

ВЛИЯНИЕ КОБАЛЬТА НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАТИНЫ В ОКИСЛЕНИИ СО: ЭКСПЕРИМЕНТ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2019 г. Д. А. Пичугина^{a,*}, Н. А. Никитина^a, Н. Е. Кузьменко^a, Д. И. Потемкин^{b,c}

^a Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

^b Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа имени Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия

^c Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

*e-mail: daria@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 15.03.2019 г.

После доработки 15.03.2019 г.

Принята к публикации 09.04.2019 г.

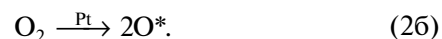
Каталитические свойства Pt и Pt–Co в окислении СО изучены экспериментально и квантово-химически. Моделированием методом функционала плотности показано, что окисление СО на Pt₁₃ реализуется через стадию диссоциативной адсорбции кислорода. Рассчитана энергия активации диссоциации O₂ на Pt₁₃, равная 56 кДж/моль. Установлено, что при введении в состав кластера атома кобальта энергии активации стадий окисления СО и диссоциации O₂ уменьшаются. Данными проведенных каталитических испытаний на нанопорошках Pt и Pt_{0.5}Co_{0.5} подтверждена высокая активность системы Pt–Co в окислении СО.

Ключевые слова: окисление СО, механизм реакции, катализ, нанокластер, биметаллическая частица

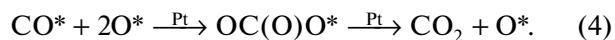
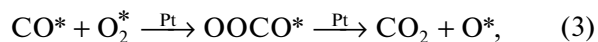
DOI: 10.1134/S0044453719100212

Квантово-химическое моделирование – современный метод исследования и способ прогнозирования свойств переходных металлов в каталитических реакциях, имеющих важное практическое значение [1, 2]. Например, методом функционала плотности был предсказан новый состав биметаллического катализатора на основе Co–Mo в синтезе аммиака [3]. Основное преимущество квантово-химического моделирования каталитических процессов – возможность изучать механизмы реакций с участием наночастиц переходных металлов, являющихся компонентами перспективных гетерогенных катализаторов, что позволяет избежать применения дорогостоящего экспериментального оборудования.

Важная задача – разработка низкотемпературных катализаторов окисления СО. Традиционно в этом процессе применяют платину, включая различные ее формы: наночастицы, атомные кластеры и изолированные атомы, стабилизированные на поверхности оксидного носителя [4–7]. Для окисления СО на платине известны различные механизмы: Ленгмюра–Хиншельвуда, Марса–Ван Кревелена, Или–Ридила [8]. Механизм Ленгмюра–Хиншельвуда включает стадии адсорбции СО и O₂ (молекулярной или диссоциативной) на активном центре катализатора:



Образование СО₂ осуществляется через карбонатный или пероксидный интермедиаты:



Механизм окисления СО на платине определяется многими факторами: размером и формой частицы, типом носителя и др. [9]. Один из многообещающих способов влияния на каталитическую активность платины – введение в состав катализатора другого металла: железа, никеля, кобальта, меди и др. [10–14]. Установлено, что наночастицы Pt–М с упорядоченной структурой улучшают каталитические свойства [15]. В биметаллическом катализаторе происходит формирование особых центров, имеющих определенный состав атомов металлов (геометрический эффект) и заряд, возникающий вследствие перераспределения электронной плотности между двумя металлами (электронный эффект) [14, 16].

В данной работе представлены результаты квантово-химического исследования механизма окисления CO на Pt₁₃ и Pt₁₂Co, а также результаты расчета структуры кластеров, изучения взаимодействия с O₂ и CO, моделирования окисления. Полученная теоретическая информация сопоставлена с данными экспериментальных исследований каталитических свойств нанопорошков Pt и Pt_{0,5}Co_{0,5}.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ И ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Оптимизацию структуры и расчет энергии кластеров Pt₁₃ и Pt₁₂Co и их комплексов с O₂ и CO проводили методом функционала плотности с функционалом PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) [17], использовали базисный набор и псевдопотенциалы SBKJС [18]. Вклад энергий нулевых колебаний определяли на основе частот колебаний, рассчитанных в гармоническом приближении. С помощью алгоритма оптимизации Берни [19] проводили локализацию структуры переходных состояний (ПС) и рассчитывали энергии активации (E_a) в стадиях окисления CO. Идентификацию ПС осуществляли методом IRC, включающим исследование зависимости энергии реакционной системы от координаты реакции [20]. Вычисления выполняли с использованием программы ПРИРОДА [21] на суперкомпьютере МГУ “Ломоносов” [22].

