ПАМЯТИ АКАДЕМИКА В.В. ЛУНИНА: ИЗБРАННЫЕ РАБОТЫ УЧЕНИКОВ И КОЛЛЕГ

УДК 541.16

СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ Pt-Ni-Cr/C-КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2021 г. Т. В. Богдан^{а,b,*}, А. Н. Каленчук^{а,b}, С. В. Максимов^а, В. И. Богдан^{b,a}

^а Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119991, Россия

^b Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, 119991, Россия

*e-mail: chemist2014@yandex.ru Поступила в редакцию 02.09.2020 г. После доработки 02.09.2020 г. Принята к публикации 14.09.2020 г.

Методом ПЭМ исследованы состав и структура поверхностных фаз катализаторов на основе Pt, Ni и Cr (платиновых, би- и триметаллических), нанесенных на носитель Сибунит. Проведено сопоставление структуры катализаторов до и после восстановительного гидрирования. Получено, что в системе Pt/C металл находится в высокодисперсном состоянии, преимущественно в окисленной форме. В двойных и тройных катализаторах поверхность содержит металлическую и оксидную составляющие, на поверхности Pt–Ni-катализатора металлическая фаза более выражена по сравнению с Ni–Cr и Pt–Ni–Cr. Катализаторы на основе никеля содержат крупные металлические частицы (до 30 нм). После восстановительного гидрирования наблюдается увеличение дисперсности и уменьшение кристалличности металлических частиц во всех исследуемых системах.

Ключевые слова: катализаторы Pt/C, (Pt–Ni)/C, (Pt–Cr)/C, (Ni–Cr)/C, (Pt–Ni–Cr)/C, Сибунит, структура поверхностности, ПЭМ, ЭДС **DOI:** 10.31857/S0044453721030067

Разработка новых эффективных катализаторов для процессов гидрирования ненасыщенных органических соелинений имеет большой практический и научный интерес. Гетерогенно-каталитические реакции гидрирования-дегидрирования, гидрогенолиза С-С- и С-О-связей, риформинга природного газа обычно проводят на катализаторах на основе благородных и переходных металлов (Rh, Ru, Pt, Pd, Ni, и др.) [1-3]. В работах [4–13] рассматриваются электронные особенности нанесенных Pt-содержащих каталитических систем в контексте их влияния на каталитическую активность. Дегидрирование циклоалканов наиболее эффективно происходит на Ptкатализаторах, однако необходимость снижения содержания благородного металла стимулирует поиск альтернативных каталитических систем [5, 6], в частности, путем комбинирования Pt с переходными *d*-металлами [7, 8]. Взаимодействие электронных оболочек Pt и переходных металлов ведет к снижению электронной плотности на 5dорбиталях Pt, что способствует увеличению адсорбции реагирующих молекул на поверхности катализатора [9]. Влияние никеля на увеличение каталитической активности Pt-нанесенных на углерод катализаторов дегидрирования циклогексана показано в работе [10]. В реакции риформинга метана установлено промотирующее действие Cr(III) на Ni в бинарных Ni–Cr системах [11]. Авторы [12] связали эффект влияния Cr(III) с образованием в исследуемых NiCr-системах кристаллитов со структурой шпинели NiCr₂O₄. Увеличение активности трёхкомпонентных Pt– Ni–Cr катализаторов гидрирования дегидрирования ароматических соединений авторы [13] связывают с частичным сплавлением никеля и хрома. Отмечается наличие сложных многофазных сплавов с кристаллитами никеля, однако на рентгенограммах отсутствуют сверхструктурные пики под малыми углами, характерные для образования упорядоченных интерметаллидов. При этом обнаружены слабые отражения, характерные для оксида хрома.

