

НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

УДК 544.4, 66-9

ДИЗАЙН НАНОСПЛАВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА

© 2021 г. Д. И. Потемкин^{1,2,3,*}, П. В. Снытников^{1,2}, С. Д. Бадмаев^{1,2},
А. М. Горлова^{1,2}, А. В. Задесенец^{1,4}, Е. Ю. Филатов^{1,4}, П. Е. Плюснин^{1,4},
Ю. В. Шубин^{1,4}, С. В. Коренев^{1,4}, В. А. Собянин²

¹ Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

² Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

³ Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

⁴ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

*E-mail: potema@catalysis.ru

Поступила в редакцию 16.06.2020 г.

После доработки 16.06.2020 г.

Принята к публикации 22.07.2020 г.

Использование нанесенных наночастиц сплавов металлов в качестве активного компонента позволяет модифицировать активность, селективность и стабильность традиционных монометаллических нанесенных гетерогенных катализаторов. Описан подход к направленному синтезу биметаллических порошков и нанесенных катализаторов на основе разложения двойных комплексных солей в порах носителей. Эффективность предложенной стратегии ранее была показана на примере катализаторов для процессов получения и очистки водорода: $Pt_{0.5}Co_{0.5}/SiO_2$ - и $Au_{0.4}Cu_{0.6}/CeO_2$ -катализаторов избирательного окисления СО. В настоящей работе получены нанопорошки $Pt_{0.5}M_{0.5}$ ($M = Fe, Co, Cu$), $Pt_{0.33}Ag_{0.67}$ и нанесенные катализаторы $Pt_{0.5}Cu_{0.5}/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ и $Pt-CuO_x/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$. Показано, что нанопорошки обладают каталитической активностью в реакции избирательного окисления СО в избытке H_2 , а нанесенные Pt–Cu-катализаторы – в реакции низкотемпературной паровой конверсии СО.

DOI: 10.1134/S1992722321020114

ВВЕДЕНИЕ

Необходимость стабилизации и улучшения текущей неблагоприятной климатической ситуации, связанной с высокими концентрациями парниковых газов в атмосфере, способствует росту количества исследований в области водородной энергетики [1, 2]. На сегодняшний день водород является одной из главных альтернатив углеводородному топливу, в несколько раз превосходя его по энергетической ценности [3, 4]. С другой стороны, для получения водорода используется преимущественно углеродсодержащее сырье [4]. В связи с этим высокую актуальность имеет задача разработки каталитических систем и процессов, позволяющих получать водород с минимальными затратами энергии и выбросами углеродсодержащих соединений, а также катализаторов очистки водородсодержащего газа.

Водородно-воздушные топливные элементы с протонообменной мембраной (ПОМТЭ), интегрированные с системой генерации водорода из удобных для транспортировки и хранения жид-

ких топлив (метанол, бензин или дизельное топливо), считаются одними из наиболее перспективных энергоустановок для мобильных транспортных платформ [5, 6]. Для питания ПОМТЭ требуются водородсодержащие смеси с высоким содержанием водорода (более 50 об.%) и концентрацией СО, который является каталитическим ядом для анодных катализаторов ПОМТЭ, ниже 0.001 об.% [7]. Конверсия жидких топлив в очищенный от СО водородсодержащий газ должна проводиться непосредственно на борту мобильной транспортной платформы в компактном конвертере по реакциям паровой или воздушной конверсии с последующей очисткой от СО в две стадии по реакциям паровой конверсии и избирательного окисления СО [8]. По этой причине требуется разработка новых активных и селективных катализаторов для снижения габаритов конвертера и обеспечения высокой эффективности системы получения водорода. В области дизайна катализаторов паровой конверсии СО важно обеспечить высокую активность катализаторов при температурах ниже 250°C, устойчивость к спека-

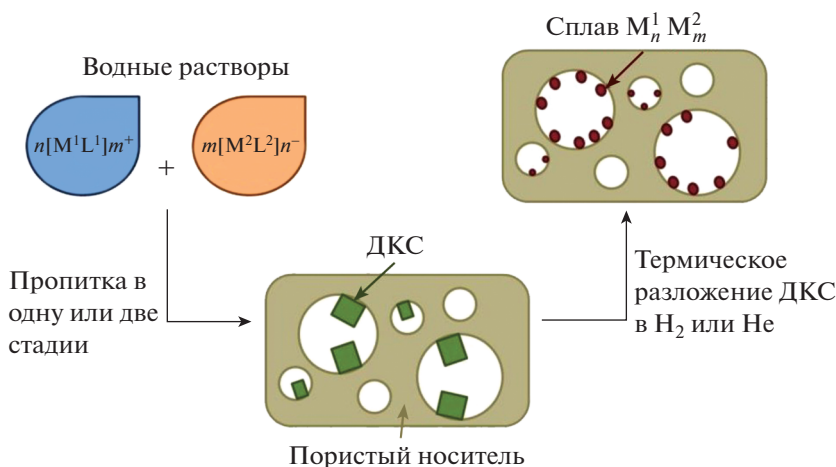


Рис. 1. Схема синтеза нанесенных катализаторов с применением ДКС.

