих на адсорбционные свойства нанесенных наночастиц и нанокластеров платины.

- Методические приемы и усовершенствованная методика хемосорбционных измерений дисперсности наночастиц Pt в катализаторах Pt/C, синтезируемых при низкой температуре.

- Данные ТПД-H₂, свидетельствующие об обратимом изменении свойств ультрадисперсных катализаторов Pt/ γ -Al₂O₃ под действием H₂ как в мягких, так и жестких условиях. Схема протекающих процессов, учитывающая структурные изменения нанокластеров Pt и образование анионных вакансий в носителе.

Научная новизна. Впервые систематически исследовано влияние условий проведения хемосорбционных измерений на экспериментальные значения дисперсности металла в Pt катализаторах на углеродных носителях. Установлены факторы, отражающиеся на адсорбционной емкости образцов, и найдены условия, при которых обеспечивается соответствие результатов хемосорбционных и физических методов. Предложены способы контроля чистоты поверхности нанесенного металла.

Выполнено подробное исследование ультрадисперсных образцов Pt/ γ -Al₂O₃ комплексом хемосорбционных и термодесорбционных методов и показано, что данная система претерпевает непрерывные и существенные изменения под действием H₂, характер которых зависит от температуры, давления и состава газовой среды. Выявлены факторы, ответственные за обратимость таких изменений. Предложена схема протекающих процессов, учитывающая взаимное влияние адсорбата, металла и носителя и расширяющая представления о свойствах и поведении нанесенных нанокластеров Pt. Подтверждено, что адсорбция водорода на ультрадисперсных Pt катализаторах является активированной, и выяснены причины этого явления.

Практическая ценность. Полученные результаты повышают информативность адсорбционных методов и ТПД при изучении нанесенных металлических катализаторов и полнее раскрывают потенциал этих методов в применении к ультрадисперсным системам. Получены новые знания о факторах, которые управляют свойствами нанесенных металлических катализаторов, и выяснены причины имеющихся разногласий в литературных данных. Разработанные методики были успешно использованы для изучения PtPd, PtRu и Ag катализаторов в рамках выполнения ряда научно-исследовательских работ Института. Заложенные в основу методов подходы позволяют применять их и для исследования каталитических систем с другими металлами. Предложенные в диссертации методики измерения дисперсности Pt в катализаторах на углеродных носителях доказали свою результативность при разработке методов синтеза катализаторов данного типа через гидролитическое и восстановительное осаждение, а также при оптимизации их свойств для практических целей.

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены на 5-ти всероссийских и международных конференциях, опубликованы в тезисах докладов этих конференций и в виде 4-х статей в рецензируемых научных журналах.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 4-х глав, выводов, списка цитируемой литературы и 1-го приложения. Работа изложена на 152 страницах, включает 84 рисунка, 33 таблицы и 250 ссылок на литературные источники.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **первой главе** проведен обзор литературных данных, посвященный особенностям катализаторов Pt/ γ -Al₂O₃ и Pt/C и исследованию этих систем с помощью хемосорбции и родственных методов. Вначале изложены современные представления о состоянии нанесенного металла в высокодисперсных Pt катализаторах, основанные на результатах теоретических и экспериментальных исследований. Обсуждено влияние носителя и условий синтеза катализаторов на свойства получаемых наночастиц Pt, а также возможные изменения этих свойств при термообработках образцов в различных средах. Во второй и третьей частях рассматриваются основные принципы и методики, на

которых базируется использование хемосорбции, ТПД и ТПВ для исследования нанесенных катализаторов; обсуждены достоинства и основные недостатки этих методов. Проведен анализ результатов предыдущих исследований катализаторов Pt/ γ -Al₂O₃ и Pt/C. Отмечен повышенный интерес к ультрадисперсным системам Pt/ γ -Al₂O₃. Благодаря интенсивному развитию физических методов и появлению новых возможностей для исследования «сверхмалых» кластеров металлов методами компьютерного моделирования были выявлены уникальные свойства нанокластеров Pt и динамические изменения в их электронной и геометрической структуре под действием адсорбата и носителя. Вместе с тем, несмотря на доказанный высокий потенциал хемосорбционных методов для таких исследований, эти методы по-прежнему остаются маловостребованными. Также отмечено отсутствие системных исследований хемосорбционных свойств катализаторов Pt/C. В данном случае, хемосорбционные измерения широко применяются для оценки дисперсности нанесенной Pt, но используемые методики сильно различаются как по условиям измерений, так и по условиям подготовки образцов, без адекватного учета возможного спекания и зауглероживания металла.

В заключении к этой главе выделены главные вопросы, требовавшие решения, и обоснованы цели и задачи диссертационной работы.

Во **второй главе** представлена методическая часть, в которой подробно описаны использовавшиеся методики синтеза и исследования образцов различными методами, включая каталитические испытания. Изложен порядок обработки данных, получаемых в экспериментах по хемосорбции, ТПД и ТПВ. Эти эксперименты выполнялись с использованием проточной установки AutoChemII 2920 (Micromeritics), позволявшей осуществлять предварительные обработки образцов *in situ* и проводить разноплановые эксперименты с одним и тем же образцом. Использовались газы особой чистоты (>99.999 %, изначально или после дополнительной очистки перед подачей в установку). Хемосорбционные измерения выполнялись в импульсном режиме, с использованием в качестве адсорбтива H₂, O₂ или CO. Перед ТПВ образец обрабатывался при комнатной температуре в токе 5% H₂/Ar до стабилизации нулевой линии и нагревался затем в токе этой смеси до 400-700 °C (10-20 °/мин); поглощение H₂ контролировалось с помощью катарометра, пары H₂O удерживались ловушкой. В экспериментах по ТПД-H₂ газом-носителем служил Ar; для повышения чувствительности скорость нагрева увеличили до 50 °/мин; предельная температура, как правило, была ограничена 500 °C, что обеспечивало воспроизводимость свойств при многократных экспериментах с одним и тем же образцом.

Повышенное внимание было уделено устранению возможных побочных эффектов. Катализаторы Pt/ γ -Al₂O₃ готовили с использованием образцов γ -Al₂O₃ (S_{БЭТ} 180-220 м²/г), которые практически не содержали серы и переходных металлов (по данным РФА в носителях присутствовали: Si ~0.1 мас.%, Fe 0.02-0.03 мас.%; остальные элементы ≤0.01 мас.%). Приведены методики определения чистоты газовых смесей непосредственно в зоне тестируемого образца и контроля возможного накопления

загрязнений в процессе длительных или многократных экспериментов (O_2 , H_2O , CO_2 , углерод и органические соединения). Описаны изменения, которые были внесены в аппаратное оформление опытов и обеспечили требуемый уровень чистоты (O_2 0.5-2 м.д., H_2O 3-5 м.д., $C \sim 0$ м.д.).

В третьей главе представлены результаты, полученные при исследовании Pt катализаторов на углеродных носителях. Работа по этому направлению являлась частью более широкого исследования, которое было направлено на развитие методов синтеза катализаторов Pt/C через гидролитическое и восстановительное осаждение платины. Схема получения катализаторов такими способами приведена на рис. 1. В качестве носителей опробованы активированные угли, сажи, нанотрубки и нановолокна, различавшиеся также по удельной поверхности и текстуре; содержание Pt варьировали в пределах 1-40 мас.%, используя традиционный предшественник металла (H_2PtCl_6). Учитывая необходимость синтеза и тестирования большого числа образцов, нашей непосредственной задачей была разработка методик, которые позволяли бы корректно и достаточно быстро определять дисперсность нанесенного компонента в катализаторах Pt/C, синтезируемых при низкой температуре. Для этого потребовалось изучить факторы, которые могли влиять на результаты хемосорбционных измерений, оптимизировать условия хемосорбции и предварительных обработок.

