

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 544.478.13+546.98+547.592.2

ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ НАНЕСЕННЫХ
ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ
ДИФFUЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ

© 2021 г. О. П. Ткаченко^a, Р. А. Газаров^b, Л. М. Кустов^{a,c,*}

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

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

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

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

Поступила в редакцию 13.10.2020 г.

После доработки 13.10.2020 г.

Принята к публикации 20.10.2020 г.

Влияние окислительно-восстановительных обработок на стабильность нанесенных гетерополисоединений со структурой Кеггина в гибридных катализаторах $K_xH_{6-x}[SiW_{11}NiO_{39}] + PtCl_4/ZrO_2-Al_2O_3$, $K_xH_{6-x}[SiW_{11}NiO_{39}] + PtCl_4/Al_2O_3$ и $K_xH_{6-x}[SiW_{11}CoO_{39}] + H_2PtCl_6/ZrO_2-Al_2O_3$ изучено методом DRIFTS с использованием CO в качестве тест молекулы. Установлено, что электронное состояние никеля и кобальта не изменяется в условиях окислительно-восстановительных обработок в статических условиях при 300°C. Комплексы Ni-ГПС и Co-ГПС устойчивы в редокс-обработках. В прокаленном образце Ni-ГПС + $PtCl_4/ZrO_2-Al_2O_3$ платина находится в трех электронных состояниях Pt^{4+} , Pt^{2+} и Pt^+ . Редокс-обработки приводят к восстановлению платины до катионов Pt^+ . В прокаленном образце Ni-ГПС + $PtCl_4/Al_2O_3$ платина находится в двух электронных состояниях Pt^{2+} и Pt^+ . Редокс-обработки приводят к восстановлению платины до катионов Pt^+ и небольших металлических частиц. Сравнение двух образцов Ni-ГПС + $PtCl_4$, нанесенных на разные носители, указывает на то, что присутствие в носителе ZrO_2 препятствует восстановлению платины до металла. В прокаленном образце Co-ГПС + $H_2PtCl_6/ZrO_2-Al_2O_3$ платина находится в двух электронных состояниях Pt^{4+} и Pt^+ . Редокс обработки приводят к восстановлению платины до катионов Pt^+ .

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

DOI: 10.31857/S0044453721080264

Индивидуальные и нанесенные катализаторы на основе гетерополисоединений (ГПС) с металлами VIII группы во внутренней координационной сфере начали активно изучать еще в середине прошлого века. Было обнаружено, что они являются эффективными катализаторами в реакциях кислотного и редокс типа [1–11]. В кислотном катализе, в основном, используются соли гетерополикислот. Наиболее распространенными и важными для катализа являются ГПС, относящиеся к 12-му ряду структуры Кеггина. Эти структуры сохраняются в процессах замещения гетероатомов внешней сферы, гидратации-дегидратации, расщепления и в мягких редокс-условиях. Синтез нанесенных каталитических систем с использованием в качестве активного покрытия смешанных гетерополикомплексов, содержащих во внутренней координационной сфере Co, Ni, Pt и другие

переходные металлы (частично замещающих W или Mo в классической структуре Кеггина) является принципиально новым подходом к получению высокодиспергированных частиц металла на поверхности носителя. Высокая дисперсность Pt и Pd в нанесенных системах ГПК/ Al_2O_3 (получение по существу атомарно-диспергированных металлических центров) была установлена ранее [12, 13].

Как известно, нанесенные системы с активными высокодиспергированными металлическими центрами могут быть использованы в различных процессах. В частности, изомеризация *n*-парафинов проходит на катализаторах бифункционального типа, содержащих кислотные и металлические центры на поверхности. При этом процесс идет в присутствии водорода, т.е. в этом случае катализатор работает в восстановительной среде.

В то же время каталитический дожиг компонентов, например, выхлопных газов автомобилей или промышленных объектов на высокодиспергированных металлических катализаторах нанесенного типа проходит в заведомо окислительных условиях.

Целью данной работы являлось исследование нанесенных Ni- и Co-ГПС систем и состояния Pt в гибридных катализаторах, оценка устойчивости металлических центров к спеканию при продолжительной работе в окислительных и в восстановительных условиях.

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 [14], в интервале $6000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ с шагом 4 см^{-1} . Для удовлетворительного соотношения сигнал/шум копили 500 спектров. В качестве стандарта использовали порошок CaF_2 . Перед измерением спектров образцы катализаторов (фракцией 0.25 мм) помещали в ампулы для ИК-измерений и подвергали обработке в вакууме при температуре 400°C в течение 2 ч (скорость нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$) для удаления физически адсорбированной воды. Затем ампулу с образцом охлаждали до комнатной температуры, адсорбировали CO при равновесном давлении 15 Торг и записывали спектр. После этого проводили десорбцию CO в вакууме (с записью спектров после каждой температуры десорбции). Процедуры адсорбции-десорбции проводили одинаково после каждой последовательной обработки образца в той же ампуле. Восстановление в H_2 проводили при давлении 20 Торг и температуре 300°C в течение 1 ч. При этой обработке несколько раз производили замену водорода на вакуум с целью удаления с поверхности адсорбированной воды, образующейся в процессе восстановления.

Интенсивность полос поглощения выражали в единицах Кубелки–Мунка. Сбор и обработку данных проводили с помощью программы OMNISC. Спектры адсорбированного CO представляли в виде разницы между спектрами, записанными после и до адсорбции молекулы-теста.