нию при температурах до 400°C и полное отсутствие активности в отношении нежелательных побочных реакций метанирования CO и CO_2 [9, 10]. А для катализаторов избирательного окисления CO важными параметрами являются высокая активность и селективность в отношении окисления CO в большом избытке водорода при температурах ниже 200°C [11–13].

В мировом научном сообществе в последние годы наблюдается рост интереса к исследованию каталитических свойств биметаллических наночастиц [14, 15]. С одной стороны, он обусловлен появлением методов направленного синтеза таких систем с высокой дисперсностью, а с другой – с постепенным исчерпанием потенциала традиционных монометаллических систем. Переход от монометаллических к биметаллическим каталитическим системам кратно увеличивает количество возможных составов (сочетания различных металлов) и структур активных центров катализаторов (сплавы, сегрегированные частицы, интерметаллиды, металл-оксидные структуры и др.). Поэтому особенно актуальными становятся разработка и усовершенствование подходов к определению корреляций между структурой материалов и их каталитическими свойствами в различных реакциях.

При приготовлении биметаллических катализаторов или наночастиц основной задачей являются получение частиц с одинаковым, изначально заданным соотношением металлов и исключение формирования монометаллической фазы. К сожалению, простыми методами (совместная или последовательная пропитка растворами солей металлов) этого добиться практически невозможно, поэтому большинство существующих на данный момент и подходящих для таких целей процедур достаточно сложны. Однако решить эту задачу просто и эффективно позволяет

использование в качестве предшественников двойных комплексных солей (ДКС), содержащих в своем составе комплексный катион одного металла и комплексный анион другого металла. Процедура приготовления нанесенных катализаторов схематично представлена на рис. 1 и состоит в последовательной или совместной пропитке носителя растворами, содержащими комплексные катионы и анионы металлов, сушке с образованием наночастиц ДКС в порах носителя и последующем разложении в токе H_2 , He или воздуха с образованием наночастиц сплавов или металл-оксидных структур. При этом состав наночастиц сплавов определяется стехиометрией ДКС.

Эффективность применения этого подхода неоднократно продемонстрирована авторами настоящей статьи. Так, в [16–19] для синтеза биметаллических частиц была использована ДКС $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полученная при смешении растворов комплексов $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Методами рентгенофазового анализа (РФА) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) было подтверждено, что продуктом ее термического разложения в токе He при 400°C в течение 2 ч является твердый раствор $\text{Pt}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ [16–19], в то время как в токе воздуха при 300°C за то же время формируются нанокompозитные частицы $\text{Pt}-\text{Co}_3\text{O}_4$ [16]. В случае нанесенных на SiO_2 частиц [17] образование ДКС происходило непосредственно на носителе, который последовательно пропитывали растворами монометаллических комплексов-предшественников. Путем последовательной пропитки CeO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и SiO_2 растворами комплексов $[\text{Au}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_3$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которая приводила к формированию на поверхности носителей плохо растворимой в воде ДКС $[\text{Au}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3$.

$\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, были получены и испытаны в реакции избирательного окисления CO Au–Cu-катализаторы [20]. В [21] ДКС $[\text{RhEn}_3]_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]_3$ была использована для получения биметаллического катализатора Pd–Rh/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Способ получения биметаллических частиц из ДКС, не требующий прокаливания/восстановления при высоких температурах, описан в [22]. Раствором ДКС $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{AuCl}_4]_2$ в ацетоне при температуре -15°C пропитывали пористый кремний (PSi), содержащий поверхностные атомы H. За счет этих атомов и происходило восстановление металлов. В результате на поверхности носителя были сформированы частицы твердого раствора $\text{Pd}_{0.25}\text{Au}_{0.75}$ и небольшое количество частиц Pd. Для сравнения: замена раствора $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{AuCl}_4]_2$ на водно-этанольный раствор комплексов $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ и $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ (по 2 мас. % Pd и Au в катализаторе) привела к образованию на поверхности частиц твердого раствора $\text{Pd}_{0.35}\text{Au}_{0.65}$ и частиц Pd [22]. Учитывая, что изначально заданное соотношение металлов соответствовало стехиометрии $\text{Pd}_{0.65}\text{Au}_{0.35}$, можно заключить, что в случае смеси хлоридных комплексов металлов количество образующихся монометаллических частиц Pd намного больше по сравнению с ДКС. Таким образом, первый подход позволил получить активный компонент с более высоким содержанием биметаллической фазы. Кроме того, показано, что он обладает более высокой селективностью в реакции синтеза H_2O_2 из H_2 и O_2 [22].

