

УДК 54-44:546.92:543.427:543.422.8:539.261:544.47

**ИЗУЧЕНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ НАНЕСЕННЫХ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**© 2010 **И.Э. Бекк^{1,2*}, В.В. Кривенцов¹, Д.П. Иванов¹, Е.П. Якимчук¹, Б.Н. Новгородов¹,
В.И. Зайковский^{1,2}, В.И. Бухтияров^{1,2}**¹Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск²Новосибирский государственный университет

Статья поступила 5 ноября 2009 г.

С доработки — 3 марта 2010 г.

На примере серии нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ высокодисперсных платиновых катализаторов с различным размером частиц активного компонента показана возможность регулирования состояния нанесенной платины на поверхности носителя за счет изменения деталей процедуры приготовления катализатора. Для исследования дисперсности, локальной структуры и электронного состояния нанесенной платины использовали комбинацию просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и спектроскопии рентгеновского поглощения (EXAFS/XANES). Показано, что на поверхности носителя могут быть получены различные формы платиновых частиц — объемные или поверхностные оксиды Pt(II) или Pt(IV), смешанные металл-оксидные структуры, объемные частицы металлической платины и двумерные поверхностные частицы Pt⁰, сильно взаимодействующие с носителем.

Ключевые слова: платина, катализаторы, EXAFS, XANES, спектроскопия рентгеновского поглощения, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения.

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, платина является одним из наиболее активных и стабильных катализаторов окисления CO и углеводородов. Вследствие этого нанесенная на оксид алюминия платина широко используется для окислительной очистки отходящих газов промышленных предприятий и выхлопных газов автомобильных двигателей. В литературе неоднократно обсуждался вопрос о природе платиновых активных центров для этих реакций и, соответственно, путях усовершенствования платиновых катализаторов. С одной стороны, имеются данные о зависимости каталитической активности от размеров частиц нанесенной платины, хотя для тех же реакций в литературе встречаются и противоположные утверждения. С другой стороны, спорным является и активное состояние платины. Например, в ряде работ по окислению метана приводятся факты, указывающие на наибольшую активность металлической платины [1, 2], тогда как данные [3, 4] свидетельствуют о том, что ответственной за высокую активность платины в этой реакции является определенная комбинация металлических и оксидных свойств. В то же время размерные и электронные факторы могут изменяться синхронно, как было показано в [5]. Аналогичные примеры можно привести и для окислительных превращений других субстратов на платине. Таким образом, несомненно одно — и размер частиц, и состояние платины в катализаторах являются ключевыми факторами управления каталитической активностью, а сами эти параметры задаются подходящей процедурой приготовления катализаторов. В этой статье нами продемонстрировано влияние деталей процедуры приготовления катализаторов на со-

* E-mail: beck@catalysis.ru

стояние платины, нанесенной на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, и на локальную структуру каталитически активных центров, что в перспективе открывает возможность управления этими факторами.

Традиционные методы определения размеров частиц нанесенной платины основаны на анализе микрофотографий (ПЭМ), измерении доступной поверхности восстановленного активного компонента (хемосорбция H_2 или CO), оценке области когерентного рассеяния (РД). Эти методы дают полезную информацию о дисперсности, но имеют свои ограничения, основным из которых в контексте данной работы является низкая чувствительность к окисленным формам платины и/или восстановительная трансформация активного компонента под воздействием самого метода или предварительной подготовки образца. Для реакций, когда координационные или электронные характеристики поверхностных атомов активного компонента вносят значительный вклад в каталитические свойства, эти методы должны дополняться спектральными исследованиями. В данной работе основным методом для исследования структурно-дисперсного состава катализаторов была выбрана комбинация спектроскопии рентгеновского поглощения (EXAFS/XANES) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ). При этом информация о дисперсности катализатора и распределении нанесенных частиц платины по размерам по данным ПЭМ дополнена информацией о ближайшем окружении, локальной структуре и электронном состоянии платины благодаря использованию рентгеноабсорбционной спектроскопии — метода, чувствительного к конкретно исследуемому атому (Pt) и при этом не меняющего состояния частиц активного компонента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали серию из семи монодисперсных платиновых катализаторов на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Sasol TKA-432, $S_{\text{БЭТ}} \sim 215 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, размер гранул 0,25—0,50 мм) с различным размером частиц нанесенной платины (табл. 1). Растворы нитрата платины, использованные в качестве предшественника катализаторов, отличались условиями приготовления: соотношением $\text{Pt}^{4+}:\text{HNO}_3$ (1:5 в растворе **A** и 1:1 в растворе **B**) [6] и/или кислотностью (подщелоченный гидроксидом тетраметиламмония раствор **C** ($\text{pH} \sim 9$) с $\text{Pt}^{4+}:\text{NO}_3^- = 1:5$) [7]. Катализаторы **I—III** и **VII** готовили пропиткой носителя по влагоемкости. При приготовлении катализатора **II** в пропиточный раствор добавляли 1 эквивалент лимонной кислоты на эквивалент платины для замедления гидролиза, происходящего при разбавлении раствора **A**, ведущего к резкому укрупнению частиц платинового предшественника. Для приготовления катализаторов **IV—VI** носитель предварительно обрабатывали ледяной уксусной кислотой, а после сушки на воздухе (10 ч 25°C и 4 ч 120°C) его использовали для нанесения платины методом влажной пропитки с отгонкой избытка растворителя на ротационном испарителе в вакууме водоструйного насоса. Воздушно-сухие образцы катализаторов далее дегидратировали при температуре 120°C в течение не менее 4 ч, затем прокаливали на воздухе при 400°C (образцы **I—VI**) или 600°C (образец **VII**). Образец **VI** дополнительно восстанавливали в течение 3 ч при 300°C в потоке азото-