В разделах 3.2-3.4 представлены результаты сравнительных экспериментов, выполненных с использованием в качестве адсорбтива H_2 , O_2 и CO . Отмечено протекание побочных процессов при хемосорбции O_2 из-за реакции O_2 с углеродистыми отложениями на поверхности Pt и/или аморфными участками поверхности носителя вблизи наночастиц Pt. Вероятность зауглероживания металла возрастала при повышенной концентрации кислород-содержащих группировок на поверхности носителя и при термических обработках образцов в инертной среде (рис. 2). Отмечены также осложнения, возникающие при использовании в качестве адсорбтива H_2 (спилlover водорода на углеродный носитель и низкая чувствительность H_2 -титрования к изменению размера наночастиц Pt).

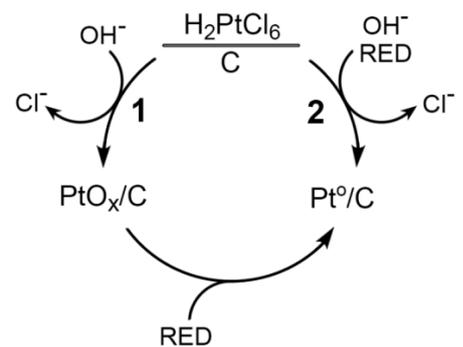


Рис. 1. Принципиальная схема получения катализаторов Pt/C через гидролитическое (1) и восстановительное (2) осаждение (RED – восстановитель).

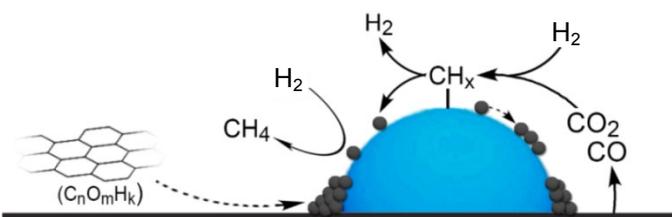


Рис. 2. Схема возможных процессов, протекающих при термических обработках образцов Pt/C в восстановительной и инертной средах и вызывающих зауглероживание поверхности металла.

В следующем разделе (3.5) более подробно описаны закономерности, наблюдавшиеся при хемосорбции CO, и рассмотрены достоинства этого адсорбтива. Наиболее ценной оказалась способность CO эффективно конкурировать с водородом за адсорбционные центры и полностью вытеснять водород с поверхности Pt даже при высоком парциальном давлении H₂ (эксперименты, проведенные при использовании в качестве газ-носителя He и H₂, давали одинаковые значения CO_{адс}/Pt). Это позволило проводить хемосорбционные измерения непосредственно после восстановительной обработки образцов, минуя стандартное дегазирование при высокой температуре. К достоинству этого адсорбтива следует отнести и быстрое достижение адсорбционного равновесия. Это дало возможность использовать импульсную методику, что, в свою очередь, обеспечило относительно быстрое тестирование образцов. При определенном соотношении между массой катализатора и дозируемым объемом CO могло наблюдаться почти полное поглощение первой дозы CO, тогда как последующие пики на диаграмме соответствовали по площади вводимой дозе. Показательный пример приведен на рис. 3. Следствием прочной связи CO с атомами Pt являлась и относительно слабая зависимость адсорбционной емкости от температуры. Это дает дополнительное удобство при хемосорбционных измерениях, поскольку

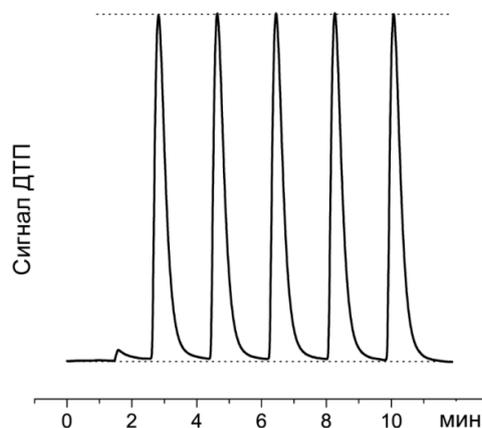


Рис. 3. Пример диаграмм при хемосорбционных измерениях на образцах Pt/C импульсным методом (в данном случае – дозирование CO по 70 мкл н.у., H₂ в качестве газ-носителя).

Таблица 1. Пример изменений адсорбционная емкости одного из образцов (5%Pt/Norit) при варьировании условий подготовки к хемосорбционным измерениям.^а

1	2	3
H ₂ , 100 °С	10%H ₂ /Ar; 150 °С	10%H ₂ /Ar, 250 °С; He; 250 °С
CO/Pt × 100		
78.6	67.0	
	↓	
	61.0	↘
		34.5
	↙	
	59.9	

а – Стрелками указана последовательность измерений с одной и той же навеской образца; перед повторными измерениями ампулу с образцом выдерживали 15-25 ч на воздухе и проводили повторное восстановление тех же или новых условиях.

тщательный контроль температуры уже не требуется.

В то же время, отмечены и осложнения, возникающие при оценке дисперсности нанесенного компонента. Приведены результаты экспериментов, которые показывают зависимость адсорбционной емкости (значения CO_{адс}/Pt) от условий восстановительной обработки образцов Pt/C и возможность существенных изменений экспериментально определяемой емкости при последующих термообработках образцов в инертной среде. Важно, что и соотношение определяемых дисперсностей для разных образцов

Pt/C также могло изменяться с температурой восстановительной обработки. Вместе с тем, показано, что такие изменения адсорбционной емкости в большинстве случаев являются обратимыми (за счет последующей окислительной обработки). Иногда для этого оказывалась достаточной простая выдержка образца на воздухе при комнатной температуре (таблица 1). Это свидетельствовало, что наблюдаемые в таких экспериментах изменения значений $CO_{адс}/Pt$ отражают не истинную дисперсность ($Pt_{нов}/Pt$), а изменение степени зауглероженности металла (из-за процессов, отраженных на рис. 2). Подчеркнуто, что без должного учета этого фактора повышается риск неправильных заключений при сравнении катализаторов Pt/C, которые получены на разных носителях или разными методами.

В следующем разделе (3.6) представлены результаты экспериментов, которые были нацелены на дальнейшую оптимизацию условий проведения хемосорбционных измерений и на поиск приемов, которые позволяют убедиться в корректности получаемых данных.

С помощью ТПВ и РФЭС образцов Pt/C, приготовленных гидролитическим осаждением, охарактеризована восстанавливаемость нанесенных частиц оксида платины. Показана возможность восстановления нанесенного оксида уже при комнатной температуре (образцы с высоким содержанием Pt и/или низкой удельной поверхностью носителя), и приведены примеры, когда процесс восстановления мог быть инициирован даже малыми дозами H_2 (импульсный режим). Атомарно-дисперсный оксид (образцы на микропористых активированных углях) восстанавливался только при повышенной температуре, однако во всех случаях восстановление в токе чистого H_2 заканчивалось при $T_{в} \leq 100$ °С. Использование низкой $T_{в}$ позволило свести к минимуму зауглероживание металла в процессе подготовки образца к хемосорбционным измерениям и обеспечить требуемую чистоту поверхности металла.