Окисление CO исследовали на нанопорошках Pt и Pt_{0,5}Co_{0,5} (неупорядоченный твердый раствор), которые получали разложением в восстановительной атмосфере комплексных соединений [Pt(NH₃)₄](NO₃)₂ · 2H₂O и [Pt(NH₃)₄][Co(C₂O₄)₂(H₂O)₂] · 2H₂O соответственно [23]. Выбор в качестве образцов нанопорошков обусловлен легкостью контролирования структуры и отсутствием влияния носителя.

Полученные монофазные нанопорошки Pt и Pt_{0,5}Co_{0,5} детально охарактеризованы в [23, 24]. Дополнительно методом хемосорбции CO измеряли площадь поверхности образцов, которая составила 10 ± 2 м²/г.

Каталитические свойства в реакции окисления CO исследовали в проточном U-образном кварцевом реакторе (внутренний диаметр 3 мм) при атмосферном давлении и загрузке катализатора в реактор 25 мг (фракция ≤ 0.1 мм) [25]. Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой, помещенной в центр слоя катализатора.

Каталитические эксперименты проводили в смеси состава, об. %: 1.0 CO, 1.0 O₂ и He-баланс; при скорости подачи реакционной смеси 80000 см³ г⁻¹ ч⁻¹. Состав и концентрации компонентов газовой фазы до и после реактора опреде-

ляли при помощи хроматографа “ХРОМОС GX-1000”. Перед каждым экспериментом нанопорошки восстанавливали в течение 1 ч в H₂ при 200°C. Затем катализаторы выдерживали 15 мин в реакционной смеси при 25°C, после чего каталитические свойства определяли в нескольких циклах подъема/снижения температуры. Каталитические характеристики Pt были стабильны в течение не менее 20 ч в нескольких циклах повышения/снижения температуры. На Pt_{0,5}Co_{0,5} наблюдалась медленная обратимая (путем повторного восстановления) дезактивация, вероятно, связанная с сегрегацией оксида кобальта на поверхности. Подробное исследование этого феномена выходит за рамки данной работы. Для сопоставления использовали характеристики Pt_{0,5}Co_{0,5}, полученные в первом цикле подъема/снижения температуры.

Протекание реакции окисления CO характеризовали конверсией CO (X_{CO}), которую вычисляли по следующему выражению:

$$X_{CO} = \frac{[CO]_{\text{вход}} - [CO]_{\text{выход}}}{[CO]_{\text{вход}}} \times 100\%, \quad (5)$$

где [CO]_{вход} и [CO]_{выход} – концентрация CO на входе и выходе соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Квантово-химическое исследование строения и каталитических свойств кластеров Pt₁₃ и Pt₁₂Co в окислении CO

На первом этапе проведен расчет структуры кластера Pt₁₃. Несмотря на то, что данный кластер получен экспериментально [26], результаты расчета его строения квантово-химическими методами противоречивы [27–32]. Было рассмотрено шесть изомеров Pt₁₃ в триплетном электронном состоянии. Оптимизированные структуры кластеров и рассчитанные энергии (относительно энергии наиболее устойчивого изомера **1** приведены на рис. 1. Изомер **1** представляет собой искаженную пирамиду, основание которой образовано восемью атомами платины. Подобное строение для Pt₁₃ предсказано ранее [31, 32]. Следует отметить, что изомеры **2–4** незначительно отличаются по энергии (не более, чем на 18 кДж/моль) от изомера **1**, что свидетельствует о возможной изомеризации кластера. Известно, что подобные структурно-нежесткие свойства частиц способствуют как активации реагентов, так и их дальнейшему превращению при каталитических процессах [33, 34].

Был проведен расчет структуры и энергии биметаллических кластеров Pt₁₂Co, различающихся расположением атома Co (рис. 1). Наиболее стабилен по энергии кластер Pt₁₂Co₂, в котором ко-

