

УДК 54-79:54-77:544.77.023.523

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНЕСЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДАМИ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ И РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

© 2021 г. Ю. В. Ларичев^{a, b, *}, О. И. Иваньков^{c, d, e}

^aИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия

^bНовосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, 630090 Россия

^cОбъединенный институт ядерных исследований, Дубна, Московская область, 141980 Россия

^dИнститут проблем безопасности АЭС НАН Украины, Киев, 07270 Украина

^eМосковский физико-технический институт, Долгопрудный, Московская область, 141701 Россия

*e-mail: ylarichev@gmail.com

Поступила в редакцию 25.01.2021 г.

После доработки 22.03.2021 г.

Принята к публикации 25.03.2021 г.

Показана возможность анализа нанесенных металлических катализаторов методом малоуглового рассеяния нейтронов с помощью вариации контраста на основе использования смесей H_2O/D_2O . Применение методики контрастирования позволяет селективно получить распределение нанесенных металлических частиц по размерам в широком интервале размеров. Достоверность полученных распределений металлических частиц по размерам подтверждена дополнительными данными просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии. Показано, что вариация контраста в малоугловом рассеянии нейтронов с использованием дейтерированных жидкостей обладает более широкими возможностями в отношении структурного анализа нанесенных катализаторов по сравнению с малоугловым рентгеновским рассеянием.

Ключевые слова: малоугловое рассеяние нейтронов, малоугловое рассеяние рентгеновских лучей, метод вариации контраста, нанесенные металлические катализаторы, распределение частиц по размерам.

DOI: 10.31857/S1028096021090077

ВВЕДЕНИЕ

Определение размеров частиц активного компонента является важной задачей в современной науке о катализе, поскольку для достижения высоких скоростей реакции необходимо использовать частицы определенного размера [1–4]. В настоящее время при определении размеров частиц широкое распространение получила электронная микроскопия, но с ее помощью затруднительно определять размеры, относящиеся к “хвостам” распределений в силу низкой статистической значимости. В то же время недооцененные крупные частицы могут содержать существенное количество активного компонента и исказить зависимость активности катализатора от размера частиц активного компонента. Для решения этой проблемы обычно используют два подхода: приготовление катализаторов с узким распределением частиц по размерам или привлечение дополнительных методов исследования, таких как рентгеновская дифракция или хемосорбция [5]. Тем не менее приготовить нанесенные частицы металла

с узким распределением частиц по размерам не всегда удается, а привлеченные дополнительные методы не всегда согласуются с данными электронной микроскопии. Поэтому представляет интерес использование методов малоуглового рассеяния рентгеновского излучения и нейтронов (МУРР и МУРН соответственно), которые потенциально позволяют сразу получить распределение частиц активного компонента в широком диапазоне размеров. Основная проблема в данном случае – это трудности выделения слабого сигнала рассеяния на нанесенных частицах активного компонента на фоне сильного рассеяния на пористой структуре носителя. Для решения данной проблемы были разработаны специальные контрастеры для МУРР, позволяющие селективно подавить малоугловое рассеяние на носителе и идентифицировать остаточное рассеяние исключительно на частицах активного компонента [6–13]. В силу физических ограничений из-за плотности используемых для контрастирования жидкостей, а также их коэффициентов поглощения рентгеновского излучения данная методика

не позволяет эффективно контрастировать носители с плотностями выше 3.0 г/см^3 [6]. В то же время возможности контрастирования МУРН, основанные на использовании дейтеросодержащих жидкостей существенно шире и теоретически способны контрастировать гораздо большее количество носителей по сравнению с МУРР [14–19]. Поэтому целью работы была проверка возможностей использования вариации контраста для МУРН применительно к нанесенным катализаторам в сравнении с МУРР.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

Ru/SiO₂. Образец был приготовлен методом пропитки по влагоемкости SiO₂ с удельной поверхностью $160 \text{ м}^2/\text{г}$. В качестве предшественника было использовано соединение Ru(OH)Cl₃. После пропитки и сушки образец был восстановлен в токе водорода при 450°C . Содержание рутения в образце составило 5.0 масс. \% .

