

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 544.47, 544.478, 544.478.1

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ НА РАЗЛИЧНЫХ
СТАДИЯХ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ Ru–Rb/СИБУНИТ
ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ АММИАКА

© 2020 г. К. Н. Иост^{a,*}, Н. С. Смирнова^b, В. А. Борисов^{a,c,**}, В. Л. Темерев^a, Ю. В. Суловикин^a,
В. В. Кривенцов^d, Е. В. Храмов^e, Я. В. Зубавичус^d, М. В. Тренихин^{a,c}, Е. Ю. Герасимов^d,
Д. А. Шляпин^a, П. Г. Цырульников^a

^a Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа, Центр новых химических технологий,
Омск, 644040, Россия

^b Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, 119991, Россия

^c Омский государственный технический университет, Омск, 644050, Россия

^d Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа, Новосибирск, 630090, Россия

^e Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, 123182, Россия

*e-mail: iost.k.n@mail.ru

**e-mail: borisovtiger86@mail.ru

Поступила в редакцию 23.01.2020 г.

После доработки 23.01.2020 г.

Принята к публикации 17.03.2020 г.

Методами XAFS-спектроскопии, рентгенофазового анализа на синхротронном излучении и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения изучен процесс взаимодействия компонентов катализатора разложения аммиака Ru–Rb/Сибунит, а также охарактеризована пористая структура образцов по стадиям приготовления. Комплексом методов показано наличие рутения в катализаторе преимущественно в металлическом состоянии, отсутствие совместных фаз рутения и рубидия. Установлено, что рубидий присутствует в катализаторе в окисленном состоянии – как в виде соединений, непосредственно контактирующих с частицами активного компонента и сопоставимых с последними по размерам, так и в виде мелких кластеров, расположенных преимущественно в структуре углеродного носителя.

Ключевые слова: рутений, рубидий, промотирование, Сибунит, разложение аммиака, термическая стабильность

DOI: 10.31857/S0044453720110114

Катализаторы на основе металлов платиновой группы, нанесенных на углеродные носители, широко используются в различных процессах, протекающих в восстановительной атмосфере при невысоких температурах. Примером таких процессов являются: низкотемпературный синтез [1–12] и разложение аммиака [13–15], гидрирование органических соединений [16–18], дегидрирование спиртов [19], очистка от примесей CO [20] и т.д. Поскольку синтез подобных систем осуществляется в несколько стадий, то за счет взаимодействия металла и углеродного носителя на разных этапах приготовления катализатора его свойства могут заметно изменяться. При этом на различных стадиях получения и при дальнейшей эксплуатации катализатора происходят такие процессы, как десорбция поверхностных групп носителя, формирование углеродных отложений, спекание и реконструкция активного компонен-

та, миграция поверхностных частиц и газификация носителя [21]. Исключительную информацию об изменениях каталитических систем на различных этапах активации позволяют получить такие методы, как поверхностная электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ ВР), рентгенофазовый анализ на синхротронном излучении (РФА СИ) и XAFS-спектроскопия, что имеет важное значение для понимания процессов формирования активных центров в зависимости от условий приготовления, а также прогнозирования активности и термической стабильности катализатора.

Катализаторы Ru/C на основе графитоподобного углеродного носителя Сибунита являются перспективными для реакций низкотемпературного синтеза/разложения аммиака. Большая часть исследований посвящена, главным обра-

зом, влиянию добавок калия, цезия и бария на каталитическую активность Ru/Сибунит в реакциях синтеза/разложения аммиака [5–7, 9–11, 21]. В ряде работ отмечается зависимость дисперсности активного компонента от таких факторов, как пористая структура носителя, присутствие кислородсодержащих групп, а также специфическое взаимодействие между частицами металла (или его предшественника) и дефектной структурой носителя [22]. При этом объяснения влияния данных факторов носят противоречивый характер, поскольку результат часто зависит от метода нанесения, количества и условий последующих этапов синтеза катализатора. Так функциональные поверхностные группы, выступая в роли фиксирующих участков для образования частиц активного компонента, усиливают взаимодействие “рутений–носитель” [15], способствуя увеличению дисперсности и равномерному распределению активного компонента. В то же время, кислородсодержащие поверхностные группы при термическом разложении во время восстановительной обработки могут способствовать агломерации металла [15, 23]. Рубидий не исследовали в этом отношении, по-видимому, из-за его практической дефицитности.

Целью нашего исследования было восполнить этот пробел для последующего сопоставления влияния рубидия на активность в реакции разложения аммиака на системе Ru–Rb/Сибунит с влиянием K, Cs, Ba в аналогичной системе.

Кроме того, заметим, что спектры EXAFS Rb, вследствие его электронного строения, могут дать более подробную информацию о взаимодействиях в системе Ru–Rb/C, что недоступно для систем с K, Cs, Ba.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Аммиачно-хлоридный комплекс $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_n\text{Cl}_m]\text{Cl}_p$ ($n = 5-6$; $m = 0-1$; $p = 1-2$) получали по методике, описанной в работе [6].