В настоящей работе продемонстрирован подход к синтезу биметаллических нанопорошков и нанесенных катализаторов, основанный на использовании ДКС в качестве предшественников активной фазы. Представлены данные по активности полученных этим методом нанопорошков $\text{Pt}_{0.5}\text{M}_{0.5}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}$), $\text{Pt}_{0.33}\text{Ag}_{0.67}$ в реакции избирательного окисления CO и нанесенных катализаторов $\text{Pt}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ и $\text{Pt-CuO}_x/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ в низкотемпературной паровой конверсии CO.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез нанопорошков и нанесенных катализаторов. Нанопорошок Pt был получен термическим разложением комплекса $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в токе He при 400°C в течение 2 ч.

Нанопорошок $\text{Pt}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ был приготовлен термическим разложением ДКС $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, синтезированной путем смешения растворов $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, в токе H_2 или воздуха при температуре 400°C в течение 1 ч (скорость нагрева 10 К/мин). Нанопорошок $\text{Pt}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ был приготовлен разложением ДКС $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, синтезированной путем смешения растворов $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$

и $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, в токе He при 400°C в течение 2 ч (скорость нагрева 10 К/мин).

Нанопорошки $\text{Pt}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}$ и Pt-CuO_x были приготовлены термическим разложением ДКС $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, синтезированной путем смешения растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, в токе H_2 или воздуха при температуре 400°C в течение 1 ч (скорость нагрева 10 К/мин).

Нанопорошок $\text{Ag}_{0.67}\text{Pt}_{0.33}$ был приготовлен термическим разложением комплекса $\text{Ag}_2[\text{PtCl}_6]$, синтезированного путем смешения растворов AgNO_3 и $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, в токе H_2 при температуре 500°C в течение 1 ч (скорость нагрева 10 К/мин).

Катализатор 1.9 мас. % Pt + 0.6 мас. % $\text{Cu}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ($\text{Pt}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}/\text{CZ}$) получен пропиткой носителя $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ (ООО “Экоальянс”) раствором, содержащим соответствующее количество ДКС $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$. После пропитки катализатор сушили при 80°C , затем восстанавливали в токе H_2 при 350°C в течение одного часа. Катализатор $\text{Pt-CuO}_x/\text{CZ}$ получали аналогично, но на этапе прокаливания заменили H_2 на воздух.

Физико-химические методы исследования. Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-RM4 (CuK_α -излучение, графитовый монохроматор на отраженном пучке, детектор сцинтилляционный с амплитудной дискриминацией). Образцы готовили нанесением суспензии в спирте на полированную сторону кюветы из плавленого кварца. В качестве внешнего эталона использовали образец поликристаллического кремния ($a = 5.4309 \text{ \AA}$), приготовленный аналогичным образом. Регистрацию дифрактограмм проводили в пошаговом режиме в диапазоне углов 2θ 5° – 120° . Параметры металлических фаз уточнены по всему массиву данных с помощью прикладной программы Powder Cell 2.4. Состав полученных биметаллических твердых растворов определяли с помощью градуировочных кривых зависимости объема, приходящегося на атом (V/Z , где V – объем элементарной ячейки, Z – число структурных единиц или, в данном случае, атомов в ней), от концентрации одного из металлов.

Образцы нанопорошков и нанесенных катализаторов изучали методом ПЭМ на микроскопе JEM 2010 (JEOL, Япония).

Исследование каталитической активности. Реакцию избирательного окисления CO изучали в проточном U-образном кварцевом реакторе (внутренний диаметр 3 мм) при атмосферном давлении и загрузке катализатора в реактор 25 мг (фракция ≤ 0.1 мм). Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой, помещенной в центр слоя катализатора.