Смешанные гетерополисоединения (ГПС) со структурой Кеггина, содержащие гетероатомы Ni и Co, занимающие положение атома вольфрама в одном из W_3O_{13} фрагментов [9], готовили по стандартной методике [1, 13]. Нанесенные образцы готовили пропиткой двойного оксида $\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ или Al_2O_3 водными растворами соответствующих ГПС [12, 13]. В качестве носителей использовали Al_2O_3 марки ИК-ГО-1 ($230\text{ м}^2/\text{г}$) и $\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$

($85\text{ м}^2/\text{г}$) с содержанием $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 15\text{ мас. \%}$. Содержание Ni и Co в нанесенных образцах ГПС составляло $\sim 0.5\text{ мас. \%}$. Нанесенные ГПС сушили и прокаливали при 400°C в токе воздуха.

В работе были изучены три образца нанесенных ГПС: $\text{K}_x\text{H}_{6-x}[\text{SiW}_{11}\text{NiO}_{39}] + \text{PtCl}_4/\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ – гибридный образец, в котором содержатся две соли: ГПС с никелем во внутренней координационной сфере ГПА и хлорид платины; $\text{K}_x\text{H}_{6-x}[\text{SiW}_{11}\text{NiO}_{39}] + \text{PtCl}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ – такой же, как и предыдущий гибридный образец, но нанесенный на оксид алюминия; $\text{K}_x\text{H}_{6-x}[\text{SiW}_{11}\text{CoO}_{39}] + \text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ – гибридный образец, в котором содержатся две соли: ГПС с кобальтом во внутренней координационной сфере ГПА и платинохлористоводородной кислоты. Для сравнения был также изучен хлорид платины, нанесенный на двойной носитель – $\text{PtCl}_4/\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$. Содержание Pt во всех образцах $\sim 0.5\text{ мас. \%}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены ИК-спектры, зарегистрированные в процессе адсорбции-десорбции CO на образце $\text{PtCl}_4/\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$, подвергнутом последовательным окислительно-восстановительным обработкам. Видно, что в спектре этого образца после прокаливания при 400°C (рис. 1а) наблюдается две полосы от адсорбированного CO: узкая при 2187 см^{-1} и несимметричная с центром при 2126 см^{-1} и плечом при более низких частотах. Восстановление в H_2 (рис. 1б) при 300°C приводит к исчезновению низкочастотного хвоста у полосы при 2126 см^{-1} . В результате последующего реокисления при 300°C в спектре (рис. 1в) появляются две новые полосы при 2090 и 1851 см^{-1} . После следующего ревосстановления эти две полосы исчезают (рис. 1г). Окончательное реокисление не приводит ни к каким изменениям в спектре (рис. 1д). Полоса при 2187 см^{-1} не изменяет своего положения при всех обработках.

Полоса при 2187 см^{-1} , возможно, является суперпозицией полос поглощения линейных карбониллов на Льюисовских кислотных центрах (ЛКЦ) носителя [15, 16], ионного карбонила $[\text{Pt}^{4+}(\text{CO})\text{Cl}_3]^-$, оставшегося после разложения хлорида платины [17] и линейного карбонила на катионах Pt^{4+} [16, 18–23]. Полоса при 2126 см^{-1} принадлежит валентному колебанию $\text{C}\equiv\text{O}$ -связи в молекулах оксида углерода, линейно адсорбированных на катионах Pt^{2+} , полоса при 2090 см^{-1} – на частицах металлической платины. Полоса при 1851 см^{-1} относится к мостиковой форме адсорбции CO на Pt^0 [18–23].

В ИК-CO-спектрах образца $\text{PtCl}_4/\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$, независимо от предварительных редокс-обработок