Вместе с тем, приведены примеры, когда соответствие хемосорбционных данных и результатов, полученных для тех же образцов с помощью ПЭМ, достигалось только после дополнительной окислительной очистки поверхности Pt (образцы с низким содержанием Pt и/или низкой дисперсностью металла, получаемые при восстановительном осаждении

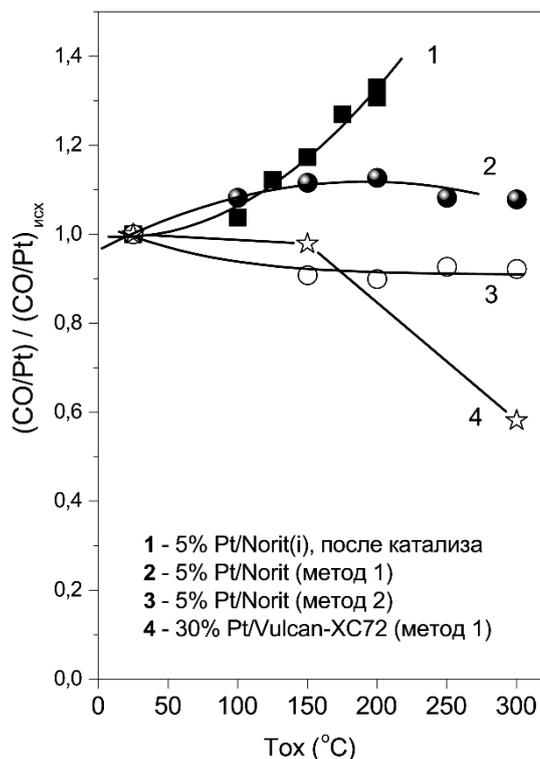


Рис. 4. Изменение адсорбционной емкости некоторых образцов Pt/C в зависимости от температуры окислительной обработки (непрерывный ток 5% O_2 / He при $T_{окс} \leq 200$ °С и 10 импульсов O_2 (по 70 мкл) при $T_{окс} > 200$ °С). После обработок в O_2 образец проходил повторное восстановление в стандартных условиях (H_2 , 100 °С).

в щелочной среде). В некоторых случаях полная очистка Pt от углеродистых отложений требовала проведения повторной окислительной обработки при повышенной температуре (образцы с высокой концентрацией кислород-содержащих функциональных групп на углеродной поверхности). Необходимость в дополнительных обработках образца следует рассматривать как сигнал для замены носителя или внесения изменений в условия синтеза катализатора.

Представлены результаты экспериментов, характеризующих допустимые условия окислительных обработок катализаторов Pt/C. Наночастицы Pt на обычных углеродных носителях (активированные угли и сажи) оказываются устойчивыми к спеканию при обработках в токе (5-10)%O₂/He до 150-200 °С. При обработках образцов O₂ в импульсном режиме адсорбционная емкость, как правило, сохранялась на прежнем уровне (или возрастала) вплоть до T_{оx} 250-300 °С. Исключение представляли образцы с большим содержанием Pt (такие как 30%Pt/Vulcan на рис. 4).

В последнем разделе этой главы отражена информативность полученных данных для понимания тех факторов, которые действуют при синтезе образцов Pt/C и позволяют управлять их каталитическими свойствами.

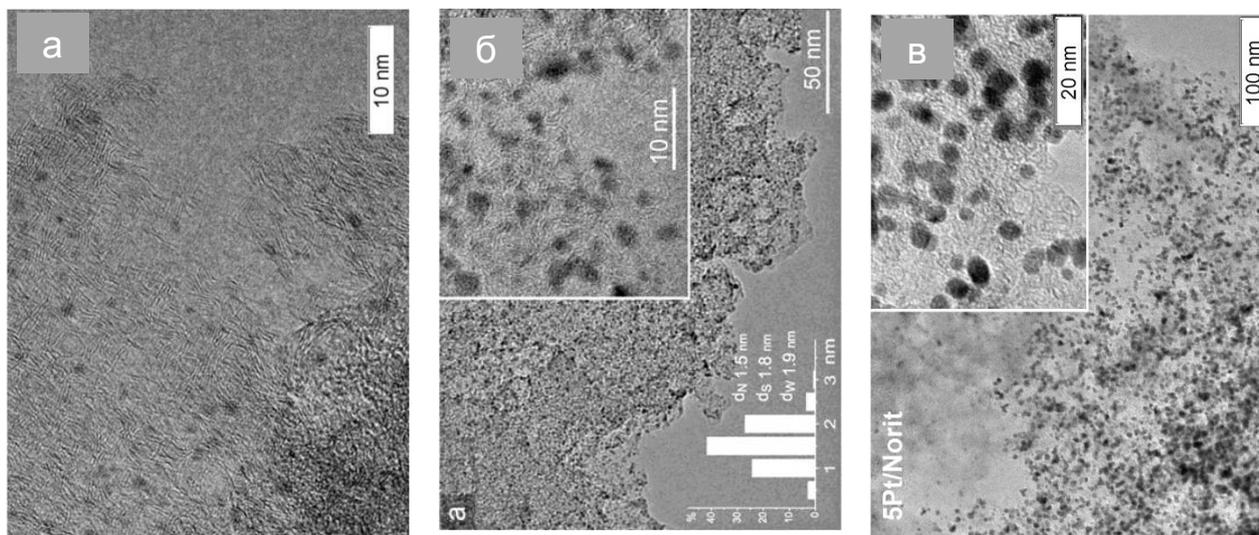


Рис. 5. Снимки ПЭМ образцов 5%Pt/Norit (а) и 30%Pt/Norit (б), приготовленных методом 1, и 5%Pt/Norit (в), приготовленного методом 2.

В частности, хемосорбционные измерения для образцов, синтезированных способами 1 и 2 (рис. 1), показали, что в первом случае дисперсность Pt является функцией поверхностной концентрации Pt (C_{Pt}), тогда как во втором – почти не зависит от удельной поверхности носителя. Это соответствовало большой разнице в скоростях осаждения Pt (медленное при методе 1 и быстрое, автокаталитическое, при методе 2). Гетерогенное нуклеирование и медленный рост оксидных частиц Pt на углеродной поверхности вели к равномерному распределению Pt по носителю и позволяли получать суб-нанокластеры платины или однородные наночастицы с размером 2-3 нм (при низкой и высокой поверхностной концентрации Pt, соответственно; см. примеры на рис. 5а и 5б). В свою очередь, восстановительное осаждение обеспечивало «корочное» покрытие и образование средних по размеру наночастиц Pt (2-4 нм) при обычном для

катализаторов Pt/C содержании металла (3-10 мас.%; пример на рис. 5в), что важно для структурно-чувствительных каталитических реакций. Сопоставление дисперсности Pt и активности образцов в структурно-нечувствительных реакциях (гидрирование циклоолефинов) показало высокую доступность наночастиц Pt для реагентов каталитического процесса при синтезе катализаторов по методу 2 и повышенную вероятность блокировки части активного компонента в узких порах носителя при синтезе катализаторов через гидролитическое осаждение.