Таким образом, для обнаружения активных фаз актуальным становится детальное изучение структуры поверхности катализаторов. В настоящей работе проведено исследование методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) состава и структуры поверхностных фаз Pt—Ni—Cr-нанесенных на углеродный носитель катализаторов с пониженным содержанием благородного металла и отличающихся концентрацией металлов, разным порядком их нанесения, свежеприготовленных и после восстановительной активации водородом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Для получения металл-нанесенных катализаторов использовали окисленный углеродный носитель сибунит (ЦНХТ ИК СО РАН, Омск) [13] со средним диаметром гранул 1.5-1.8 мм, удельной поверхностью 243 см²/г, средним размером пор 4.2 нм и объемом пор 0.45 см³/г. Монометаллические катализаторы Pt/C с содержанием Pt 0.1% и 3% (по массе) готовили пропиткой носителя по влагоемкости рассчитанным количеством водного раствора платинохлористоводородной кислоты $[H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O]$. Биметаллические системы с платиной получали соответствующей пропиткой монометаллических Ni/C и Cr/C систем, которые, в свою очередь, были получены пропиткой носителя рассчитанным количеством водного раствора нитратов соответствующих металлов [Ni(NO₂)₃ · 6H₂O] и [Cr(NO₃)₃ · 9H₂O]. Трехкомпонентные катализаторы получали нанесением водного раствора $[H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O]$ на соответствующие термически обработанные никельхромовые катализаторы. Никель-хромовые нанесенные на сибунит системы приготовлены двумя способами: 1) 3Ni/1.5Cr/С и 1.5Cr/3Ni/С катализаторы получали пропиткой образцов Cr/C и Ni/C, соответственно, 2) системы (3Ni-1.5Cr)/Cприготовлены совместной пропиткой носителя смесью рассчитанных количеств водных растворов нитратов солей никеля и хрома. Детали приготовления катализаторов и проведение восстановительного гидрирования подробно описаны в работе [13]. Структура поверхности исходных систем: 0.1Pt/C, 3Pt/C, 0.1Pt/3Ni/C, (3Ni-1.5Cr)/C и 0.1Pt/1.5Cr/3Ni/С исследована после приготовления, а систем - 0.1Pt/3Ni/C, 0.1Pt/1.5Cr/C и 0.1Pt/(3Ni-1.5Cr)/Си 0.1Pt/1.5Cr/3Ni/C, - после восстановительной активации водородом исходных образцов.

Исследование структуры поверхностных фаз катализаторов

Состав и структуру поверхности катализаторов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе JEOL-2100F (Japan) в режимах светлого и темного поля при ускоряющем напряжении 200 кВ. Также методом энергодисперсионной рентгеновская спектроскопии (ЭДС) был проведен элементный анализ отдельных фрагментов. Для кристаллитов были получены дифракционные картины, фазовый состав кристаллитов определяли путем сопоставления данных ЭДС и определенных по дифракционной картине межплоскостных расстояний со справочными значениями для чистых металлов, их сплавов, оксидов и карбидов из открытой базы данных [14]. Некоторые из межплоскостных расстояний, на основании которых производилась идентификация поверхностных фаз, приведены в табл. 1. Оценка размера частиц производилась визуально по микрофотографиям ПЭМ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структура невосстановленных катализаторов

Методом ПЭМ в образцах катализатора 0.1Pt/С можно выделить металлические частицы размером от 1–2 до 10 нм (рис. 1, 2). Вследствие высокой дисперсности нанесенной платины и ее низкой концентрации, дифракционной картины от образцов получить не удалось. Элементный состав областей, содержащих частицы металла, показывает наличие кислорода.

Данные ЭДС показывают наличие в образцах монометаллического катализатора 3Pt/C атомов углерода, кислорода, хлора и платины. Наличие хлора указывает на неполное удаление исходных солей при прокаливании катализатора. На микрофотографиях образцов 3Pt/С имеются признаки формирования кристаллической фазы на носителе (рис. 3), для которой удалось получить дифракционную картину и оценить характерное межплоскостное расстояние – 0.393 нм. Это значение близко к 0.392 нм для плоскости (100) металлической платины (пространственная группа *Fm*-3*m*, *Z* = 4) и 0.395 нм для плоскости (011) смешанного оксида платины Pt₃O₄ (пространственная группа Pm-3n, Z = 2). Сопоставляя полученные данные, можно сделать вывод о наличии на поверхности носителя атомов платины в окисленном состоянии.