Т а б л и ц а 1

Особенности приготовления и характеристика исследованных катализаторов Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Образец	Раствор предшественника	Предобработка носителя	Условия прокаливания, $^\circ\text{C}$	Содержание платины, %	Размер частиц Pt, нм
I	B	—	Воздух (400)	0,78	< 1
II	A	—	Воздух (400)	0,80	1,5
III	C	—	Воздух (400)	0,84	2,2
IV	B	+	Воздух (400)	0,77	1,3
V	A	+	Воздух (400)	0,82	3,0
VI	A	+	Воздух (400) + H_2 (300)	0,82	3,0
VII	C	—	Воздух (600)	0,85	8,5

водородной смеси с содержанием H_2 25 %. По данным атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой содержание платины во всех образцах было $\sim 0,8$ мас. %.

Средний размер частиц платины на поверхности катализаторов и их распределение по размерам определяли с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ). Снимки ПЭМ получали на электронном микроскопе JEM 2010 (JEOL Co., Япония) с разрешением по решетке 0,14 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы для исследований закрепляли на стандартные медные сетки, которые помещали в держатель и вводили в камеру. Для определения размеров частиц и их распределения по размерам использовали программу Analysis, iTEM v.5 (Soft Imaging System GmbH, 2004). Гистограммы строили по выборке из 200—700 измеренных частиц для каждого образца. Локальный энергодисперсионный рентгеновский микроанализ нанесенных частиц осуществляли на спектрометре EDAX (EDAX Co.), оснащенный Si (Li) детектором с энергетическим разрешением 127 эВ.

Спектры EXAFS и XANES (Pt L_3 -край) для всех образцов снимали на EXAFS-спектрометре Сибирского Центра СИ в режиме пропускания при энергии электронов 2 ГэВ и среднем токе в накопителе во время измерения 80 μ А. В качестве монохроматора использовали разрезной монокристалл-монохроматор Si(111). Подавление высших гармоник осуществляли кварцевым зеркалом. Шаг при измерении EXAFS и XANES спектров составлял $\sim 1,5$ и $\sim 0,3$ эВ соответственно. Для регистрации рентгеновского излучения использовали ионизационные камеры, заполненные аргоном. Выделение осциллирующей части $\chi(k)$ проводили по стандартной методике [8, 9]. Предкраевую часть экстраполировали на область EXAFS осцилляций полиномами Викторина. Плавную часть спектра поглощения проводили при помощи кубических сплайнов. В качестве начальной точки EXAFS спектра E_0 брали точку перегиба на краю поглощения. Для получения функции радиального распределения атомов (РРА) использовали Фурье-преобразование $k^3\chi(k)$ в интервале волновых чисел 3,5—12,5 \AA^{-1} . Извлечение структурной информации, т.е. определение межатомных расстояний, координационных чисел и факторов Дебая, проводили моделированием спектров с помощью программы EXCURV92 [10] после предварительной фурье-фильтрации с привлечением литературных рентгеноструктурных данных для массивных соединений при фиксированных значениях факторов Дебая.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены электронно-микроскопические снимки высокого разрешения нанесенных частиц активного компонента, а также гистограммы распределения частиц платины по размерам для наиболее высокодисперсных катализаторов **I**, **II** и **III**, приготовленных пропиткой носителя по влагоемкости с использованием трех различных пропиточных растворов **A**, **B** и **C**, отличающихся кислотностью. Следует отметить, что при приготовлении катализаторов из сильноокислого предшественника **A** без добавления лимонной кислоты для замедления гидролиза получаются очень грубодисперсные образцы с крупными (выше 100 нм) конгломератами платиновых частиц. На рис. 1 хорошо видно, что использованный метод приготовления позволяет получить частицы Pt с весьма узким распределением по размерам, при этом центр гистограммы распределения смещается от частиц со средним размером значительно < 1 нм для образца **I** из слабоокислого раствора предшественника **B** через $\sim 1,5$ нм частицы для образца **II** к частицам $\sim 2,2$ нм для образца **III** из щелочного раствора предшественника **C** (см. табл. 1). Для образца **III** с наименьшей дисперсностью Pt гистограмма распределения частиц заметно шире. Снимки высокого разрешения для нанесенных частиц с размером > 1 нм (образцы **II** и **III**) выявляют кристаллическую решетку с межплоскостными расстояниями, характерными для металлической платины, тогда как даже максимальное увеличение для данного прибора не позволило нам увидеть структуру ультрадисперсных частиц в образце **I** (см. рис. 1).