Приведены примеры использования хемосорбционных данных для оптимизации отдельных стадий синтеза катализаторов Pt/C и контроля изменений в состоянии нанесенного компонента (дисперсности и степени зауглероженности металла) при последующих обработках образцов. На примере окисления вторичных спиртов показано, что оптимизация размера наночастиц Pt и их распределения по носителю, обеспечение чистоты поверхности Pt при синтезе катализаторов и устранение загрязнений в ходе каталитических испытаний позволяет повысить каталитическую активность на несколько порядков ($\text{TOF}_{\text{S},0}$ до 10^5 ч^{-1} при $30 \text{ }^\circ\text{C}$), преодолеть так называемое «переокисление катализатора» и достигнуть практически полного превращения спирта (конверсия до 99,9%).

В **четвертой главе** представлены результаты исследования свойств ультрадисперсных катализаторов Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В **2-х первых разделах** этой главы описаны использовавшиеся подходы, дана общая характеристика приготовленных образцов Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и проведена оценка, в какой степени эти образцы могли быть использованы для достижения поставленных целей. Образцы готовились по традиционной схеме, которая используется в производстве катализаторов риформинга углеводородов и обеспечивает максимальную дисперсность нанесенного металла. И использованные носители (два импортных и один российского производства) практически не содержали минеральных примесей, а предварительная прокалка образцов Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обеспечивала удаление углеродистых отложений и органических примесей, которые могли быть внесены в катализатор при синтезе.

По данным ПЭМ, РФА и EDX образцы Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с 0.5-1 мас.% Pt содержали исключительно мелкие частицы Pt (нанокластеры), которые были равномерно распределены по поверхности носителя. Размер кластеров находился на уровне $\leq 1 \text{ нм}$, и образования крупных частиц платины не наблюдалось даже при повышении температуры восстановления с 400 до $600 \text{ }^\circ\text{C}$ или проведении длительных термообработок в инертной среде при $500 \text{ }^\circ\text{C}$. На рис. 6 приведен пример для образца $1\%\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после проведения с ним 16-

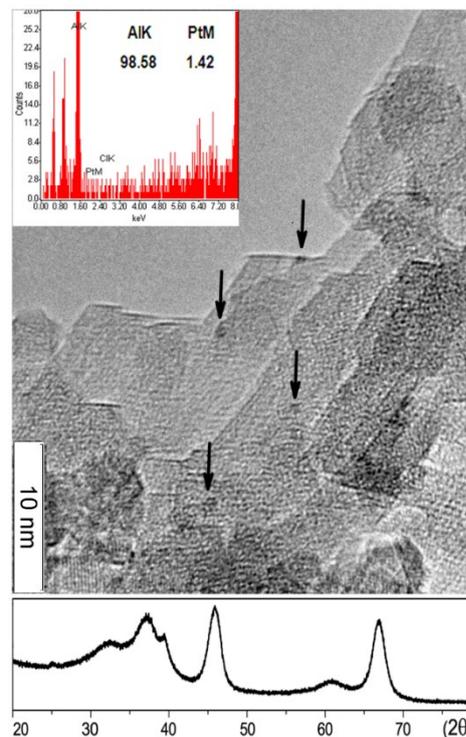


Рис. 6. Данные ПЭМ, EDX и РФА для одного из образцов Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

ти повторных опытов в стандартных условиях ТПД; на снимке ПЭМ для этого образца нанокластеры Pt слабо различимы на фоне носителя, а рентгенограмма содержит только рефлексы типичные для γ - Al_2O_3 . Высокая устойчивость нанесенных нанокластеров Pt к спеканию подтверждалась воспроизводимостью хемосорбционных данных и кривых ТПД- H_2 при повторных испытаниях образцов в серии непрерывных опытов. В свою очередь, воспроизводимость результатов при многократном тестировании одного и того же образца давала дополнительную уверенность в корректности экспериментальных данных.

Таблица 2. Результаты хемосорбционных измерений импульсным методом для образцов, различавшихся носителем и содержанием Pt ($T_{\text{в}}=400^\circ\text{C}$, $T_{\text{ДЕГ}}=500^\circ\text{C}$).

Образец	H/Pt	O/Pt	CO/Pt
0.5%Pt/ γ - Al_2O_3	1.10	0.40	0.74
1%Pt/ γ - Al_2O_3	1.05	0.41	0.70
2.5%Pt/ γ - Al_2O_3	0.94	0.40	0.62
3%Pt/ SiO_2	0.38	0.29	0.31

Таблица 3. Хемосорбционные данные для образца 0.5%Pt/ γ - Al_2O_3 , восстановленного при последовательном повышении температуры ($T_{\text{в}}$); $T_{\text{ДЕГ}}=500^\circ\text{C}$.

$T_{\text{в}}$ ($^\circ\text{C}$)	H/Pt	O/Pt	CO/Pt
250	1.10	-	-
300	1.35	0.36	0.75
400	1.16	0.41	0.74
500	0.88	0.47	0.69
600	0.57	0.56	0.53

Для образцов Pt/ γ - Al_2O_3 , использованных в диссертационной работе, проявлялись те же закономерности, которые известны для ультрадисперсных катализаторов Pt/ γ - Al_2O_3 из литературы. Так, удельная адсорбционная емкость образцов по отношению к различным адсорбтивам изменялась в порядке $\text{H/Pt} > \text{CO/Pt} > \text{O/Pt}$, причем значения H/Pt могли быть больше единицы (таблицы 2 и 3), что типично для ультрадисперсных систем. Адсорбционная емкость по H_2 снижалась с увеличением температуры восстановления образца (таблица 2), но последующая обработка образцов в O_2 при 500-550 $^\circ\text{C}$ (с повторным восстановлением при низкой температуре) возвращала емкость к прежним значениям. Полностью восстанавливались и характерные для исходных образцов профили ТПВ и ТПД- H_2 , подтверждая известную для Pt/ γ - Al_2O_3 обратимость свойств за счет прокалки.

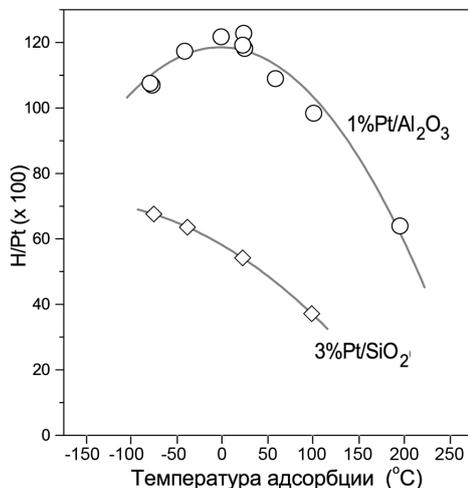


Рис. 7. Адсорбционная емкость образцов Pt/ γ - Al_2O_3 и Pt/ SiO_2 в зависимости от температуры при импульсной хемосорбции H_2 .

Таблица 4. Количество водорода, адсорбированного на образце 1%Pt/ γ - Al_2O_3 после H_2 -обработки в различных условиях и удаления слабосвязанного водорода в токе Ar при 25 $^\circ\text{C}$ (по данным O_2 титрования и ТПД).