В системе 0.1Pt/3Ni/С характерный размер металлических частиц составляет порядка 10-20 нм. Методом ЭДС показано, что атомы никеля преимущественно агломерируются в частицы, тогда как атомы платины равномерно распределены по образцу. Частицы представляют собой металлическое ядро, частично или полностью покрытое оксидной оболочкой (рис. 3). Данные ЭДС и определенные по дифракционной картине межплоскостные расстояния указывают на присутствие металлического никеля и твердых растворов Pt_xNi_{1-x}. Оболочку частиц образуют оксиды NiO, Pt_3O_4 , PtO_2 . Таким образом, по сравнению с монометаллическим платиновым катализатором, в системе 0.1 Pt/3Ni/C наблюдается появление неокисленной металлической фазы на поверхности носителя.

В системе (3Ni–1.5Cr)/С образуются металлические частицы размером до 50 нм (рис. 4). Согласно данным ЭДС, металлические частицы содержат атомы металлов Ni и Cr и их твердые растворы Cr_xNi_{1-x} в разном соотношении. Металлические частицы покрыты оксидной оболочкой,

БОГДАН и др.

Катализатор, мас. %	Поверхностная фаза	Пространствен- ная группа	<i>d</i> , нм	<i>d</i> ₁ , нм	hkl	N [14]
3 Pt/C, мас. %	Pt	Fm-3m	0.393	0.392	100	4334349
	Pt_3O_4	Fm-3n	0.393	0.395	011	1008965
0.1Pt/3Ni, мас. %	Ni _{0.92} Pt _{0.08}	Fm-3m	0.216	0.216	111	1523344
	NiPt	Fm-3m	0.219	0.219	111	1538610
			0.206	0.206		
	NiO	C2/m	0.241	0.240	-111	1522025
		<i>R</i> -3 <i>m</i>	0.209	0.209	012	1526380
	Ni	Fm-3m	0.204	0.204	111	4320489
	PtO ₂	Pnnm	0.260	0.258	110	1530633
	Pt_3O_4	Fm-3n	0.250	0.250	011	1008965
0.1Pt/1.5Cr, мас. %	Cr	Fm-3m	0.365	0.368	100	1535885
	Cr_3C_2	Pnma	0.211	0.211	113	7222489
				0.212	105	
	$Pt_{3.4}O_4$	Fm-3n	0.404	0.397	011	2002332
3Ni-1.5Cr, мас. %	Cr	Fm-3m	0.208	0.208	111	1535885
	CrNi ₃	<i>Fm</i> -3	0.205	0.205	111	1525114
	Cr _{0.4} Ni _{0.6}	Fm-3m	0.207	0.207	111	1523948
	Cr_3C_2	Pnma	0.210	0.211	113	7222489
				0.212	105	
			0.224	0.224	203	
	Cr_2O_3	<i>R</i> -3 <i>c</i>	0.264	0.266	-114	9016327
			0.216	0.217	-123	
	NiCrO ₄	Стст	0.204	0.204	202	1008105
			0.206	0.206	040	
	NiCr ₂ O ₄	I4 ₁ /amd	0.213	0.213	042	1536758
			0.204	0.204	204	
		Fd-3m	0.208	0.208	004	2009226
	NiO	<i>R</i> -3 <i>m</i>	0.209	0.209	012	1526380
	Cr ₃ O	Pm-3n	0.186	0.186	112	1528029
0.1Pt/1.5Cr/3Ni, мас. %	Cr	Fm-3m	0.214	0.213	111	9008467
	CrNi ₃	Fm-3m	0.178	0.178	200	1525114
	CrNi	Fm-3m	0.207	0.207	111	1525375
	$Cr_{0.4}Ni_{0.6}$	Fm-3m	0.179	0.179	200	1523948
			0.206	0.207	111	
	$Cr_{23}C_6$	Fm-3m	0.150	0.149	117	2107332
	Cr_3C_2	Pnma	0.189	0.188	044	7222489
			0.224	0.224	203	
	Pt_3O_4	Fm-3n	0.228	0.228	112	1008965
			0.278	0.279	002	
	PtO ₂	Pnnm	0.224	0.224	200	1530633
	NiO	<i>R</i> -3 <i>m</i>	0.209	0.209	012	1526380
	NiCrO ₄	Стст	0.204	0.204	202	1008105
			0.214	0.214	221	
	NiCr ₂ O ₄	I4 ₁ /amd	0.212	0.213	042	1536758
	NiCr ₂ O ₄	Fd-3m	0.251	0.252	113	2009226

Таблица 1. Межплоскостные расстояния, на основании которых производилась идентификация поверхностных фаз

Обозначения: *d* – характерные межплоскостные расстояния в образце, *d*₁ – справочные значения межплоскостных расстояний, *hkl* – индексы плоскости, *N* – номер карточки в базе данных.

СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ



Рис. 1. Металлические частицы в образце 0.1 Pt/C: а) частица с линейным размером 10 нм; б) частицы с линейным размером 1–2 нм и 5 нм.



Рис. 2. Микрофотография поверхности 3Pt/C: в темнопольном изображении (а); формирование кристаллической фазы (б) и дифракционная картина в выделенной кристаллической области (в).

по межплоскостным расстояниям можно идентифицировать оксиды: NiO, Cr_2O_3 , Ni Cr_2O_4 со структурой шпинели и Ni CrO_4 со структурой рутила. Также обнаружено образование поверхностных карбидов хрома. По сравнению с катализатором 0.1Pt/3Ni/C в составе поверхностной фазы количество металлического (неокисленного) никеля уменьшается, преобладают оксидные фазы.

В тройной системе 0.1Pt/1.5Cr/3Ni/C образуются крупные частицы катализатора неоднородной структуры и состава (до 30 нм, рис. 5а). Фазовый состав катализатора близок к двойным системам (3Ni-1.5Cr)/C и 0.1Pt/3Ni/C: частицы катализатора находятся как в виде металлов, в частности, в виде твердых растворов замещения Cr_xNi_{1-x} , Pt_xNi_{1-x} , так и в виде оксидов (Pt_3O_4 , PtO_2 , NiO, Cr_2O_3 , NiCr₂O₄, Cr_3O). Также обнаружены карбиды хрома ($Cr_{23}C_6$, Cr_3C_2). На рис. 5б

приведена фотография микроструктуры металлической частицы с линейными размерами порядка 15-20 нм. Для отдельных участков частицы получены дифракционные картины и определены характерные межплоскостные расстояния. Участки *1* и 2 относятся к металлическим фазам: $Cr_x Ni_{1-x}$, участок 3 — на поверхности металлической частицы — содержит оксидную фазу.

Структура восстановленных катализаторов

На рис. 6 приведены микрофотографии катализатора 0.1Pt/3Ni/C до и после восстановления водородом. При одинаковом распределении металлических частиц по размерам образец после восстановительного гидрирования обладает большей дисперсностью. Элементный анализ показывает, что в состав металлических частиц входят оба металла.



Рис. 3. Катализатор 0.1 Pt/3Ni/C: а–в) Микрофотографии металлических частиц, частично или полностью покрытых оксидной оболочкой; распределение атомов никеля (г) на поверхности носителя.



Рис. 4. Катализатор (3Ni–1.5Cr)/С: микрофотография в темном поле (а), поверхностные фазы: б) металлическая фаза, в) карбидная фаза, г) металлическая/карбидная фаза в оксидной оболочке.

Катализатор 0.1Pt/1.5Cr/С после восстановления содержит мелкодисперсные металлические частицы размером до 5 нм, дифракционная картина указывает на аморфность образца (рис. 7). Поверхностная структура катализатора 0.1Pt/1.5Cr/С напоминает структуру платинового катализатора (см. рис. 2).

В тройной системе 0.1Pt/(3Ni-1.5Cr)/C, согласно данным ЭДС, частицы металла преимущественно состоят из атомов никеля, однако отдель-

СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ



Рис. 5. Катализатор 0.1Pt/1.5Cr/3Ni/C: а) крупная частица катализатора неоднородной структуры и состава; б) металлическая частица. Обозначения см. текст.



Рис. 6. Катализатор 0.1Pt/Ni/C до (а) и после (б) восстановления водородом.

ные образцы представляют собой твердый раствор Cr_xPt_{1-x} В тройной системе 0.1Pt/1.5Cr/3Ni/C, отличающейся от вышеприведенной порядком нанесения атомов Cr и Ni (поверх монометаллического никелевого катализатора сначала наносится хром, а затем платина), металлические частицы в целом более крупные и преимущественно также содержат атомы никеля (рис. 8). Фазовый состав катализаторов 0.1Pt/1.5Cr/3Ni/C до и после восстановления одинаковый, но частицы восстановленного катализатора более однородны по размеру и по форме. Дифракционная картина указывает на аморфность образцов. Следует отметить, что после восстановления катализатор 0.1Pt/(3Ni-1.5Cr)/С, полученный совместным нанесением солей никеля и хрома на носитель, в поверхностной фазе более представлен хромом, оксидами металлов и карбидами хрома, тогда как поверхность металлической фазы катализатора 0.1Pt/1.5Cr/3Ni/С после восстановления содержит неокисленные формы никеля и платины.