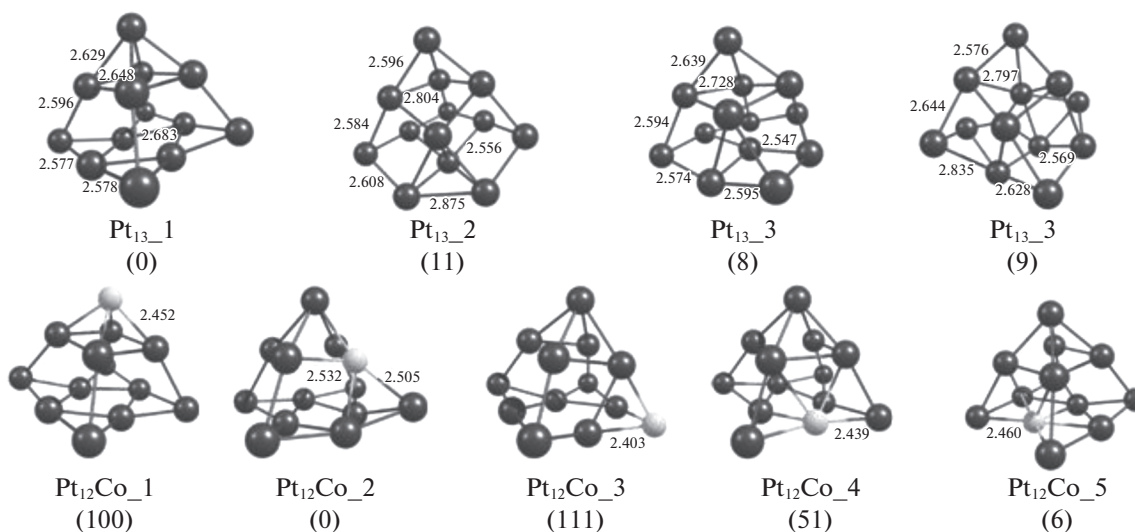


Рис. 1. Оптимизированные структуры кластеров Pt_{13} и $Pt_{12}Co$. В скобках указаны относительные энергии изомеров в кДж/моль. Атом кобальта показан светло-серым цветом.

балът занимает позицию на ребре. Можно отметить сохранение исходного строения монометаллического кластера, однако мультиплетность $Pt_{12}Co$ увеличивается до восьми. Этот факт отмечен в работе [35], где показано, что введение кобальта в состав кластера платины приводит к увеличению мультиплетности и изменению магнитных свойств частицы.

Далее было проведено моделирование окисления CO на Pt_{13} и $Pt_{12}Co_2$ (далее обозначенный как $Pt_{12}Co$). При взаимодействии Pt_{13} с O_2 образуются комплексы супероксидного $Pt_{13}O_2$ и пероксидного $Pt_{12}OOPt$ типов (рис. 2). Согласно рассчитанным изменениям энергии при взаимодействии кластеров с кислородом (табл. 1), наиболее выгодно образование кластера $Pt_{12}OOPt$, в котором мостиковая координация O_2 осуществляется при участии вершинного и реберного атома платины. Было найдено переходное состояние разрыва связи $O-O$ в $Pt_{12}OOPt$. Рассчитанное значение энергии активации диссоциации O_2 на Pt_{13} составило 56 кДж/моль.

При взаимодействии кластера $Pt_{12}Co$ с O_2 образуется комплекс $CoPt_{11}OOPt$ пероксидного типа, в котором кислород координирован по атомам платины (рис. 2). Диссоциация кислорода в $CoPt_{11}OOPt$ проходит через невысокий активационный барьер (29 кДж/моль), меньший, чем в $Pt_{12}OOPt$.

Молекула CO взаимодействует с Pt_{13} и образуется стабильный комплекс $Pt_{13}CO$. Среди рассмотренных 13 различных способов координации CO на $Pt_{12}Co$ наиболее выгодно образование ком-

плекса $CoPt_{12}CO$, в котором молекула CO связана с атомом платины на ребре.

При активации O_2 и CO на Pt_{13} обнаружен эффект соадсорбции: присоединение CO к окисленным кластерам $Pt_{13}O_2$, $Pt_{12}OOPt$ более выгодно по энергии, чем к Pt_{13} , а присоединение O_2 к $Pt_{13}CO$ и более выгодно, чем к Pt_{13} (табл. 1). Эффект соадсорбции O_2 и CO на $Pt_{12}Co$ не зафиксирован. Таким образом, можно предположить, что на первом этапе CO координируется на Pt_{13} с низким координационным числом, а затем происходит связывание O_2 на центре “ребро–вершина” в пероксидной форме. Дальнейшее окисление CO рассмотрено из двух интермедиатов $Pt_{13}O_2CO$ и $Pt_{12}(CO)OOPt$.

