

УДК 539.262:548.736.3:543.427.2:544.478.02

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРА EuroPt-1 РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ И EXAFS СПЕКТРОСКОПИИ

© 2009 Э.М. Мороз, В.В. Кривенцов, Д.И. Кочубей*

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 3 апреля 2008 г.**С доработки — 27 февраля 2009 г.*

Методами радиального распределения электронной плотности (РРЭП) и EXAFS проведено исследование нанесенного катализатора Pt/SiO₂ (EuroPt-1). Установлено, что исходный образец катализатора, хранящийся на воздухе и не подвергавшийся никакой дополнительной обработке, содержит фазы металлической платины Pt⁰ и оксида платины PtO в соотношении ~1:2. При анализе данных EXAFS рассматривались три возможные структурные модели строения частиц платины. В модели 1 предполагалось наличие одного короткого расстояния Pt—Pt, одинакового для объема и поверхности частиц. В модели 2 рассматривались два различных расстояния Pt—Pt для объема и поверхности частиц. В модели 3 дополнительно предполагалось допущение о разнице соответствующих факторов Дебая—Валлера. Показано, что для окисленного образца модель 2 является более достоверной и расстояние Pt—Pt между поверхностными атомами укорочено на ~0,14 Å. Для восстановленных образцов полученные структурные данные могут быть согласованы в рамках третьей модели.

Ключевые слова: EXAFS, катализатор, платина, оксид, структура.**ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время многие авторы исследуют структуру ультрадисперсных металлических частиц, которые активно используются в катализе. При этом существует зависимость каталитических свойств от размеров частиц [1]. Возникает вопрос, являются ли различия свойств катализаторов следствием структурных особенностей малых частиц по отношению к массивному металлу или основные различия сводятся к изменению морфологии частиц.

Существует мало работ, в которых для катализаторов были зарегистрированы существенные структурные отличия от массивного металла [2, 3], хотя для ненанесенных малых металлических частиц или металлических пленок хорошо известны изменения величин кристаллографических параметров и стабилизация других кристаллических модификаций [4]. В первую очередь это объясняется способами приготовления катализаторов, которые обычно включают стадии высокотемпературного восстановления, а также релаксацией структуры в ходе реакции.

Это не исключает изменений, обусловленных влиянием поверхности, что приводит к различиям в структуре объема и поверхности катализатора. Так, для монокристаллов известно, что различие амплитуд тепловых колебаний для объема металла и его поверхности достигает двух раз [5]. Помимо того, из данных дифракции медленных электронов известно, что для монокристаллов межплоскостные расстояния для первого поверхностного слоя могут отличаться от объема [6]. Подобных эффектов следует ожидать и для малых частиц и, возможно, в больших масштабах. Однако большинство структурных исследований катализаторов не учитывают влияния поверхности и рассматривают частицы металла как имеющие единую структуру. В боль-

* E-mail: kochubey@catalysis.ru

шинстве случаев это оправдано, либо из-за особенностей данного катализатора, либо из-за того, что большинство структурных методов, используемых для изучения малых металлических частиц, чувствительны к объему частицы и нечувствительны к поверхности. В связи с этим представляет интерес рассмотрение случаев, когда наблюдается несоответствие между данными различных методов применительно к одному и тому же образцу. Для таких случаев можно проверить, не вызваны ли эти отличия неучетом вклада поверхности в структурные данные. В этом плане представляет особый интерес катализатор EuroPt-1, для которого такое противоречие давно известно и до сих пор не нашло объяснения. Программа создания серии стандартных европейских катализаторов, физико-химические свойства которых должны были подробно изучаться в различных организациях, была начата в конце 80-х годов. Катализатор EuroPt-1 был первым в этой серии. Его применение для химических исследований продолжается до сих пор [7—9] благодаря максимально полному его изучению в предыдущие годы. Поэтому данный катализатор является наиболее удобным объектом для анализа учета влияния поверхности на структуру наночастиц.