Из табл. 1 видно, что есть другой способ приготовления дисперсных образцов катализаторов даже из сильноокислого предшественника (образец **V**) с использованием кислотной предобработки носителя; в нашем случае для этой цели использовали уксусную кислоту. Этот прием в сочетании с заменой сухой пропитки влажной позволяет несколько укрупнить размер частиц

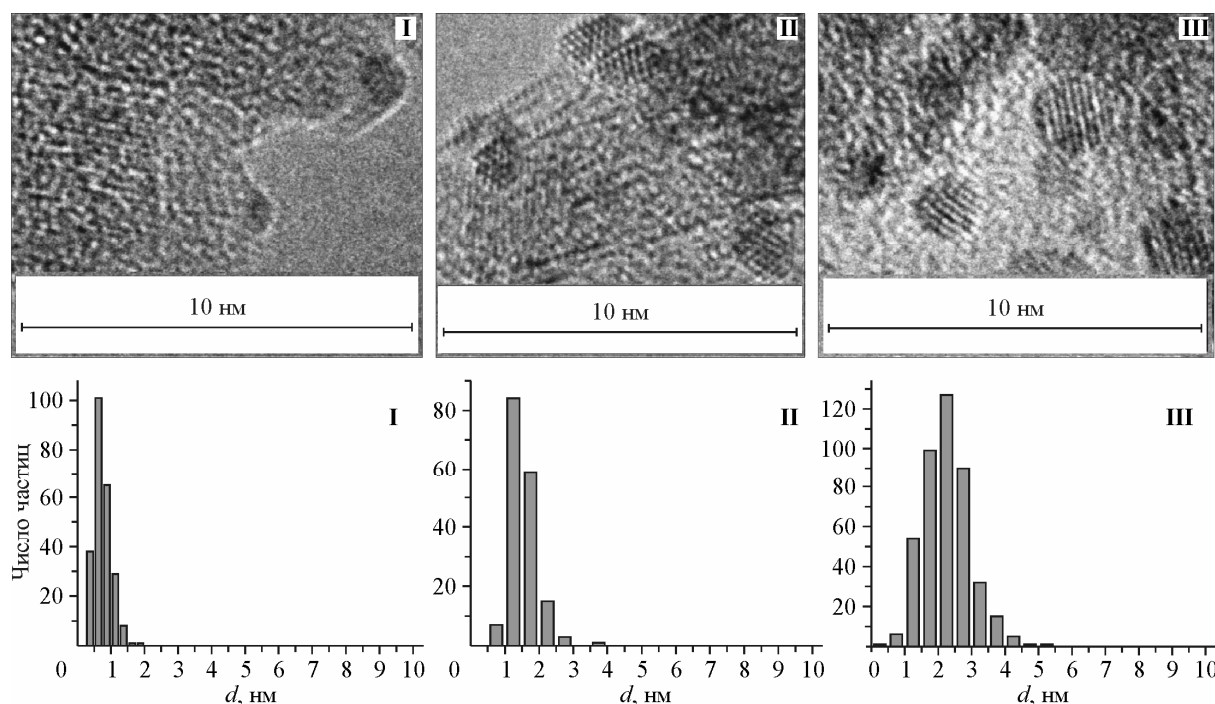


Рис. 1. Наиболее характерные электронные микрофотографии высокого разрешения частиц нанесенной платины (увеличение 800 000; наблюдаемое межплоскостное расстояние $\sim 2,27$ Å соответствует плоскости (111) кристаллической решетки металлической платины) и гистограммы распределения частиц по размерам для образцов I, II и III

нанесенной платины (рис. 2, образцы IV и V) при сохраняющейся узости распределения частиц по размерам. Восстановление водородом в щадящих условиях (300 °C) не приводит к значимым изменениям распределения частиц нанесенной платины по размерам и дисперсности катализатора, что показано в данной статье на примере образцов V и VI (см. табл. 1). Последний из использованных в данной статье образец VII (см. рис. 2) являет собой пример более грубодисперсного катализатора, полученного прокаливанием на воздухе в более жестких условиях (600 °C). Снимки высокого разрешения для всех четырех образцов катализаторов IV—VII вне зависимости от деталей приготовления по-прежнему выявляют межплоскостные расстояния, характерные для кристаллической решетки Pt⁰ (см. рис. 2).