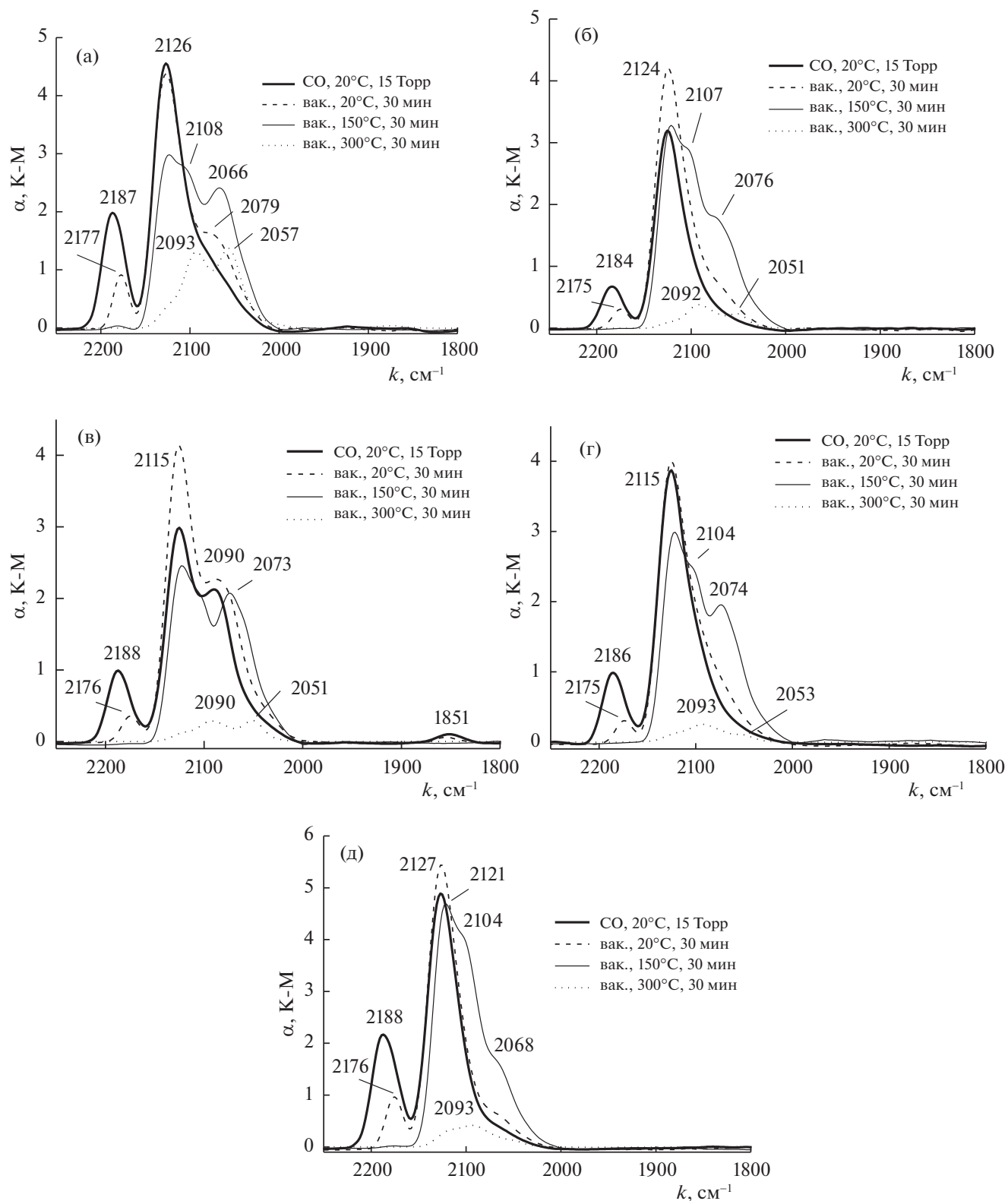


Рис. 1. DRIFT-спектры адсорбции-десорбции CO на образце $\text{PtCl}_4/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ после различных обработок; α – поглощение, k – волновое число; а – воздух, 400°C ; б – воздух, $400^\circ\text{C} + \text{H}_2$, 300°C ; в – воздух, $400^\circ\text{C} + \text{H}_2$, $300^\circ\text{C} + \text{воздух}$, 300°C , г – воздух, $400^\circ\text{C} + \text{H}_2$, $300^\circ\text{C} + \text{воздух}$, $300^\circ\text{C} + \text{H}_2$, 300°C ; д – воздух, $400^\circ\text{C} + \text{H}_2$, $300^\circ\text{C} + \text{воздух}$, $300^\circ\text{C} + \text{H}_2$, $300^\circ\text{C} + \text{воздух}$, 300°C .

ток, при десорбции СО в вакууме первыми исчезают полосы от линейных карбониллов на координационно ненасыщенных катионах носителя (ЛКЦ), в том числе и катионах платины. Десорбция СО в вакууме при комнатной температуре приводит к исчезновению в спектре исходного прокаленного образца (рис. 1а) полосы от карбонила на ЛКЦ. В спектре остается полоса карбонила $Pt^{4+}-CO$ при 2177 см^{-1} и полоса карбонила $Pt^{2+}-CO$ при 2126 см^{-1} с плечом при 2079 см^{-1} карбонила на металлической платине. Повышение температуры десорбции до 150°C приводит к следующим изменениям в спектре: исчезают полосы при 2177 см^{-1} , интенсивность полосы при 2126 см^{-1} снижается, при этом становится заметным плечо при 2108 см^{-1} от карбонила Pt^+-CO и появляется полоса при 2066 см^{-1} от линейного карбонила на металлической платине. Увеличение температуры десорбции до 300°C приводит к тому, что в спектре остаются две одинаковые по интенсивности полосы при 2093 и 2057 см^{-1} . Обе полосы характеризуют линейные монокарбонилы на частицах металлической Pt разной дисперсности. Восстановление исходного прокаленного образца приводит к аналогичной спектральной картине (рис. 1б). Положение синглетонов на частицах металлической платины практически не изменяется (2092 и 2051 см^{-1}). Последующее окисление приводит к тому, что в присутствии СО в спектре наблюдаются полосы от линейной и мостиковой форм адсорбции на металлической платине (2090 , 2051 и 1851 см^{-1}) (рис. 1в). Последующее восстановление не приводит к появлению в спектре полосы от мостиковых карбониллов (рис. 1г), при том, что синглетоны на металлической платине сохраняют свое положение (2093 и 2053 см^{-1}). Финальное окисление практически повторяет спектральную картину, наблюдаемую в присутствии СО на прокаленном образце (рис. 1д). Термодесорбция при 300°C приводит к появлению в спектре широкой полосы с центром около 2093 см^{-1} .

На рис. 2 представлены ИК-спектры, зарегистрированные в процессе адсорбции-десорбции СО на образце $K_xH_{6-x}[SiW_{11}NiO_{39}] + PtCl_4/ZrO_2-Al_2O_3$, подвергнутом последовательным окислительно-восстановительным обработкам. Видно, что в спектре этого образца после прокаливания при 400°C наблюдаются три интенсивные полосы при 2199 , 2150 и 2098 см^{-1} и одна слабая полоса с центром при 2364 см^{-1} от адсорбированного СО (рис. 2а). Восстановление в H_2 при 300°C , последующее реокисление, последующее ревосстановление и окончательное реокисление при той же температуре не приводят к изменениям положения этих линий в спектре (рис. 2б–д). Меняется лишь соотношение их интенсивностей.

