

УДК 546.9:541.128

DOI: 10.15372/KhUR20160209

## Исследование нанесенных ультрадисперсных частиц Pt с помощью хемосорбции и термодесорбции

О. А. ЯКОВИНА, А. С. ЛИСИЦЫН

*Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)**E-mail: yakovina@catalysis.ru*

### Аннотация

Представлены результаты хемосорбционных измерений и экспериментов по термодесорбции водорода, выполненных на образцах Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с нанокластерами Pt (размер  $\leq 1$  нм). Исследованы причины обратимого изменения адсорбционных свойств. Результаты сопоставлены с данными для наночастиц платины (с размером преимущественно 2–3 нм), нанесенных на “инертный” оксид (SiO<sub>2</sub>). Продемонстрирована высокая чувствительность хемосорбционных методов и ТПД к изменению состояния нанесенных кластеров металла при термообработках образцов в восстановительной и нейтральной средах. Показано, что адсорбция водорода на ультрадисперсных системах является активированной, а адсорбционная емкость образцов, определяемая по кислород-водородному титрованию, может уменьшаться в процессе многократного титрования. Отмечено сильное влияние H<sub>2</sub>O на термодесорбцию водорода с образцов Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, восстановленных при высокой температуре. Представлена интерпретация полученных результатов, учитывающая структурные изменения нанокластеров в области низких температур и образование кислородных вакансий на границе раздела металл – носитель под действием H<sub>2</sub> при высокой температуре.

**Ключевые слова:** Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/SiO<sub>2</sub>, наночастицы, нанокластеры, хемосорбция, ТПД

### ВВЕДЕНИЕ

К нанокластерам относятся частицы с размером менее 2 нм [1], которые по своим свойствам занимают промежуточное положение между обычными наночастицами и изолированными атомами металла. Предельно малый размер кластеров (квантовые эффекты) и координационная ненасыщенность атомов, составляющих такие кластеры, открывают новые возможности для применения этих объектов в самых разных областях [2]. Вместе с тем, малый размер кластеров выводит за границу применимости большинство физических методов исследования и требует использования дорогостоящего оборудования, что существенно осложняет как фундаментальные, так и прикладные исследования. Дополнительные трудности возникают при изучении процессов с участием водорода, который в большинстве каталитических процессов служит реа-

гентом, добавкой, интермедиатом или продуктом, но не детектируется спектроскопическими методами. По этим причинам привлекательны такие относительно простые и доступные методы, как хемосорбция и термодесорбция. В настоящее время хемосорбционные измерения в основном применяют для оценки дисперсности наночастиц (т. е. доли поверхностных атомов:  $D = Pt_{\text{п}} / (Pt_{\text{п}} + Pt_{\text{о}})$ , где  $Pt_{\text{п}}$  и  $Pt_{\text{о}}$  – число атомов платины на поверхности и в объеме наночастиц соответственно), а термодесорбцию – для получения информации о характере связи адсорбата с поверхностными атомами металла. В данной работе мы попытались оценить возможность повышения информативности этих методов для изучения ультрадисперсных Pt-катализаторов.

В качестве модельной системы выбрана Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Гамма-оксид алюминия позволяет относительно легко получить нанесенные

нанокластеры Pt; кроме того, катализаторы Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наиболее широко используются в промышленности. Этим обусловлено интенсивное их исследование [3], в том числе с использованием хемосорбционных методов [4] и температурно-программируемой десорбции (ТПД) [5, 6]. В то же время пока остается открытым вопрос о причинах значительных изменений каталитических свойств, которые наблюдаются при обработках образцов Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в H<sub>2</sub> при высоких температурах и которые невозможно объяснить спеканием металла [7]. Цели нашего исследования: 1) получение информации об адсорбционных свойствах нанокластеров Pt по сравнению со свойствами обычных наночастиц Pt; 2) предложение способов повышения чувствительности адсорбционных методов; 3) выявление причин изменения свойств катализаторов Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> под воздействием H<sub>2</sub>.

Основные эксперименты проведены с образцами 0.5 % Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 1 % Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в которых содержались исключительно кластеры Pt с размером менее 1 нм. Их свойства сопоставлены со свойствами наночастиц Pt обычного размера на инертном (SiO<sub>2</sub>) и восстанавливаемом оксиде (TiO<sub>2</sub>). Для повышения точности хемосорбционных измерений и результатов ТПД содержание Pt в таких образцах увеличено до 2.5 мас. % по причине пониженной дисперсности наночастиц.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получали методами, которые используются при синтезе катализаторов риформинга и обеспечивают наиболее высокую дисперсность металла [8]. В качестве носителя выбраны образцы  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $S_{\text{ВЕТ}} = 190\text{--}220 \text{ м}^2/\text{г}$ ; фракция 100–200 мкм), которые практически не содержали минеральных примесей (рентгенофлуоресцентный анализ показал только наличие следующих соединений, мас. %: SiO<sub>2</sub> <0.1, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> <0.04, CaO <0.04, ZnO <0.2, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> <0.02). Предшественник металла (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, водный раствор) равномерно адсорбировали на поверхности носителя (проверка по распределению предшественника на исходном, экструдированном носителе; размер экструдатов 1.5×5 мм), да-