Спектры XANES (PtL₃-край) для всех исследованных образцов и реперных соединений представлены на рис. 3, а—и.

На спектрах XANES (PtL₃-край) для всех исследованных образцов наблюдается характерная белая линия [11], амплитуда этой линии (при исследовании двухфазной системы) напрямую связана с наличием окисленной фазы [12]. Также следует отметить, что белая линия имеет некоторую амплитуду даже для платиновой фольги, однако сам спектр (положение края) сдвинут в область меньших значений энергий, что вполне соответствует литературным данным. Для исследованных образцов и реперов (см. рис. 3) в ряду от PtO₂ (а) до Pt фольги (и) дополнительно к последовательному уменьшению амплитуды белой линии наблюдается еще некоторое смещение положения края в сторону меньших энергий, максимальное значение которого между положениями реперных образцов составляет несколько электрон-вольт.

Спектры XANES (PtL₃-край) для исследованных образцов I и II (см. рис. 3, б и в) — однотипны и близки к таковым для реперного образца PtO₂ (см. рис. 3, а) — не наблюдается значительных отличий в положении края и форме спектра, а также существенных изменений амплитуды и положения белой линии. По-видимому, в данных образцах большая часть платины находится в окисленном состоянии, преимущественно в виде Pt(4+). Спектр XANES образца III