Исходные гранулы Сибунита ($S_{\text{БЭТ}} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$) измельчали и получали фракцию $<0.2 \text{ мм}$, затем отмывали от углеродной пыли, сушили при 120°C . Носитель пропитывали водным раствором комплекса рутения, сушили при 120°C 3 ч на воздухе, после чего восстанавливали в H_2 при 450°C 4 ч (скорость нагрева и охлаждения – $10^\circ\text{C}/\text{мин}$). Образец 4%Ru/Сибунит пропитывали водным раствором RbNO_2 , исходя из мольного соотношения $\text{Rb} : \text{Ru} = 2.5$, высушивали при 120°C 3 ч на воздухе, после чего проводили прокаливание в токе Ag при 350°C 2 ч, затем в H_2 при 350°C 2 ч

(скорость нагрева и охлаждения составляла $5^\circ\text{C}/\text{мин}$). Для структурных исследований часть образца отбирали на каждой стадии синтеза катализатора и хранили в герметичных ампулах для предотвращения контакта с воздухом.

В данной работе исследовалась серия, состоящая из катализатора Ru–Rb/Сибунит на разных этапах его синтеза (табл. 1, образцы № 2–6). Кроме того, дополнительно был приготовлен образец 8.5%Rb/Сибунит без рутения, обработанный в Ag и H_2 аналогично катализатору 4%Ru–8.5%Rb/Сибунит на стадии нанесения и закрепления промотора.

Определение удельной поверхности и пористой структуры

Измерение удельной поверхности образцов катализаторов проводили на приборе “Sorpty-1750” (“Carlo Erba”) методом БЭТ по односточной адсорбции азота при давлении $P = 135 \text{ Торр}$ и температуре 77 К . Значение адсорбционной площади молекулы N_2 в заполненном монослое считали равным 0.162 нм^2 . Относительная погрешность Δ составила $\pm 4\%$. Исследование параметров пористой структуры катализаторов проводили по изотермам адсорбции–десорбции азота при -195.7°C на приборе Sorptomatic-1900 фирмы “Carlo Erba”. Расчеты удельной поверхности по методу БЭТ выполняли в интервале равновесных относительных значений паров азота при $P/P_s = 0.05-0.33$ по изотерме адсорбции. Суммарный адсорбционный объем пор ($V_{\text{Спор}}$) определяли по величине адсорбции азота при $P/P_s = 0.996$, плотность адсорбированного азота принималась равной плотности нормальной жидкости (мольный объем жидкого N_2 равен $34.68 \text{ см}^3/\text{моль}$).

XAFS-спектроскопия

EXAFS-спектры К-краев поглощения рутения и рубидия снимали на УНУ (Уникальной научной установке) станции EXAFS-спектроскопии ИК СО РАН в рамках Сибирского Центра синхротронного и терагерцового излучения (СЦСТИ, г. Новосибирск).

Спектры были получены с использованием синхротронного излучения при энергии электронов в накопителе ВЭПП-3 2 ГэВ и средней величине тока 70 мА с использованием разрезного кристалла Si (111) в качестве монохроматора. Все спектры были сняты в режиме “на пропускание” с шагом в 2.0 эВ. Для регистрации рентгеновского излучения использовались ионизационные камеры.

Таблица 1. Сведения о приготовленных образцах

№	Образец	Шифр	Приготовление	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	$V_{\text{Спор}}$, см ³ /г	$D_{\text{ср}}(4V/S_{\text{БЭТ}})$, Å
1	Сибунит	Sib	Исходный носитель	300	0.420	55.9
2	4%Ru/Сибунит	Ru/Sib (суш.)	Пропитка раствором [Ru(NH ₃) _n Cl _m](OH) _p , сушка 120°C 3 ч	—	—	—
3	4%Ru/Сибунит	Ru/Sib (H ₂)	4%Ru/Сибунит, сушка 120°C, 3 ч, восстановление 450°C, 4 ч	305	0.491	64.5
4	4%Ru– 8.5%Rb/Сибунит	Ru–Rb/Sib (суш.)	4%Ru/Сибунит, пропитка раствором RbNO ₂ , сушка 120°C 3 ч	—	—	—
5	4%Ru– 8.5%Rb/Сибунит	Ru–Rb/Sib (Ar)	4%Ru–8.5%Rb/Сибунит, сушка 120°C, 3 ч, прокалывание в Ar 350°C 2 ч	—	—	—
6	4%Ru– 8.5%Rb/Сибунит	Ru–Rb/Sib (H ₂)	4%Ru–8.5%Rb/Сибунит, сушка 120°C, 3 ч, прокалывание в Ar 350°C 2 ч, восстановление в H ₂ 350°C 2 ч	221	0.423	76.4
7	8.5%Rb/Сибунит	Rb/Sib (H ₂)	8.5%Rb/Сибунит пропитка раствором RbNO ₂ , сушка 120°C, 3 ч, прокалывание в Ar 350°C 2ч, восстановление в H ₂ 350°C 2 ч	240	0.432	72.2

Полученные спектры были обработаны с использованием программы Viper [24] по стандартной методике [25]. Спектры К-края поглощения рутения обрабатывались как $k^3\chi(k)$ в интервале волновых чисел 3.00–13.00 Å⁻¹, рубидия – в интервале $k = 3.50–11.50$ Å⁻¹. Удаление фона проводилось путем экстраполяции предкраевой области поглощения в область EXAFS полиномами Викторина. Для расчета гладкой части коэффициента поглощения была использована аппроксимация на основе трех кубических сглаживающих сплайн-функций. В качестве начальной точки E_0 спектра EXAFS использовали точку перегиба на краю поглощения.