Полоса при 2364 см^{-1} принадлежит валентным колебаниям $C=O$ -связи в молекулах CO_2 , образующихся при окислении СО на катионах Ni^{2+} [15, 16]. Полоса при 2199 см^{-1} может быть отнесена к линейным комплексам СО с ЛКЦ носителя [15, 16], ионному карбонилу $[Pt^{4+}(CO)Cl_5]^-$, оставшемуся после разложения хлорида платины [17] и линейному карбонилу на катионах Pt^{4+} [16, 18–23]. Полоса при 2150 см^{-1} принадлежит к валентному колебанию $C\equiv O$ -связи в молекулах оксида углерода, линейно адсорбированных на катионах Pt^{2+} , полоса 2098 см^{-1} – на катионах Pt^+ и/или крупных кластерах металлической платины [15–23].

В ИК-СО-спектрах образца $K_xH_{6-x}[SiW_{11}NiO_{39}] + PtCl_4/ZrO_2-Al_2O_3$, независимо от предварительных обработок, при десорбции в вакууме первыми исчезают полосы от адсорбированного CO_2 , линейных карбониллов на координационно ненасыщенных катионах носителя (ЛКЦ). Десорбция СО в вакууме при 20 и 150°C (рис. 2а) приводит к снижению интенсивности полосы 2199 см^{-1} и ее сдвигу в сторону меньших частот на 5 см^{-1} , уменьшению интенсивности полосы при 2150 см^{-1} и сдвигу полосы при 2098 см^{-1} до 2089 см^{-1} . Повышение температуры десорбции до 300°C приводит к тому, что в спектре остается одна полоса при 2150 см^{-1} с заметным хвостом при более низких частотах. Эта полоса принадлежит линейному монокарбонилу на катионах Pt^{2+} , в то время как присутствие хвоста свидетельствует о наличии как более восстановленных катионов, так и частиц металлической Pt разной дисперсности. Восстановление исходного прокаленного образца, а также последующий цикл окисления-восстановления-окисления приводит к аналогичной спектральной картине (рис. 2б–г). Незначительный сдвиг полосы при 2104 – 2098 см^{-1} при десорбции СО в вакууме указывает на то, что эта полоса относится к линейным карбонилам Pt^+-CO .

Следующий образец отличается от предыдущего лишь носителем, однако спектральная картина на этих двух образцах существенно различна. На рис. 3 представлены ИК-спектры, зарегистрированные в процессе адсорбции-десорбции СО на образце $K_xH_{6-x}[SiW_{11}NiO_{39}] + PtCl_4/Al_2O_3$, подвергнутом последовательным окислительно-восстановительным обработкам. Видно, что в спектре этого образца после прокаливания при 400°C (рис. 3а) наблюдается две полосы от адсорбированного СО: широкая при 2089 см^{-1} с плечом при 2126 см^{-1} и узкая при 2202 см^{-1} . Восстановление в H_2 при 300°C приводит к расщеплению широкой полосы на две полосы с максимумами при 2126 и 2104 см^{-1} (рис. 3б). После последующего реокисления в спектре наблюдаются те же три полосы, но полоса при 2104 см^{-1} наблюдается в виде плеча