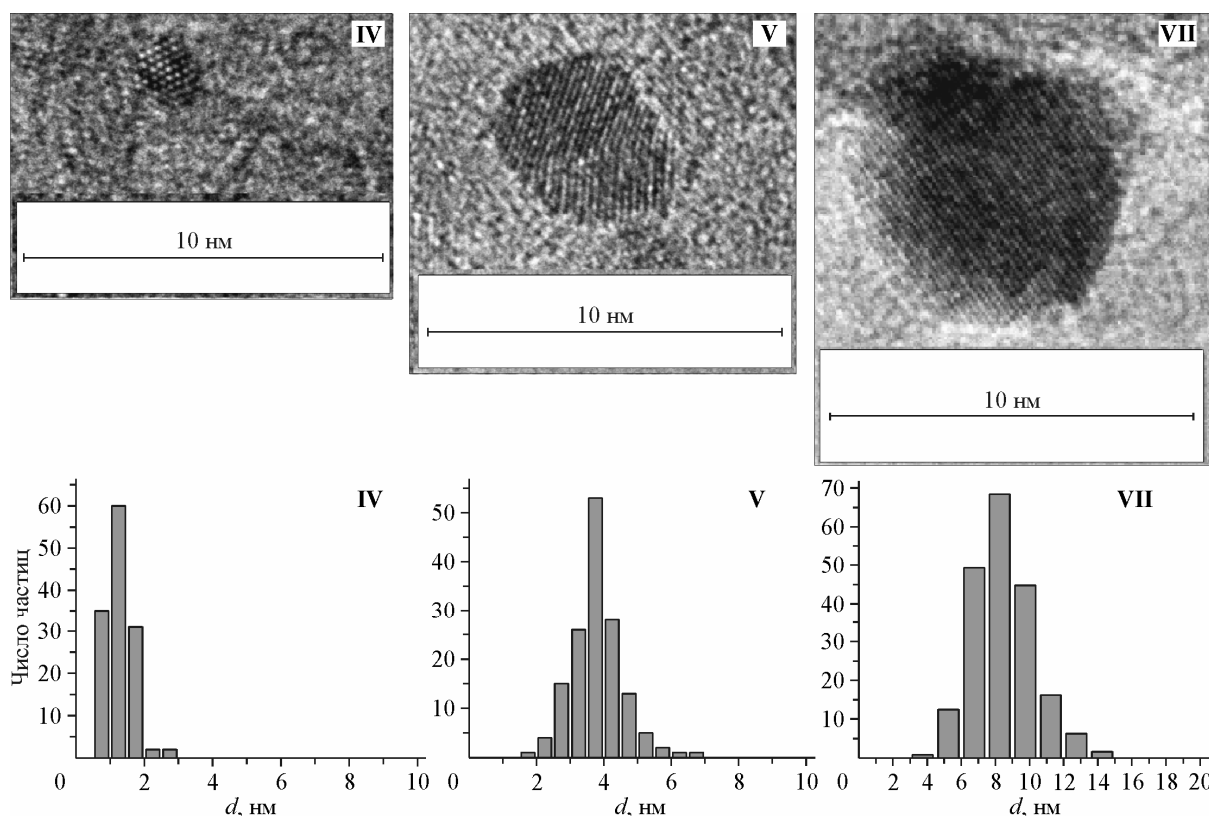


Рис. 2. Наиболее характерные электронные микрофотографии высокого разрешения частиц нанесенной платины (увеличение 600 000; наблюдаемое межплоскостное расстояние $\sim 2,27$ Å соответствует плоскости (111) кристаллической решетки металлической платины) и гистограммы распределения частиц по размерам для образцов IV, V и VII

(см. рис. 3, *з*) существенно отличается от спектров обоих реперных соединений и занимает некоторое промежуточное положение между спектрами PtO₂ (см. рис. 3, *а*) и Pt⁰ (см. рис. 3, *и*), при этом характерные для металлической платины особенности закраевой области в спектре не проявляются. По-видимому, в данном образце III платина окислена, но имеет меньшую степень окисления, возможно, это Pt(2+).

Спектр XANES образцов IV и V (см. рис. 3, *д* и *е*) похожи на спектр образца III по амплитуде белой линии и положению края поглощения, однако в этом случае нельзя отрицать совместного присутствия в образцах IV и V и окисленной, и металлической фазы, поскольку в спектрах XANES наблюдаются некоторые характерные особенности как от металлической Pt (см. рис. 3, *и*), так и от репера PtO₂ (см. рис. 3, *а*). Для образцов VI и VII спектр по положению края и особенностям закраевой области близок к таковому для платиновой фольги (см. рис. 3, *и*). Признаков окисленной фазы не наблюдается. Тем не менее следует отметить несколько увеличенную амплитуду белой линии по сравнению с платиновой фольгой (см. рис. 3, *и*). Однако данное увеличение не обязательно обусловлено присутствием в образце оксидной фазы, а может быть связано с размером и формой высокодисперсных частиц металлической платины [13].

Кривые PPA — функции радиального распределения атомов локального окружения платины (полученные из спектров EXAFS) для всех исследованных образцов и реперных соединений представлены на рис. 4, *а—и*. В табл. 2 сведены результаты сравнительного анализа данных EXAFS для всех исследованных образцов катализаторов и реперных соединений, приведенные межатомные расстояния и координационные числа вычисляли по данным моделирования спектров. Примерную оценку фазового состава исследованных образцов платиновых катализаторов

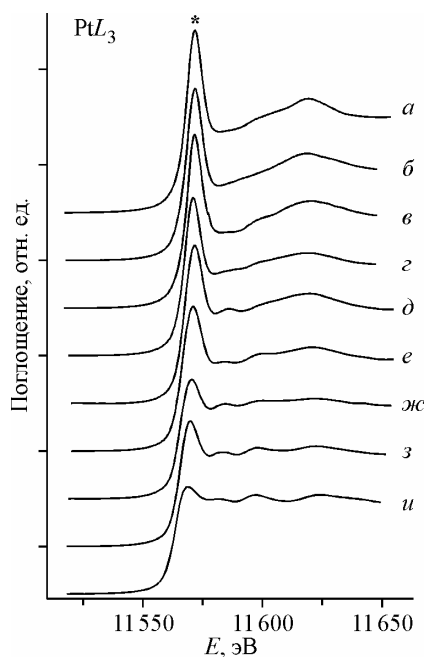


Рис. 3. Спектры XANES (PtL_3 -край, * — белая линия) для исследованных образцов катализаторов $Pt/\gamma-Al_2O_3$ и образцов сравнения: (а) PtO_2 , (б) II, (в) I, (г) III, (д) IV, (е) V, (ж) VI, (з) VII, (и) Pt-фольга

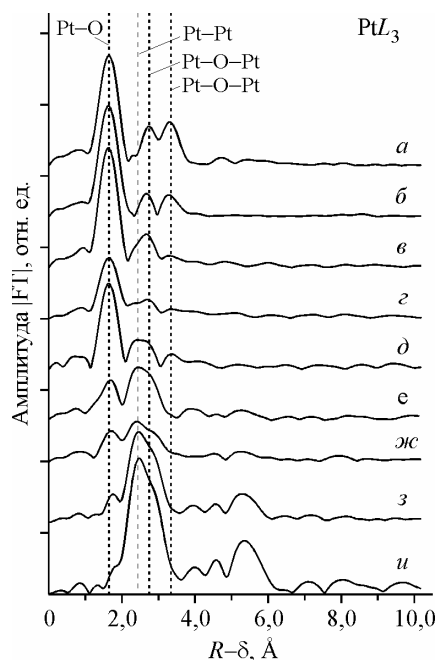


Рис. 4. Кривые РРА локального окружения платины для исследованных образцов катализаторов $Pt/\gamma-Al_2O_3$ и образцов сравнения: (а) PtO_2 , (б) II, (в) I, (г) III, (д) IV, (е) V, (ж) VI, (з) VII, (и) Pt-фольга