Для получения квантово-химических данных, необходимых для расчета структурных параметров, использовалась программа FEFF-7 [26]. Данные о структуре соединений были взяты из базы данных Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) [27]. Дополнительно были сняты эталонные спектры К-края поглощения Ru (рутениевая фольга; оксид рутения RuO₂).

Рентгенофазовый анализ на синхротронном излучении (РФА СИ)

Измерения рентгеновской дифракции на синхротронном излучении (РФА СИ) проводили на экспериментальной станции СТМ Курчатовского источника синхротронного излучения [28]. Для монохроматизации пучка СИ использовали

однокристалльный монохроматор с вырезом (“бабочка”), настроенный с точностью до 1 эВ на К-край поглощения Zr ($E = 17998.4$ эВ, $\lambda = 0.6889$ Å) по максимуму производной спектра циркониевой фольги, измеренного с помощью двух воздушных ионизационных камер. Сечение пучка ограничивали до квадрата размером 300 × 300 мкм при помощи моторизированных коллиматорных шторок. Дифрактограммы измеряли с помощью CCD-детектора Mag SX-165, установленного на расстоянии 15 см от образца. Время экспозиции составляло 20 мин. Интегрирование двумерных картин рассеяния рентгеновских лучей осуществляли в программе Fit2d [29]. Для анализа дифрактограмм использовали программное обеспечение PDF 2015 (фазовый анализ) и Fityk (профильный анализ) [30].

Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

Исследование микроструктуры образцов осуществляли методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения с помощью электронного микроскопа JEM-2010 (JEOL, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ и предельным разрешением 0.14 нм. Изображения записывали с помощью ПЗС матрицы Soft Imaging System (Германия). Химический состав определяли с использованием электронного микроскопа JEM-2100 (JEOL, Япония, ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение 0.145 нм),

снабженного энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA-250 “Oxford Instruments”. Перед проведением электронно-микроскопических исследований образцы измельчали ультразвуковым диспергатором и наносили на углеродные подложки, закрепленные на медных сетках.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Определение удельной поверхности образцов катализаторов

В табл. 1 приведены значения $S_{\text{БЭТ}}$ для исходного носителя и образцов 3 (4%Ru/Сибунит), 6 (4%Ru–8.5%Rb/Сибунит) и 7 (8.5%Rb/Сибунит). Как видно, для образца 3 после восстановительной термообработки (450°C, H_2) $S_{\text{БЭТ}}$ по сравнению с образцом исходного Сибунита, практически не изменяется (305 м²/г), в то время как наблюдается значительное, на 17%, увеличение общего объема пор (до 0.491 см³/г) при одновременном росте среднего диаметра пор на 15% (до 64.5 Å). Увеличение объема и среднего диаметра пор при неизменной величине удельной поверхности свидетельствует о том, что приводящее к снижению величины $S_{\text{БЭТ}}$ укрупнение пор компенсируется ростом $S_{\text{БЭТ}}$ вследствие формирования новых микропор. Действительно, как уже было показано ранее [21, 31–33], металлический Ru, образующийся из предшественника в процессе восстановления, при повышенной температуре (450°C) способен катализировать процесс метанирования углеродного носителя, что приводит к разрушению стенок пор, контактирующих с частицами рутения, и, соответственно, укрупнению пор, которое мы наблюдаем. С другой стороны, для наночастиц рутения [34–36] при повышенных температурах характерна подвижность, и, продвигаясь по поверхности носителя, они способны формировать каналы, таким образом, формируя микропоры в образце Ru/Сибунит.

Нанесение рутидия на Сибунит в отсутствие рутения также приводит к увеличению общего объема пор на 3.1% (до 0.432 см³/г) и среднего диаметра пор – на 29% (до 72.2 Å). Можно полагать, что в данном случае также происходит разрушение стенок пор углеродного носителя как следствие взаимодействия с предшественником (нитрит рутидия), который является окислителем. Это приводит к увеличению объема и среднего диаметра пор.

Сопоставление текстурных характеристик вышеописанных образцов и образца 6 показывает, что его текстурные характеристики определяются, прежде всего, нанесением и превращениями предшественника промотора. Значительное (на

29%, до 221 м²/г) снижение удельной поверхности, а также рост среднего диаметра (на 37%) и объема пор (на 26%) по сравнению с исходным Сибунитом приближает катализатор к соответствующим показателям образца 7.

Исследование образцов катализаторов методом рентгенофазового анализа на синхротронном излучении

На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы исходного Сибунита и образцов 3 (4%Ru/Сибунит), 6 (4%Ru–8.5%Rb/Сибунит) и 7 (8.5%Rb/Сибунит). Для профильного анализа были выбраны пики графита (002) – наиболее интенсивный и (110) – наиболее дальний по угловой шкале из исследованных. Анализ пиков (100) и (101) не проводили вследствие их наложения друг на друга и на пики компонентов катализатора.