Pt/целлюлоза. Образец был приготовлен в результате пропитки микрокристаллической целлюлозы (ЗАО “Вектон”, С.-Петербург, РФ) по влагоемкости водным раствором нитрата платины, стабилизированным тетраметиламмонием до pH 7.0. После пропитки образец был просушен и восстановлен водным раствором NaBH₄. Содержание платины в образце составило 2.0 масс. \% .

Pt/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂. Образец был приготовлен методом пропитки по влагоемкости смешанного оксида Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ с удельной поверхностью $75 \text{ м}^2/\text{г}$ водным раствором нитрата платины с последующей сушкой и восстановлением образца в токе водорода при температуре 300°C . Содержание Pt в образце составило 6.0 масс. \% .

Методы исследования

Электронная микроскопия. Изображения получали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEM-2010 с максимальным разрешением 0.14 нм и ускоряющим напряжением 200 кВ . Для расчета распределения частиц по размерам в каждом образце измеряли линейный размер не менее 300 частиц. Для корректного сравнения гистограмм ПЭМ ($D_N(R)$) с данными МУРР и МУРН ($D_M(R)$) соответствующие гистограммы ПЭМ умножали на R^3 , где R — это модуль вектора размеров частиц.

Рентгеновская дифрактометрия. Дифракционные измерения были проведены с использованием дифрактометра ARLX’TRA (Thermo Fisher Scientific) (CuK_α-излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) в интервале углов 2θ 10° – 90° с шагом 0.05° . Время накопления в точке 5 с .

Малоугловое рентгеновское рассеяние. Измерения проводились на малоугловом дифрактометре S3 MICRO (HECUS), (CuK_α-излучение, 50 Вт) с точечной коллимацией пучка. Волновой вектор q (определяемый как $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$, где 2θ — угол рассеивания, а $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$ — длина волны используемого излучения) измеряли в диапазоне $0.01 < q < 0.6 \text{ \AA}^{-1}$. Все съемки проводились с использованием кварцевых капилляров. Для исключения влияния остаточного рассеяния на носителе образец пропитывали по влагоемкости контрастером с заведомым избытком. Методика подбора жидкостей для контраста подробно описана в [6]. Для измерения фонового рассеяния применяли исходный носитель, пропитанный тем же контрастером, что и изучаемый образец. При анализе данных МУРР принимали во внимание разность кривых образца после контрастирования и носителя. Обработку полученных данных осуществляли с помощью пакета программ ATSAS [20]. Во всех случаях для получения распределений частиц по размерам использовали сферический фактор.

Малоугловое рассеяние нейтронов. Эксперименты по МУРН проводили на времяпролетном малоугловом спектрометре ЮМО [21], расположенном на импульсном реакторе ИБР-2. Для получения дифференциального сечения рассеяния на единицу объема образца $I(q)$ в диапазоне модулей переданных волновых векторов $0.008 < q < 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ использовали нейтроны с длиной волны де Бройля $\lambda = 0.05$ – 0.5 нм . Рассеяние регистрировали с помощью двух кольцевых детекторов изотропного рассеяния (по полярному углу ϕ), находящихся на расстоянии 4.5 и 13 м от образца. Абсолютную калибровку интенсивности рассеяния проводили с использованием ванадиевых стандартов с помощью программы SAS [22]. Для расчетов плотностей длин рассеяния носителей и соответствующих смесей H₂O/D₂O применяли онлайн-калькулятор NIST [23]. При анализе данных МУРН также принимали во внимание разность кривых образца после контрастирования и носителя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а, 1б показаны кривые МУРР и МУРН соответственно для образца Ru/SiO₂ после контрастирования носителя. В случае МУРР образец был контрастирован тяжелой жидкостью с плотностью 2.0 г/см^3 , что примерно соответствует плотности носителя, а для исследования методом МУРН образец был пропитан смесью H₂O/D₂O с содержанием тяжелой воды в смеси 55% , что также приблизительно соответствует плотности длин рассеяния для носителя. Таким образом, при правильно подобранных параметрах контрасти-

рующей жидкости (плотность или соотношение H_2O/D_2O) пропитка образца приводит к значительному ослаблению рассеяния на пористой структуре носителя, и остаточное малоугловое рассеяние (как для рентгеновских лучей, так и для нейтронов) соответствует уже нанесенным частицам рутения. На основе полученных данных МУРР и МУРН (рис. 1а, 1б) были рассчитаны распределения частиц по размерам и сопоставлены с данными ПЭМ (рис. 1в). Наблюдается очень хорошее соответствие между тремя методами. Данный образец Ru/SiO_2 был подобран специально, поскольку он не содержит фракции крупных частиц. Он был использован как модельный образец для проверки работоспособности методики контрастирования смесью H_2O/D_2O для МУРН.

