

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 542.973:541.183;546.831;621-128.284;543.424

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ ПЛАТИНЫ В НАНЕСЕННЫХ
ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЯХ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ
ДИФFUЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ

© 2021 г. О. П. Ткаченко^а, Р. А. Газаров^б, Л. М. Кустов^{а,с,*}

^а Российская академия наук, Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского,
119991, Москва, Россия

^б Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина,
119991, Москва, Россия

^с Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, 119992, Москва, Россия

*e-mail: lmk@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 24.05.2020 г.

После доработки 29.05.2020 г.

Принята к публикации 29.05.2020 г.

Влияние окислительно-восстановительных обработок на состояние платины в системах $K_xH_{4-x}[SiW_{11}PtO_{39}]/ZrO_2-Al_2O_3$ и $K_xH_{6-x}[SiW_{11}NiO_{39}] + K_xH_{4-x}[SiW_{11}PtO_{39}]/ZrO_2-Al_2O_3$ изучено методом DRIFTS с использованием CO в качестве тест-молекулы. Установлено, что в исходном прокаленном при 400°C нанесенном образце Pt-гетерополисоединения (ГПС) платина находится в состояниях Pt²⁺ и Pt⁺, а в исходном прокаленном при 400°C нанесенном смешанном образце Pt-ГПС + Ni-ГПС платина находится в состоянии Pt²⁺ и Pt⁰. Сравнением двух образцов показано, что смешивание Pt-ГПС с Ni-ГПС приводит к повышению термоустойчивости первого в редокс-циклах при 300°C.

Ключевые слова: нанесенные гетерополисоединения, Кеггин-структура, платина, редокс-цикл, термостабильность, ИК-спектроскопия в диффузно рассеянном свете, монооксид углерода

DOI: 10.31857/S0044453721050289

Нанесенные катализаторы на основе гетерополисоединений (ГПС) с *d*-металлами во внутренней координационной сфере – эффективные катализаторы реакций кислотного и окислительно-восстановительного типов [1–7]. В кислотном катализе, в основном, используются соли гетерополикислот. Наиболее распространенными и значительными для катализа являются ГПС, относящиеся к 12-му ряду структуры Кеггина. Эти структуры сохраняются в процессах замещения гетероатомов внешней сферы, гидратации–дегидратации, растворения и в мягких редокс-условиях.

Цель данной работы – исследование состояния платины в нанесенных ГПС-системах и их термической стабильности в редокс-циклах. Окислительно-восстановительные обработки проводили *in-situ* при 300°C в статических условиях. Состояние платины изучали методом ИК-спектроскопии в диффузно рассеянном свете с использованием CO в качестве молекулы зонда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры диффузного отражения (DRIFTS) регистрировали при комнатной температуре на спектрометре NICOLET “Protege” 460, оснащенный разработанной в ИОХ им. Н.Д. Зелинского приставкой диффузного отражения [8], в интервале 6000–400 см⁻¹ с шагом 4 см⁻¹. Для удовлетворительного соотношения сигнал/шум копили 500 спектров. В качестве стандарта использовали порошок CaF₂. Изучены шесть образцов катализаторов фракции 0.25 мм. Перед измерением спектров образцы подвергали обработке в вакууме при температуре 400°C в течение 2 ч (скорость нагрева 5К/мин) для удаления физически адсорбированной воды. В качестве молекулы-теста на электронное состояние компонентов использовали монооксид углерода. Адсорбцию проводили при комнатной температуре и равновесном давлении CO (15 мм Hg). Интенсивность полос поглощения выражали в единицах Кубелки–Мунка. Сбор