лее образцы сушили на воздухе. Последующие обработки проводили *in situ*. Стандартная обработка включала прокалывание в токе O<sub>2</sub> (25 см<sup>3</sup>/мин, 770 К, 1 ч), восстановление в токе H<sub>2</sub> (25 см<sup>3</sup>/мин, 670 К, 1 ч) и дегазирование в токе инертного газа (Ar, 25 см<sup>3</sup>/мин, 770 К, 0.5 ч). Образцы Pt/SiO<sub>2</sub> и Pt/TiO<sub>2</sub>, использованные для сравнения, готовили методом пропитки носителя по влагоемкости (на данных носителях H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> не адсорбируется или адсорбируется слабо). После сушки образцов до воздушно-сухого состояния их обрабатывали *in situ* так же, как и образцы Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Эксперименты по хемосорбции и ТПД-H<sub>2</sub> проводились на проточной установке AutoChem II 2920 (Micromeritics), оснащенной детектором по теплопроводности (ДТП). Образец (массой 400 мг) загружали в U-образный кварцевый реактор на подложку из кварцевой ваты. Использовали газы и газовые смеси особой чистоты (He, H<sub>2</sub>, 99.9999%) или после дополнительной очистки (Ar, O<sub>2</sub>, 99.999%, дополнительная очистка на колонках VICI).

Хемосорбционные измерения проводили в импульсном режиме. Образец предварительно дегазировали и охлаждали до комнатной температуры в токе аргона. Адсорбтив дозировали с помощью шестиходового крана, с интервалом 2–3 мин, используя газовые смеси состава 10 % H<sub>2</sub>/Ar, 10 % O<sub>2</sub>/He или 10 % CO/He (объем петли 1 см<sup>3</sup>). Количество поглощенного адсорбтива  $V_a$  рассчитывали по формуле:  $V_a = A(N - \sum S_i/S_e)$ , где  $S_e$  – площадь пика при насыщении;  $\sum S_i$  – сумма всех пиков;  $A$  – объем адсорбтива при одном импульсе;  $N$  – число импульсов. Аналогично проводили титрование адсорбированного водорода кислородом (ОТ). При многократном титровании водород и кислород подавали из разных газовых линий с промежуточной продувкой реактора в инертном газе в течение 3 мин.

Эксперимент по ТПД-H<sub>2</sub> состоял из следующих стадий: 1) дегазирование образца (Ar, 770 К, 15–30 мин) и охлаждение до требуемой температуры; 2) обработка водородом (импульсами или в токе); 3) продувка при 300 К в токе Ar (15–20 мин) для удаления слабосвязанного водорода и стабилизации нулевой линии; 4) нагрев в токе Ar до 770 К (50 К/мин) и мониторинг выделяющегося H<sub>2</sub>. По достижении конечной температуры (770 К)

опыт продолжали в изотермическом режиме (примерно 5 мин). Воспроизводимость данных хемосорбционных измерений (соотношение H/Pt) соответствовала  $\pm 3$  отн. %, для ТПД-Н<sub>2</sub>  $\pm 10$  отн. %. В экспериментах по ТПД-Н<sub>2</sub>O в качестве газа-носителя использовали гелий, калибровку проводили по Ag.

При исследовании образцов методом ПЭМ использован электронный микроскоп JEM-2010 (JEOL) с разрешением по решетке 0.14 нм и напряжением 200 кВ; энергодисперсионный рентгеновский микроанализ (ЭРМ) выполнен на спектрометре Phoenix с Si (Li)-детектором (разрешение 130 эВ).

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

На рис. 1 приведены репрезентативные снимки ПЭМ для образцов на основе  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>. В двух последних случаях (см. рис. 1, б, в) проявляются контрастные частицы Pt со средним размером  $\langle d_N \rangle$ , равным 2.7 и 1.9 нм соответственно. Напротив, на снимках ПЭМ образца 2.5%Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> видны только отдельные кластеры Pt с размером не более 1 нм (см. рис. 1, а). Из-за малого размера кластеры слабо различаются на фоне носителя, а их концентрация не соответствует расчетным данным элементного рентгенофлуоресцентного анализа и ЭРМ. Еще менее за-

метны кластеры Pt на снимках ПЭМ образца 1 % Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а в образце 0.5 % Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> они практически не детектировались данным методом. Таким образом, размер большинства частиц Pt в этих образцах достигает доли нанометра, а сами частицы состоят всего из нескольких атомов или нескольких десятков атомов.

Данные ЭРМ подтвердили равномерное распределение платины по носителю, а результаты РФА – отсутствие крупных частиц платины в образцах (0.5–2.5 %)Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Наличие нано- и субнанокластеров Pt характерно для катализаторов риформинга и обусловлено сильным взаимодействием с поверхностью  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> предшественника металла и образующихся кластеров [9]. Последнее обеспечивает устойчивость кластеров к спеканию в процессе высокотемпературных обработок в восстановительной и инертной средах. Как свидетельствуют недавно опубликованные данные HAADF-STEM, кластеры Pt в образцах  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сохраняют размер менее 2 нм даже при 970 К (под H<sub>2</sub>) [10].