На рис. 2а, 2б приведены аналогичные результаты экспериментов по использованию методик контраста для МУРР и МУРН на примере образца $Pt/целлюлоза$. В данном случае для МУРР использовали контрастер с плотностью 1.5 г/см^3 , примерно соответствующей плотности целлюлозы. Для МУРН брали смесь H_2O/D_2O с содержанием тяжелой воды 35%. На рис. 2в приведены полученные объемные распределения частиц по размерам. Видно, что распределения, полученные методами МУРР и МУРН, хорошо соответствуют друг другу, но для ПЭМ и МУРР/МУРН наблюдается согласие только в области фракции мелких частиц со средним размером 5 нм. Более крупные частицы со средним размером примерно 20 нм методом ПЭМ не наблюдаются, хотя такие частицы и присутствуют в распределениях, полученных методами МУРР и МУРН. Поэтому для дополнительной проверки образец $Pt/целлюлоза$ был исследован методом рентгеновской дифрактометрии.

На рис. 3а приведены дифрактограммы образцов $Pt/целлюлоза$ и исходной целлюлозы. На вставке приведен фрагмент разностной дифрактограммы в области рефлекса $Pt \text{ III}$. Видно, что данный рефлекс состоит из двух компонент: из более узкого пика, относящегося к крупным частицам Pt ($ОКР = 11 \text{ нм}$, $ОКР$ – область когерентного рассеяния) и интенсивного широкого гало, относящегося к мелким частицам платины ($ОКР = 4 \text{ нм}$). Величина $ОКР$, определяемая из данных рентгеновской дифракции по формуле Шеррера, как правило, отличается от размеров, определяемых методом ПЭМ, из-за того, что дефекты в частицах (микродвойники и прочие) приводят к снижению величины $ОКР$ по сравнению с реальным размером частиц. Тем не менее, на качественном уровне из данных рентгеновской дифрактометрии следует, что частицы Pt на целлюлозе имеют бимодальное распределение с преимущественной долей мелких частиц. Таким образом, данные МУРР/МУРН действительно