Стандартный платиновый катализатор EuroPt-1, содержащий высокодисперсные частицы платины на SiO_2 , являлся объектом многочисленных исследований. Обзор этих работ приведен в [7], наиболее подробно состав и структура поверхности этого катализатора обсуждены в [8, 9]. Авторы [8] путем сопоставления экспериментальных и рассчитанных по формуле Дебая дифракционных кривых установили, что исходный свежеприготовленный образец состоит из кубооктаэдрических кластеров, содержащих 55 атомов платины. Часть платины (36 % от общего количества) окислена и представлена фазой оксида платины — PtO . По методике растворения ионов платины смесью HCl/SnCl авторы [10] обнаружили ~50 % окисленной платины. Однако при определении фазового состава этого же образца методом EXAFS спектроскопии в [11—13] получено, что окислено ~90 % Pt. Следует отметить также, что при изучении методом EXAFS восстановленного катализатора EuroPt-1 установлено, что вся платина находится только в металлическом состоянии, но значения координационных чисел для кратчайшего расстояния Pt—Pt малы (~5,5) [14]. Исходя из этих значений координационных чисел авторы [14] построили структурную модель плоских частиц с преобладающей гранью (111) на поверхности для платины в этом катализаторе.

Для того чтобы проверить, не являются ли эти противоречия следствием неучета вклада поверхности в получаемые данные, представляет интерес дополнительное совместное изучение катализатора EuroPt-1 рентгенографическим методом радиального распределения электронной плотности (РРЭП), основанным на интегральном анализе дифракционной картины, и методом EXAFS. Оба метода дают сходную информацию, но известно, что метод EXAFS более чувствителен к искажениям структуры, чем метод РРЭП. Оба метода хорошо зарекомендовали себя при изучении фазового состава и структурных особенностей высокодисперсных носителей и катализаторов [15—17]. Ранее метод РРЭП был также применен для оценки размеров кристаллитов металла с ГЦК структурой в нанесенных металлических катализаторах [18, 19]. Дополнительной причиной данной работы являются многочисленные попытки использовать метод EXAFS для оценки средних размеров наночастиц [20] без учета вышеприведенных особенностей их строения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С описанной целью изучали образец EuroPt-1, приготовленный Johnson Matthey Chemical plc. Исходный образец длительно хранился на воздухе и не подвергался дополнительным воздействиям. Методом РРЭП исследовали только исходный катализатор. Методом EXAFS, кроме этого образца, были изучены катализаторы, восстановленные в разных условиях: 1) восстановленный при 500 °С и охлажденный до комнатной температуры в токе водорода, спектр снимался в присутствии атмосферы H_2 ; 2) восстановленный при 400 °С и охлажденный до комнатной температуры в токе водорода, спектр снимался после откачки водорода. Интерес к последним образцам обусловлен опубликованными в работе [21] данными по изменению межатомных расстояний для Pt/ SiO_2 катализаторов: наблюдалось уменьшение расстояния Pt—Pt на 0,1 Å при

вакуумировании, дополнительное уменьшение на $0,1 \text{ \AA}$ при адсорбции O_2 и увеличение на $0,1 \text{ \AA}$ при адсорбции H_2 .

Метод РРЭП. Метод подробно описан в литературе [15, 16]. Съемка дифрактограмм велась на приборе HZG-4. Дифракционную кривую получали на Mo-излучении в области углов $3\text{--}145$ (по 2Θ) сканированием через $0,2^\circ$, накоплением в каждой точке $5 \cdot 10^3$ импульсов. Для получения когерентной составляющей исходную кривую интенсивности исправляли на фон, поляризацию, комптоновское рассеяние.

Приведение значений интенсивности к электронным единицам проводили с нормировочным коэффициентом, найденным двумя способами: 1) путем сопоставления экспериментальных значений интенсивности при углах $2\Theta > 120^\circ$ со значениями $\sum_{A=1}^m n f_m^2$; 2) сопоставлением

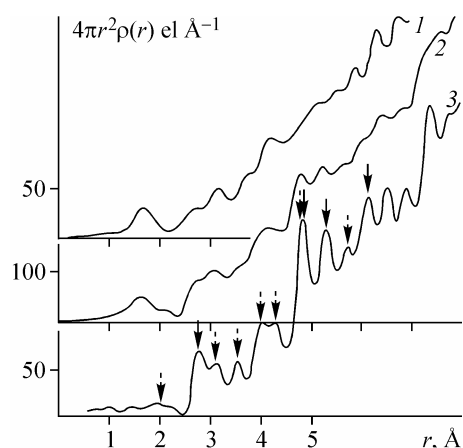
площадей под экспериментальными кривыми рассеяния и рассчитанными для данного химического состава.