Энергетическая диаграмма многостадийного окисления CO на Pt_{13} представлена на рис. 3. Первая стадия образования пероксидного интерме-

Таблица 1. Изменение энергии (ΔE , кДж/моль) стадий окисления CO на Pt_{13} и $Pt_{12}Co$

Стадия	Pt_{13}	$Pt_{12}Co$
$M + O_2 \rightarrow MO_2$	-72	-
$M + O_2 \rightarrow M_{12}OOM$	-126	-156
$M_{12}OOM \rightarrow OM_{13}O$	-20	-34
	(56)	(29)
$M_{13} + CO \rightarrow M_{13}CO$	-154	-199
$M_{13}O_2 + CO \rightarrow M_{13}O_2CO$	-172	-
$M_{12}OOM + CO \rightarrow M_{12}OOMCO$	-152	-188
$M_{13}CO + O_2 \rightarrow M_{12}(CO)OOM$	-179	-149

Примечание. В скобках – энергия активации E_a , кДж/моль.

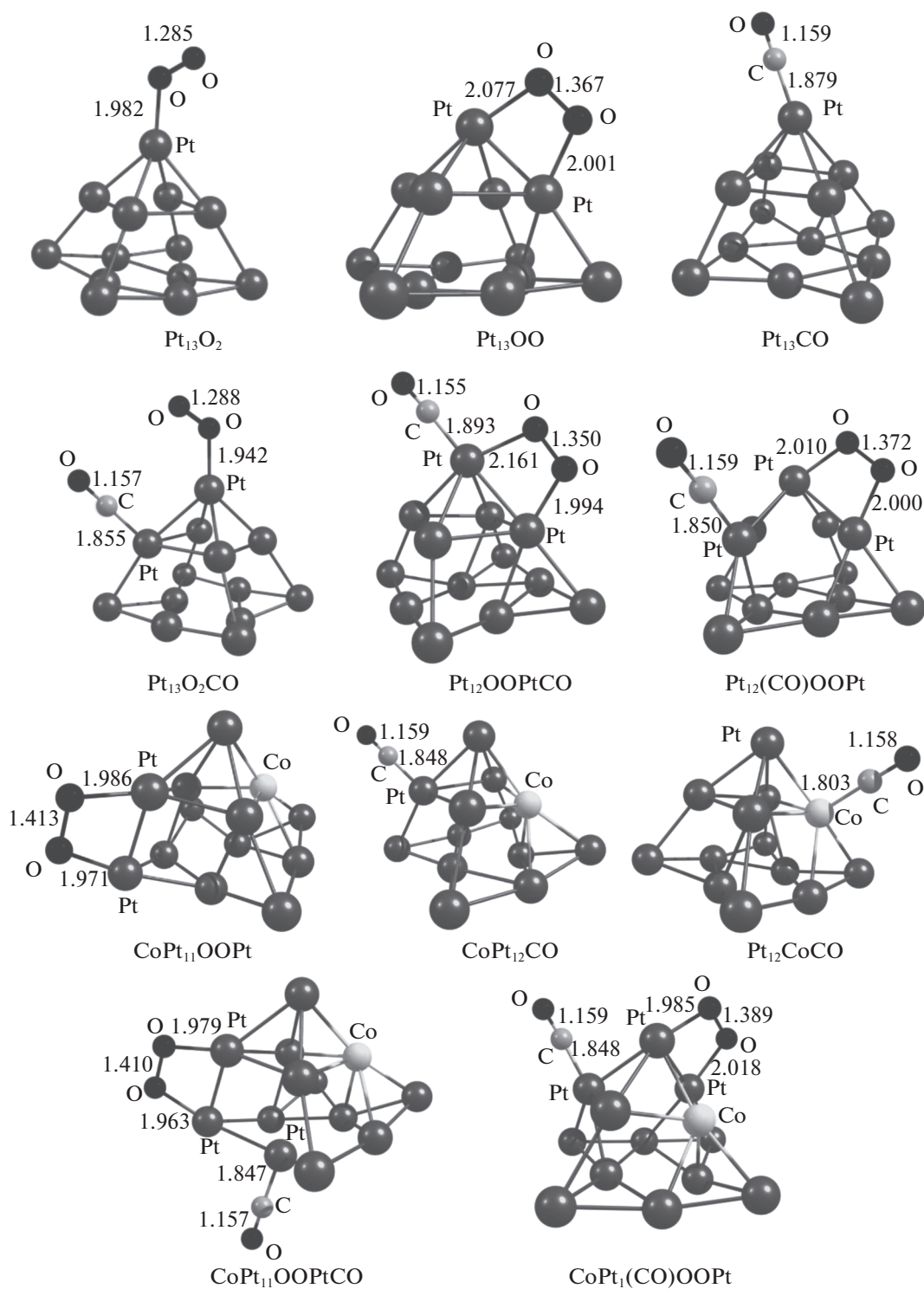
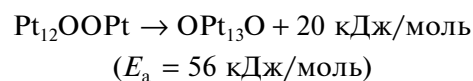
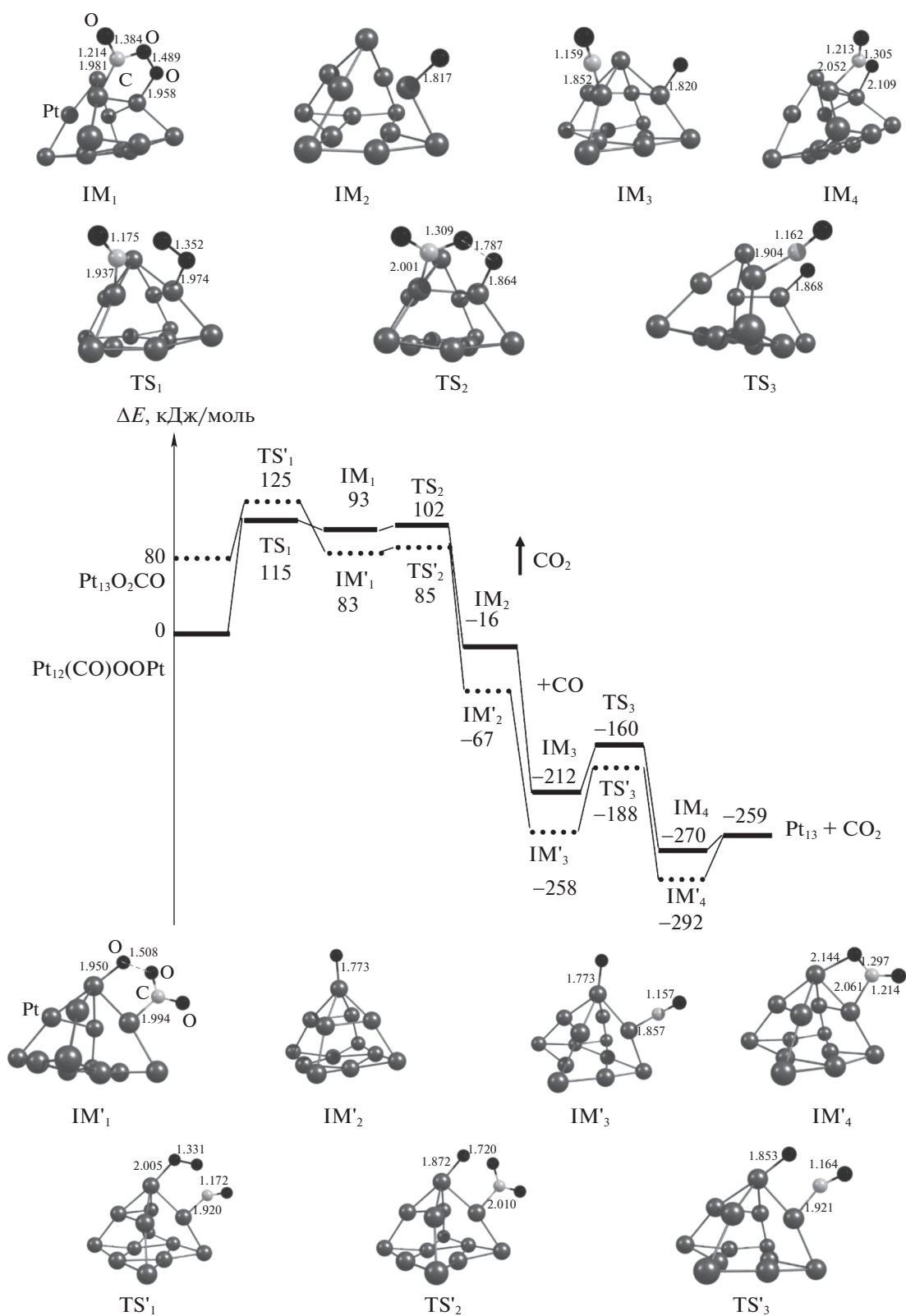


Рис. 2. Оптимизированные структуры комплексов Pt_{13} и $Pt_{12}Co$ с O_2 и CO .

диата IM_1 имеет наиболее высокую энергию активации. В этой связи для окисления CO на Pt_{13} с большей вероятностью будет реализовываться механизм через $IM1'$ или механизм, включающий диссоциацию O_2 :



Рис.3. Энергетическая диаграмма окисления CO на Pt₁₃.