проводили по разработанной ранее методике [14] с учетом среднего размера частиц нанесенной платины.

На кривых РРА для репера образца PtO_2 (см. рис. 4, а) наблюдается несколько пиков; первый пик со значительной амплитудой соответствует расстоянию Pt—O ($R_{Pt-O} = \sim 2 \text{ \AA}$, $N = \sim 6$) [15], следующие несколько менее интенсивных дальних пиков (отмечены пунктиром) были отнесены к нескольким расстояниям Pt—O—Pt ($R = \sim 3,0\text{—}4,0 \text{ \AA}$), характерным для оксидных соединений платины.

Т а б л и ц а 2

Данные EXAFS локального окружения платины для исследованных образцов катализаторов (R — расстояние, \AA ; N — координационное число). Значения факторов Дебая—Валлера были фиксированы

Образец	Pt—Pt		Pt—O		Содержание Pt, %			100 — $\sum Pt$, %	Форма платины
	R	N	R	N	PtO_2	PtO	$Pt^0 (N)$		
PtO_2	—	—	2,0	6,0	100		—	~0	
I	—	—	1,99	5,9	100		—	~0	$PtO_2^{пов}$
II	—	—	1,99	5,6	95		—	-5	$PtO_2^{об}$
III	—	—		3,5		91		-9	PtO
IV	2,73	2,6	1,99	4,4	75		22(9)	-3	Pt^0 — PtO_2
V	2,74	5,6	1,99	2,1	36		62(9)	-2	Pt^0 — PtO_2
VI	2,72	3,8	1,99	1,5	25		42(9)	-33	
VII						37,5	63(6)	+0,5	$Pt^0^{пов}$
Pt-фольга	2,74	12,0	—	—	0		100(12)	~0	$Pt^0^{об}$

На кривой РРА для образца платиновой фольги (см. рис. 4, *и*) наблюдается несколько пиков; первый пик со значительной амплитудой соответствует расстоянию Pt—Pt в металле, при этом полученные при подгонке значения ($R_{\text{Pt—Pt}} = \sim 2,74 \text{ \AA}$, $N = \sim 12$) хорошо совпадают с литературными данными для металлической платины; последующие пики соответствуют более дальним расстояниям Pt—Pt в массивном металле.

На кривых РРА для образцов нанесенных катализаторов **I** и **II** (см. рис. 4, *б* и *в*) также присутствуют данные пики. Следует отметить, что положение и амплитуда первого пика (Pt—O) для обоих образцов изменяется незначительно в сравнении с таковыми для PtO₂ (см. рис. 4, *а*), что может быть связано с незначительными искажениями кислородного октаэдра при переходе к ультрадисперсным частицам, сильно взаимодействующим с носителем. В то же время амплитуды и формы двух следующих дальних пиков (отмечены пунктиром), соответствующих расстояниям Pt—O—Pt, меняются более радикально как по сравнению с таковыми для репера PtO₂, так и один относительно другого, при этом их положение практически не меняется. Рассматриваемые пики значительно уширяются, амплитуда первого пика для обоих образцов **I** и **II** уменьшается примерно в 2 раза по сравнению с реперным PtO₂ (см. рис. 4, *а*), тогда как второй пик уменьшается более чем в 3 раза для образца **I** и практически исчезает для образца **II**. Изменения кривой РРА для образца **I** (см. рис. 4, *б*) по сравнению с массивным PtO₂ могут быть вызваны как некоторой разупорядоченностью структуры, так и очень малым размером частиц нанесенного высокодисперсного оксида Pt(IV), однако для образца **II** (см. рис. 4, *в*), по-видимому, происходят более сильные искажения структуры оксида платины вплоть до перехода объемного оксида в поверхностный.