Метод EXAFS. Спектры EXAFS (Pt-L₃) регистрировали на EXAFS станции накопителя ВЭПП-3 Сибирского центра синхротронного излучения при энергии электронов 2 ГэВ и среднем токе в накопителе во время измерения 70 мА . В работе использовали двойной монокристалл-монохроматор Si(111). Спектры снимали в режиме пропускания, в качестве детекторов использовали ионизационные камеры. Толщину кювет выбирали таким образом, чтобы скачок на краю поглощения был $\sim 0,5\text{--}0,8$. Выделение осциллирующей части коэффициента поглощения $\chi(k)$ проводили по стандартной методике [22, 23]. Для точного определения расстояний (R), координационных чисел (N) и факторов Дебая—Валлера ($D\text{--}W$) использовали метод моделирования с помощью программы EXCURV92 [24]. Моделирование проводили для $k^3\chi(k)$ в интервале $4\text{--}12 \text{ \AA}^{-1}$ с первоначальной обработкой исходных параметров на модельных образцах (платиновая фольга и $K_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные метода РРЭП. На дифракционной картине исходного образца максимумы от фазы металлической платины сильно размыты, полуширина максимума (111) соответствует размерам кристаллитов $\sim 18 \text{ \AA}$.

На рис. 1 представлены кривые РРЭП носителя (1), исходного "окисленного" катализатора (2) и разностная кривая (3), рассчитанная из разностной кривой интенсивности дифрактограмм катализатора и носителя. Поскольку метод мало чувствителен к искажениям из-за влияния поверхности, рассматривали только модель идеальной структуры частиц. В случае присутствия в катализаторе металлической Pt и оксида PtO, как было ранее найдено другими авторами, кривая 3 должна содержать координационные пики, соответствующие межатомным расстояниям ГЦК структуры $\text{Pt}^0 = 2,78, 3,92, 4,8, 5,55, 6,20, 6,80, 7,34 \text{ \AA}$ и межатомным расстояниям Pt—Pt в оксиде платины PtO: $r = 3,04, 3,43, 4,30, 5,33, 5,50, 6,12 \text{ \AA}$. Расстояния Pt—O оксидной фазы



$r = 2,02, 3,65, 4,28, 4,76, 5,25, 5,64, 6,07 \text{ \AA}$ в основном будут перекрываться с расстояниями Pt—Pt этой фазы и фазы Pt^0 . Их площади значительно ниже по двум причинам: из-за различия в вероятности рассеяния (f -факторе) на платине и кислороде и из-за меньших по сравнению с металлом координационных чисел в структуре PtO. Все эти пики на кривой 3 присутствуют. Рассчитанная площадь первого координационного пика для массивной Pt^0 ($r = 2,78 \text{ \AA}$) составляет $78,4$ эл.ед., с поправкой на дис-

Рис. 1. Кривые РРЭП носителя (1), исходного "окисленного" катализатора (2) и разностная кривая (3), рассчитанная из раз-

ностной кривой интенсивности дифрактограмм катализатора и носителя

перность частиц — 58,8. Экспериментальная площадь — 21 эл.ед., что составляет 35,7 % от рассчитанной. Для оксида платины для расстояния Pt—Pt ($r = 3,04 \text{ \AA}$) площадь координационного пика — 16,5 эл.ед., что составляет 63,2 % от рассчитанного (26,1 эл.ед.).

Таким образом, данные по содержанию фаз Pt⁰ и PtO из площадей первых координационных пиков кривой РРЭП не совпадают с данными, полученными из расчета интенсивностей [8] по функциям Дебая. По-видимому, эти различия можно объяснить тем, что исследуемый образец продолжал окисляться при хранении на воздухе после момента приготовления.

Данные метода EXAFS. С учетом возможностей метода и его чувствительности к искажениям структуры рассмотрены следующие модели строения кластера Pt⁰.

Модель 1. Модель идеальной частицы с одним кратчайшим расстоянием Pt—Pt, одинаковым как в объеме, так и на поверхности частицы, и с одинаковым значением фактора Дебая—Валлера для поверхности и объема.