Как видно, смещения пиков графита и изменения их ширины, что соответствовало бы изменению межплоскостных расстояний при образовании интеркалированных соединений [10, 37], не обнаружено. Вместе с тем, следует отметить, что сдвиги межплоскостных расстояний достоверно наблюдаются для интеркалятов, где содержание рутидия очень высоко (молярные отношения C : Rb составляют 4–8) [38], по сравнению с таковым в данных катализаторах (соотношение C : Rb – 80–100).

В дифрактограммах образцов 3, 6 и 7 были обнаружены дифракционные пики, связанные с присутствием нанесенных компонентов катализатора. В катализаторах 3 и 6 рутений присутствует в виде металла, о чем свидетельствует наличие пиков Ru (101) и Ru (110). Пик при $2\theta \approx 35^\circ$ в дифрактограммах Ru-содержащих образцов может представлять собой как перекрывающиеся друг с другом пики Ru (112) и (201), так и пик (112) графита. Rb-содержащие образцы сходны по фазовому составу – на дифрактограммах присутствуют пики низкой интенсивности, отнесенные к фазам RbOH, Rb₂O₃. Рутидия в восстановленном состоянии или его карбида не обнаружено.

Исследование образцов катализаторов с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения

Методом ПЭМ были исследованы образцы 2, 3, 6 и 7. В образце 2 активный компонент присутствует в виде кластеров (0.8–1.2 нм) равномерно распределенных по Сибуниту (рис. 2).

В образце 3 после восстановления предшественника при 450°C в водороде наблюдается широкое распределение частиц по размерам (от 1 до 12 нм), при этом основная доля наночастиц имеет размеры от 1 до 2 нм (рис. 2а). После нанесения и

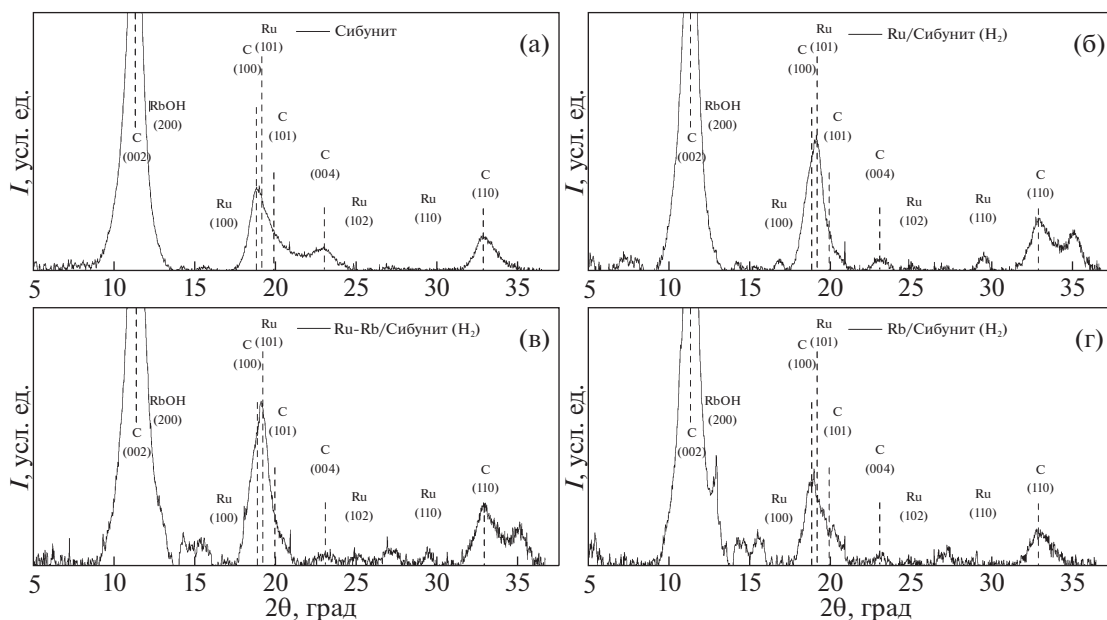


Рис. 1. Данные РФА СИ для образцов (см. табл. 1): а – образец № 1; б – образец № 3; в – образец № 6; г – образец № 7.