Таблица 1. Фазовый состав нанопорошков (данные РФА)

Образец	Фазовый состав	Размер ОКР, нм
Pt _{0,5} Cu _{0,5}	Упорядоченный твердый раствор (интерметаллид, пр. гр. <i>R3m</i>) состава Pt _{0,5} Cu _{0,5}	15
Pt _{0,5} Co _{0,5}	Неупорядоченный твердый раствор состава Pt _{0,5} Co _{0,5} (пр. гр. <i>Fm3m</i>)	9
Pt _{0,5} Fe _{0,5}	Смесь частично упорядоченного твердого раствора Fe _{0,55} Pt _{0,45} (пр. гр. <i>P4/mmm</i>) и не-большого количества неупорядоченного твердого раствора Fe _{0,15} Pt _{0,85} (пр. гр. <i>Fm3m</i>)	–
Pt _{0,33} Ag _{0,67}	Неупорядоченный твердый раствор состава Pt _{0,33} Ag _{0,67} (пр. гр. <i>Fm3m</i>)	5
Pt–CuO _x	Смесь Pt, Cu _x Pt _{1-x} O и ничтожно малого количества CuO	4 (Pt)

Каталитические эксперименты проводили в смеси следующего состава, об. %: 1.0 CO, 1.0 O₂ и H₂ – баланс; при скорости подачи реакционной смеси 80000 см³ г⁻¹ ч⁻¹ (14000 см³ г⁻¹ ч⁻¹ для Pt). Перед каждым экспериментом катализатор восстанавливали в течение 1 ч в H₂ при 200°C, затем катализатор выдерживали 1 ч в реакционной смеси при 25°C, после чего каталитические свойства определяли в нескольких циклах подъема/снижения температуры. Каталитические характеристики всех образцов были стабильны в течение не менее 20 ч в нескольких циклах повышения/снижения температуры.

Протекание реакции избирательного окисления CO характеризовали конверсией CO (X_{CO}) и селективностью по CO (S_{CO}), которые вычисляли по следующим выражениям:

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

$$S_{CO} = \frac{1}{2} \times \frac{[CO]_{\text{вход}} - [CO]_{\text{выход}}}{[O_2]_{\text{вход}} - [O_2]_{\text{выход}}} \times 100\%,$$

где $[CO]_{\text{вход}}$ и $[O_2]_{\text{вход}}$ – входные концентрации CO и O₂ соответственно; $[CO]_{\text{выход}}$ и $[O_2]_{\text{выход}}$ – выходные концентрации CO и O₂ соответственно.

Реакцию низкотемпературной паровой конверсии CO изучали в проточном U-образном кварцевом реакторе (внутренний диаметр 3 мм) при атмосферном давлении и загрузке нанесенного катализатора 125 мг (фракция 0.2–0.5 мм) или 50 мг нанопорошка. Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой, помещенной в центр слоя катализатора.

Каталитические эксперименты проводили в смеси следующего состава, об. %: 10 CO, 15 CO₂, 30 H₂O и 45 H₂. Отклонение от заданных концентраций не превышало 1 об. %. Скорость подачи реакционной смеси составляла 30000 см³ г⁻¹ ч⁻¹ для нанесенных катализаторов и 75000 см³ г⁻¹ ч⁻¹ для нанопорошков. Перед экспериментами катализаторы Pt_{0,5}Cu_{0,5}/CZ и Pt_{0,5}Cu_{0,5} восстанавливали в течение одного часа в H₂ при 350°C, катали-

заторы Pt–CuO_x/CZ и Pt–CuO_x также при 350°C в течение одного часа выдерживали в токе Ar, затем каталитические свойства определяли в нескольких циклах подъема/снижения температуры. Каталитические характеристики катализаторов были стабильны в течение не менее 20 ч в нескольких циклах повышения/снижения температуры.

Протекание реакции паровой конверсии CO характеризовали конверсией CO (X_{CO}), которую рассчитывали по выражению, приведенному выше для окисления CO. Образование метана в ходе реакции не наблюдалось, поэтому селективность по целевой реакции полагали равной 100%.

Состав и концентрации компонентов газовой фазы в ходе избирательного окисления и паровой конверсии CO определяли при помощи хроматографа “ХРОМОС GX-1000”, оснащенного детектором по теплопроводности (колонка – молекулярные сита СаА) и пламенно-ионизационным детектором (колонка Porapak Q) с метанатором. Чувствительность по CO, CH₄ и CO₂ составляла ~1 ppm, по O₂ и H₂ ~10 ppm. Концентрацию H₂O определяли по остатку из-за невозможности корректного определения напрямую. Разбаланс по углероду во всех экспериментах не превышал 1 отн. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав и размеры области когерентного рассеяния (ОКР) свежеприготовленных биметаллических порошков были определены методом РФА (табл. 1). Как видно из данных таблицы, почти все нанопорошки, полученные в инертной или восстановительной атмосфере, содержат только одну фазу твердого раствора изначально заданной стехиометрии. В случае образца Pt_{0,5}Fe_{0,5} соотношение металлов в основной фазе близко к ожидаемому, а доля обогащенной платиной фазы незначительна.