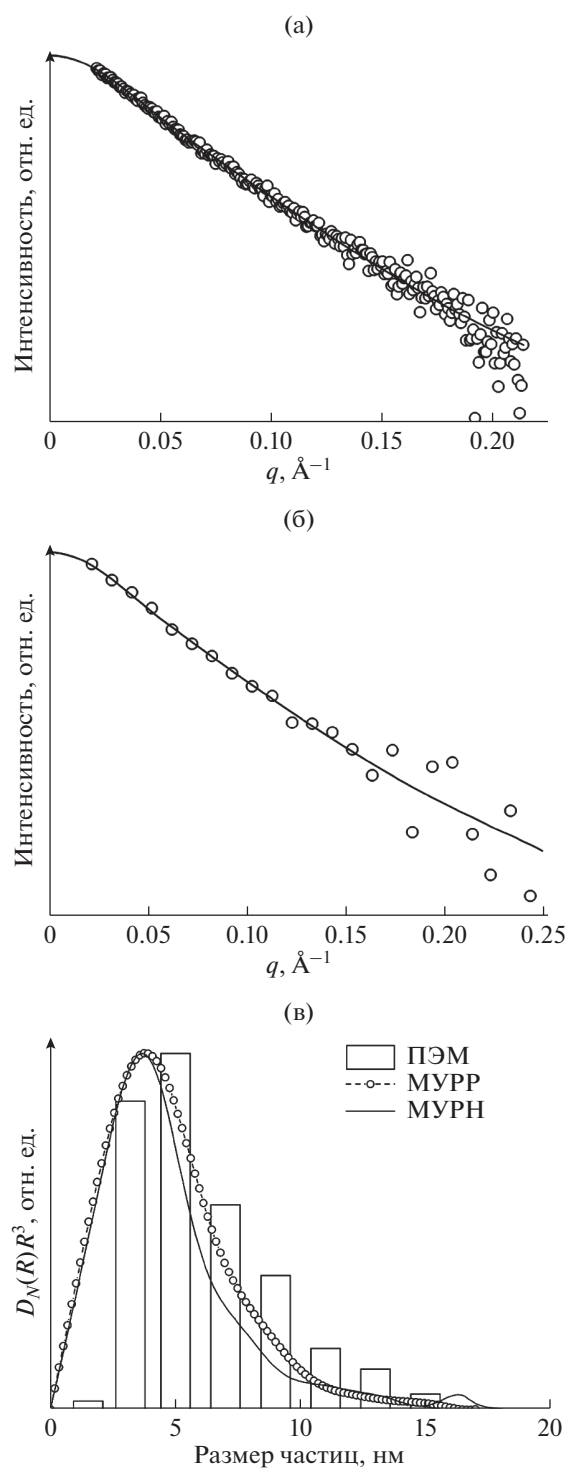


Рис. 1. Данные для Ru/SiO_2 : а – МУРР после использования контрастирования; б – МУРН после контрастирования смесью H_2O/D_2O ; в – сравнение объемных распределений частиц Ru по размерам, полученных методами ПЭМ, МУРР и МУРН.

показывают, что в образце $Pt/целлюлоза$ помимо мелких частиц Pt присутствует небольшое количество крупных частиц платины.

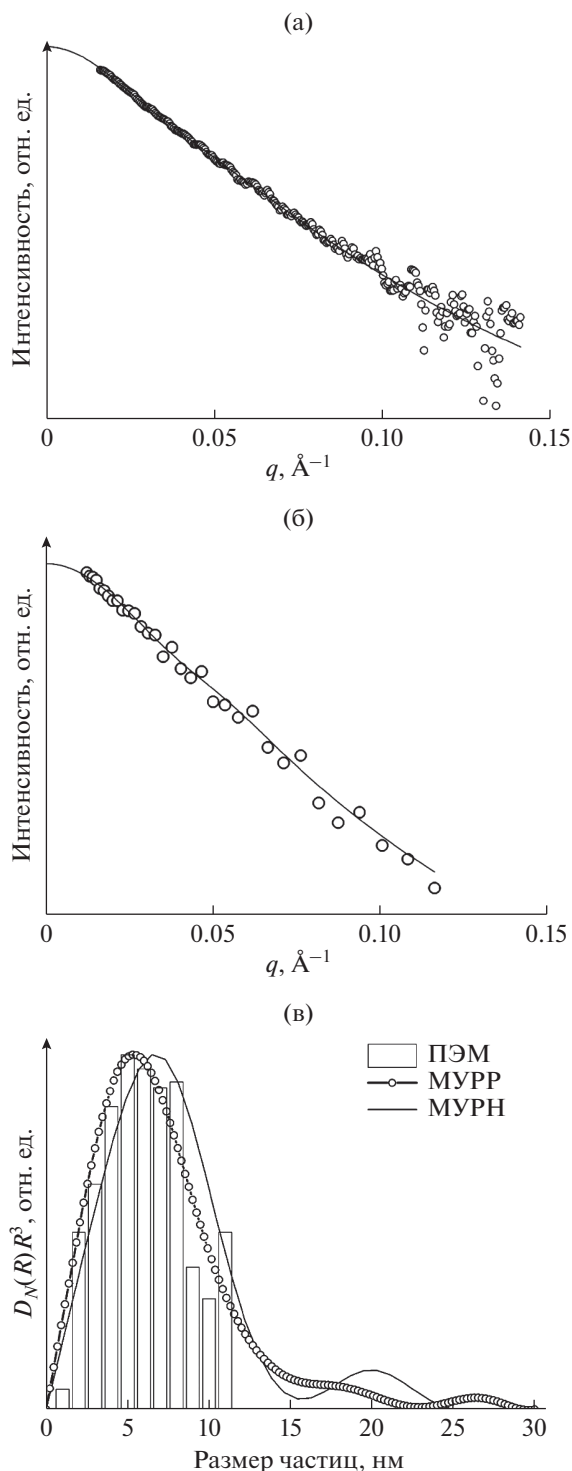


Рис. 2. Данные для образца Pt/целлюлоза: а – МУРР после использования контрастирования; б – МУРН после контрастирования смесью $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$. Сравнение объемных распределений частиц Pt по размерам, полученных методами ПЭМ, МУРР и МУРН (в).