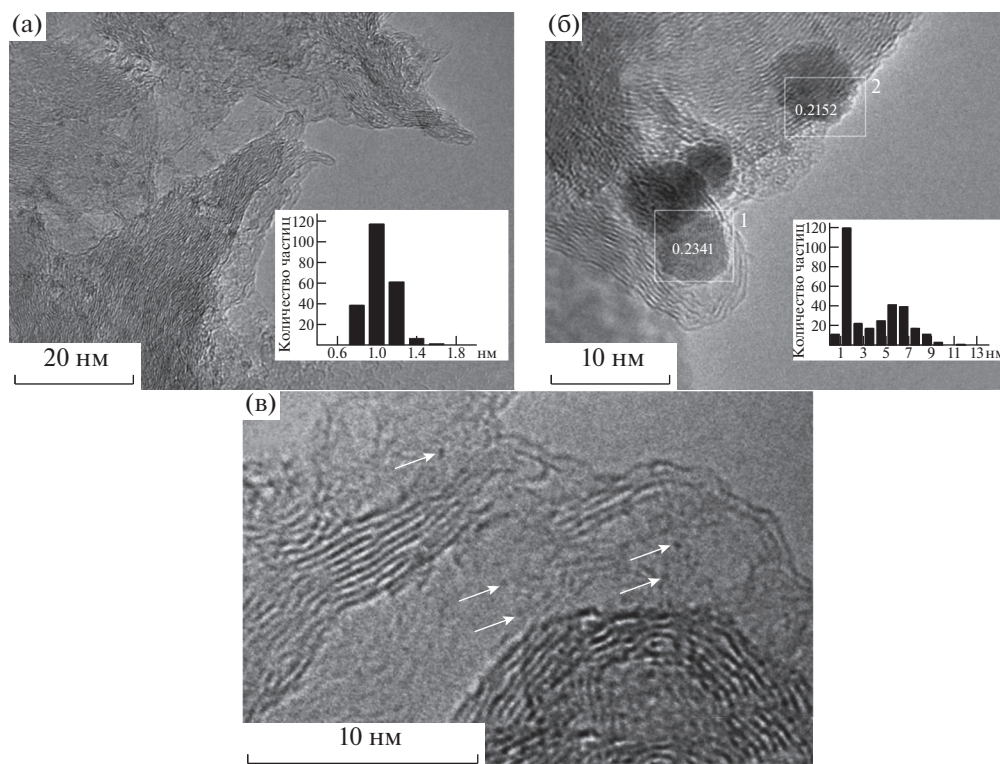


Рис. 2. Снимки ПЭМВР и распределения частиц по размерам: а) образец 2; б) образец 3; в) снимок ПЭМВР иллюстрирующий наличие кластерных форм Rb (показаны стрелками) на поверхности Сибунита в образце 7.

закрепления рубидия на Сибуните средний размер частиц рутения практически не изменяется (рис. 2б), при этом на снимках ПЭМ обнаруживаются только округлые контрастные частицы, со-

ответствующие металлическому рутению [39]. При исследовании образца 7 частиц фазы Rb_xO_y не обнаружено. При детальном рассмотрении участков Сибунита, по структуре более сходных с

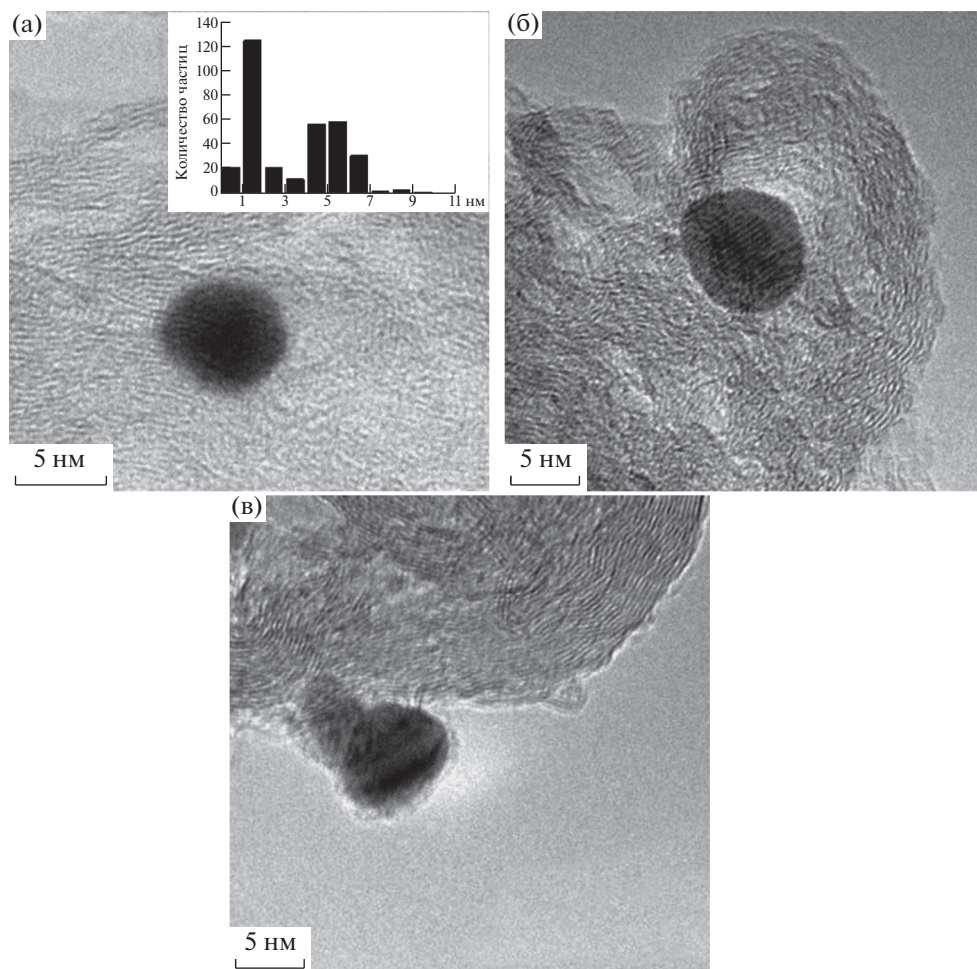


Рис. 3. Результаты исследования образца 6 методом ПЭМ. Обозначения (а–в) см. текст.

