

ПЛАТИНОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ ЦЕРИЯ–ЦИРКОНИЯ ДЛЯ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ СО: ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НОСИТЕЛЯ

© 2023 г. А. М. Горлова^{a, b, *}, В. П. Пахарукова^{a, b}, О. А. Стонкус^{a, b}, В. Н. Рогожников^a,
А. Ю. Гладкий^a, П. В. Снытников^a, Д. И. Потемкин^{a, b}

^aФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

^bФГАОУ ВО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: gorlova@catalysis.ru

Поступила в редакцию 19.12.2022 г.

После доработки 06.03.2023 г.

Принята к публикации 15.03.2023 г.

В работе исследовано влияние состава смешанных оксидов церия–циркония на структурную организацию и каталитическую активность в реакции паровой конверсии СО платиновых катализаторов на их основе ($\text{Pt}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ и $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.05}\text{La}_{0.05}\text{O}_2$). Структурная диагностика образцов проведена с использованием просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, метода порошковой дифракции, хемосорбции СО и рентгенографического метода анализа распределения атомных пар. Показано, что катализаторы содержат ультрадисперсные частицы платины со средним размером не более 2 нм. Образцы на основе носителя $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ характеризуются более высокой дисперсностью частиц платины в связи с большей удельной площадью поверхности носителя. Показано, что катализаторы $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ и $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.05}\text{La}_{0.05}\text{O}_2$ демонстрируют схожую эффективность при одинаковом содержании Pt. Сделано предположение, что удельная каталитическая активность, приведенная на один поверхностный атом Pt, выше в случае образцов на основе $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.05}\text{La}_{0.05}\text{O}_2$, однако это преимущество, по-видимому, компенсируется более низкой дисперсностью нанесенного металла.

Ключевые слова: паровая конверсия СО, очистка водорода, платиновый катализатор, оксид церия–циркония

DOI: 10.31857/S0453881123040044, **EDN:** RQREQU

ВВЕДЕНИЕ

Проблема производства чистого водорода является одной из ключевых для водородной энергетики. Наилучшим подходом, требующим минимального количества стадий очистки и разделения смеси продуктов, считается генерация водорода из воды, однако далеко не всегда он оказывается экономически и энергетически целесообразным. Поэтому высокую актуальность имеют исследования, посвященные процессам, необхо-

димым для выделения водорода из синтез-газа, который, в свою очередь, может быть получен путем переработки широкого спектра органических соединений [1, 2]. Одной из основных задач при таком подходе является полное удаление из водорода примеси СО, поскольку он является каталитическим ядом, в частности, для платиновых электрокатализаторов в низкотемпературных топливных элементах с протонообменной мембраной, и его концентрация не должна превышать 10 ppm [3]. Для достижения этого показателя предлагается проведение двухэтапного процесса очистки. Первая его стадия – паровая конверсия СО (ПК СО, в зарубежной литературе – water gas shift), посредством которой большая часть СО окисляется до легко удаляемого адсорбционными методами CO_2 . Оставшийся СО (~1%) далее также может быть окислен до CO_2 кислородом [4] или же восстановлен до CH_4 [5].

Сокращения и обозначения: ПК СО – паровая конверсия СО; АЭС-ИСП – атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой; РФА – рентгенофазовый анализ; ОКР – область когерентного рассеяния; PDF – метод распределения атомных пар; ПЭМ ВО – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения; ТПВ – температурно-программируемое восстановление; ТПД – температурно-программируемая десорбция; $S_{\text{БЭТ}}$ – удельная площадь поверхности; $V_{\text{пор}}$ – общий объем пор; $V_{\text{микропор}}$ – объем микропор.

Последние десятилетия каталитические системы на основе CeO_2 рассматриваются как одна из основных альтернатив используемым в промышленном варианте ПК СО Cu-Zn оксидным катализаторам [6, 7]. В частности, первые выгодно отличаются отсутствием необходимости в длительной активации перед началом процесса, а также толерантность к следам кислорода [7]. Нанесение на CeO_2 благородных металлов (Pt, Au) дает возможность получить катализаторы, позволяющие проводить реакцию ПК СО с высокой эффективностью при относительно низких температурах [8, 9]. Снижение температуры процесса в случае ПК СО особенно важно, поскольку с ее повышением равновесная степень превращения СО падает [10]. Поэтому активный в области низких температур катализатор потенциально может позволить уменьшить концентрацию СО в смеси до требуемых значений в одну стадию.