В случае другого образца $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ рентгеновская дифракция также показывает присутствие частиц платины в системе (рис. 3б). Анало-

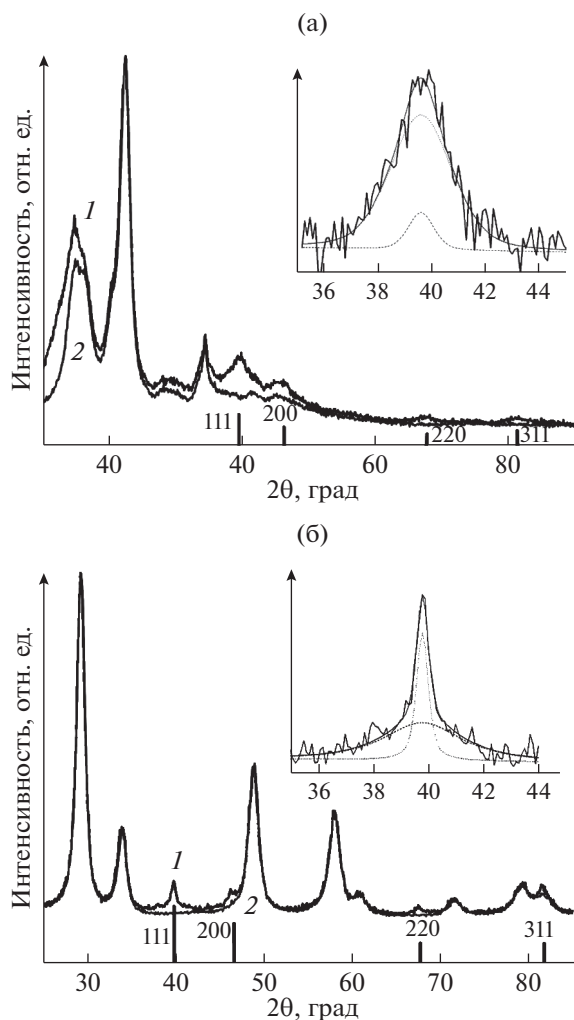


Рис. 3. Данные рентгеновской дифракции для образцов: а – Pt/целлюлоза (1), исходной целлюлозы (2); б – образцов $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (1) и $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (2). На вставках показан рефлекс Pt 111, полученный после вычитания соответствующих дифрактограмм. Для сравнения приведены штрих-диаграммы рефлексов металлической платины (JCPDS 04-0802).

гичный анализ рефлекса Pt 111 показал бимодальное распределение частиц платины. В данном случае величина ОКР = 20 нм, она относится к крупным частицам Pt, тогда как для мелких частиц платины ОКР = 3 нм. Анализ системы $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ с помощью МУРР является более сложной задачей, поскольку плотность носителя превышает $6.0 \text{ г}/\text{см}^3$, что существенно больше, чем возможный диапазон существующей методики контрастирования [7]. Поэтому применение методики контрастирования в данном случае чревато появлением артефактов, связанных в первую очередь с изменением пористой структуры носителя в процессе приготовления катализатора. На рис. 4 показаны данные МУРР для этого образца, и, как видно из их сравнения с распределением,