графитом (рис. 2в), можно отметить наличие контрастных черных точек. Предположительно, эти точки и являются кластерной формой соединения рубидия (на рис. 2в показаны белыми стрелками).

Согласно данным элементного анализа, в образце 6 (рис. 3), помимо углерода, рутения и рубидия, присутствует некоторое количество кислорода, а рубидий и рутений равномерно распределены по катализатору. Результаты рентгеновского микроанализа указывают на присутствие некоторого количества поверхностного оксида рутения с межплоскостным расстоянием 0.227 нм, что соответствует грани (002) RuO_2 [40]. Установлено отсутствие следов кислорода в области больших концентраций Ru и Rb (рис. 3а): содержание C, Rb и Ru составляет 84.8, 9.8 и 5.5 мас. %, что может являться косвенным доказательством внедрения некоторого количества промотора в Сибунит.

В работе Ларичева и соавторов [7] установлено, что рубидий в свежеприготовленном катализаторе в большей степени взаимодействует с руте-

нием, чем с Сибунитом. В нашем случае также можно наблюдать фазы, взаимодействующие с рутением (рис. 3б, 3в). Данные EDX для области, представленной на рис. 3б, свидетельствуют о присутствии оксидных фаз рутения и рубидия, исходя из мольного соотношения элементов ($\text{O} : \text{Ru} = 2.82 : 1$ и $\text{O} : \text{Rb} = 2.79 : 1$). По результатам микродифракции, измеренное межплоскостное расстояние $d = 0.225$ нм можно отнести к расстоянию в оксиде рутения по направлению 002 ($d = 0.227$ нм) [40]. Однако поскольку фазы Rb_xO_y вблизи частицы рутения на данном снимке не наблюдается, предполагается, что в этой области рубидий присутствует в виде кластеров, аналогично рис. 2в.

Для области, изображенной на рис. 3в, по данным элементного анализа соотношение для рутения ниже ($\text{O} : \text{Ru} = 1.52 : 1$ и $\text{O} : \text{Rb} = 3.67 : 1$), содержание C, O, Rb, Ru составляет 75.84, 3.65, 5.31, 15.2 мас. % соответственно. Результаты микродифракции при этом показывают наличие кристаллической решетки с характеристическим рассто-

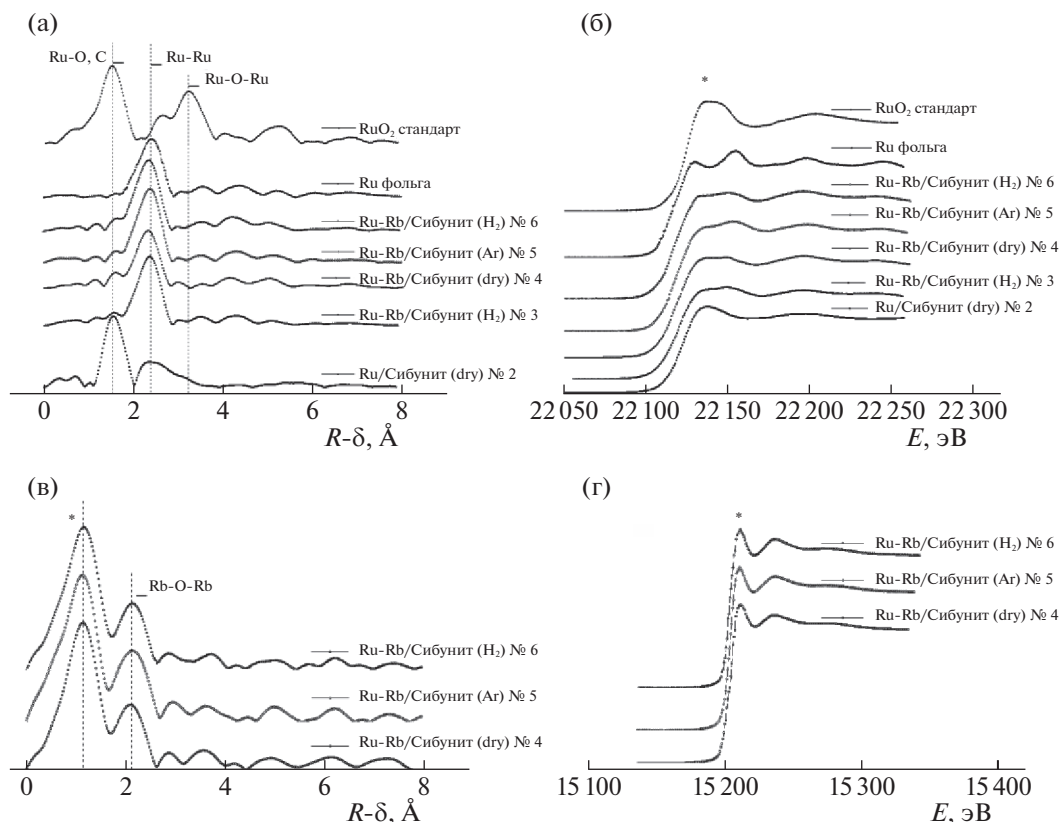


Рис. 4. Кривые радиального распределения атомов (РРА) (а, в) и спектры XANES К-края поглощения рутения и рубидия (б, г) в катализаторах Ru/Сибунит и Ru–Rb/Сибунит.