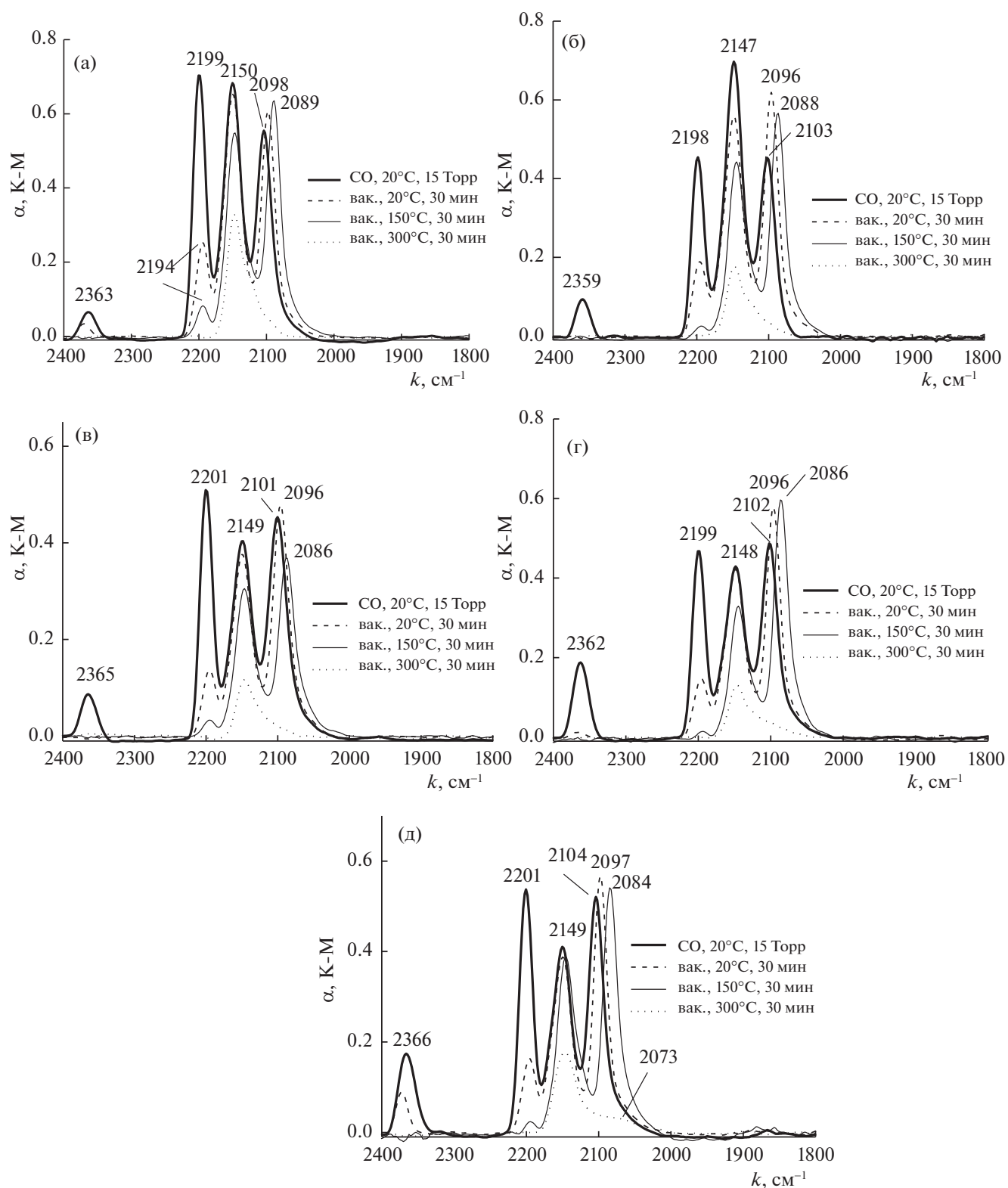


Рис. 2. DRIFT-спектры адсорбции-десорбции CO на образце $\text{K}_x\text{H}_{6-x}[\text{SiW}_{11}\text{NiO}_{39}] + \text{PtCl}_4/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ после различных обработок. Обозначения см. рис. 1.

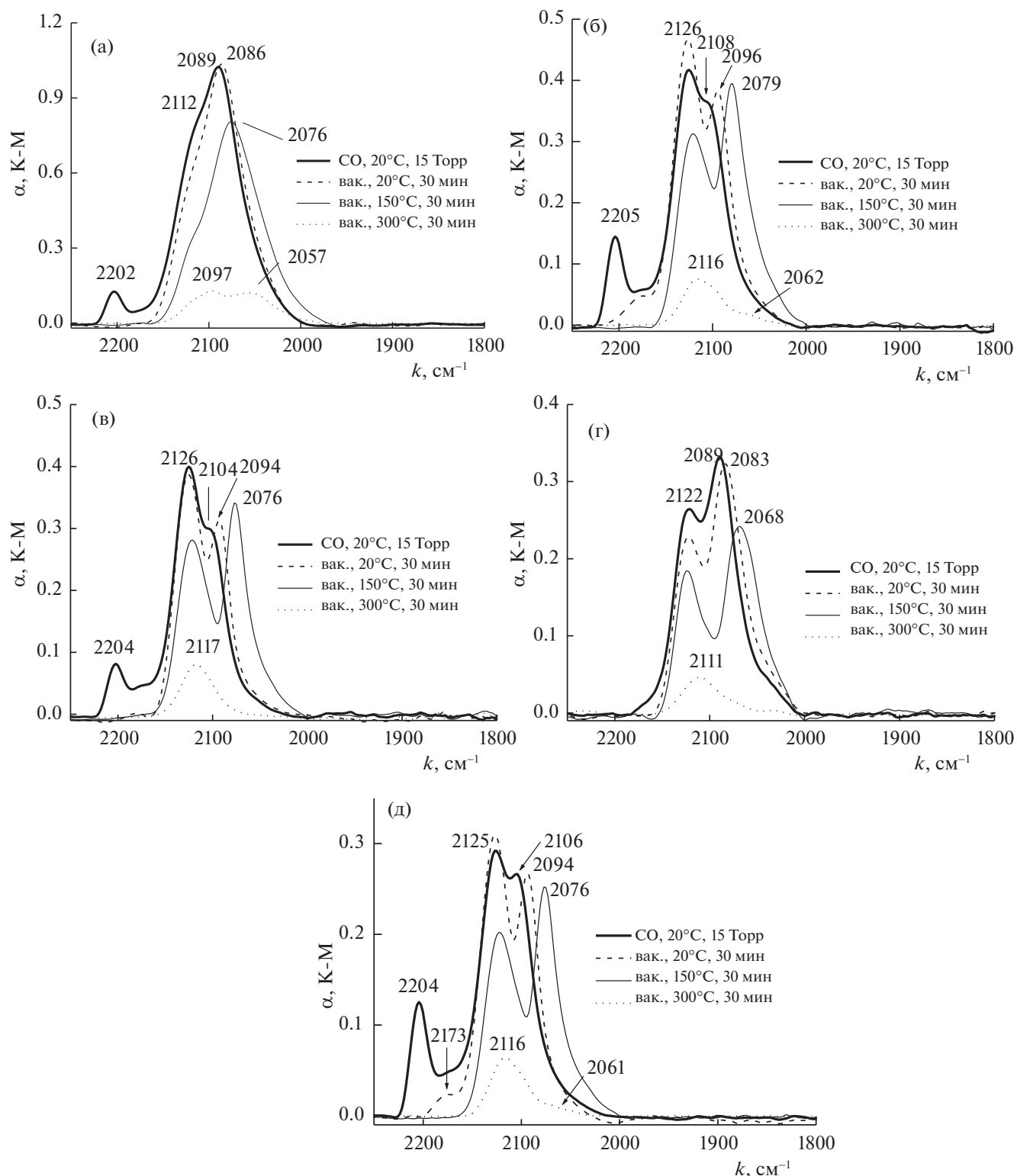


Рис. 3. DRIFT-спектры адсорбции-десорбции CO на образце $K_xH_{6-x}[SiW_{11}NiO_{39}] + PtCl_4/Al_2O_3$ после различных обработок. Обозначения см. рис. 1.

(рис. 3в). В результате последующего ревосстановления интенсивность полосы при 2126 см⁻¹ снижается, другая полоса сдвигается до 2089 см⁻¹ (рис. 3г).