Модель 2. Как отмечалось выше, известно, что межатомные расстояния в малых металлических частицах могут отличаться от таковых в массивном металле. Кроме того, из данных дифракции медленных электронов известно [6], что для монокристаллов многих металлов (Ag, Cu, Fe, Ni, Pd, Rh) наблюдалось изменение межплоскостного расстояния (001) на величину от –8 до +4 %. При этом уже следующий слой практически не возмущен. Поэтому можно предположить такую же ситуацию и для малых частиц. В этом случае можно дополнительно предположить, что фактор Дебая—Валлера определяется разупорядоченностью атомов, а не тепловыми колебаниями, и что, по-видимому, он одинаков для поверхности и объема. То есть модель 2 предполагает одинаковый фактор Дебая—Валлера на поверхности и в объеме и два близких расстояния Pt—Pt, отличающихся в пределах 4 %. Величина фактора Дебая—Валлера взята из работы [5] и составляет $0,005 \text{ \AA}^2$.

Модель 3. Фактор Дебая—Валлера определяется двумя причинами — тепловыми колебаниями, которые будут больше на поверхности [5], и структурной разупорядоченностью наночастицы, слабо зависящей от температуры. При этом максимальное различие факторов Дебая—Валлера для поверхности и объема может достигать двух раз за счет различий температурной составляющей, но с учетом наличия вклада от разупорядочения структуры различие за счет тепловых колебаний будет меньше. Таким образом, модель 3 предполагает близкие расстояния Pt—Pt в объеме и на поверхности и различные значения фактора Дебая—Валлера для них. Подобная модель рассматривалась ранее [25]. Наиболее оптимально, конечно, было бы рассмотреть вариант со свободным варьированием как расстояний, так и факторов Дебая—Валлера в объеме и на поверхности, однако метод EXAFS не позволяет сделать это из-за ограничений на количество независимых переменных, которые могут быть определены для этого интервала данных и интервала межатомных расстояний. Число таких переменных определяется формулой $2\Delta k\Delta R/\pi$.

На рис. 2 для исходного "окисленного" образца представлены экспериментальные и смоделированные кривые $k^3\chi(k)$ и рассчитанные по ним функции радиального распределения атомов

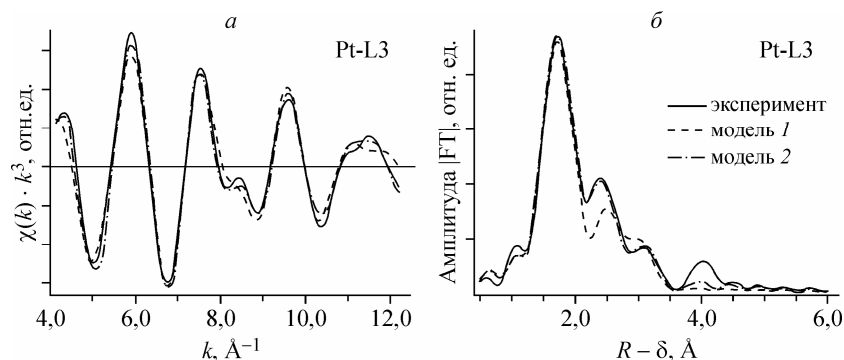


Рис. 2. Экспериментальные и модельные кривые $k^3\chi(k)$ — *a* и рассчитанные по ним функции радиального распределения атомов для исходного "окисленного" образца — *б*
 Структурные данные для окружения Pt в катализаторе EuroPt-1, полученные методом моделирования EXAFS data (фактор Дебая—Валлера был зафиксирован для моделей 1 и 2 и равен $0,005 \text{ \AA}^2$)

Образец	Фазовый состав	Тип связи	Модель 1			Модель 2			Модель 3			
			<i>R</i> , Å	<i>N</i> *	<i>R</i> -фактор, %	<i>R</i> , Å	<i>N</i> *	<i>R</i> -фактор, %	<i>R</i> , Å	<i>N</i> *	D—W**, Å ²	<i>R</i> -фактор, %
Pt-фольга	Pt ⁰	Pt—Pt	2,77	12,1	21,0	—	—	—	—	—	—	—
		Pt—O	2,02	6,0	20,0	—	—	—	—	—	—	—
EuroPt-1, исходный	Pt ⁰	Pt—Pt	2,71	1,0	21,1	2,62	1,5	11,1	2,68	7,5	0,020	12,4
					2,76	2,2		2,71	0,3	0,005		
	PtO	Pt—O	2,02	2,9		2,01	2,6		2,01	2,6	0,005	
		Pt—Pt	3,13	0,5		2,96	0,4					
EuroPt-1, восст, № 1	Pt ⁰	Pt—Pt	3,60	0,2		3,45	0,3					
		Pt—Pt	2,73	4,4	22,1	2,71	4,4	19,7	2,73	3,9	0,020	19,8
					2,79	2,1		2,76	4,4	0,005		
EuroPt-1, восст, № 2	Pt ⁰	Pt—Pt	2,68	3,2	21,9	2,66	3,1	18,9	2,68	3,3	0,020	19,5
					2,76	1,6		2,74	3,7	0,005		
							3,85	1,5	0,005			