Данные ПЭМ в целом согласуются с данными РФА, из рис. 2 видно, что материалы представлены достаточно крупными (10–100 нм) агрегатами кристаллитов, размер которых соответствует дан-

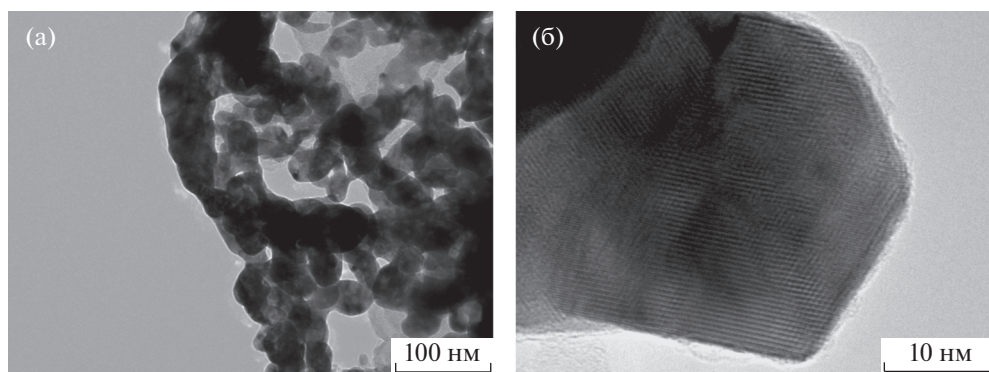


Рис. 2. Микрофотографии образцов $Pt_{0.5}Fe_{0.5}$ (а) и $Pt_{0.5}Cu_{0.5}$ (б).

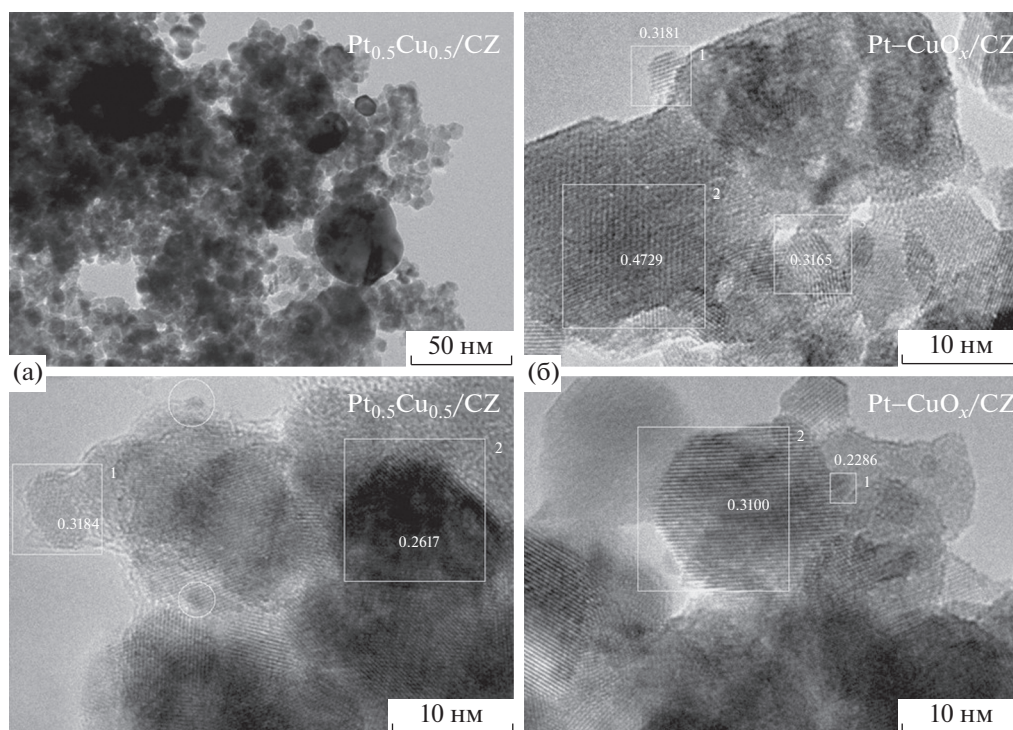


Рис. 3. Микрофотографии образцов $Pt_{0.5}Cu_{0.5}/CZ$ (а) и $Pt-CuO_x/CZ$ (б).

ным РФА. Для ряда систем анализ межплоскостных расстояний и данные EDX-спектроскопии свидетельствуют о наличии некоторой неоднородности получаемых частиц по составу.

При исследовании нанесенных Pt–Cu-катализаторов анализ межплоскостных расстояний на снимках ПЭМ выявил наличие на поверхности носителя высокодисперсных (порядка 2 нм) частиц Pt (рис. 3). Размер частиц биметаллического компонента не удалось определить из-за их низкой контрастности. На рентгенограммах (не приведены) не наблюдалось рефлексов активного компонента.