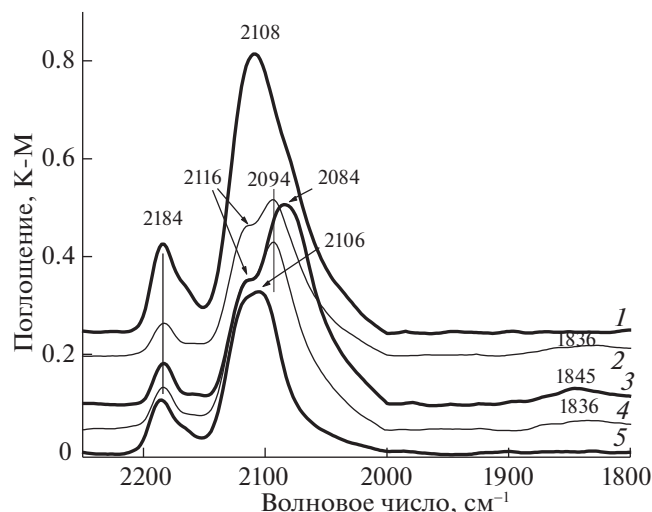


Рис. 1. ИК-спектры СО на образце I: 1 – окисленном *ex-situ*, 400°C; 2 – восстановленном *in-situ*, 300°C; 3 – реокисленном *in-situ*, 300°C; 4 – восстановленном *in-situ*, 300°C; 5 – реокисленном *in-situ*, 300°C.

и обработку данных проводили с помощью программы OMNIC. Спектры адсорбированного СО представляли в виде разности между записанными после и до адсорбции молекулы-теста.

Смешанные гетерополисоединения (ГПС) со структурой Кеггина, содержащие гетероатомы Pt, занимающие положение атома вольфрама в одном из фрагментов W_3O_{13} [9], готовили по стандартной методике [10]. Нанесенные образцы готовили пропиткой двойного оксида $ZrO_2-Al_2O_3$ водными растворами ГПС соединений [11]. Содержание Pt в нанесенных образцах ГПС составляло 1 мас. %. Приготовленные нанесенные ГПС высушивали и прокаливали при 400°C в токе воздуха.

В работе изучены два образца нанесенных калийных солей Pt–ГПС: образец I – $K_xH_{4-x}[SiW_{11}PtO_{39}]/ZrO_2-Al_2O_3$ (во внутренней координационной сфере гетерополианиона (ГПА) находится платина) и II – $K_xH_{6-x}[SiW_{11}NiO_{39}] + K_xH_{4-x}[SiW_{11}PtO_{39}]/ZrO_2-Al_2O_3$, содержащий два ГПС, в одном из которых во внутренней координационной сфере находится гетероатом никеля, а во втором – платины.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены ИК-спектры диффузного отражения образца I, зарегистрированные в присутствии монооксида углерода после различных обработок. Видно, что в спектре прокаленного при 400°C образца наблюдаются две полосы: широкая с центром при 2108 cm^{-1} и узкая при 2184 cm^{-1} . Восстановление в H_2 при 300°C приводит к расщеплению широкой полосы на две с

максимумами при 2116 и 2094 cm^{-1} и появлению слабой полосы около 1836 cm^{-1} . В результате последующего реокисления при 300°C в спектре наблюдаются полосы при 2116 и 2084 cm^{-1} , а также хорошо заметная полоса при 1845 cm^{-1} . После следующего ревосстановления в спектре наблюдаются полосы при 2116, 2094 и 1836 cm^{-1} . Заключительное реокисление приводит к появлению в спектре полосы при 2106 cm^{-1} . Полоса при 2184 cm^{-1} не изменяет своего положения при всех обработках.

Полоса при 2184 cm^{-1} принадлежат линейным комплексам СО с льюисовскими кислотными центрами (ЛКЦ) носителя, координационно ненасыщенными катионами Al^{3+} и/или Zr^{4+} [12, 13]. Полоса при 2116 cm^{-1} принадлежит валентному колебанию связи $C\equiv O$ в молекулах оксида углерода, линейно адсорбированных на катионах Pt^{2+} , полосы при 2108 и 2106 cm^{-1} – на катионах Pt^+ , в то время как полосы при 2094 и 2084 cm^{-1} – на частицах металлической платины разного размера или окружения. Полосы при 1836–1845 cm^{-1} принадлежат мостиковой форме адсорбции СО на Pt^0 [12–16]. Эти полосы наблюдаются в спектрах образца I в цикле восстановление–окисление–восстановление. В спектрах исходного прокаленного образца и образца после заключительного окисления мостиковые формы адсорбции СО отсутствуют.