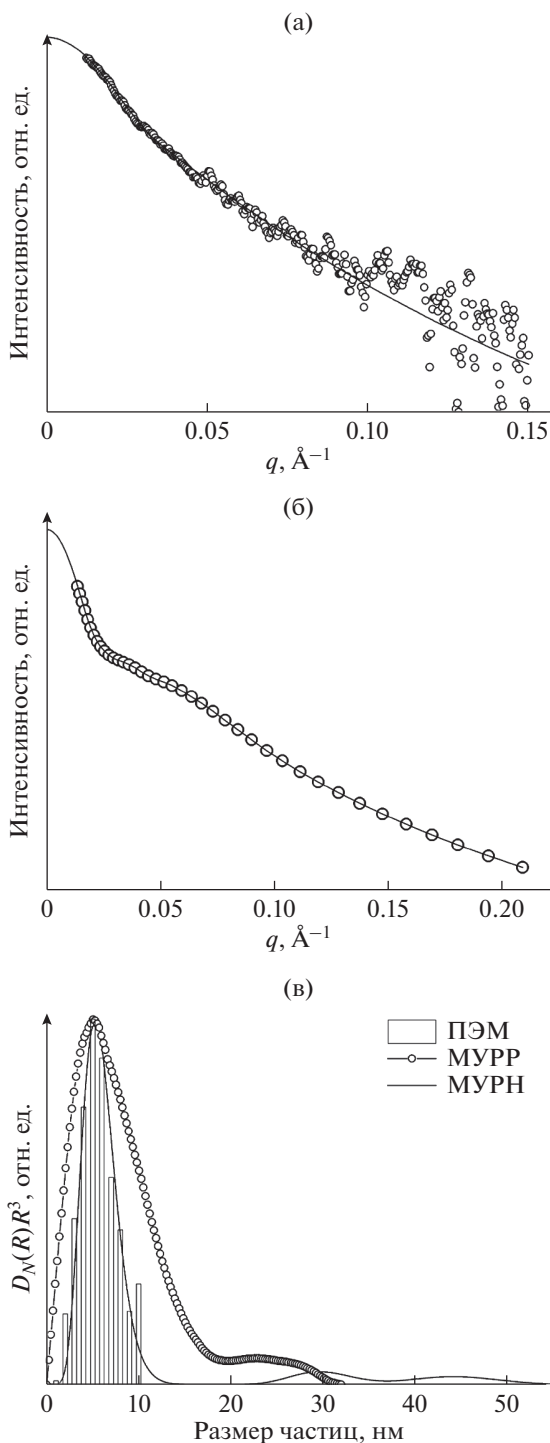


Рис. 4. Данные для $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$: а – МУРР после использования контрастирования; б – МУРН после контрастирования смесью $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$. Сравнение объемных распределений частиц Pt по размерам, полученных методами ПЭМ, МУРР и МУРН (в).

полученным с помощью ПЭМ, действительно наблюдаются расхождения в размерах частиц. В то же время $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ вполне подходит для исследования методом МУРН, поскольку плот-