Положение первого пика (Pt—O) на кривой РРА для образца **III** (см. рис. 4, *з*) изменяется незначительно в сравнении с таковыми для PtO₂ репера (см. рис. 4, *а*), однако амплитуда этого пика сильно занижена. При этом в данном образце не наблюдается пика, совпадающего по положению с первым пиком для реперной платиновой фольги (см. рис. 4, *и*, $R_{\text{Pt—Pt}} = \sim 2,73\text{—}2,79 \text{ \AA}$, $N = 12 [16]$) и относящегося к прямому расстоянию Pt—Pt в металле, что в пределах точности метода означает отсутствие в данном образце фазы металлической платины. Можно предположить, что в данном образце платина присутствует в виде более низковалентного оксида, например, в виде наночастиц PtO.

На кривых РРА для образцов **IV** и **V** (см. рис. 4, *д* и *е*) наблюдаются два основных пика; первый пик, отнесенный из сравнения с таковым для реперного оксида платины (см. рис. 4, *а*), соответствует первому расстоянию Pt—O ($\sim 2 \text{ \AA}$), а второй интенсивный пик соответствует по положению первому пику на кривой РРА для металлической платины (см. рис. 4, *и*). Отметим, что амплитуды рассматриваемых пиков существенно занижены по сравнению с обоими реперными образцами, при этом второй пик, соответствующий первому расстоянию Pt—Pt в металлической платине, асимметричен и уширен. Таким образом, можно предположить, что в данный пик вносит свой вклад и объемная разупорядоченная фаза оксидной платины. О наличии такого вклада свидетельствует особенность формы пика в области $\sim 3 \text{ \AA}$, соответствующая первому пику Pt—O—Pt для PtO₂ репера (см. рис. 4, *а*), а также присутствие низкоамплитудного пика, соответствующего по положению второму пику Pt—O—Pt для объемного PtO₂. По-видимому, платина в образцах **IV** и **V** представляет собой сложную разупорядоченную металл-оксидную систему с различным соотношением Pt⁰:PtO₂ — с преобладанием окисленной платины в случае образца **IV** и металлической — для образца **V**.

Наиболее трудно поддается интерпретации кривая РРА для восстановленного водородом образца **VI** (см. рис. 4, *ж*), хотя положения основных пиков, соответствующих первым расстояниям Pt—O в оксиде и Pt—Pt в металле, совпадают с таковыми для металл-оксидных образцов **IV** и **V** (см. рис. 4, *д* и *е*). Однако пиков, соответствующих по положению расстояниям Pt—O—Pt для объемного PtO₂, обнаружить не удалось; более того, нам не удалось корректно оценить фазовый состав этого образца исходя из предположения о сосуществовании на его поверхности Pt⁰ и Pt⁴⁺. По-видимому, сложность ситуации для данного образца определяется не только размерными эффектами, но и не вполне корректной оценкой доли окисленной фазы за

счет заведомого завышения координационного числа по кислороду. Если же рассчитывать долю окисленной фазы для этого образца исходя из первого координационного числа 4, что соответствует кристаллографическим данным для PtO [17], оценка фазового состава (см. табл. 2) дает вполне разумный результат. При этом необходимо отметить, что восстановление металл-оксидного образца водородом в достаточно мягких условиях (300 °С) не приводит к изменению соотношения окисленной и восстановленной платины, однако для металлической фазы снижается координационное число. По-видимому, в этих условиях образуется не объемная дисперсная фаза металла, а двумерные поверхностные частицы металлической платины, сильно взаимодействующие с атомами кислорода носителя [18].

На кривой РРА для образца VII (см. рис. 4, з) наблюдается только один интенсивный пик, отнесенный к расстоянию Pt—Pt в металлической фазе, и последующие дальние пики вплоть до 7 Å, идеально совпадающие по положению и форме с таковыми для реперной платиновой фольги (см. рис. 4, и). Однако амплитуды рассматриваемых пиков существенно занижены, так, например, амплитуда первого пика уменьшается более чем на 30—40 % в сравнении с металлическим репером. В пределах точности метода в данном образце окисленной фазы не обнаружено, поскольку отсутствуют пики Pt—O в области расстояний ~2 Å. Вероятнее всего, такие изменения в амплитудах при идеальном совпадении положений и формы определяются реальным уменьшением координационного числа и, следовательно, амплитуды для маленьких металлических частиц [19]. Можно предположить, что образец VII содержит платину в виде высокодисперсных объемных наночастиц металла.

Таким образом, сравнительный анализ данных ПЭМВР и EXAFS для одних и тех же образцов катализаторов дает противоречивые представления о структуре частиц нанесенной платины в связи с восстановительной трансформацией активного компонента под воздействием высокоэнергетического электронного пучка при съемках микрофотографий высокого разрешения. В представленной работе установлено, что при исследовании катализаторов для структурно-чувствительных реакций корректная информация о состоянии и дисперсности активного компонента может быть получена только при комбинации методов исследования дисперсности (например, микроскопии или хемосорбции) со спектральными методами, не меняющими состояния частиц активного компонента (например, спектроскопии рентгеновского поглощения). Применение только одного типа методов (например, ПЭМВР) даже при сверхсовременных характеристиках использованного прибора может привести к ошибочным выводам о структуре нанесенных частиц благородного металла [20].