Таким образом, несмотря на наличие неоднородностей, соотношение металлов в основной фазе нанопорошков в среднем было близко к заданному. Это подтверждает эффективность под-

хода к синтезу, основанному на разложении ДКС, который позволяет гарантированно и достаточно просто получать биметаллические наночастицы. В то же время использованный метод имеет ограничения по контролю размера и морфологии наночастиц по сравнению с подходами, основанными на получении золь металлических частиц в присутствии поверхностно-активных веществ.

Катализаторы на основе Pt исследовали в реакции избирательного окисления CO, протекающей в восстановительных условиях. CO₂ и H₂O были единственными продуктами реакций окисления CO и H₂ соответственно. Образование метана и других продуктов гидрирования не наблюдалось. Полученные температурные зависимости конверсии CO и селективности представлены на

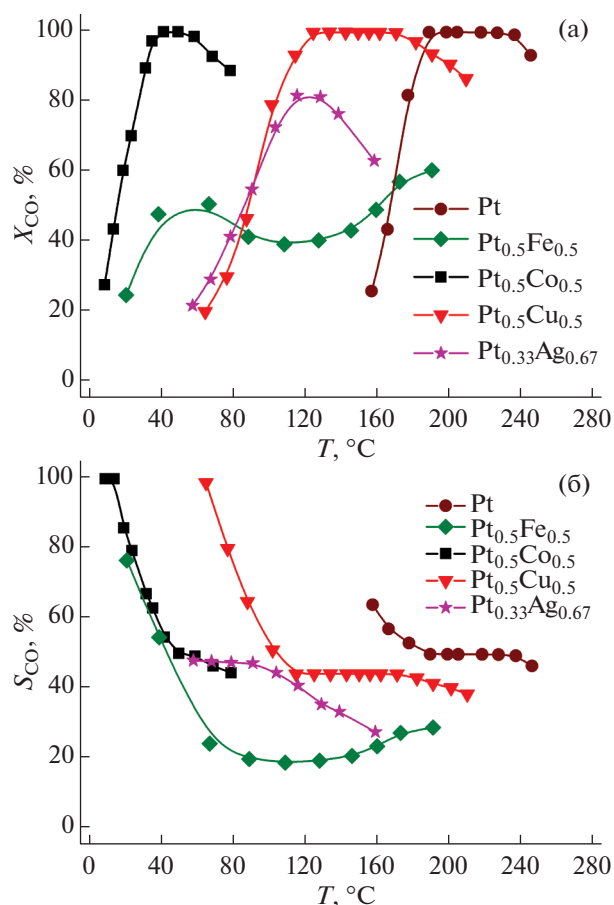


Рис. 4. Температурные зависимости конверсии СО (а) и селективности (б) при избирательном окислении СО на нанопорошках $Pt_{0.5}Cu_{0.5}$, $Pt_{0.5}Co_{0.5}$, $Pt_{0.5}Fe_{0.5}$, $Pt_{0.33}Ag_{0.67}$ и Pt. Состав смеси (об.%): 1 СО + 1 O_2 + 98 H_2 . Объемная скорость: $80000 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$. Эксперимент для Pt проводили при пониженном потоке $14000 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$.

рис. 4. Видно, что окисление СО на чистой Pt начинается при $T \sim 150^\circ\text{C}$. В этом случае имеет место эффект блокировки поверхности Pt адсорбированным СО [23]. Полная конверсия СО наблюдается при температурах 190–240°C при очень низкой скорости потока смеси. Дальнейшее увеличение температуры приводит к ускорению реакции окисления водорода, которая поглощает весь имеющийся в системе кислород. Поэтому снижение конверсии СО при высоких температурах на Pt и других нанопорошках обусловлено именно конкуренцией между реакциями окисления СО и H_2 и дефицитом кислорода в системе.

Введение Fe и Ag существенно снижает температуру протекания окисления СО (рис. 4а). Однако нанопорошки $Pt_{0.5}Fe_{0.5}$ и $Pt_{0.33}Ag_{0.67}$ оказались неселективными в реакции, преимущественно катализируя окисление H_2 .