ность длины рассеяния носителя не превышает существующий диапазон для смесей $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$. Для МУРН использовали смесь $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ с содержанием тяжелой воды 75% (рис. 4б). Из данных видно, что распределение частиц Pt, полученное с помощью МУРН, хорошо соответствует данным ПЭМ в области фракции мелких частиц со средним размером 6 нм. Аналогичное распределение МУРР сильно смещено в сторону больших размеров частиц из-за артефактов, возникающих вследствие недостаточного уровня контраста. Кроме того, по данным МУРН наблюдаются и крупные частицы, которые отсутствуют в распределении, полученном с помощью ПЭМ. Но в соответствии с данными рентгеновской дифрактометрии (рис. 3б) можно отметить, что фракция крупных частиц платины, определяемая по данным МУРН, действительно присутствует в образце $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$. Таким образом, метод МУРН с использованием вариации контраста вполне пригоден для получения распределений частиц активного компонента (нанесенного катализатора) в широком интервале размеров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом МУРН с использованием контрастирования смесью $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ были исследованы различные нанесенные металлические катализаторы. Показано, что при корректном использовании методики контрастирования методы малоуглового рассеяния (МУРН и МУРР) позволяют получать распределения частиц нанесенного активного компонента в широком диапазоне размеров. Достоверность полученных результатов подтверждена соответствием их с данными просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии. Продемонстрировано, что методика контрастирования для МУРН, основанная на использовании смесей $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$, имеет гораздо более широкий диапазон применимости для неорганических пористых материалов по сравнению с аналогичным подходом для МУРР, основанным на использовании тяжелых жидкостей в качестве контрастеров.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность А.В. Ищенко и Д.А. Зюзину за помощь в проведении исследований. Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № АААА-А17-117041710079-8). Также Ю.В. Ларичев выражает благодарность ЦКП “ВТАН” НГУ за предоставление измерительного оборудования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hughes R.* Deactivation of Catalyst. N.Y.: Academic Press, 1984.
2. *Le Valant A., Drault F., Maleix C. et al.* // *J. Catal.* 2018. V. 367. P. 234.
3. *Liu J.-X., Wang P., Xu W., Hensen E.J.M.* // *Engineering.* 2017. V. 3. P. 467.
4. *Haruta M.* // *Catalysis Today.* 1997. V. 36. P. 153.
5. *Bergeret G., Gallezot P.* Handbook of Heterogeneous Catalysis. Wiley–VCH Verlag GmbH&Co., 2008.
6. *Larichev Yu.V., Tuzikov F.V.* // *Kinetics and Catalysis.* 2013. V. 54. P. 632.
7. *Larichev Yu.V., Tuzikov F.V.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2013. V. 46. P. 752.
8. *Sulman M., Matveeva V., Salnikova K. et al.* // *Chem. Engin. Transac.* 2020. V. 81. P. 1231.
9. *Salnikova K.E., Matveeva V.G., Larichev Yu.V. et al.* // *Catalysis Today.* 2019. V. 329. P. 142.
10. *Larichev Yu.V., Yeletsy P.M., Yakovlev V.A.* // *J. Phys. Chem. Solids.* 2015. V. 87. P. 58.
11. *Larichev Yu.V.* // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2017. V. 848. P. 012025.
12. *Salnikova K.E., Larichev Yu.V., Sulman E.M. et al.* // *ChemPlusChem.* 2020. V. 85. P. 1697.
13. *Chernonosova V.S., Kvon R.I., Stepanova A.O. et al.* // *Polymers Adv. Technol.* 2017. V. 28. P. 819.
14. *Liu D., Chen J., Song L. et al.* // *Polymer.* 2017. V. 120. P. 155.
15. *Ramsay J.D.F., Hoinkis E.* // *Physica B.* 1998. V. 248. P. 322.
16. *Bartlett J.R., Gazeau D., Zemb Th. et al.* // *Chem. Phys. Lett.* 2016. V. 658. P. 58.
17. *Avdeev M.V., Tomchuk O.V., Ivankov O.I., Alexenskii A.E., Dideikin A.T., Vul A.Y.* // *Chem. Phys. Lett.* 2016. V. 658. P. 58.
18. *Tomchuk O.V., Bulavin L.A., Pipich V. et al.* // *J. Mol. Liquids.* 2020. V. 304. P. 112736.
19. *Nagornyi A.V., Shlapa Yu. Yu., Avdeev M.V. et al.* // *J. Mol. Liquids.* 2020. V. 312. 113430.
20. *Konarev P.V., Petoukhov M.V., Volkov V.V., Svergun D.I.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2006. V. 39. P. 277.
21. *Kuklin A.I., Ivankov A.I., Soloviov D.V. et al.* // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2018. V. 994. P. 012016.
22. *Soloviev A.G., Solovjeva T.M., Ivankov O.I. et al.* // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2017. V. 848. P. 012020.
23. <https://www.ncnr.nist.gov/resources/activation/>.

Study of Supported Metal Catalysts by the Methods of Small-Angle Scattering of Neutrons and X-Rays

Yu. V. Larichev^{1, 2, *} and O. I. Ivankov^{3, 4, 5}

¹*Boreskov Institute of Catalysis, SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia*

²*Novosibirsk State University, Novosibirsk, 630090 Russia*

³*Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Moscow oblast, 141980 Russia*

⁴*Institute for Safety Problems of Nuclear Power Plants, NAS of Ukraine, Kyiv, 07270 Ukraine*

⁵*Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Moscow oblast, 141701 Russia*

*e-mail: ylarichev@gmail.com

The possibility of analyzing the supported metal catalysts by small-angle neutron scattering using contrast variation based on the use of H₂O/D₂O mixtures is shown. The use of the contrasting technique makes it possible to selectively obtain the size distribution of the metal particles in a wide range of sizes. The reliability of the obtained size distributions of metal particles is confirmed by additional data of transmission electron microscopy and X-ray diffractometry. Variation of the contrast in small-angle neutron scattering with the use of deuterated liquids is shown to have wider possibilities with respect to the structural analysis of supported catalysts in comparison with small-angle X-ray scattering.

Keywords: small-angle neutron scattering, small-angle X-ray scattering, contrast variation, supported metal catalysts, particle size distributions.