ВЫВОДЫ

Комбинация методов ПЭМВР и XAFS (EXAFS/XANES) показала возможность получения различных состояний высокодисперсных частиц нанесенной платины на поверхности катализаторов путем изменения деталей процедуры их приготовления. Нанесенные объемные или поверхностные оксиды Pt(II) или Pt(IV) могут быть получены простой пропиткой неактивированного носителя растворами нитрата платины, отличающимися кислотностью. Для получения на поверхности смешанных металл-оксидных структур необходимо включить в процедуру приготовления кислотную предобработку носителя. При этом частичное восстановление активного компонента происходит в мягких термоокислительных условиях (400 °С) с образованием наиболее активного в окислении смешанно-валентного ионно-металлического состояния благородного металла, а функцию восстановителя выполняет уксусная кислота, которая используется для предобработки носителя. Более жесткие условия прокаливания (600 °С) позволяют получать катализаторы с нанесенными объемными частицами металлической платины, а мягкая восстановительная обработка (300 °С, H₂) металл-оксидных частиц ведет к формированию двумерных поверхностных металлических частиц, сильно взаимодействующих с оксидным носителем.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям РФ (Гос. контракт № 02.518.11.7128) и Рособразования (Гос. контракт № П 252

от 23.07.2009), а также Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 08-03-01016, 08-03-01150, 08-03-92502-НЦНИЛ, 09-03-01012) и Президиума РАН Программа № 27 (проекты 12, 13 и 51).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hicks R.F., Qi H., Young M.L., Lee R.G. // *J. Catal.* – 1990. – **122**. – P. 280.
2. Gelin P., Primet M. // *Appl. Catal. B. – Environ.* 2002. – **39**. – P. 1.
3. Burch R., Hayes M.J. // *J. Mol. Catal. A.* – 1995. – **100**. – P. 13.
4. Becker E., Carlsson P.-A., Grönbeck H., Skoglund M. // *J. Catal.* – 2007. – **252**. – P. 11.
5. Beck I.E., Bukhtiyarov V.I., Pakharukov I.Yu. et al. // *J. Catal.* – 2009. – **268**. – P. 60.
6. Бекк И.Э., Коневец Д.А., Зайковский В.И. и др. // Способ получения растворов нитратов платины и платиновых катализаторов на их основе. Патент РФ № 2352391. Заявлено 12.12.2007 г. Опубликовано 20.04.2009 г. Бюлл. изобретений № 11.
7. Beck I.E., Kriventsov V.V., Fedotov M.A. et al. // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A.* – 2009. – **603**, N 1-2. – P. 183.
8. Kochubey D.I. EXAFS spectroscopy of catalysts. – Novosibirsk: Nauka, 1992.
9. Klementiev K.V., code VIPER for Windows, freeware: www.desy.de/~klmn/viper.html; Klementev K.V. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2001. – **34**. – P. 209.
10. Binsted N., Campbell J.V., Gurman S.J., Stephenson P.C. // EXCURV92 program, SERC Daresbury Laboratory, UK, 1991.
11. Sinfelt J.H., Meitzner G.D. // *Acc. Chem. Res.* – 1993. – **26**, N 1. – P. 1.
12. Yoshida H., Nonoyama S., Yazawa Y., Hattori T. // *Phys. Sci.* – 2005. – **115**. – P. 813.
13. Ankudinov A.L., Ravel B., Rehr J.J., Conradson S.D. // *Phys. Rev. B.* – 1998. – **58**. – P. 7565.
14. Beck I.E., Kriventsov V.V., Ivanov D.P. et al. // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A.* – 2009. – **603**, N 1-2. – P. 108.
15. ICSD/Retrieve Database, ICSD Collection Codes 24922, 24923 (for a-PtO₂); ICSD Collection Codes 202407, 30443, 24925 (for b-PtO₂).
16. ICSD/Retrieve Database, ICSD Database, ICSD Collection Code 76153 (for Pt⁰).
17. ICSD Database, ICSD Collection Code 26599 (for PtO).
18. Vaarkamp M., Miller J.T., Modica F.S., Koningsberger D.C. // *J. Catal.* – 1996. – **163**. – P. 294.
19. Benfield R.E. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1992. – **88**, N 8. – P. 1107.
20. Kwak J.H., Hu J., Mei D. et al. // *Science.* – 2009. – **325**. – P. 1670.