Окончательное реокисление приводит к обратному эффекту (рис. 3д). Полоса при 2202 см⁻¹ не изменяет своего положения при всех обработках.

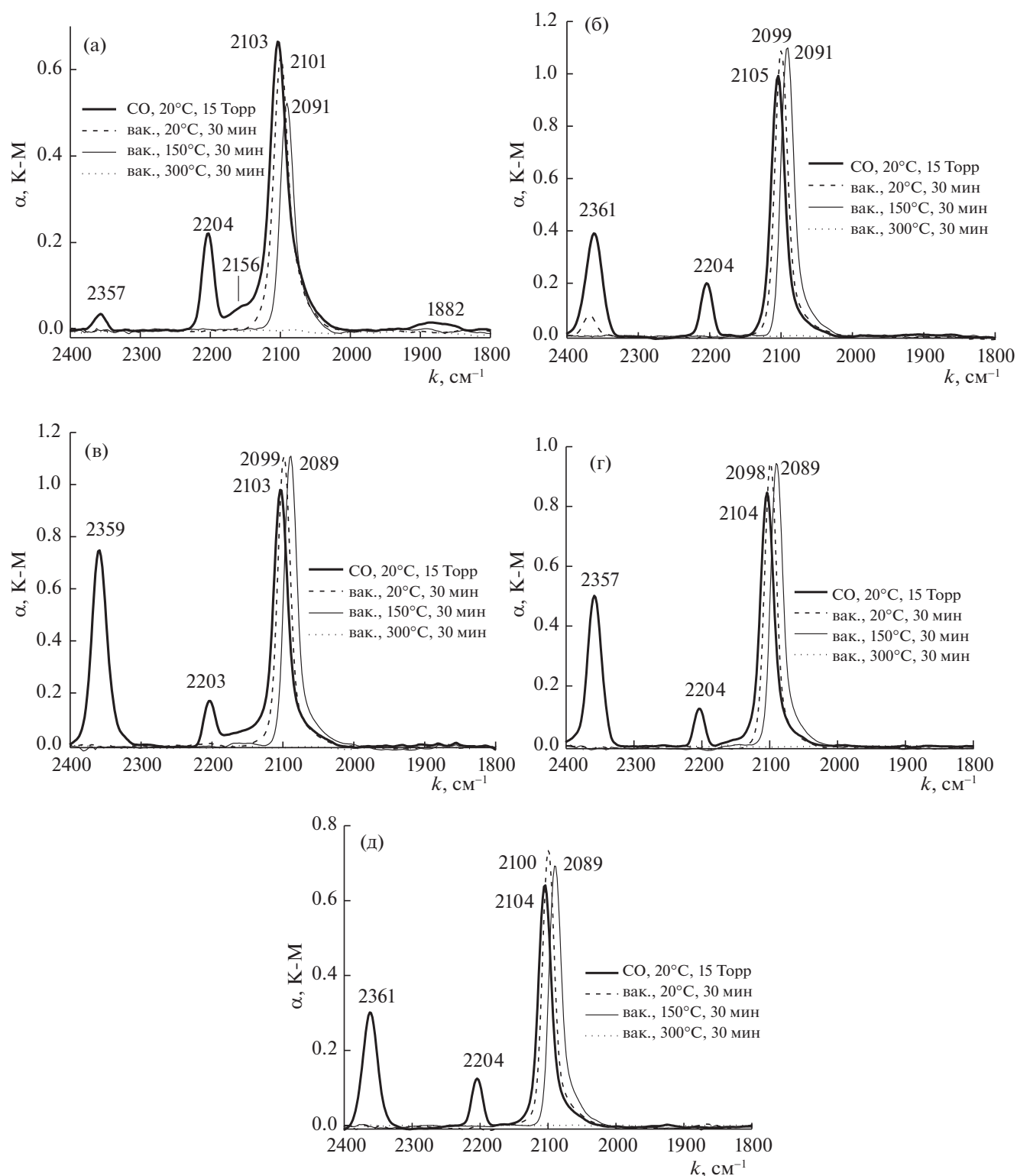


Рис. 4. DRIFT-спектры адсорбции-десорбции CO на образце $K_xH_{6-x}[SiW_{11}CoO_{39}] + H_2PtCl_6/ZrO_2-Al_2O_3$ после различных обработок. Обозначения см. рис. 1.

Полосы при 2126 и 2104 cm^{-1} принадлежат валентному колебанию $C\equiv O$ -связи в молекулах оксида углерода, линейно адсорбированных на ка-

тионах Pt^{2+} и Pt^+ , соответственно, в то время как полоса при 2098 cm^{-1} — на частицах металлической платины [15–23]. Полоса при 2202 cm^{-1} мо-

жет быть приписана линейным комплексам СО с ЛКЦ носителя [15, 16], ионному карбонилу $[\text{Pt}^{4+}(\text{CO})\text{Cl}_5]^-$, оставшемуся после разложения хлорида платины [17] и линейному карбонилу на катионах Pt^{4+} [15, 16, 18–23].