№	H_2 обработка	$T_{\text{ОБР}}$ ($^\circ\text{C}$)	H/Pt $\times 100$ 4 \times (OT-OC)	H/Pt $\times 100$ (ТПД)
1	импульсный режим	25	100	89
2	ток 2% H_2 /Ar, 15 мин	25	-	105
3	100% H_2 , 15 мин	25	133	115
4	100% H_2 , 15 мин	100 \rightarrow 25	154	129
5	100% H_2 , 15 мин	200 \rightarrow 25	155	134

В третьем разделе представлены экспериментальные данные по взаимодействию нанокластеров Pt с водородом в «мягких» условиях, т.е. при температурах до 200 °С. Вначале описаны эксперименты, которые подтвердили высказывавшееся ранее мнение, что адсорбция H₂ на образцах Pt/γ-Al₂O₃ может быть активированной. Активированный характер адсорбции проявлялся в снижении значений N_{адс}/Pt при низких температурах (30 → -70 °С, рис. 7) и увеличении количества прочносвязанного водорода при обработках в токе H₂ (в сравнении с импульсным режимом), особенно если такая обработка включала промежуточный нагрев до 100-200 °С (таблица 4). В сравнительных экспериментах с образцами Pt/SiO₂, содержащими наночастицы Pt (2-3 нм), подобного не наблюдалось.

Изменение температуры и других условий предварительной обработки образцов Pt/γ-Al₂O₃ водородом отражалось в непрерывных изменениях кривых ТПД-H₂. Активация H₂ при повышенных температурах вела к увеличению количества адсорбированного водорода (рис. 8а) и более прочному связыванию адсорбата (десорбция сдвигалась в высокотемпературную область, рис. 8б). Аналогичный эффект вызывали и O₂/H₂ титрования перед окончательной обработкой в H₂ при T_{ОБР} 30-100 °С.

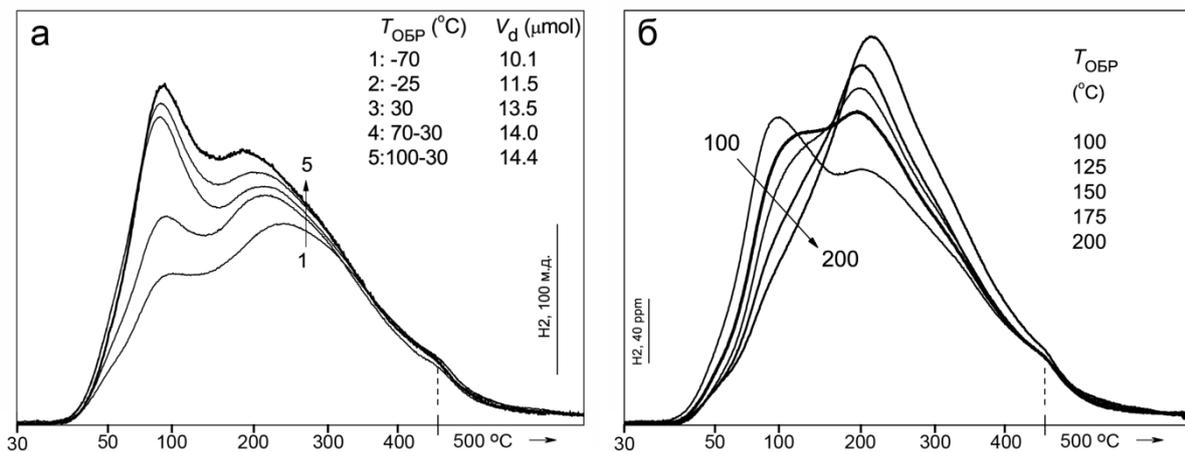


Рис. 8. Профили ТПД-H₂ (30→500 °С) для образца 1%Pt/γ-Al₂O₃, обработанного в токе H₂ при температурах, указанных на рисунке (при T_{ОБР} >30 °С следовало охлаждение в H₂ до 30 °С, при T_{ОБР} < 30 °С – нагрев до 30 °С в Ar).

Постоянные изменения наблюдались и в области низкотемпературной десорбции (рис. 9). Увеличение количества прочносвязанного водорода (V_{d,30→500С}, рис. 8а) сопровождалось снижением количества слабосвязанного водорода (V_{d,-70→30С}, рис. 9а, при T_{ОБР} 30-100 °С). В последнем случае могло иметь место изменение термодесорбционных кривых в повторных циклах (понижение, повышение или же постоянство значений V_{d,-70→30С}, в зависимости от условий первоначальной обработки, рис. 9б). Если же обработка образца в H₂ была ограничена -70 °С, десорбция H₂ в первом цикле была выражена значительно слабее, чем во втором (рис. 9в). Последнее объяснено реадсорбцией части десорбирующегося водорода в процессе нагрева образца до 30 °С в первом цикле, что соответствует активированному характеру адсорбции H₂ на нанесенных нанокластерах.

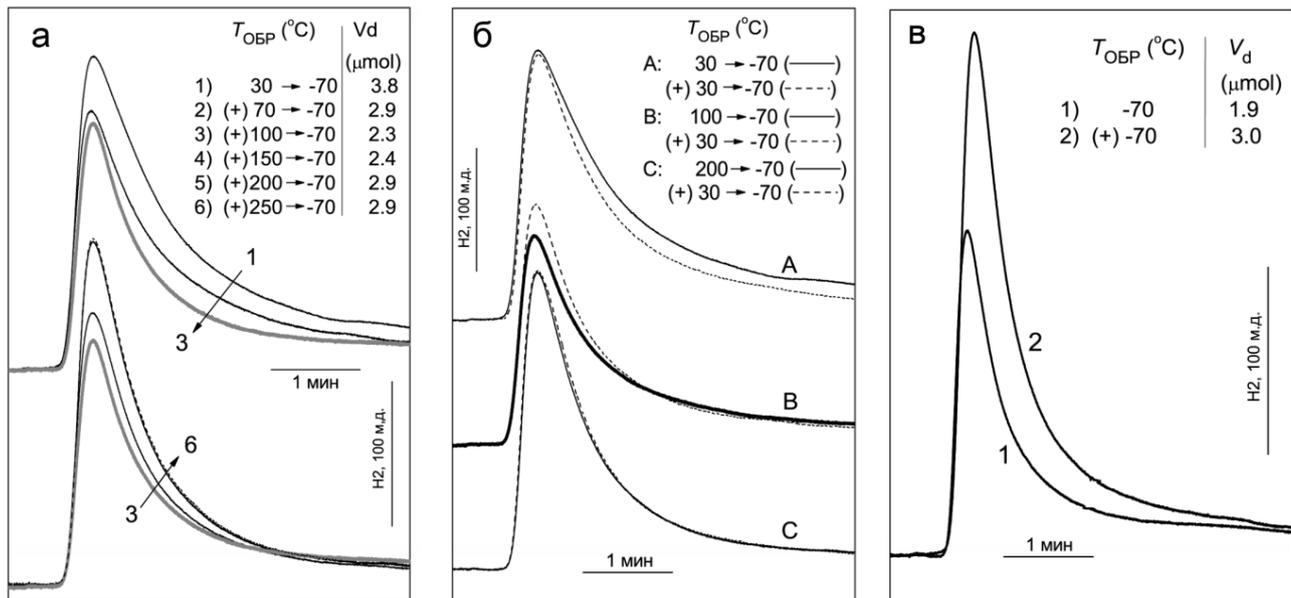


Рис. 9. Низкотемпературная десорбция H_2 с образца $1\%Pt/\gamma-Al_2O_3$ ($-70 \rightarrow 30$ °C). **а** – зависимость от температуры предобработки в токе H_2 (нагрев в H_2 до T_{OBR} с последующим охлаждением до -70 °C). **б, в** – Изменения в последующих циклах: **б** – повторное охлаждение в токе H_2 ($30 \rightarrow -70$ °C) после первого опыта; **в** – повторное охлаждение в токе Ar и обработка в H_2 при -70 °C.