Нанопорошки $Pt_{0.5}Co_{0.5}$ и $Pt_{0.5}Cu_{0.5}$ показали высокую активность и селективность в реакции

избирательного окисления СО, обеспечивая полную конверсию СО при низких температурах: 45–50°C для $Pt_{0.5}Co_{0.5}$ и 120–170°C для $Pt_{0.5}Cu_{0.5}$, т.е. в условиях, когда поверхность Pt еще достаточно плотно покрыта адсорбированными молекулами СО. Высокие конверсии СО на нанопорошках $Pt_{0.5}Co_{0.5}$ и $Pt_{0.5}Cu_{0.5}$ достигаются при селективностях 50–100% (рис. 4б). При этом окисление водорода начинается в тот момент (или в той точке реактора), когда весь СО уже израсходован. Иными словами, при низких температурах на поверхности частиц нанопорошков $Pt_{0.5}Co_{0.5}$ и $Pt_{0.5}Cu_{0.5}$ окисление водорода не протекает, пока в смеси присутствует СО, что и обеспечивает их высокую селективность.

В качестве объяснений такого поведения могут быть предложены следующие:

- бифункциональный характер катализаторов $Pt_{0.5}Co_{0.5}$ и $Pt_{0.5}Cu_{0.5}$, где СО активируется на атомах Pt, а O_2 на атомах второго металла (Cu, Co) – “географический эффект” или “эффект ансамбля”;

- изменение теплоты адсорбции СО и/или H_2 , O_2 за счет изменения электронной структуры биметаллических наночастиц – “электронный” или “лигандный” эффект.

Свойства Pt–Cu-систем были исследованы в реакции низкотемпературной паровой конверсии СО. Нанопорошки $Pt_{0.5}Cu_{0.5}$ и Pt–CuO_x не продемонстрировали активности при температурах ниже 350°C (рис. 5). В то же время в присутствии нанесенных аналогов, несмотря на гораздо меньшее содержание в них активного компонента, конверсия СО при 350°C составляет 45 и 30% для Pt–CuO_x/CZ и $Pt_{0.5}Cu_{0.5}$ /CZ соответственно. В условиях реакции паровой конверсии СО помимо целевой реакции могут протекать нежелательные побочные реакции метанирования оксидов углерода. Поэтому одной из основных характеристик катализаторов паровой конверсии является их селективность. Для катализаторов $Pt_{0.5}Cu_{0.5}$, Pt–CuO_x, Pt–CuO_x/CZ и $Pt_{0.5}Cu_{0.5}$ /CZ выходная концентрация метана в ходе экспериментов не превышала 0.02 об. %. Иными словами, катализаторы были полностью селективны в отношении паровой конверсии СО.

Несмотря на то что равновесная степень превращения не достигалась на Pt–CuO_x/CZ и $Pt_{0.5}Cu_{0.5}$ /CZ, очевидно, что высокая дисперсность активного компонента является важным параметром, существенно влияющим на активность катализатора. С другой стороны, активность нанесенных катализаторов по сравнению с нанопорошками также может быть связана со свойствами носителя, который, согласно [24–27], может принимать участие в каталитическом цикле. Для более однозначных выводов о причинах наблюдаемых явлений необходимо более детальное изучение нанесенных Pt–Cu катализаторов.