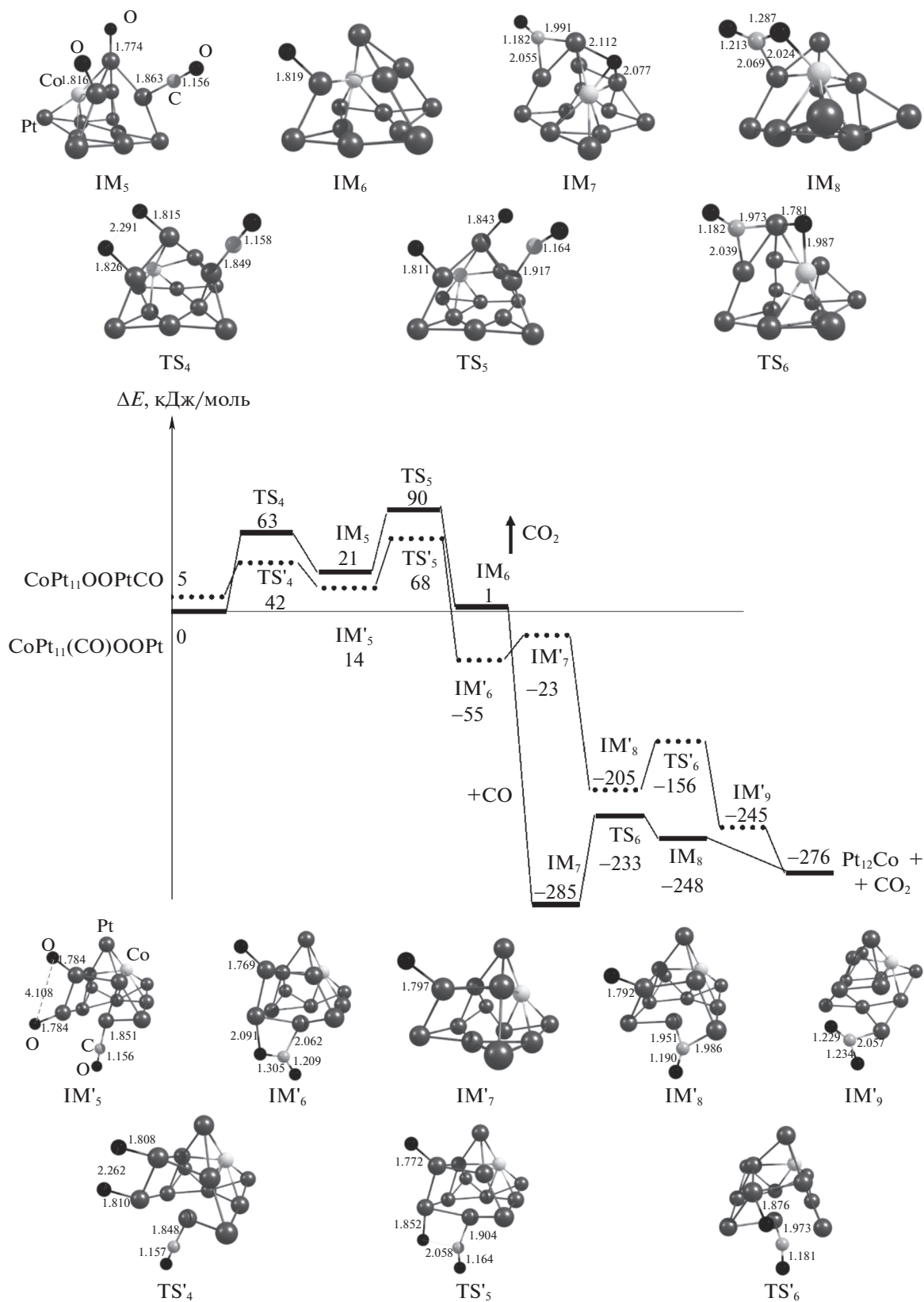


Рис. 4. Энергетическая диаграмма окисления CO на Pt₁₂Co.