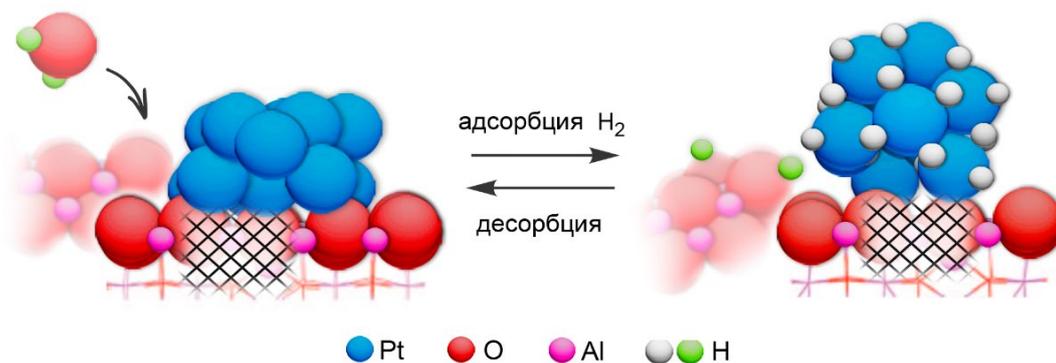


Рис. 10. Схема процессов, протекающих на границе раздела металл–носитель в ультрадисперсной системе $Pt/\gamma-Al_2O_3$ под действием H_2 .

Показано, что удаление адсорбированного водорода в стандартных условиях (Ar/He, 500 °C) полностью возвращает образцы в исходное состояние и позволяет повторить эксперимент или серию экспериментов в любой последовательности, но с теми же результатами. С учетом сведений из литературы (расчеты DFT и данные XAS), предложена схема процессов, протекающих при адсорбции/десорбции H_2 на ультрадисперсных образцах $Pt/\gamma-Al_2O_3$ (рис. 10). В отсутствие адсорбата для нанокластера выгодна «плоская» конфигурация, которая снижает координационную ненасыщенность атомов Pt, обеспечивая максимальное взаимодействие с носителем; в присутствии же водорода становятся возможными 2D–3D переходы, которые обеспечивают более полное насыщение поверхностных атомов Pt адсорбатом. Более сильное взаимодействие металл–носитель в реальных катализаторах $Pt/\gamma-Al_2O_3$, по сравнению с модельными, обуславливает появление экспериментально наблюдаемого активационного барьера для структурных изменений и ограничивает максимальное

количество адсорбируемого водорода, делая недостижимой стехиометрию $H/Pt = 3$, предсказываемую для нанокластеров Pt на идеальных гранях $\gamma-Al_2O_3$ (расчеты DFT).

В следующем разделе (4.4) рассмотрены последствия восстановительных обработок образцов Pt/ $\gamma-Al_2O_3$ в более «жестких» условиях. Повышение температуры предобработки (T_{OBR}) с 200 до 600 °C вело к уменьшению интенсивности пиков выделения H_2 в условиях ТПД при ~100 и ~250 °C (значения, соответствующие максимумам десорбции H_2 при $T_{OBR} < 200$ °C) и появлению водорода, выделение которого продолжалось длительное время даже при максимальной для этих опытов температуре, 500 °C (рис. 11). Количество титруемого водорода после таких обработок тоже уменьшалось (таблица 5), причем в значительно большей степени, чем количество H_2 , выделявшегося в условиях ТПД (ср. значения V_d на рис. 11а). Хемосорбционные измерения свидетельствовали о снижении способности таких образцов адсорбировать H_2 и повышении их адсорбционной емкости по O_2 (после дегазирования в стандартных условиях, таблица 3). Сильные различия наблюдались и в профилях ТПД реадсорбированного водорода (рис. 12). Наконец, каталитические испытания образцов в высокотемпературном риформинге н-гептана показали, что даже небольшое повышение температуры восстановления (450→500 °C) существенно сказывается на активности и селективности катализатора, увеличивая выход продуктов изомеризации и подавляя гидрогенолиз.

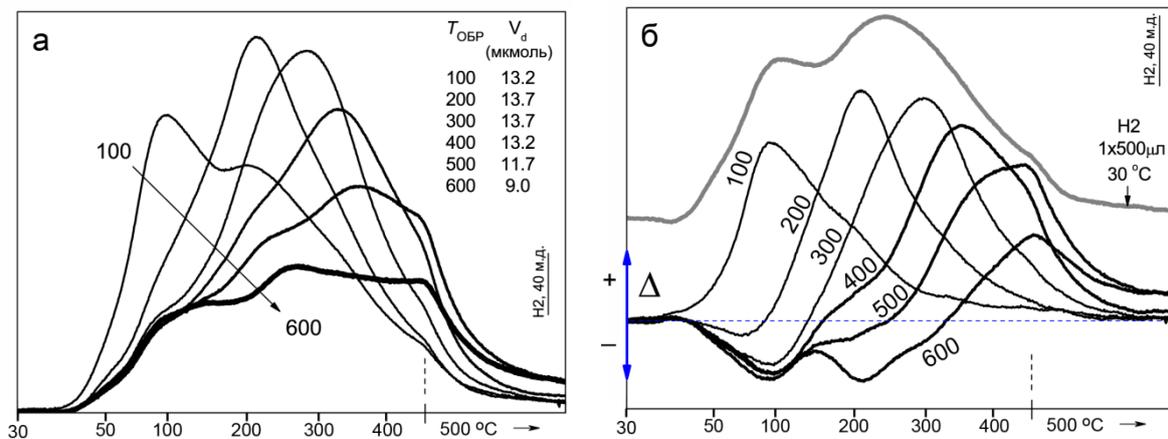


Рис. 11. а – Профили ТПД- H_2 образца 1%Pt/ $\gamma-Al_2O_3$ после восстановительных обработок при T_{OBR} и охлаждения в токе H_2 до 30 °C. **б** – Термодесорбция H_2 с образца 1%Pt/ $\gamma-Al_2O_3$, обработанного импульсом H_2 при 30 °C (верхняя кривая), и инкремент, соответствующий условиям в левой части рисунка (разностные кривые).

Поскольку аналогичные закономерности наблюдались во всех ранее опубликованных работах и известно, что они не могли быть вызваны изменением (только) размера нанокластеров, был проведен поиск альтернативных объяснений. Выполнены эксперименты с образцами Pt/ $\gamma-Al_2O_3$, которые были приготовлены на носителях из 3-х разных источников, различались содержанием Pt (0.5-2.5 мас.%) и условиями синтеза. При этом варьировались длительность и режим обработок образцов в H_2 , а также условия проведения ТПД. Анализ полученных результатов позволил исключить из числа возможных такие предполагавшиеся ранее причины, как

«сверхпрочная» адсорбция водорода, появление подповерхностного водорода, обычный спилловер водорода на носитель, действие различного рода примесей или экспериментальные ошибки.