В табл. 1 (образцы № 1–3) приведены хемосорбционные данные для образцов, приготовленных на трех оксидных носителях при одинаковом содержании Pt и температуре восстановления. Видно, что для образцов 2.5 % Pt/SiO<sub>2</sub> и 2.5 % Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при использовании водорода в качестве адсорбата полученные результаты хорошо согласуются с

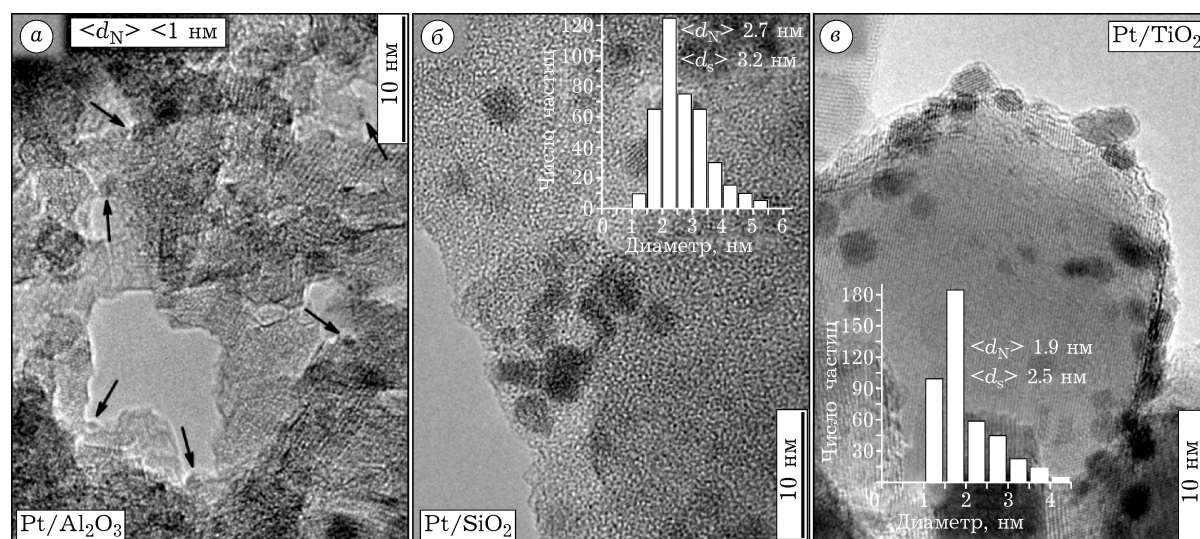


Рис. 1. Снимки ПЭМ и гистограммы распределения частиц Pt по размеру в образцах на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а), SiO<sub>2</sub> (б), TiO<sub>2</sub> (в). Содержание Pt во всех образцах 2.5 мас. %.

ТАБЛИЦА 1

Результаты хемосорбционных измерений для образцов с различными носителем и температурой восстановительной обработки

Номер образца	Образцы	$T_b, K$	H/Pt	O/Pt	CO/Pt
1	2.5 % Pt/SiO <sub>2</sub>	670	0.38	0.29	0.31
2	2.5 % Pt/TiO <sub>2</sub>	670	0.10	–	–
3	2.5 % Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	670	0.94	0.40	0.62
4	0.5 % Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	570	1.35	0.36	0.75
5	0.5 % Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	670	1.16	0.40	0.74
6	0.5 % Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	770	0.88	–	0.69
7	0.5 % Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	870	0.57	0.50	0.53

данными ПЭМ (см. рис. 1). Расчет дисперсности Pt по формуле:  $D_{ПЭМ} = 1.08 / \langle d_s \rangle$  [11] ( $\langle d_s \rangle$  – средний объемно-поверхностный размер, нм;  $\langle d_s \rangle = \sum N_i d_i^3 / \sum N_i d_i^2$ , где  $N_i$  – число частиц с размером  $d_i$ ) дает для образца 2.5 % Pt/SiO<sub>2</sub> значение  $D_{ПЭМ} = 0.34$ , что близко к значению H/Pt = 0.38 для этого образца (см. табл. 1). Малый размер кластеров в образцах Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обуславливает высокую долю поверхностных атомов металла и, следовательно, повышенную адсорбционную емкость: соотношение H/Pt (0.94) для образца № 3 (см. табл. 1) близко к значению, ожидаемому для атомарно-дисперсного состояния. Низкие значения H/Pt для Pt/TiO<sub>2</sub> (образец № 2, который содержит более мелкие частицы Pt по сравнению с образцом Pt/SiO<sub>2</sub>, см. рис. 1, б, в), по-видимому, связаны с проявлением известного эффекта блокировки поверхности платины субоксидами титана в процессе восстановительной обработки при 670 К [12].