янием $d = 0.204$, что соответствует металлическому рутению, при этом межплоскостных расстояний, характерных для RuO_2 , не обнаружено. Вероятнее всего, частица рутения окружена “ореолом” из фазы Rb_xO_y , ввиду высокого содержания рубидия в исследуемой области. Для области, представленной на рис. 3в, характерны элементные соотношения (O : Ru 0.3 : 1 и O : Rb = 5.03 : 1), при содержании C, O, Rb, Ru в количестве 39.9, 2.87, 3.05, 54.18 мас. % соответственно. По результатам микродифракции, в исследуемой области присутствуют решетки с расстояниями $d = 0.214$ и 0.227 нм, что соответствует металлическому Ru и его оксиду, кроме того, наблюдается покрытие частицы рутения фазой, которую можно отнести к смеси оксидов рубидия.

Исследование образцов катализаторов методом XAFS

По данным EXAFS К-края рутения, в катализаторе после сушки (образец № 2) рутений присутствует в дисперсном окисленном состоянии, в спектрах остальных катализаторов преобладает металлическое состояние (рис. 4). Для образцов 3 и 4 увеличение амплитуды пика Ru–O (область

$\sim 2 \text{ \AA}$) свидетельствует о присутствии некоторых количеств окисленной поверхностной фазы. Спектры EXAFS К-края рутения для катализаторов 4%Ru–8.5% Rb/Сибунит после стадий активации в аргоне и последующего восстановления в водороде практически идентичны (рис. 4а). На кривых РРА в каждом случае присутствуют три пика, соответствующие первой (2.69 \AA), второй (3.79 \AA) и третьей (4.69 \AA) координационным сферам металлического рутения. Данные XANES (край Rb–K) хорошо согласуются с вышесказанным; из спектров XANES видно (рис. 4б), что при увеличении вклада окисленной фазы растет пик, соответствующий переходу $1s-4p$ (обозначен *), и изменяется форма спектра.

Согласно данным EXAFS, полученным для RbK, во всех случаях присутствие пика, соответствующего 1.2 \AA на шкале $R-\delta$ (отмечен звездочкой на рис. 4в), связано с процессами двухэлектронного возбуждения уровней $1s3d$ и $1s3p$ в щелочных металлах [41] и не относится к реальному межатомному расстоянию. Следующий за ним пик соответствует расстоянию Rb–C или Rb–O $\sim 2.8 \text{ \AA}$, что может отвечать расстоянию от рубидия до углерода носителя или расстоянию от атомов рубидия до кислорода в Rb_2O .

Спектры XANES RbK для всех образцов 4%Ru–8.5%Rb/Сибунит практически идентичны. Во всех случаях рублидий находится в окисленной фазе (рис. 4г), поскольку в данном исследовании регистрация спектров XAFS проводилась при контакте образца с воздухом. Следует отметить, что ни в одном спектре не было зафиксировано присутствие расстояний Ru–Rb, что свидетельствует о том, что рутений и рублидий не образуют общих фаз.

Как можно заключить из представленных выше результатов, в процессе формирования катализатора по стадиям приготовления не происходит формирования совместных фаз рутения и рублидия. Согласно данным РФА СИ, ПЭМ, XAFS рутений в нанесенных на Сибунит катализаторах, главным образом присутствует в металлическом состоянии. Незначительные примеси оксида рутения, вероятнее всего, обусловлены контактом с атмосферным кислородом. Нанесение рублидия не приводит к изменению состояния активного компонента. Рублидий присутствует на поверхности катализатора в виде оксидных фаз, представленных как в виде крупных образований, сопоставимых с размерами частиц рутения и непосредственно контактирующих с ними, так и в виде мелких кластеров. В пользу присутствия рублидия в образце в виде мелких кластеров свидетельствуют данные EXAFS по краю рублидия и результаты ПЭМ. Предполагается, что взаимодействие модификатора и рутения осуществляется как за счет непосредственного контакта оксидных фаз рублидия с наночастицами рутения, так и в форме электронного взаимодействия через носитель, в котором окисленная фаза рублидия присутствует в виде мелких кластеров.