Таким образом, проведено исследование методом ПЭМ-состава и структуры поверхностных фаз моно-, би- и триметаллических катализаторов на основе Pt, Ni и Cr с пониженным содержанием благородного металла, нанесенных на носитель Сибунит и отличающихся концентрацией металлов и разным порядком их нанесения - до и после восстановления водородом. В системе Pt/C металл находится в высокодисперсном состоянии, преимущественно в окисленной форме. В би- и триметаллических катализаторах поверхность содержит металлическую и оксидную составляющие. Катализаторы на основе никеля характеризуются образованием крупных металлических частиц (до 30 нм). Поверхность Pt-Niсистем характеризуется увеличением содержания металлической платины и окисленными формами никеля. Поверхность системы Pt-Cr отличается высокой дисперсностью и увеличением ко-



Рис. 7. Микрофотография системы 0.1Pt/1.5Cr/С и дифракционная картина поверхности.



Рис. 8. Микроструктура катализаторов 0.1Pt/1.5Cr/3Ni/C (вверху) и 0.1Pt/(3Ni-1.5Cr)/C (внизу).

личества окисленной платины. В системах, содержащих Ni и Cr, наряду с образованием смешанных оксидов никеля и хрома, происходит восстановление хрома и образование карбидов. На поверхности Pt—Ni-катализатора металлическая фаза более выражена по сравнению с Ni—Cr и Pt—Ni—Cr. В тройных системах происходит взаимное влияние компонентов друг на друга: в присутствии никеля увеличивается доля металлической платины, в присутствии хрома металлическая платина переходит в активную окисленную форму. Проведено сопоставление структуры катализаторов до и после гидрирования. После восстановительного гидрирования наблюдается увеличение дисперсности и уменьшение кристалличности металлических частиц во всех исследуемых системах.

Данная работа является развитием идей в области физической химии и гетерогенного катализа академика РАН Лунина Валерия Васильевича. Авторы благодарны В.В. Лунину – Человеку, Ученому и Педагогу.

- 1. *Кустов Л.М., Каленчук А.Н., Богдан В.И.* // Успехи химии. 2020. V. 89. P. 897 [Kustov L.M., Kalenchuk A.N., Bogdan V.I. // Rus. Chem. Rev. 2020. V. 89. P. 897].
- Kalenchuk A N., Bogdan V.I., Dunaev S.F., Kustov L.M. // Fuel. 2020. V. 280. P. 118625.
- Bogdan V.I., Koklin A.E., Kalenchuk A.N., Kustov L.M. // Mend. Comm. 2020. V. 300. P. 462.
- Stanislaus A., Cooper B.H. // Catal. Rev.-Sci. Eng. 1994. V. 36 P. 75.
- Kalenchuk A.N., Bogdan V.I., Dunaev S.F., Kustov L.M. // Fuel Processing Technology. 2018. V. 169. P. 94.
- Kariya N., Fukuoka A., Ichikawa M. // Appl. Catal. A. 2002. V. 233. P. 91.

- Yuan W., Scott K., Cheng H. // J. Power Sources. 2006. V. 163. P. 323.2007. V. 53. P. 1360.
- Colon-Mercado H.R., Popov B.N. // J. Power Sources. 2006. V. 155. P. 253.
- Shukla A.A., Gosavi P.V., Pande J.V. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. V. 35 P. 4020.
- 10. *Tarasov A.L., Tkachenko O.P., Kustov L.M.* // Catalysis Letters. 2018. V. 148. P. 1472.
- 11. Rouibah K., Barama A., Benrabaa R. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 30. P. 1.
- Mani P., Srivastava R., Strasser P. // J. Power Sources. 2011. V. 196. P. 666.
- Kalenchuk A.N., Bogdan V.I., Dunaev S.F., Kustov L.M. // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 6191.
- 14. Open crystallographic database. http://crystallography.net/cod/