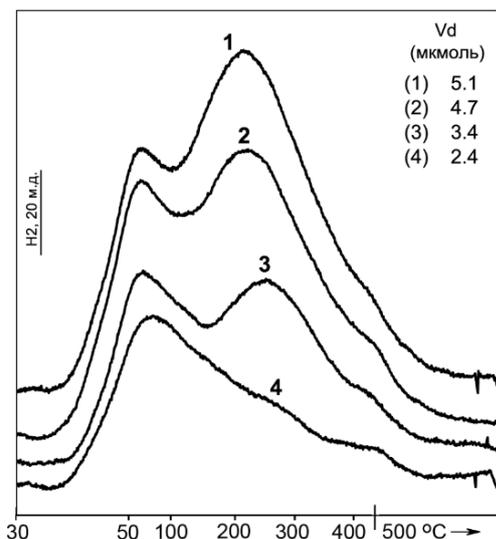


Рис. 12. Профили ТПД-Н₂ образца 0.5%Pt/γ-Al₂O₃, восстановленного в токе Н₂ при 300 (1), 400 (2), 500 (3) и 600 °С (4), с последующим дегазированием при 500 °С и реадсорбцией Н₂ при 25 °С в импульсном режиме.

Таблица 5. Результаты О₂ титрований образца 1%Pt/γ-Al₂O₃ после обработок в Н₂ при различной температуре (T_{ОБР}).^а

T _{ОБР} (°С)	O ₂ /Pt × 100 (ОТ)	H/Pt × 100° 4×(ОТ-ОС)
25°	45.6	100
100	59.1	154
200	59.5	155
300	57.9	149
400	57.4	147
500	54.8	(<)136
600	46.5	74

а – После обработки следовало охлаждение в токе Н₂ до комнатной температуры. Перед этой серией опытов образец был восстановлен и дегазирован в стандартных условиях (T_{восст} 400 °С, T_{ДЕГ} 500 °С). **б** – Значения ОС найдены по хемосорбции О₂.

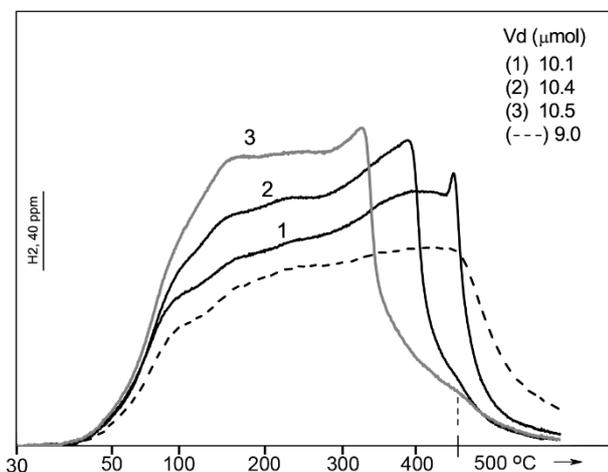


Рис. 13. ТПД Н₂ с образца 1%Pt/γ-Al₂O₃ после обработки в Н₂ при 500 °С и охлаждения в Н₂ до 30 °С (пунктирная кривая) и после такой же обработки и подачи на образец 50, 100 и 150 мкмоль Н₂O в виде паров (кривые 1-3, соответственно).

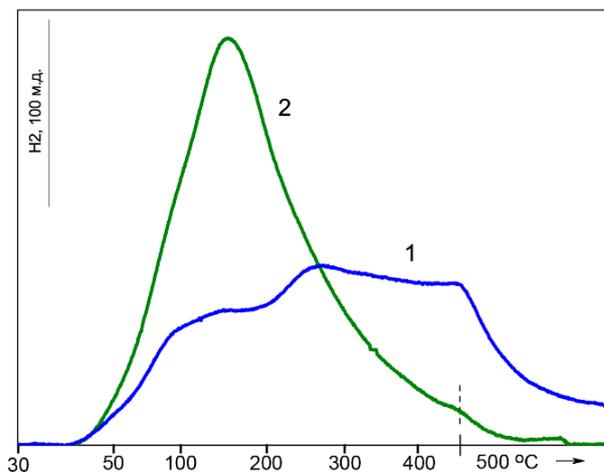


Рис. 14. ТПД Н₂ с образца 1%Pt/γ-Al₂O₃ : 1 – после обработки в Н₂ при 600 °С и охлаждения в Н₂ до 30 °С; 2 – после такой же обработки и введения в образец ~200 мкмоль Н₂O посредством О₂/Н₂ титрований.

Представлены результаты экспериментов, в которых обнаружено сильное влияние Н₂O на ТПД-Н₂. На рис. 13 приведен пример изменения профиля ТПД-Н₂ в присутствии Н₂O, поданной на образец перед ТПД в виде паров. В опытах на рис. 14 Н₂O генерировали in situ, проводя Н₂/О₂ титрования, что обеспечивало равномерное

распределение H_2O вблизи нанокластеров Pt. Независимо от способа введения воды в образец, ее присутствие вело к усилению десорбции H_2 в области низких температур при одновременном снижении интенсивности высокотемпературной десорбции H_2 . Отмечено, что дегазирование «смоченных» образцов Pt/ γ - Al_2O_3 увеличивает адсорбционную емкость и делает обратимыми (полностью или частично) те изменения под действием H_2 , которые были необратимы при обработке образцов в стандартных (сухих) условиях.

Предложена схема процессов, протекающих при термообработках ультрадисперсных катализаторов в различных средах, объясняющая все наблюдавшиеся закономерности (рис. 15). Схема предполагает взаимодействие всех трех компонентов системы – адсорбата, металла и носителя – и возможность протекания реакций по уравнению: $H_2 + O^{2-} \rightleftharpoons H_2O + \square^{2-}$, где O^{2-} обозначает поверхностный атом кислорода в решетке оксидного носителя, а \square^{2-} – анионную вакансию. Поскольку прямая реакция (слева

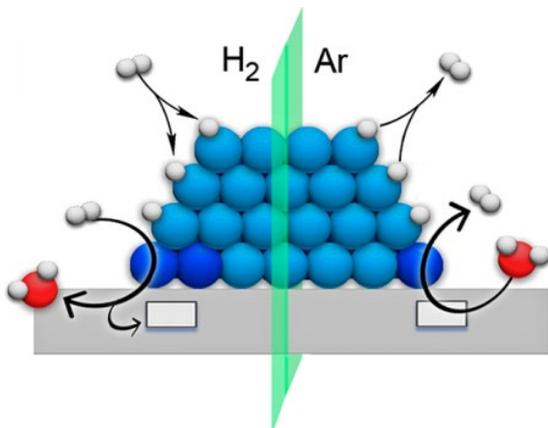


Рис. 15. Схема процессов, протекающих на границе раздела металл–носитель при высокотемпературных обработках Pt/ γ - Al_2O_3 в восстановительной и нейтральной средах.