На рис. 2 представлены ИК-спектры в процессе адсорбции–десорбции СО на образце I в последовательных редокс-циклах. Видно, что в ИК-спектрах СО образца I, независимо от предварительных обработок, при десорбции СО в вакууме первыми исчезают линейные карбонилы на координационно ненасыщенных катионах, в том числе и катионах платины, и мостиковые карбонилы на металлических частицах платины. Повышение температуры десорбции СО до 150°C в спектре исходного прокаленного образца (рис. 2а) наблюдается сдвиг полосы при 2108 cm^{-1} до 2091 cm^{-1} с плечом при 2060 cm^{-1} . Дальнейшее повышение температуры десорбции до 300°C приводит к ослаблению диполь-дипольного взаимодействия между двумя соседними молекулами адсорбированного СО, в спектре остаются полосы от синглетонов при 2082 и 2040 cm^{-1} , принадлежащие линейным монокарбонилам на частицах металлической Pt разной дисперсности. Восстановление исходного прокаленного образца приводит к появлению в спектре (рис. 2б) полосы при 1836 cm^{-1} , принадлежащей мостиковой форме адсорбции СО на кластерах металлической платины. Ступенчатое повышение температуры десорбции СО на первично восстановленном образце приводит к увеличению частоты колебаний первого синглетона до 2096 cm^{-1} (широкая поло-

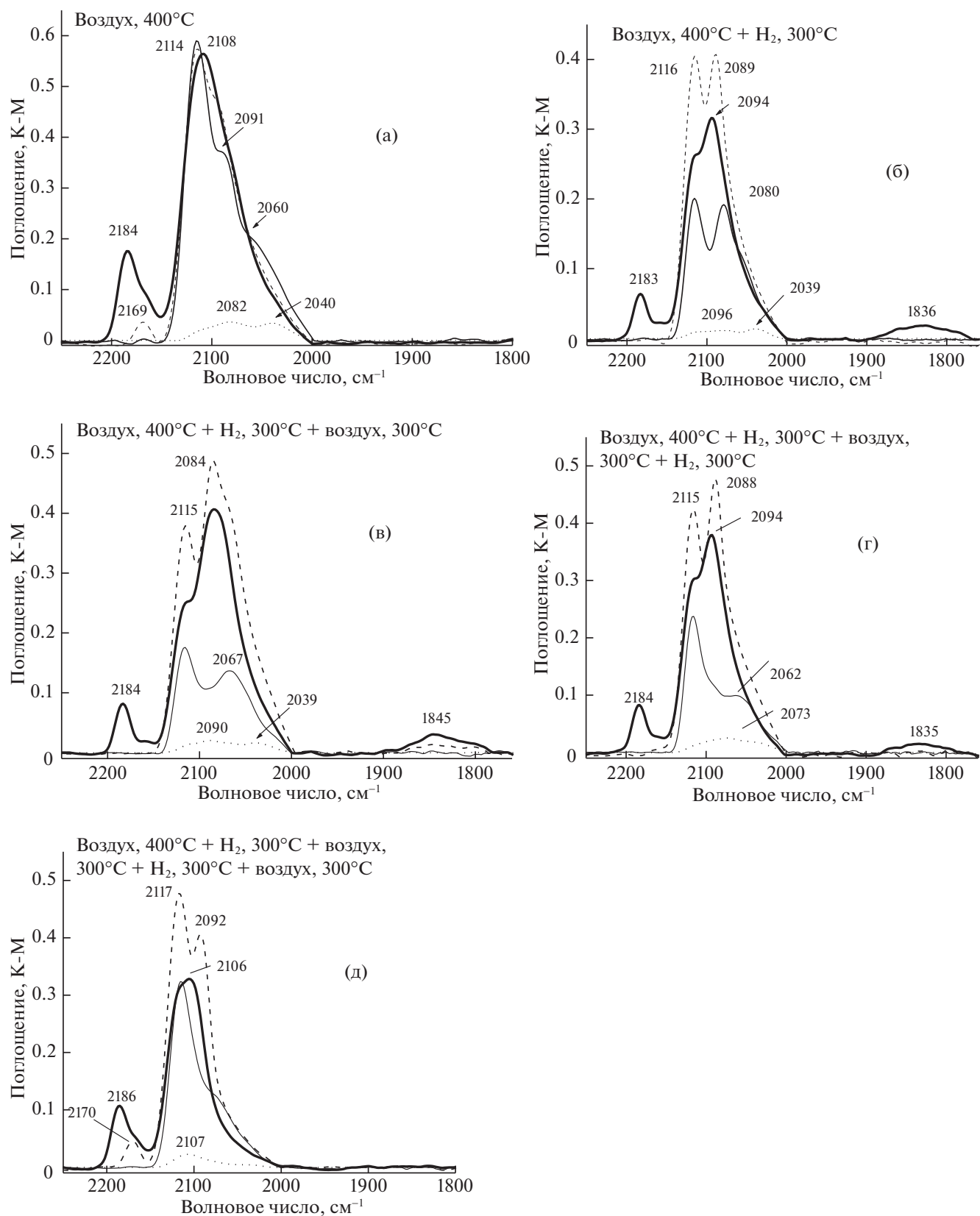


Рис. 2. DRIFT-спектры адсорбции–десорбции CO после различных обработок на образце I: жирная линия – адсорбция CO, 20°C, 15 мм Hg; тире, тонкая линия и точки – десорбция в вакуум 30 мин при 20, 150 и 300°C соответственно.