Сопоставление отношений адсорбат/Pt, полученных для образца Pt/SiO<sub>2</sub> с использованием трех адсорбатов, показывает, что адсорбционная емкость уменьшается в ряду: H/Pt > CO/Pt > O/Pt. Такое соотношение типично для адсорбции на наночастицах платины и отражает зависимость стехиометрии адсорбции (число атомов/молекул адсорбата в расчете на поверхностный атом металла) от типа адсорбата. Так, на платиновой черни соотношение H/Pt<sub>н</sub> = 1, а O/Pt<sub>н</sub> ≤ 0.7 [13]. Как следует из данных для образца № 3 (см. табл. 1), ряд H/Pt > CO/Pt > O/Pt справедлив и для нанесенных нанокластеров Pt, при-

чем зависимость адсорбционной емкости от типа адсорбата усиливается. Особенно ярко это проявляется в случае образцов с пониженным содержанием Pt, для которых следует ожидать уменьшения размера нанесенных кластеров. Если для образца Pt/SiO<sub>2</sub> (№ 1, см. табл. 1) соотношение  $H_{адс}/O_{адс} = 1.3$ , то для образца 0.5 % Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (№ 5), восстановленного при той же температуре, оно возрастает до 2.9. Увеличение отношения H/Pt<sub>н</sub> и одновременное снижение значений O/Pt<sub>н</sub> для высокодисперсных Pt-катализаторов наблюдалось и ранее [14], хотя эффект был выражен слабее ( $H_{адс}/O_{адс} = 2$ ). Предполагается также, что на поверхности  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> реализуется особое состояние платины (так называемая Pt<sup>σ</sup> [15]), для которого характерна стехиометрия адсорбции кислорода O/Pt = 0.5, а соотношение H/Pt может достигать 2 [4, 15].

На рис. 2 представлены результаты хемосорбционных измерений, выполненных при различной температуре. Видно, что адсорбционная емкость образца Pt/SiO<sub>2</sub> монотонно увеличивается при понижении температуры, а это типично для адсорбции водорода на наночастицах Pt [14] и указывает на протекание адсорбции без активационного барьера [16]. В области повышенных температур ( $T > 300$  К) для образца Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдаются те же закономерности, однако адсорбционная емкость при 300 и 215 К одинаковая. Хемосорбционные измерения при 300 и 215 К

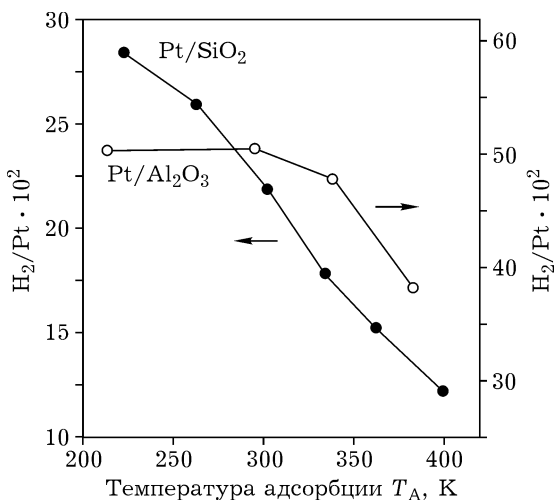


Рис. 2. Адсорбционная емкость образцов 1 % Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 2.5 % Pt/SiO<sub>2</sub>, восстановленных при 670 К, в зависимости от температуры (адсорбционные измерения в импульсном режиме).

ТАБЛИЦА 2

Объем адсорбированного водорода на образце 1 % Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в зависимости от условий обработки

Номер опыта	Условия обработки водородом	H/Pt (OT)	H/Pt (TPD)
1	Импульсный режим, 295 К	1.00	0.89
2	Ток H <sub>2</sub> , 295 К, 15 мин*	1.33	1.15
3	Ток H <sub>2</sub> , 370 К, 15 мин*	1.54	1.29
4	Ток H <sub>2</sub> , 420 К, 15 мин*	1.56	1.31

\*Последующее охлаждение в H<sub>2</sub> до 295 К (при необходимости) и продувка в токе Ar (20 мин).

выполнены на ряде образцов Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и демонстрируют тот же результат: для всех образцов, восстанавливавшихся при стандартной температуре (670 К), адсорбционная емкость при 215 К не превышала значений, характерных для 300 К (при точности ±3 отн. %). Полученные данные свидетельствуют о том, что адсорбция H<sub>2</sub> на наноклстерах Pt требует активации. В литературе редко встречаются примеры активированной адсорбции H<sub>2</sub> на Pt-катализаторах, хотя сам эффект отмечен давно [17] и находит подтверждение в современных исследованиях системы Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [4, 15].