Физико-химические исследования выполнены с использованием приборной базы Омского регионального ЦКП СО РАН (Омск). Работа выполнена в рамках государственного задания ЦНХТ ИК СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы по направлению V.46, проект № V.46.2.5 (номер государственной регистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117021450096-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kowalczyk Z., Jodzis S., Raróg W. et al. // Appl. Catal. A: General. 1999. V. 184. № 1. P. 95.
2. Spencer M.S. // Lett. 1992. V. 13. № 1–2. P. 45.
3. Szmigiel D., Bielawa H., Kurtz M. et al. // J.Catal. 2002. V. 205. № 1. P. 205.
4. Kotarba A., Dmytrzyk J., Raróg-Pilecka W., Kowalczyk Z. // Appl. Surf. Sci. 2003. V. 207. № 1–4. P. 327.
5. Ларичев Ю.В., Просвирун И.П., Шляпин Д.А. и др. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 4. С. 635.
6. Шумова Н.Б., Добрынкин Н.М., Носков А.С. и др. Там же. 2004. Т. 45. № 3. С. 440.
7. Larichev Y.V., Shlyapin D.A., Tsyru'nikov P.G., Bukhtiyarov V.I. // Catal. Lett. 2008. V. 120. № 3. P. 204.
8. Lin B., Wei K., Lin J., Ni J. // Catal. Commun. 2013. V. 39. P. 14.
9. Rossetti I., Mangiarini F., Forni L. // Appl. Catal. A: General. 2007. V. 323. P. 219.
10. Raróg-Pilecka W., Miśkiewicz E., Jodzis S., Petryk J. et al. // J. Catal. 2006. V. 239. № 2. P. 313.
11. Sheng Zeng H., Inazu K., Aika K.I. // Ibid. 2002. V. 211. № 1. P. 33.
12. Rossetti I., Pernicone N., Forni L. // Catal. Today. 2005. V. 102–103. P. 219.
13. Raróg-Pilecka W., Szmigiel D., Kowalczyk Z. et al. // J. Catal. 2003. V. 218. № 2. P. 465.
14. Li L., Zhu Z.H., Yan Z.F. et al. // Appl. Catal. A: General. 2007. V. 320. P. 166.
15. Shreya Mukherjee, Surya V. Devaguptapu, Anna Sviripa et al. // Appl. Catal. B: Environmental. 2018. V. 226. P. 162.
16. Kulagina M.A., Simonov P.A., Gerasimov E.Y. et al. // Colloid. Surf. A. 2017. V. 526. P. 29.
17. Belskaya O.B., Mironenko R.M., Talsi V.P. et al. // Procedia Engineering. 2016. V. 152. P. 110–115.
18. Benavidez A.D., Burton P.D., Nogales J.L. et al. // Appl. Catal. A: General. 2014. V. 482. P. 108–115.
19. Shelepova E.V., Vedyagin A.A., Ilina L.Y. et al. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 409. P. 291–295.
20. Truszkiewicz E., Raróg-Pilecka W., Zybert M. et al. // Pol. J. Chem. Tech. 2014. V. 16. № 4. P. 106–110.
21. Garcia-Garcia F.R., Fernandez-Garcia M., Newton M.A. et al. // Chem. Cat. Chem. 2013. V. 5. P. 2446.
22. Guerrero-Ruiz A., Badenes P., Rodro Aquez-Ramos I. // Appl. Catal. A: General. 1998. V. 173. P. 313.
23. Coloma F., Sepulveda-Escribano A., Fierro J.L.G., Rodriguez-Reinoso F. // Appl. Catal. A: Gen. 1997. V. 150. P. 165.
24. <http://www.cells.es/Beamlines/CLAESS/software/viper.html>.
25. Кочубей Д.И. EXAFS – спектроскопия катализаторов. Новосибирск: изд-во Наука, 1992. 145 с.
26. <http://leonardo.phys.washington.edu/feff/welcome.html>.
27. http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd_web.html.
28. Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2009. V. 603. № 12. P. 95.
29. Hammersley A.P. FIT2D V10.3: Reference Manual V4.0.: European Synchrotron Radiation Facility. 1998.
30. Wojdyr M. // J.Appl. Crystallography. 2010. V. 43. № 5. Part 1. P. 1126.
31. Цырульников П.Г., Иост К.Н., Шумова Н.Б., Теме-рев В.Л. // Катализ в промышленности. 2016. № 4. С. 20.

32. *Iost K.H., Temerev V.L., Smirnova H.S. et al.* // Журн. прикл. химии. 2017. Т. 90. Вып. 6. С. 731.
33. *Iost K.N., Borisov V.A., Temerev V.L. et al.* // Surfaces and Interfaces. 2018. V. 12. P. 95.
34. *Goethel P.J., Yang R.T.* // J. Catal. 1988. V. 111. P. 220.
35. *Goethel P.J., Yang R.T.* // Ibid. 1988. V. 114. P. 46.
36. *Jin-Sung Jang, Seongyop Lim, Sang-Kyung Kim et al.* // J. Nanoscience and Nanotechnology. 2011. V. 11. P. 5775.
37. *Rossetti I., Sordelli L., Ghigna P. et al.* // Inorganic Chem. 2011. V. 50. № 8. P. 3757.
38. *Sklovsky D., Nalimova V., Herold C. et al.* // Carbon. 1995. V. 33. № 3. P. 329.
39. *Шитова Н.Б., Цырульников П.Г., Шляпин Д.А. и др.* // Журн. структур. химии. 2009. Т. 50. № 2. С. 283.
40. *Таран О.П., Деком К., Полянская Е.М. и др.* // Катализ в промышленности. 2013. № 1. С. 40.
41. *De Panfilis S., Di Cicco A., Filipponi A. et al.* // J. Synchrotron Radiation. 2001. V. 8. P. 764.