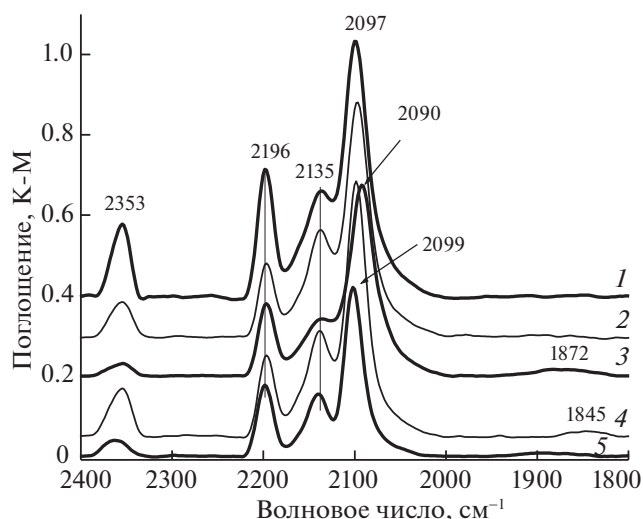


Рис. 3. ИК-спектры СО на образце II, окисленном *ex-situ*, 400°C (1); восстановленном *in situ*, 300°C (2); реокисленном *in-situ*, 300°C (3); ревосстановленном *in situ*, 300°C (4) и реокисленном *in situ*, 300°C (5).

са), положение второго синглтона остается неизменным (2039 cm^{-1}). Окисление восстановленного образца лишь слегка уменьшает размер более крупных частиц металлической платины (2090 и 2039 cm^{-1}) (рис. 2в). Последующее восстановление (рис. 2г) слегка увеличивает размер частиц металлической платины (широкая полоса с центром при $\sim 2073 \text{ cm}^{-1}$). Финальное окисление приводит к исчезновению мостиковой формы адсорбции СО, появлению в спектре после десорбции при 300°C полосы при 2107 cm^{-1} (рис. 2д), относящейся к комплексам СО с однозарядными платиновыми центрами (Pt^+-CO).

На рис. 3 приведены ИК-спектры диффузного отражения, зарегистрированные в присутствии СО на смешанном образце II после различных обработок. Видно, что в спектре этого образца после прокаливания при 400°C наблюдаются четыре полосы: при 2353, 2196, 2135 и 2097 cm^{-1} . Восстановление в H_2 при 300°C приводит к более заметному расщеплению полос 2135 и 2097 cm^{-1} . В результате последующего реокисления при 300°C полоса при 2097 cm^{-1} сдвигается до 2090 cm^{-1} , и появляется слабая полоса при 1872 cm^{-1} . При последующем ревосстановлении в спектре не наблюдается существенных изменений, только вместо полосы при 1872 cm^{-1} появляется очень слабая полоса при 1845 cm^{-1} . Окончательное реокисление приводит к появлению в спектре полосы при 2099 cm^{-1} . Полосы при 2353, 2135 и 2198 cm^{-1} не изменяют своего положения при всех обработках.

Полоса при 2353 cm^{-1} принадлежит валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$ в молекулах CO_2 , образу-

ющихся при окислении СО на катионах Ni^{2+} [12]. Полоса при 2196 cm^{-1} относится к линейным комплексам СО с ЛКЦ носителя [12, 13]. Полоса при 2135 cm^{-1} принадлежит валентному колебанию связи $\text{C}\equiv\text{O}$ в молекулах оксида углерода, линейно адсорбированных на катионах Pt^{2+} , а полоса 2099–2090 cm^{-1} – на металлической платине. Полосы при 1872 и 1845 cm^{-1} относятся к мостиковой форме адсорбции СО на Pt^0 [12–16].