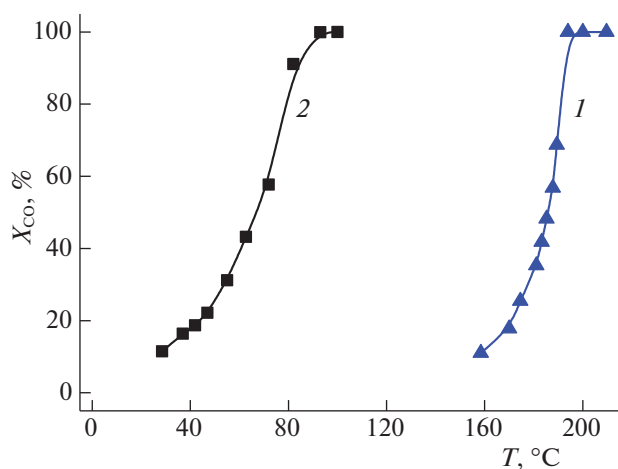
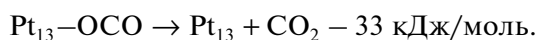
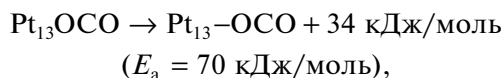
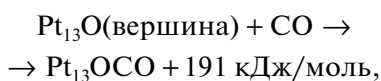


Рис. 5. Температурные зависимости конверсии СО при полном окислении СО на нанопорошках Pt (1) и Pt_{0.5}Co_{0.5} (2).

и окисление СО с участием O* (через интермедиаты IM₂['], IM₃['], IM₄[']):



Энергетическая диаграмма окисления СО на Pt₁₂Со из двух интермедиатов СоPt₁₁(СО)ООPt и СоPt₁₁ООPtСО представлена на рис. 4. В отличие от Pt₁₃ процесс проходит не через карбонатный интермедиат, а через диссоциацию O₂. Энергия активации первой стадии окисления СО значительно снижается по сравнению с Pt₁₃. Путь окисления СО из СоPt₁₁(СО)ООPt более кинетически и термодинамически благоприятен, чем из СоPt₁₁ООPtСО. Можно отметить, что все стадии окисления СО на Pt₁₂Со имеют невысокие энергии активации и могут протекать при невысокой температуре. Сравнивая рассчитанные величины для стадий окисления СО на Pt₁₂Со и Pt₁₃, можно сделать вывод об активности Pt₁₂Со. Примечательно, что атом кобальта не входит в состав активного центра кластера: окисление СО на биметаллическом кластере проходит только на атомах платины. По-видимому, роль кобальта заключается в изменении электронных свойств кластера, в результате чего реализуется альтернативный более благоприятный механизм окисления.

Каталитические свойства моно- и биметаллических нанопорошков, содержащих платину и кобальт, в окислении СО

Проведено сравнение каталитических свойств нанопорошка Pt и неупорядоченного твердого раствора Pt_{0.5}Со_{0.5}. На рис. 5 представлены температурные зависимости конверсии СО на образцах Pt и Pt_{0.5}Со_{0.5}. Видно, что с увеличением температуры конверсия СО возрастает, достигает 100% и остается постоянной вследствие отсутствия побочных реакций. Важно отметить, что на Pt окисление начинается при 150°C, полная конверсия достигается при 194°C, а на Pt_{0.5}Со_{0.5} окисление СО проходит при более низкой температуре (25°C), полная конверсия достигается при 93°C. Таким образом, Pt_{0.5}Со_{0.5} более активен в окислении СО, чем Pt. Низкую активность монометаллической Pt в окислении СО при низких температурах обычно связывают с плотным покрытием поверхности Pt адсорбированными молекулами СО, которые препятствуют адсорбции и активации кислорода [23–25]. Предполагается, что для биметаллических Pt–М (М = Cu, Fe, Со, Ni и др.) появляется дополнительный низкотемпературный маршрут окисления СО, который реализуется при значительном покрытии поверхности металлов адсорбированными молекулами СО [10–14], отмечается важность “геометрического” эффекта [23, 24]. Подобный низкотемпературный маршрут окисления СО на Pt₁₂Со, рассчитанный нами, подтверждает эту гипотезу. Проведенный в настоящей работе квантово-химический расчет показывает, что биметаллические системы Pt–Со активнее монометаллической Pt в окислении СО даже в условиях слабых покрытий и свободной поверхности.

Таким образом, при квантово-химическом моделировании окисления СО на кластере Pt₁₃ и Pt₁₂Со, включающем расчет структуры кластеров, расчет изменения энергии при их взаимодействии с участниками реакции O₂ и СО, расчет энергии активации и изменения энергии в основных стадиях окисления СО, показано, что биметаллический кластер Pt₁₂Со обладает лучшими каталитическими свойствами, чем Pt₁₃. Увеличение каталитической активности достигается не геометрическим, а электронным эффектом, который заключается в изменении электронных свойств кластера платины при введении в его состав кобальта. Экспериментальные исследования окисления СО на наночастицах Pt и биметаллическом неупорядоченном твердом растворе Pt_{0.5}Со_{0.5} подтвердили более высокие каталитические характеристики последнего и наличие низкотемпературной активности.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования высо-