(PPA) для модели 1 и 2. Структурные данные: межатомные расстояния (*R*), координационные числа (*N*), факторы Дебая—Валлера (D—W), факторы недостоверности (*R*), дающие величину отклонения экспериментальных данных и результатов моделирования для изученных образцов — сведены в таблицу.

В подавляющей части выполненных работ анализ данных проводится в предположении наличия только одного расстояния Pt—Pt (модель 1). Однако по этой модели для катализатора EuroPt-1 (см. таблицу) получаются очень малые координационные числа для частиц Pt⁰, не удовлетворяющие данным, полученным методом электронной микроскопии и рентгеновской дифракции в предыдущих работах, и данным метода РРЭП этой работы. Значение суммарного координационного числа, полученного по модели 2 для двух расстояний (*r* = 2,62 и 2,76 Å), составляет 3,7. Эта величина соответствует ~45%-му содержанию фазы Pt⁰ в образце (для частиц платины 18 Å, КЧ ~8,5 [26]), что совпадает с данными, полученными из кривых PPA. Кроме того, модель 1 дает расстояния Pt—Pt (*r* = 3,13 и 3,60 Å), отличающиеся от расстояний в структуре оксида платины PtO, в то время как по модели 2 полученные расстояния (*r* = 2,96 и 3,45 Å) близки к таковым в структуре PtO (*r* = 3,04 и 3,43 Å).

При переходе к модели 2 значительно уменьшается *R*-фактор недостоверности подгонки — от 21 до 11%. Таким образом, модель 2, предполагающая различные расстояния для объема и поверхности металлической частицы, является более корректной. Можно предположить, что так же как для монокристаллов большинства металлов, для поверхностных атомов расстояние между атомами укорочено.

Проведенный расчет согласно модели 3 при учете близких расстояний Pt—Pt и разных факторов Дебая—Валлера для поверхности и объема дает суммарное КЧ — 7,8. Однако данная модель не может соответствовать действительности, поскольку в ней основной вклад в КЧ дают только поверхностные атомы, что невозможно исходя из физической модели и данных других методов.

Для восстановленных образцов расчет по модели 1 дает очень низкие значения КЧ 4,4 и 3,2 соответственно первого (атмосфера водорода) и второго (под вакуумом) образцов. Следует отметить, что эти значения даже ниже, чем ~5,5, полученные в работе [14], и не могут быть согласованы с данными других методов. Дальнейший расчет свидетельствует в пользу модели 2, поскольку были получены более высокие значения суммарных КЧ 6,5 и 4,7 первого и второго

образцов соответственно. Однако для этих образцов не удалось значительно снизить R -фактор при переходе от модели 1 к модели 2. По-видимому, эффект различия поверхностных и объемных атомов не полностью описывается такой простой моделью, поскольку полученные значения КЧ не совсем соответствуют КЧ $\sim 8,5$ [26], рассчитанному из размера частиц ~ 18 Å.

Переход к модели 3 позволяет значительно повысить соответствующие значения суммарных КЧ до 8,3 и 7,0 для первого и второго образцов соответственно, при практически равных значениях R -факторов к таковым для модели 2. Данные значения КЧ соответствуют $\sim 8,5$ в пределах возможной точности определения, исходя из методических ограничений EXAFS спектроскопии. Следовательно, модель 3 является более непротиворечивой в этом случае и более полно отражает искажения структуры поверхности нанесенных восстановленных платиновых частиц. Достоверность данной модели можно было бы улучшить подбором величин расстояний и факторов Дебая—Валлера для объема и поверхности, что в настоящий момент невозможно, так как при этом число варьируемых параметров превышает число независимых переменных, и задача моделирования становится неоднозначной.

Следует отметить, что нами также установлена тенденция, ранее найденная в работе [21], изменения расстояний Pt—Pt вплоть до $\sim 0,1$ Å (а именно, увеличение либо уменьшение при адсорбции H_2 и вакуумировании соответственно), но эффект наиболее выражен для поверхностных атомов в случае вакуумированного образца. Данные изменения наблюдаются для всех рассматриваемых моделей.