В ИК-СО-спектрах образца $\text{K}_x\text{H}_{6-x}[\text{SiW}_{11}\text{NiO}_{39}] + \text{PtCl}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, независимо от предварительных обработок, при десорбции СО в вакууме первыми исчезают полосы от линейных карбониллов на координационно ненасыщенных катионах носителя (ЛКЦ), в том числе и катионах платины. В спектре прокаленного образца (рис. 3а) в результате десорбции при 20 и 150°C остаются полосы при 2086 и 2076 cm^{-1} соответственно. Повышение температуры десорбции до 300°C приводят к появлению двух одинаковых по интенсивности полос при 2097 и 2057 cm^{-1} . Обе полосы принадлежат линейным монокарбонилам на частицах металлической Pt разной дисперсности. Последующее восстановление при 300°C приводит к общему снижению интенсивности спектра, что вероятно связано с началом разрушения структуры ГПС. При этом относительная интенсивность полосы при 2126 cm^{-1} возрастает и становится видным плечо при 2108 cm^{-1} . В результате десорбции при 20 и 150°C в спектре восстановленного образца (рис. 3б) остаются полосы при 2096 и 2079 cm^{-1} соответственно. Последующее окисление приводит к спектральной картине, похожей на спектр, наблюдаемый для предыдущей обработки (рис. 3в).

В результате десорбции при 20 и 150°C в спектре окисленного образца остаются полосы при 2094 и 2076 cm^{-1} . Повышение температуры десорбции до 300°C приводит к появлению симметричной полосы при 2117 cm^{-1} . Последующее восстановление приводит к исчезновению полосы от карбонила на ЛКЦ носителя и изменению соотношения интенсивности полос при 2122 и 2089 cm^{-1} (рис. 3г). В результате десорбции при 20 и 150°C в спектре ревосстановленного образца остаются полосы при 2083 и 2068 cm^{-1} . Заключительное окисление приводит к появлению полосы при 2204 cm^{-1} от карбонила на ЛКЦ носителя. В результате десорбции при 20 и 150°C в спектре реокисленного образца остаются полосы при 2094 и 2076 cm^{-1} (рис. 3д). Повышение температуры десорбции до 300°C приводит к появлению полосы при 2116 cm^{-1} с плечом при 2061 cm^{-1} .

На рис. 4 представлены ИК-спектры, зарегистрированные в процессе адсорбции–десорбции СО на образце $\text{K}_x\text{H}_{6-x}[\text{SiW}_{11}\text{CoO}_{39}] + \text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$, подвергнутом последовательным окислительно-восстановительным обработкам. Видно, что в спектре этого образца после прокаливания при 400°C (рис. 4а) наблюдаются три узких полосы от адсорбированного СО: при 2358,

2204 и 2103 cm^{-1} . Восстановление в H_2 при 300°C (рис. 4б) приводит к увеличению интенсивности полосы при 2358 cm^{-1} . Последующее реокисление при 300°C, ревосстановление, окончательное реокисление при той же температуре не приводят к изменению положения линий (рис. 4в–д).

Полоса при 2358 cm^{-1} принадлежит валентным колебаниям С=О-связи в молекулах CO_2 , образующихся при окислении СО на катионах Co^{2+} [15, 16]. Полоса при 2204 cm^{-1} может соответствовать линейным комплексам СО с ЛКЦ носителя [15, 16], ионному карбонилу $[\text{Pt}^{4+}(\text{CO})\text{Cl}_5]^-$, оставшемуся после разложения хлорида платины [17] и линейному карбонилу на катионах Pt^{4+} [15, 16, 18–23]. Полоса при 2103 cm^{-1} принадлежит валентному колебанию С≡О-связи в молекулах оксида углерода, линейно адсорбированным либо на катионах Pt^+ , либо на достаточно крупных частицах металлической платины [15–23]. Слабая полоса при 1882 cm^{-1} , наблюдаемая только в спектре исходного прокаленного образца, характеризует мостиковую форму адсорбции СО на металлической платине.

В ИК-СО спектрах образца $\text{K}_x\text{H}_{6-x}[\text{SiW}_{11}\text{CoO}_{39}] + \text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$, независимо от предварительных обработок, при десорбции СО в вакууме первыми исчезают полосы от адсорбированного CO_2 и линейных карбониллов на координационно ненасыщенных катионах носителя (ЛКЦ), в том числе и катионах платины, и мостиковых карбониллов на металлических частицах платины. В спектре прокаленного образца (рис. 4а) наблюдаются полосы при 2357 cm^{-1} (слабая), 2204 cm^{-1} , плечо при 2156 cm^{-1} , интенсивная полоса при 2103 cm^{-1} и слабая полоса при 1882 cm^{-1} . В результате десорбции при 20 и 150°C в спектре остаются полосы при 2101 и 2091 cm^{-1} соответственно. Повышение температуры десорбции до 300°C приводит к исчезновению всех полос. Последующее восстановление при 300°C приводит к общему повышению интенсивности спектра. В результате десорбции при 20 и 150°C в спектре восстановленного образца (рис. 4б) остаются полосы при 2099 и 2091 cm^{-1} , соответственно. Повышение температуры десорбции до 300°C приводит к исчезновению всех полос. Последующее окисление приводит к спектральной картине, похожей на спектр, наблюдаемый для предыдущей обработки (рис. 4в). В результате десорбции при 20 и 150°C в спектре реокисленного образца остаются полосы при 2099 и 2089 cm^{-1} . Повышение температуры десорбции до 300°C приводит к исчезновению всех полос. Последующее восстановление приводит к спектральной картине, похожей на спектр, полученный для предыдущей обработки (рис. 4г). В результате десорбции при 20 и 150°C в спектре ревосстановленного образца

остаются полосы при 2098 и 2089 см^{-1} . Финальное окисление приводит к спектральной картине, похожей на спектр, зарегистрированный для предыдущей обработки (рис. 4д). В результате десорбции при 20 и 150°C в спектре реокисленного образца остаются полосы при 2100 и 2089 см^{-1} . Повышение температуры десорбции до 300°C приводит к исчезновению всех полос. Незначительный сдвиг полосы при 2105–2089 см^{-1} при десорбции CO в вакууме указывает на то, что эта полоса принадлежит линейным карбонилам $\text{Pt}^+ - \text{CO}$.