На рис. 4 представлены ИК-спектры, зарегистрированные в процессе адсорбции-десорбции СО на образце II, подвергнутом последовательным окислительно-восстановительным обработкам. Видно, что в ИК-спектрах СО образец II, независимо от предварительных обработок, при десорбции СО в вакууме первыми исчезают полосы от адсорбированного CO_2 , линейных карбониллов на координационно ненасыщенных катионах носителя (ЛКЦ), в том числе и катионах платины, и мостиковые карбонилы на металлических частицах платины. В спектре исходного прокаленного образца (рис. 4а) после десорбции при 300°C остаются две полосы при 2135 и 2077 cm^{-1} , принадлежащие линейным монокарбонилам на катионах Pt^{2+} и частицах металлической Pt соответственно. Последующие окислительно-восстановительные обработки исходного прокаленного образца не приводят к каким-либо существенным изменениям в спектрах (рис. 4б–4д).

Таким образом, исследование ГП-соединений, содержащих гетероатомы Pt и Ni, частично замещающие W во внутренней координационной сфере ГПА, и нанесенные на $\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$, позволяет сделать следующие выводы.

1. В исходном прокаленном при 400°C нанесенном Pt-ГПС-образце платина находится в состояниях Pt^{2+} и Pt^+ . Обработка прокаленного образца в H_2 приводит к снижению интенсивности ИК-спектра СО, что, вероятно, связано с частичным разложением Pt-ГПС, приводящим к восстановлению платины до кластеров Pt^0 , о чем свидетельствует появление в спектре мостиковой формы адсорбции СО ($\text{Pt}-\text{CO}-\text{Pt}$). В ИК-спектрах СО после повторных обработок на воздухе и в H_2 относительная интенсивность полос от кластеров Pt^0 возрастает. Последующее окисление на воздухе приводит к диспергированию платины, о чем свидетельствует исчезновение мостиковой формы адсорбции СО.

2. В исходном прокаленном при 400°C нанесенном смешанном образце Pt-ГПС + Ni-ГПС платина находится в состоянии Pt^{2+} и Pt^0 . Существенных изменений в электронном состоянии платины в процессе редокс-цикла при 300°C не происходит. Изменяется лишь соотношение количества частиц платины в виде кластеров и ато-