На активированный характер адсорбции H<sub>2</sub> на наноклстерах Pt указывают и данные табл. 2. В этом случае образец обработан H<sub>2</sub> в импульсном режиме (№ 1) либо в токе 100 % водорода при 295 К (№ 2) и повышенной температуре (№ 3 и 4). Далее слабосвязанный водород удаляли в токе инертного газа и определяли объем адсорбированного водорода по кислородному титрованию (OT) и с помощью ТПД-H<sub>2</sub>. Сопоставление значений H/Pt показывает, что образец прочно адсорбирует (учитывая продувку в Ar) значительно больше водорода при обработках в токе H<sub>2</sub> (режимы № 2–4) по сравнению с импульсной подачей адсорбтива (№ 1). Условия опыта № 1 те же, что и при обычных хемосорбционных измерениях, описанных в экспериментальной части. В данном случае наблюдалось полное поглощение трех импульсов H<sub>2</sub> и последующее быстрое достижение насыщения. По данным ТПД, при удвоении числа импульсов (с 7 до 14) объем адсорбированного водорода практически не изменялся. Увеличение времени обработки в токе H<sub>2</sub> более 15 мин (30–45 мин) также слабо влияет на соотношение

H/Pt (увеличение в пределах погрешности измерений). Повышенное соотношение H/Pt в опытах № 2–4 указывает на то, что адсорбция H<sub>2</sub> на образцах Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> зависит как от температуры (в пределах до 370 К), так и от давления адсорбтива (в опыте № 1 парциальное давление H<sub>2</sub> над образцом при импульсной подаче не превышало 10 торр). В тех же условиях эксперимента в случае образца 2.5 % Pt/SiO<sub>2</sub> соотношение H/Pt оставалось неизменным, чего и следовало ожидать для наночастиц Pt обычного размера.

Интересно отметить, что для образцов Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> отношение H/Pt значительно превышало 1 (см. табл. 2) и достигало 1.7 (при содержании Pt 0.5 мас. % и температуре восстановления 570 К). Это близко к H/Pt = 1.9–2.3, полученным для образцов Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по данным XANES [18] (при 1–21 атм H<sub>2</sub>). Согласно расчетам [19], кластеры Pt<sub>13</sub> способны адсорбировать до 3.3 атомов водорода в расчете на один атом платины, однако для этого требуется перестройка структуры кластера из плоской (на грани (100) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в трехмерную. Изменение геометрии кластеров Pt под действием H<sub>2</sub> недавно подтверждено методом HERFD-XANES [20]. Необходимость преодолеть взаимодействие кластера с носителем может обуславливать активированный характер адсорбции H<sub>2</sub> на нанесенных наноклстерах Pt (см. рис. 2, табл. 2). Для более крупных частиц структурные изменения менее вероятны, как по кинетическим, так и по термодинамическим причинам, что объясняет отсутствие активированной адсорбции H<sub>2</sub> на большинстве Pt-катализаторов (с частицами платины обычного размера).

Данные хемосорбционных измерений для образца 0.5 % Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (см. табл. 1, № 4–7) свидетельствуют об изменении адсорбционных свойств нанокластеров при повышении температуры восстановления. Количество адсорбированного водорода уменьшается, тогда как поглощение кислорода растет, и при T<sub>восст</sub> = 870 К отношения H/Pt, O/Pt и CO/Pt становятся примерно одинаковыми. Изменение свойств нанесенных кластеров с температурой восстановления отражают и данные кислородного титрования (рис. 3, а).