копроизводительных вычислительных ресурсов МГУ имени М.В. Ломоносова. Экспериментальные исследования выполнены при поддержке государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117041710088-0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hammami R., Dhoubi A., Fernandez S. et al.* // *Catal. Today*. 2008. V. 139. P. 227.
2. *Weijing D., Weihong Z., Xiaodong Z. et al.* // *Energy Procedia*. 2018. V. 152. P. 997.
3. *Jacobsen C.J.H., Dahl S., Clausen B.S. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123. P. 8404.
4. *Yu W., Porosoff M.D., Chen J.G.* // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. P. 5780.
5. *van Spronsen M.A., Frenkenb J.W.M., Groot I.M.N.* // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. P. 4347.
6. *Cisternas J., Holmes P., Kevrekidis I.G. et al.* // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 118. P. 3312.
7. *Śmiechowicz I., Kocemba I., Rogowski J. et al.* // *React. Kinet. Mech. Cat.* 2018. V. 124. № 2. P. 633.
8. *Baxter R.J., Hu P.J.* // *Chem. Phys.* 2002. V. 116. P. 4379.
9. *Merki D., Hu X.* // *Energy Environ. Sci.* 2011. V. 4. P. 3878.
10. *Komatsu T., Tamura A.* // *J. Catal.* 2008. V. 258. P. 306.
11. *Fu Q., Li W. X., Yao Y. X. et al.* // *Science*. 2010. V. 328. P. 1141.
12. *Zhang C., Lv W., Yang Q. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2012. V. 258. P. 7795.
13. *Mu R., Fu Q., Xu H. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 1978.
14. *Sato K., Ito A., Tomonaga H. et al.* // *Chempluschem*. 2019. В печати. doi: <https://doi.org/10.1002/cplu.201800542>
15. *Xu D., Liu Z., Yang H. et al.* // *Angew. Chem. Int. Edit.* 2009. V. 48. P. 4217.
16. *Singh J., Nelson R.C., Vicente B.C. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. V. 12. P. 5668.
17. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. № 18. P. 3865.
18. *Stevens W.J., Krauss M., Basch H. et al.* // *Can. J. Chem.* 1992. V. 70. № 2. P. 612.
19. *Schlegel H.B.* // *J. Comput. Chem.* 1982. V. 3. № 2. P. 214.
20. *Gonzalez C., Schlegel H.B.* // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 90. № 4. P. 2154.
21. *Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А.* // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2005. № 3. С. 804.
22. *Sadovnichy V., Tikhonravov A., Voevodin V., Opanasenko V.* // *Contemporary High Performance Computing: From Petascale toward Exascale*, CRC Press, Chapman & Hall/CRC Computational Science, Boca Raton, USA, 2013. P. 283.
23. *Potemkin D.I., Filatov E. Yu., Zadesenets A.V. et al.* // *Catal. Commun.* 2017. V. 100. P. 232.
24. *Потемкин Д.И., Сапарбаев Э.С., Задесенец А.В. и др.* // *Катализ в промышленности*. 2017. Т. 17. № 5. С. 383. [*Potemkin D.I., Saparbaev E.S., Zadesenets A.V. et al.* // *Catal. Ind.* 2018. V. 10. P. 62.]
25. *Potemkin D.I., Konishcheva M.V., Zadesenets A.V. et al.* // *Kinet. Catal.* 2018. V. 59. P. 514.
26. *Imaoka T., Kitazawa H., Chun W.-J. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. P. 13089.
27. *Watari N., Ohnishi S.* // *Phys. Rev. B.* 1998. V. 58. P. 1665.
28. *Sun J., Xie X., Cao B. et al.* // *Comput. Theor. Chem.* 2017. V. 1107. P. 127.
29. *Kumar V., Kawazoe Y.* // *Phys. Rev. B.* 2008. V. 77. P. 205418.
30. *Sun Y., Zhang M., Fournier R.* // *Phys. Rev. B.* 2008. V. 77. P. 075435.
31. *Zhang M., R. Fournier* // *Phys. Rev. A.* 2009. V. 79. P. 043203.
32. *Rodríguez-Kessler P.L., Rodríguez-Domínguez A.R.* // *J. Chem. Phys.* 2015. V. 143. P. 184312.
33. *Compton O.C., Osterloh F.E.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. № 25. P. 7793.
34. *Wallace R.* // *Comptes Rendus. Chimie* 2011. V. 14. № 12. P. 1117.
35. *Aguilera-Granja F., Longo R.C., Gallego L.J. et al.* // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 132. P. 184507.