направо) катализируется платиной, вакансии должны образовываться в непосредственной близости к нанокластерам и могут влиять на свойства краевых атомов Pt. Повышение температуры восстановительной обработки и одновременное удаление образующейся воды (десорбция) будут способствовать увеличению числа вакансий и усилению их взаимодействия с краевыми атомами Pt, вызывая, тем самым, все более глубокие изменения адсорбционных свойств и затрудняя обратные процессы. В отличие от высказывавшихся ранее предположений об образовании Pt-Al сплава или «предсплава» $PtAl_2O_{3-x}$ как причины

высокотемпературных эффектов, результаты диссертационной работы свидетельствуют, что Pt/ γ - Al_2O_3 претерпевает плавные и непрерывные изменения свойств, причем изменения имеют место в условиях ($T_{OBR} > 200$ °C), которые вполне обычны для синтеза и использования нанесенных катализаторов.

В конце главы рассмотрены наиболее важные следствия из выявленных закономерностей, которые указывают источник разногласий в литературных данных и проясняют причины так называемого «эффекта памяти», когда катализатор может менять свои свойства без «видимого» изменения размера нанесенных частиц или характеристик носителя.

ВЫВОДЫ

1. Результаты систематического исследования, выполненного с катализаторами Pt/C, показывают, что адсорбционная емкость образцов по отношению к обычно

используемым адсорбтивам (H_2 , O_2 , CO) существенно зависит не только от размера нанесенных наночастиц платины, но и от условий тех обработок, которые проводились с образцами перед хемосорбционными измерениями. Главным побочным фактором оказывается зауглероживание поверхности наночастиц, причем влияние этого фактора проявляется в различной степени – в зависимости от типа использованного носителя, условий синтеза катализатора или каталитических испытаний.

2. Установлено, что оптимальным адсорбтивом для оценки дисперсности нанесенного компонента в катализаторах Pt/C является CO. Усовершенствована методика проведения хемосорбционных измерений с этим адсорбтивом, сводящая к минимуму спекание и зауглероживание металла в процессе подготовки образцов к тестированию и обеспечивающая корректные данные для катализаторов, синтезируемых при низкой температуре (<100 °C). Предложены дополнительные приемы проверки чистоты поверхности металла, основанные на окислительной очистке. Применимость разработанных методик доказана при тестировании широкого ряда образцов Pt/C, различавшихся способом синтеза, содержанием Pt и типом углеродного носителя.

3. Результаты подробного исследования ультрадисперсных катализаторов Pt/ γ - Al_2O_3 доказывают активированный характер адсорбции H_2 , причем возможно одновременное увеличение количества и прочности связи адсорбата. Обработки Pt/ γ - Al_2O_3 в H_2 при повышенных температурах ведут к изменению адсорбционных и каталитических свойств, но изменения оказываются частично или полностью обратимыми при последующих обработках в инертной среде. Эксперименты, проведенные при варьировании условий ТПД H_2 и с различными образцами Pt/ γ - Al_2O_3 , доказывают, что наблюдавшиеся эффекты не вызваны действием примесей и других побочных факторов, а отражают свойство самой каталитической системы и обусловлены взаимодействием всех трех ее компонентов – адсорбата, металла и носителя.

4. С учетом литературных данных, которые получены для катализаторов Pt/ γ - Al_2O_3 другими методами, предположено, что адсорбция водорода вызывает перестройку структуры кластеров Pt (2D–3D переход) и ослабление их связи с носителем. Вместе с тем, ТПД H_2 дает новую информацию, показывая, что структурная перестройка требует преодоления активационного барьера и является ограниченной. Кроме того, термические обработки в среде H_2 могут приводить к появлению анионных вакансий на поверхности γ - Al_2O_3 и усилению взаимодействия кластеров Pt с носителем.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Lisitsyn A.S., **Yakovina O.A.** On the origin of high-temperature phenomena in Pt/ Al_2O_3 // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2018. – V.20. – P. 2339-2350.
2. **Yakovina O.A.**, Lisitsyn, A.S. Probing the H_2 -induced restructuring of Pt nanoclusters in Pt/ γ - Al_2O_3 by H_2 TPD // Langmuir. – 2016. – V. 32. – P. 12013–12021.

3. **Яковина О.А.**, Лисицын А.С. Исследование нанесенных ультрадисперсных частиц Pt с помощью хемосорбции и термодесорбции // Химия в интересах устойчивого развития. – 2016. – № 24. – С. 177-185.
4. Kaprielova K.M., **Yakovina O.A.**, Ovchinnikov I.I., Koscheev S.V., Lisitsyn A.S. Preparation of platinum-on-carbon catalysts via hydrolytic deposition: Factors influencing the deposition and catalytic properties // Appl. Catal. A. – 2012. – V. 449. – P. 203-214.
5. **Яковина О.А.**, Лисицын А.С., Слюдкина Н.С. Методика измерения активной поверхности и дисперсности платины в катализаторах на углеродных носителях с использованием хемосорбции монооксида углерода». – Новосибирск, 2015. – Рег. № МИ ИК 116-15.
6. **Яковина О.А.**, Лисицын А.С. Катализаторы с нанесенными нано- и субнано-кластерами Pt: изучение адсорбционными методами // Роскатализ. III Российский конгресс по катализу. – Нижний Новгород, 2017. – С. 736-737.
7. **Яковина О.А.**, Лисицын А.С. Динамические изменения в наноструктурированной системе Pt/ γ -Al₂O₃ под действием водорода // Современная химическая физика, XXVIII Симпозиум. – Туапсе, 2016. – С. 144.
8. **Яковина О.А.**, Лисицын А.С. Исследование ультрадисперсных частиц Pt с помощью хемосорбции и термодесорбции // II Всероссийская конференция (с международным участием) «Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов» – Новосибирск, 2015. – С. 82-84.
9. **Яковина О.А.**, Лисицын А.С. Подходы к исследованию ультрадисперсных Pt катализаторов хемосорбционными методами // 2-ая Всероссийская научная конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» – Новосибирск, 2013. – С. 160.
10. **Яковина О.А.**, Афанасьев Д.С., Каприелова К.М., Лисицын А.С. Применение и развитие хемосорбционных методов для исследования нанесенных каталитических систем: Pt/ γ -Al₂O₃, Pt/C, Ag/SiO₂ // "Катализ: от науки к промышленности". Сборник трудов II Всероссийской научной школы-конференции молодых ученых – Томск, 2012. – С. 82-84.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю Лисицыну Александру Сергеевичу, а также сотрудникам Института катализа СО РАН: Каприеловой К.М., Овчинникову И.И. и Афанасьеву Д.С. за помощь в проводившихся экспериментах и обсуждение полученных результатов; Кузнецовой Н.И. и Кузнецовой Л.И. за поддержку, оказанную при подготовке диссертации, и полезные советы; Герасимову Е.Ю., Зайковскому В.И., Ищенко А.В., Булавченко О.А., Кощеву С.В., Ефименко Т.Я., Краевской И.Л., Лариной Т.В. за исследование катализаторов физико-химическими методами; Слюдкиной Н.С. за помощь при написании методики измерений; Кузнецову В.Л. за рецензирование подготовленной диссертации и полезные рекомендации.

ЯКОВИНА Ольга Александровна

**ИССЛЕДОВАНИЕ НАНЕСЕННЫХ Pt КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДАМИ
ХЕМОСОРБЦИИ И ТЕРМОДЕСОРБЦИИ.**

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 06.07.2020 Заказ № 26. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН

630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5

<http://catalysis.ru>