В данном случае образец после восстановления охлаждали в токе водорода, избыток

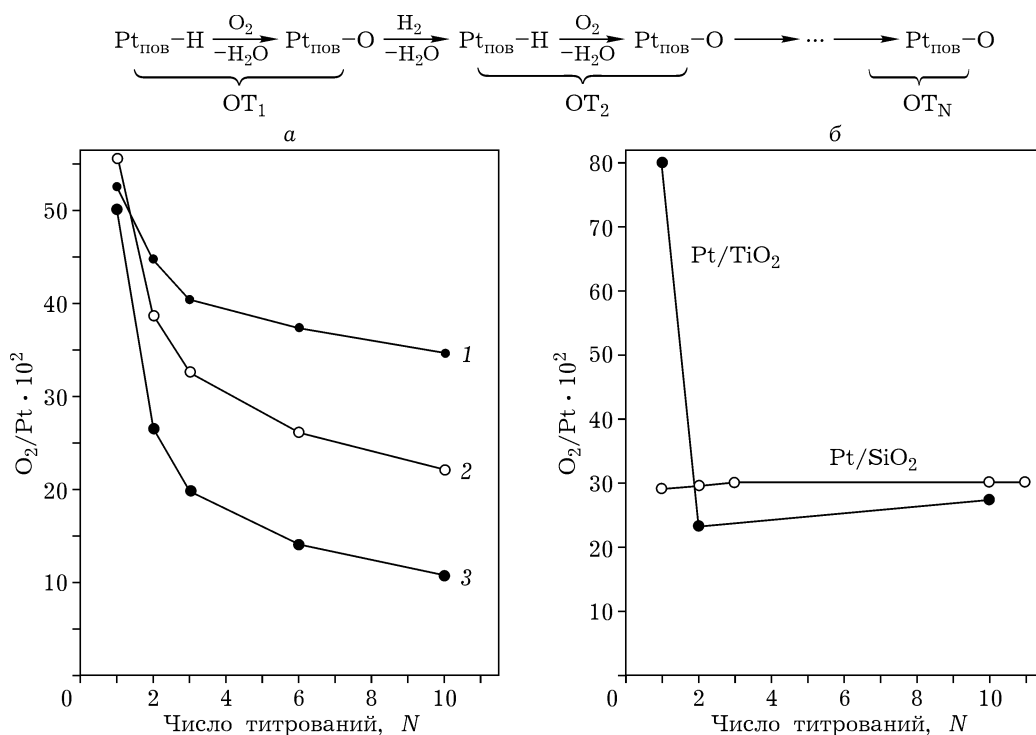


Рис. 3. Изменение “видимой” адсорбционной емкости образцов в процессе многократных кислородных титрований в импульсном режиме: а – 0.5 % Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после восстановления при 570 (1), 670 (2) и 770 К (3); б – 2.5 % Pt/SiO<sub>2</sub> и 2.5 % Pt/TiO<sub>2</sub>, восстановленные при 670 К.

водорода удаляли в токе гелия. Значения  $O_2/Pt$  соответствуют объему кислорода, поглощенному при титровании. Как следует из данных рис. 3, а, значения  $O_2/Pt$  при первом титровании близки между собой, корреляция с температурой восстановления образца отсутствует. При повторных титрованиях (см. рис. 3, схема) ситуация изменяется: адсорбированный кислород титруется водородом, затем повторяется кислородное титрование. Независимо от температуры восстановления образца, значения  $OT_N$  меньше по сравнению с  $OT_1$  и продолжают снижаться при увеличении числа циклов  $N$ . Кроме того, степень уменьшения “видимой” адсорбционной емкости зависит от температуры восстановления образца, и значение  $OT_{10}$  для образца с  $T_{\text{восст}} = 570$  К составляет только 20 % от значения  $OT_1$ .

Это кардинально отличается картины, наблюдаемой для образца Pt/SiO<sub>2</sub> (см. рис. 3, б) и типичной для Pt-катализаторов в целом (постоянство значений  $OT_N$  при многократном титровании [13]), и от результатов для образца Pt/TiO<sub>2</sub>. Последний также характеризуется изменением значений  $OT$  (см. рис. 3, б), но

только при переходе от первого ко второму циклу. Это легко объяснить появлением ионов  $Ti^{3+}$  при восстановлении образца, окисление которых и обеспечивает повышенные значения  $O_2/Pt$  при первом титровании. Чем выше температура восстановления образца Pt/TiO<sub>2</sub>, тем больше соотношение  $OT_1/OT_2$ , тогда как для образцов Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдается обратное (см. рис. 3, а).

Мы подробно исследовали образцы с помощью ТПД-Н<sub>2</sub> (рис. 4). Образцы предварительно восстанавливали при 670 К, дегазировали при 770 К и вновь обрабатывали в токе Н<sub>2</sub> при требуемой температуре (15 мин); после охлаждения в водороде до комнатной температуры и продувки аргоном (20 мин) начинали ТПД. Видно, что профили ТПД-Н<sub>2</sub> для образца Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (см. рис. 4, а, и кривая 1 на рис. 4, б) сильно зависят от температуры предварительной обработки в Н<sub>2</sub>, с увеличением которой десорбция Н<sub>2</sub> смещается в область более высоких температур. Подобные изменения кривых ТПД-Н<sub>2</sub> отмечали и в других работах (например, [5]), объясняя этот эффект образованием более прочной связи