Таким образом, исследование гетерополиокислотных катализаторов, содержащих гетероатомы Ni и Co, частично замещающие W в структурах Кеггина 12 ряда, с добавками PtCl_4 или H_2PtCl_6 и нанесенных на $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ или Al_2O_3 , дает возможность заключить:

1. В исходном прокаленном образце $\text{PtCl}_4/\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ платина находится в двух электронных состояниях Pt^{4+} и Pt^{2+} . Многократные обработки прокаленного образца в H_2 и на воздухе при 300°C приводят к восстановлению платины до катионов Pt^+ и небольших металлических частиц.

2. В исходном прокаленном образце $\text{K}_x\text{H}_{6-x}[\text{SiW}_{11}\text{NiO}_{39}] + \text{PtCl}_4/\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ платина находится в трех электронных состояниях Pt^{4+} , Pt^{2+} и Pt^+ . Многократные обработки прокаленного образца в H_2 и на воздухе при 300°C приводят к восстановлению платины до катионов Pt^+ .

3. В исходном прокаленном образце $\text{K}_x\text{H}_{6-x}[\text{SiW}_{11}\text{NiO}_{39}] + \text{PtCl}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ платина находится в двух электронных состояниях Pt^{2+} и Pt^+ . Многократные обработки прокаленного образца в H_2 и на воздухе при 300°C приводят к восстановлению платины до катионов Pt^+ и небольших металлических частиц.

4. В исходном прокаленном образце $\text{K}_x\text{H}_{6-x}[\text{SiW}_{11}\text{CoO}_{39}] + \text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ платина находится в двух электронных состояниях Pt^{4+} и Pt^+ . Многократные обработки прокаленного образца в H_2 и на воздухе при 300°C приводят к восстановлению платины до катионов Pt^+ .

5. Электронное состояние никеля и кобальта в условиях окислительно-восстановительных обработок в статических условиях при 300°C не изменяется. Комплексы Ni-ГПС и Co-ГПС устойчивы в редокс-обработках.

6. Сравнение двух образцов $\text{K}_x\text{H}_{6-x}[\text{SiW}_{11}\text{NiO}_{39}] + \text{PtCl}_4/\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{K}_x\text{H}_{6-x}[\text{SiW}_{11}\text{NiO}_{39}] + \text{PtCl}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, нанесенных на разные носители, указывает на то, что присутствие в носителе ZrO_2

препятствует восстановлению платины до металла и, следовательно, степень восстановления платины определяется кислотными свойствами носителя. Этот результат согласуется с данными полученными ранее для Pt-содержащих катализаторов, нанесенных на носители с разными кислотными характеристиками (ZrO_2 , $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ и Al_2O_3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tourne C.* // *Comp. Rend. Acad. Sci. Ser. C.* 1968. Т. 266. С. 702.
2. *Suzuki S., Kogai K., Ono Y.* // *Chem. Lett.* 1984. Т. 13. С. 699.
3. *Ono Y., Taguchi M., Gerile S., Suzuki S., Baba T.* // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1985. Т. 20. С. 167.
4. *Misono M.* // *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1987. Т. 29. С. 269.
5. *Кожневиков И.В.* // *Успехи химии.* 1987. Т. 56. С. 1417.
6. *Na K., Okuhara T., Misono M.* // *Chem. Lett.* 1993. Т. 22. С. 1141.
7. *Na K., Okuhara T., Mizuno N., Misono M.* // *Adv. Catal.* 1996. Т. 41. С. 113.
8. *Na K., Okuhara T., Misono M.* // *J. Catal.* 1997. Т. 170. С. 96.
9. *Misono M.* // *Chem. Commun.* 2001. Т. 13. С. 1141.
10. *Coronel N.C., da Silva M.J., Ferreira S.O. et al.* // *Chemistry Select.* 2019. Т. 4. С. 302.
11. *Ivanov A.V., Vasina T.V., Masloboishchikova O.V. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 2000. Т. 49. С. 1726.
12. *Korovchenko P.A., Vladimirov N.A., Gazarov R.A., Kustov L.M.* // *Russ. Chem. Bull.* 2003. Т. 52. С. 2376.
13. *Korovchenko P.A., Gazarov R.A., Stakheev A.Yu., Kustov L.M.* // *Ibid.* 1999. Т. 48. С. 1261.
14. *Kustov L.M.* // *Topics in Catal.* 1997. Т. 4. С. 131.
15. *Давыдов А.А.* // *ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов.* Новосибирск, Наука, 1984.
16. *Hadjiivanov K.I., Vayssilov G.N.* // *Adv. Catal.* 2002. Т. 47. С. 307.
17. *Aubke F., Wang C.* // *Coord. Chem. Rev.* 1994. Т. 137. С. 483.
18. *Sheppard N., Nguyen T.T.* // *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy. V. 5. chapter 2 / Ed by R.E. Hester, R.J.H. Clark.* London; Heyden and Son, 1978.
19. *Bischoff H., Jaeger N.I., Schulz Ekloff G., Kubelkova L.* // *J. Mol. Catal.* 1993. Т. 80. С. 95.
20. *Besoukhanova C., Guidot J., Barthomeuf D. et al.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.* 1981. Т. 77. С. 1595.
21. *Соломенников А.А., Давыдов А.А.* // *Кинетика и катализ.* 1984. Т. 25. С. 403.
22. *Anderson J.A., Mordente M.G.V., Rochester C.H.* // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.* 1989. Т. 85. С. 2983.
23. *Heyne H., Tomkins F.C.* // *Trans. Faraday Society.* 1967. Т. 63. С. 1274.