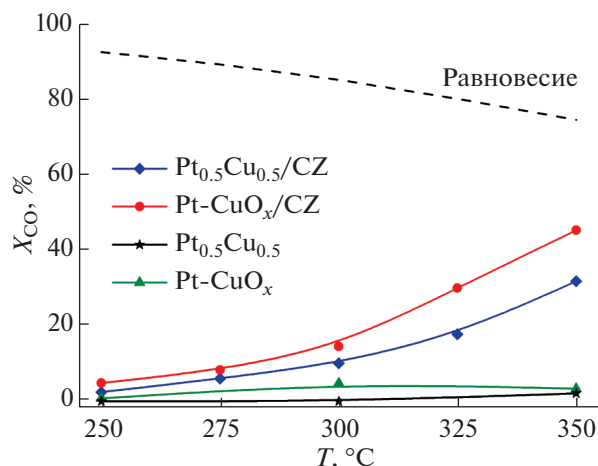


Рис. 5. Зависимость конверсии CO от температуры в ходе низкотемпературной паровой конверсии CO в присутствии Pt_{0.5}Cu_{0.5}, Pt-CuO_x (50 мг, скорость потока 75000 см³ г⁻¹ ч⁻¹), Pt_{0.5}Cu_{0.5}/CZ и Pt-CuO_x/CZ (125 мг, скорость потока 30000 см³ г⁻¹ ч⁻¹). Состав смеси (об.%): 10CO + 15CO₂ + 45H₂ + 30H₂O.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлен простой и эффективный подход к синтезу нанесенных и массивных биметаллических наночастиц путем термического разложения двойных комплексных солей. Методами рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии подтверждено, что полученные таким способом в инертной или восстановительной атмосфере порошки сплавов практически не содержат монометаллической фазы, а стехиометрия биметаллической в среднем соответствует заданной. Порошки Pt_{0.5}Co_{0.5}, Pt_{0.5}Cu_{0.5}, Pt_{0.5}Fe_{0.5} и Pt_{0.33}Ag_{0.67} продемонстрировали активность в реакции избирательного окисления CO в избытке водорода при более низких температурах по сравнению с порошком чистой Pt; в случае Co- и Cu-содержащих образцов конверсия CO достигала 100%. Порошки Pt_{0.5}Cu_{0.5} и Pt-CuO_x, полученные из одной ДКС в восстановительной и окислительной атмосфере соответственно, не обладают активностью в реакции низкотемпературной паровой конверсии CO. В то же время в присутствии нанесенных катализаторов Pt_{0.5}Cu_{0.5}/CZ и Pt-CuO_x/CZ, содержащих меньшее количество металлов на поверхности, конверсия CO при 350°C достигает 30 и 45% соответственно. Исследованные каталитические системы перспективны для применения в процессах получения и очистки водорода для питания топливных элементов, а предложенный подход к синтезу катализаторов достаточно прост и эффективен и может быть адаптирован для приготовления широкого спектра каталитических систем.

Авторы выражают благодарность Е.Ю. Герасимову за исследование образцов нанопорошков и нанесенных катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-00157).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thomas J.M., Edwards P.P., Dobson P.J., Owen G.P. // J. Energy Chem. 2020. V. 51. P. 405.
2. Abdin Z., Zafaranloo A., Rafiee A. et al. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2020. V. 120. P. 109620.
3. Hwang H.T., Varma A. // Curr. Opin. Chem. Eng. 2014. V. 5. P. 42.
4. Nazir H., Louis C., Jose S. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. № 27. P. 13777.
5. Felseghi R.A., Carcadea E., Raboaca M.S. et al. // Energies. 2019. V. 12. P. 4593.
6. Staffell I., Scamman D., Velazquez Abad A. et al. // Energy Environ. Sci. 2019. V. 12. № 2. P. 463.
7. Ohi J.M., Vanderborgh N., Voecks G. // Safety, Codes and Standards Program. U.S. Department of Energy. 2016. P. 1.
8. Mishra A., Prasad R. // Bull. Chem. React. Eng. Catal. 2011. V. 6. № 1. P. 1.
9. Navarro R.M., Peña M.A., Fierro J.L.G. // Chem. Rev. 2007. V. 107. № 10. P. 3952.
10. LeValley T.L., Richard A.R., Fan M. // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. № 30. P. 16983.
11. Huang S., Hara K., Fukuoka A. // Energy Environ. Sci. 2009. V. 2. № 10. P. 1060.
12. Chin P., Sun X., Roberts G.W., Spivey J.J. // Appl. Catal. A. 2006. V. 302. № 1. P. 22.
13. Quinet E., Piccolo L., Daly H. et al. // Catal. Today. 2008. V. 138. № 1. P. 43.
14. Wei Z., Sun J., Li Y. et al. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. № 24. P. 7994.
15. Yu W., Porosoff M.D., Chen J.G. // Chem. Rev. 2012. V. 112. № 11. P. 5780.
16. Potemkin D.I., Filatov E.Y., Zadesenets A.V., Sobyanyin V.A. // Catal. Commun. 2017. V. 100. P. 232.
17. Potemkin D.I., Konishcheva M.V., Zadesenets A.V. et al. // Kinet. Catal. 2018. V. 59. № 4. P. 514.
18. Potemkin D.I., Saparbaev E.S., Zadesenets A.V. et al. // Catal. Ind. 2018. V. 10. P. 62.
19. Potemkin D.I., Filatov E.Y., Zadesenets A.V. et al. // Mater. Lett. 2020. V. 260. P. 126915.
20. Potemkin D.I., Semitov E.Y., Shubin Y.V. et al. // Catal. Today. 2014. V. 235. P. 103.
21. Vedyagin A.A., Shubin Y.V., Kenzhin R.M. et al. // Top. Catal. 2019. V. 62. № 1. P. 305.
22. Potemkin D.I., Maslov D.K., Loponov K. et al. // Front. Chem. 2018. V. 6. P. 85.
23. Snytnikov P.V., Belyaev V.D., Sobyanyin V.A. // Kinet. Catal. 2007. V. 48. № 1. P. 93.
24. Shido T., Iwasawa Y. // J. Catal. 1992. V. 136. № 2. P. 493.
25. Germani G., Schuurman Y. // AIChE J. 2006. V. 52. № 5. P. 1806.
26. Jacobs G., Graham U.M., Chenu E. et al. // J. Catal. 2005. V. 229. № 2. P. 499.
27. Montini T., Melchionna M., Monai M., Fornasiero P. // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 10. P. 5987.