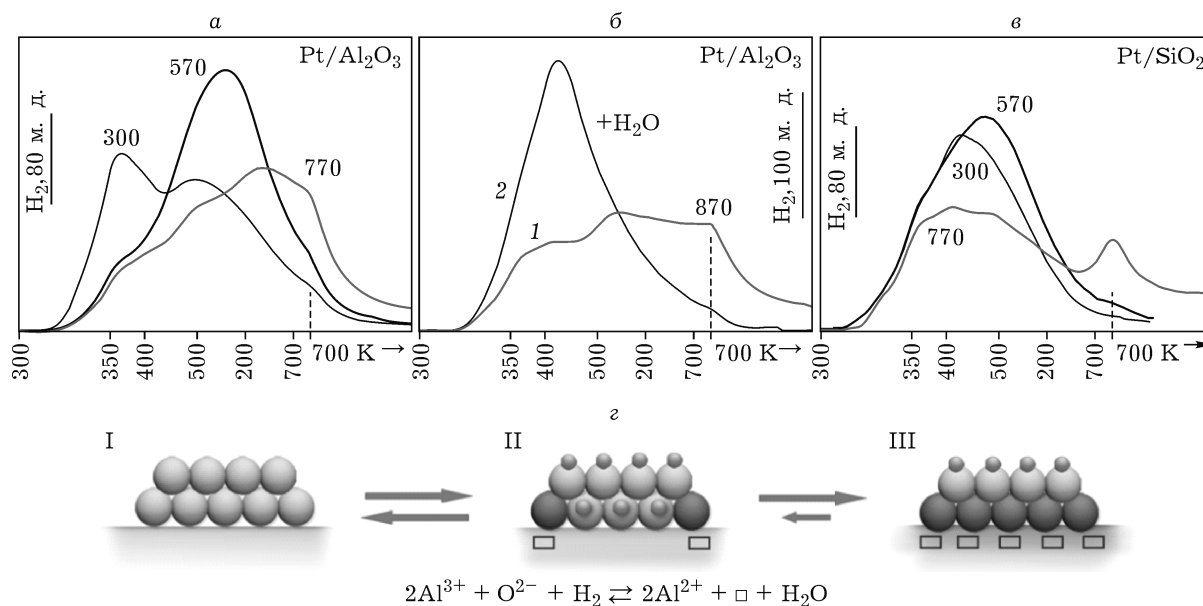


Рис. 4. Профили ТПД-Н<sub>2</sub> образцов 1 % Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а, б) (1 – после восстановления, 2 – после введения в образец ~200 мкмоль Н<sub>2</sub>O посредством О<sub>2</sub>/Н<sub>2</sub> титрований) и 2.5 % Pt/SiO<sub>2</sub> (в), обработанных в токе Н<sub>2</sub> при различных температурах (указаны у кривых, К), и схема протекающих процессов (z).

между атомами Pt и H. Однако выделение водорода продолжается даже при 770 К (см. рис. 3, а), что нехарактерно для водорода, адсорбированного на поверхности платины [21].

Для него несвойственно и сильное влияние воды на профиль ТПД-Н<sub>2</sub>, что наблюдалось независимо от способа подачи Н<sub>2</sub>O на образец. На рис. 4, б представлены данные для образца, обработанного водородом при 870 К, но во втором случае перед ТПД провели 20 титрований О<sub>2</sub>/Н<sub>2</sub>, которые генерировали (суммарно) примерно 200 мкмоль Н<sub>2</sub>O (проверено в аналогичных экспериментах по ТПД-Н<sub>2</sub>O). С целью полного удаления адсорбированного кислорода образец после титрований обрабатывали в токе Н<sub>2</sub> (300 К, 15 мин), аналогично одному из опытов на рис. 4, а. Известно, что поверхность платины гидрофобная, поэтому Н<sub>2</sub>O не влияет ни на адсорбцию, ни на десорбцию водорода [22]. Между тем наличие значительного количества Н<sub>2</sub>O в образце № 2 (см. рис. 4, б) кардинально изменяет профиль ТПД-Н<sub>2</sub>, вызывая сдвиг десорбции Н<sub>2</sub> в низкотемпературную область. При подаче на образец Н<sub>2</sub>O в виде жидкой фазы (2–3 мкл) десорбция Н<sub>2</sub> при 770 К также не фиксируется, но сдвиг в низкотемпературную область менее четкий. Последнее, очевидно, обусловлено тем, введенная вода

задерживается в самых первых слоях образца, который ведет себя как эффективный сорбент, тогда как при генерировании Н<sub>2</sub>O посредством титрований она равномерно распределяется по всем слоям образца. Уменьшение числа титрований (до 3–5) в данном случае слабо влияло на десорбцию Н<sub>2</sub> при 770 К, по-видимому, из-за высокой степени дегидроксилирования носителя в ходе предварительной обработки образца в Н<sub>2</sub> при 870 К и расхода определенного количества генерированной Н<sub>2</sub>O на регидроксилирование. Это также свидетельствует о том, что сама по себе обработка образца в кислороде при низкотемпературном титровании не играет никакой роли.

Аналогичное влияние воды на кривые ТПД-Н<sub>2</sub> для образцов Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдалось ранее в работе [6], но было отнесено к действию примесей железа (без подробного исследования). Мы провели ряд дополнительных экспериментов, которые позволили исключить действие побочных факторов. Результаты, полученные при варьировании поверхностной концентрации Pt, предшественника металла, источника Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, условий синтеза образцов и ТПД, подтвердили, что закономерности, наблюдаемые на рис. 4, характерны для всех катализаторов Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Наиболее вероятное объяснение этому – проте-

кание химических процессов по уравнению, которое приведено на рис. 4. При высокой температуре ( $>470$  К) в присутствии водорода начинается образование кислородных вакансий, число которых растёт с повышением температуры и которые обуславливают выделение  $H_2$  в процессе ТПД по обратной реакции (при взаимодействии с  $H_2O$  или гидроксильными группами носителя). При обработках образцов в  $H_2$  до 670 К наблюдаемые изменения полностью обратимы, и профили ТПД- $H_2$  не зависели от последовательности проведения экспериментов.