ВЫВОДЫ

В результате проведенного исследования было показано, что некоторое несоответствие между данными разных структурных методов обусловлено искажениями структуры поверхности кластеров платины, имеющих небольшой размер. Однако природа таких искажений различна для исходного окисленного и восстановленных образцов. Так, для первого наиболее соответствует данным EXAFS модель, в которой отсутствуют различия в значениях факторов Дебая—Валлера, но имеются разные расстояния Pt—Pt в объеме и на поверхности, тогда как в случае восстановленных образцов наиболее вероятной является модель, в которой имеются значительные отличия в значениях фактора Дебая—Валлера для расстояний Pt—Pt в объеме и на поверхности, но сами эти расстояния близки.

Авторы выражают благодарность М.В. Смоликову и С.В. Богданову за подготовку и съемку образцов.

Работа выполнена при поддержке ФАНИ РФ (гос. контракт 02.518.11.7128), Российского фонда фундаментальных исследований (09-03-01012а, 08-03-01150а, 08-03-92502-НЦНИЛа), Президиума РАН 27.12.13.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beck I.E., Pakharukov I.V., Kriventsov V.V. et al. // Abstracts of Int. Symp. Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. – USA, California, 16—20 July, 2007. – (Eds. G.A. Somorjai, Univ. California, USA). – P. 91.
2. Moraweck B., Renouprez A.J. // Surf. Sci. – 1981. – **106**. – P. 35.
3. Moraweck B., Clugnet G., Renouprez A.J. // Ibid. – 1979. – **81**. – P. L631.
4. Петров Ю.И. Физика малых частиц. – М., Наука, 1982.
5. Lyon H.B., Somorjai G.A. // J. Chem. Phys. – 1996. – **44**. – P. 3707.
6. Somorjai G.A. // Catal. Lett. – 1990. – **7**. – P. 169.
7. Radivojevic D., Ruitenbeek M., Seshan K., Lefferts L. // J. Catal. – 2008. – **257**. – P. 255.
8. Kraynov A., Richards R. // Appl. Catal. A. – 2006. – **314**. – P. 1.
9. Paal Z., Wootsch A., Schlogl R., Wild U. // Ibid. – 2005. – **282**. – P. 135.
10. Bond G.C., Paal Z. // Appl. Catal. – 1992. – **86**. – P. 11.
11. Gnutzman V., Vogel W. // J. Phys. Chem. – 1990. – **94**. – P. 4991.
12. Fulop E., Paal Z., Fogel W. // Appl. Catal. – 1990. – **66**. – P. 319.
13. Bond G.C., Wells P.B. // Ibid. – 1985. – **18**. – P. 225.

14. Joyner R.W. // J. Chem. Soc. Faraday Trans., I. – 1980. – **76**. – P. 357.
15. Joyner R.W., Meehan P. // Vacuum. – 1983. – **33**. – P. 691.
16. Yang Y., Pan J., Zheng N. et al. // Appl.Catal. – 1990. – **61**. – P. 75.
17. Jackson S.D., Keegan M.B.T., McLellan G.D. et al. In: Preparation of Catalysts / Eds. G. Poncelet, P.A. Jacobs, P. Grande, B. Delmon. – Amsterdam: Elsevier, 1991. – P. 135.
18. Мороз Э.М. // Успехи химии. – 1992. – **61**. – P. 356.
19. Мороз Э.М., Зюзин Д.А., Шеффер К.И. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**. – 269.
20. Стахеев А.Ю., Ткаченко О.П., Клементьев К.В. и др. // Кинетика и катализ. – 2005. – **46**, № 1. – С. 114.
21. Fokushima T., Katzer J.R., Sayers D.E., Cook J. New Horizons in Catalysis. – Amsterdam: Elsevier, 1981, P. 79.
22. Кочубей Д.И. EXAFS спектроскопия катализаторов. – Новосибирск, Наука, 1992.
23. 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.
24. Binsted N., Campbell J.V., Gurman S.J., Stephenson P.C. EXCURV92 code. – UK, SERC Daresbury Laboratory, 1991.
25. Sandstrom D.R., Marques E.C., Biebesheimer V.A. et al. // Phys. Rev. B. – 1985. – **32**. – P. 3541.
26. Benfield R.E. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1992. – **88**. – P. 1107.