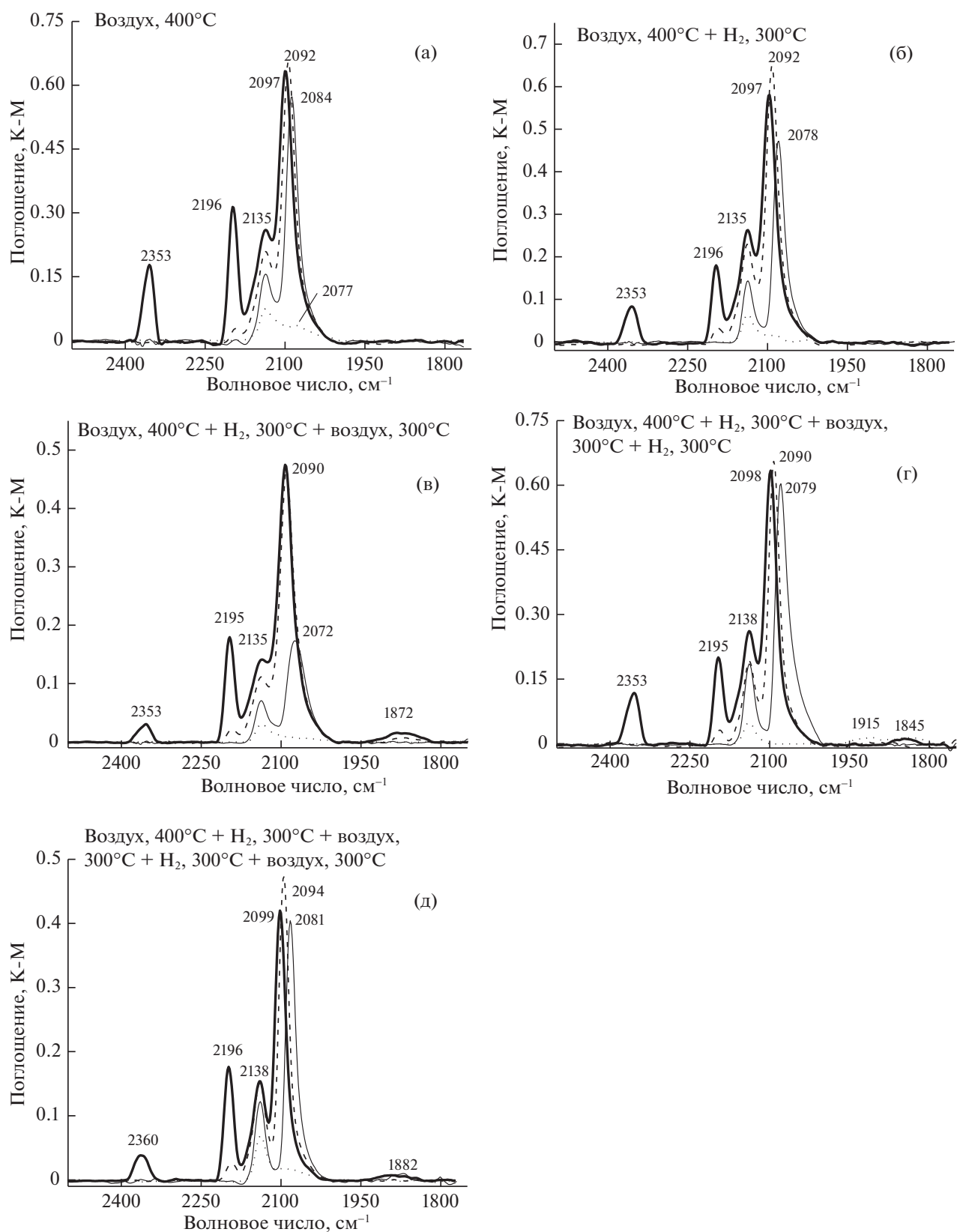


Рис. 4. DRIFT-спектры адсорбции–десорбции CO после различных обработок на образце II: жирная линия – адсорбция CO, 20°C, 15 мм Hg; тире, тонкая линия и точки – десорбция в вакуум 30 мин при 20, 150 и 300°C, соответственно.

мов, на что указывает исчезновение—появление мостиковых форм адсорбции CO.

3. Сравнение двух образцов I и II, нанесенных на один и тот же носитель, указывает на то, что смешивание Pt-ГПС с Ni-ГПС приводит к повышению термоустойчивости первого в редокс циклах при 300°C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ono Y., Taguchi M., Gerile S., Suzuki S., Baba T.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 1985. V. 20. P. 167.
2. *Na K., Okuhara T., Misono M.* // J. Catal. 1997. V. 170. P. 96.
3. *Misono M.* // Catal. Rev.-Sci. Eng. 1987. V. 29. P. 269.
4. *Suzuki S., Kogai K., Ono Y.* // Chem. Lett. 1984. P. 699.
5. *Na K., Okuhara T., Misono M.* // Chem. Lett. 1993. P. 1141.
6. *Na K., Okuhara T., Mizuno N., Misono M.* // Adv. Catal. 1996. V. 41. P. 113.
7. *Кожевников И.В.* // Успехи химии. 1987. Т. 56. С. 1417.
8. *Kustov L.M.* // Topics in Catal. 1997. V. 4. P. 131.
9. *Misono M.* // Chem. Commun. 2001. V. 13. P. 1141.
10. *Tourne C.* // Comp. Rend. Acad. Sci. Ser. C. 1968. V. 266. P. 702.
11. *Коровченко П.А., Газаров Р.А., Стахеев А.Ю., Кустов Л.М.* // Изв. АН. Сер. хим. 1999. Т. 48. С. 1261.
12. *Давыдов А.А.* // ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск, Наука, 1984; *Davydov A.A.* // Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces, Wiley Interscience Publ., 2003. 466 p.
13. *Hadjivanov K.I., Vayssilov G.N.* // Adv. Catal. 2002. V. 47. P. 307.
14. *Sheppard N., Nguyen T.T.* // in Advances in Infrared and Raman Spectroscopy. V. 5. Ch. 2 (Ed. by R.E. Hester, R.J.H. Clark. London: Heyden and Son, 1978.
15. *Bischoff H., Jaeger N.I., Schulz Ekloff G., Kubelkova L.* // J. Mol. Catal. 1993. V. 80. P. 95.
16. *Besoukhanova C., Guidot J., Barthomeuf D. et al.* // J. Chem. Soc. Faraday. Trans.1. 1981. V. 77. P. 1595.