Образование кислородных вакансий на поверхности носителя катализируется Pt и хорошо известно для систем на восстанавливаемых оксидах, таких как  $TiO_2$ . В отличие от последних, образование вакансий в системе Pt/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  происходит только на границе раздела металл – носитель и носит ограниченный характер. Последнее выражается в примерно одинаковом объеме водорода, который выделяется в процессе ТПД, а также в близких значениях ОТ при титровании образцов, обработанных водородом при разных температурах. Интересно, что аналогичные изменения кривых ТПД- $H_2$  после высокотемпературных обработок имеют место и для образцов Pt/ $SiO_2$  (см. рис. 4, в), но в данном случае этот эффект выражен в меньшей степени, как этого и следовало ожидать для наночастиц с уменьшением доли краевых атомов металла, находящихся в контакте с носителем.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методы, основанные на хемосорбции и термодесорбции, оказываются весьма чувствительными к состоянию нанесенных нанокластеров платины и значительно более информативны, чем считается в настоящее время. Полученные результаты свидетельствуют о сильных различиях в адсорбционных свойствах наночастиц и нанокластеров металла, что проявляется в усилении зависимости стехиометрических коэффициентов от природы адсорбата, достижении “сверхвысоких” значений  $H/Pt$ , активированном характере адсорбции водорода на нанокластерах и снижении их “видимой” адсорбционной емкости в

процессе многократного кислородно-водородного титрования. Также установлено сильное и обратимое изменение состояния нанесенных частиц металла в зависимости от температуры и среды, что позволяет объяснить влияние высокотемпературных восстановительных обработок на каталитические свойства систем Pt/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  и Pt/ $SiO_2$ . Изменение свойств в области высоких температур, по видимому, обусловлено образованием кислородных вакансий в структуре носителя на границе раздела с металлом и имеет место как для наночастиц, так и для нанокластеров Pt. Такие процессы оказываются возможны при температурах, которые обычно используют при синтезе и каталитических испытаниях. Уникальной особенностью нанокластеров является возможность структурных изменений самого кластера при адсорбции водорода, что объясняет активированную адсорбцию и изменение свойств Pt/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  при восстановительных обработках в области относительно низких температур.

Работа выполнена при поддержке РАН и ФАНО России (проект № V.45.3.5).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Lu Y., Chen W. // *Chem. Soc. Rev.* 2012. Vol. 41. P. 3594–3623.
- 2 Li Y., Somorjai G. A. // *Nano Lett.* 2010. Vol. 10. 2289–2295.
- 3 Antos G. J., Aitani A. M. *Catalytic Naphtha Reforming*. Second Ed. NY: Dekker, 2004. 602 p.
- 4 Belyi A. S., Smolikov M. D., Kir'yanov D. I., Udras I. E. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2007. Vol. 77. P. 2243–2254.
- 5 Menon P. G., Froment G. F. // *J. Catal.* 1979. Vol. 59. P. 138–147.
- 6 Ehwald H., Leibnitz U. // *Catal. Lett.* 1996. Vol. 38. P. 149–155.
- 7 Paal Z., Menon P. G. // *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1983. Vol. 25. P. 229–324.
- 8 Boitiaux J. P., Deves J. M., Didillon B., Marcilly C. R. // *Catalytic Naphtha Reforming* / Antos G. J., Aitani A. M., Parera J. M (Eds). NY: Dekker, 1995. P. 79–111.
- 9 Chizallet C., Raybaud P. // *Catal. Sci. Technol.* 2014. Vol. 4. P. 2797–2813.
- 10 Bradley S. A., Sinkler W., Blom D. A., Bigelow W., Voyles P. M., Allard L. F. // *Catal. Lett.* 2012. Vol. 142. P. 176–182.
- 11 Lemaitre J. L., Menon P. G., Delannay F. // *Characterization of Heterogeneous Catalysts* / Delannay F. (Ed.). NY: Dekker, 1984. P. 299–365.
- 12 Fu Q., Wagner T. // *Surf. Sci. Rep.* 2007. Vol. 62. P. 431–498.
- 13 Rear D. J. O., Loffler D. G., Boudart M. // *J. Catal.* 1990. Vol. 121. P. 131–140.
- 14 Kobayashi M., Inoue Y., Takahashi N., Burwell R. L., Jr., Butt J. B., Cohen, J. B. // *J. Catal.* 1980. Vol. 64. P. 74–83.



- 15 Белый А. С. Научные основы конструирования катализаторов риформинга бензиновых фракций. Технология производства и эксплуатации новых катализаторов. Развитие технологии процесса: дис. ... д-ра хим. наук. Омск, 2002. 329 с.
- 16 Hammer B, Norskov J. K. // *Nature* 1995. Vol. 376. P. 238–240.
- 17 Dixon L. T., Barth R., Kokes R. J., Gryder J. W. // *J. Catal.* 1975. Vol. 37. P. 376–382.
- 18 Mistry H., Behafarid F., Bare S.R., Cuenya B.R. // *ChemCatChem* 2014. Vol. 6. P. 348–352.
- 19 Mager-Maury C., Bonnard G., Chizallet C., Sautet P., Raybaud P. // *ChemCatChem* 2011. Vol. 3. P. 200–207.
- 20 Gorczyca A., Moizan V., Chizallet C., Proux O., Net W. D., Lahera E., Hazemann J.-L., Raybaud P., Joly Y. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. Vol. 53. P. 12426–12429.
- 21 Thomas V. D., Schwank J. W., Gland J. L. // *Surf. Sci.* 2002. Vol. 501. P. 214–234.
- 22 den Dunnen A., van der Niet M. J. T. C., Koper M. T. M., Juurlink L. B. F. // *J. Phys. Chem. C.* 2012. Vol. 116. P. 18706–18712.