Эффективность катализаторов на основе CeO_2 в ПК СО объясняется их сильным взаимодействием с нанесенным металлом, а также высокой кислородной подвижностью и легкостью перехода $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$, что в восстановительных условиях реакции способствует формированию большого количества кислородных вакансий [11, 12]. Несмотря на отсутствие однозначного ответа на вопрос о природе активных центров в катализаторах на основе CeO_2 , в последние годы растет число работ, подтверждающих гипотезу о протекании реакции на границе контакта нанесенного металла и носителя: СО адсорбируется на атоме Pt, в то время как адсорбция и диссоциация воды происходят на кислородной вакансии [13–15]. Таким образом, число кислородных вакансий на поверхности оксида может быть одним из факторов, определяющих активность катализатора в ПК СО.

Несмотря на описанные достоинства, CeO_2 обладает и недостатками. В частности, этот оксид подвержен сильному спеканию при повышенных температурах, а также характеризуется низкой механической стабильностью [16, 17], что является важным в случае гранулированных катализаторов. С целью улучшения этих характеристик предложено допировать оксид цирконием [17]. Было показано [18–22], что $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ демонстрирует лучшую термическую стабильность и кислородную подвижность, а также способствует формированию большого количества кислородных вакансий на поверхности оксида, что приводит к росту активности катализатора. В то же время при $x \geq 0.45$ существует вероятность формирования фазы ZrO_2 , которая будет блокировать контакт металла и CeO_2 , снижая активность [20]. Помимо Zr, в качестве допантов для повышения дефектности оксида также используют La [23–28], Y [25, 29, 30], Gd [24, 28, 31], Sm [26, 30, 32], Pr [33–35] и другие редкоземельные и переходные металлы.

В настоящей работе на примере двух оксидных носителей состава $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ и

$\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.05}\text{La}_{0.05}\text{O}_2$ проведено исследование влияния состава смешанного оксида церия–циркония на структуру нанесенных платиновых катализаторов на их основе. Проведен анализ взаимосвязи текстурных характеристик носителя, дисперсности нанесенной платины и каталитической активности полученных образцов в реакции ПК СО в смеси, имитирующей продукт паровой конверсии метана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Оксидный носитель состава $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ (далее CeZr) был получен методом соосаждения. В качестве предшественников оксидов церия и циркония были использованы $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. В качестве осадителя применяли водный раствор аммиака. Для приготовления носителей $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ соли нитратов брали в мольном соотношении $\text{Ce} : \text{Zr} = 3 : 1$ и растворяли в воде при перемешивании до получения прозрачного раствора. Гидроксиды церия и циркония соосаждали методом обратного осаждения, т.е. водный раствор нитратов церия и циркония приливали по каплям к водному раствору аммиака. После смешивания растворов полученный осадок подвергали старению в течение 30 мин, затем фильтровали. Осадок сушили при 80°C в течение 15 ч и прокаливали при 450°C . Также для приготовления катализаторов использовали коммерческий оксидный носитель (Optalys®) состава $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.05}\text{La}_{0.05}\text{O}_2$ (CeZrYLa). Оба носителя имеют сопоставимую насыпную плотность $\sim 0.4 \text{ г/см}^3$.

Нанесение платины на носители в количестве 1.9 и 5.0 вес. % производили методом сорбционно-гидролитического осаждения [36, 37]. Навеску K_2PtCl_4 растворяли в дистиллированной воде в термостатируемом стакане, затем добавляли навеску порошка оксида. При перемешивании на магнитной мешалке прикапывали раствор Na_2CO_3 ($\sim 0.05 \text{ М}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{K}_2\text{PtCl}_4 = 1.1 : 1$). После перемешивали суспензию при 25°C в течение 15 мин, затем повышали температуру до 80°C и перемешивали еще 40 мин. По истечении этого времени раствор проверяли на наличие ионов платины с помощью NaBH_4 — ни в одном из случаев они не были обнаружены, поэтому делали вывод о полном осаждении платины на поверхность носителя (позднее это также было подтверждено анализом готовых катализаторов методом АЭС-ИСП). Раствор отделяли от твердой фазы, промывали $\sim 100 \text{ мл}$ горячей воды, сушили в течение 9 ч в сушильном шкафу при 80°C . Восстановление образцов производили в токе H_2 при 350°C в течение 1 ч.

Исследование каталитических свойств

Каталитические испытания полученных образцов в ПК СО проводили в проточном режиме в стеклянном трубчатом U-образном реакторе (внутренний диаметр — 3 мм). Загрузка катализатора составляла 125 мг, фракция 0.2–0.5 мм, скорость подачи реакционной смеси — $30000 \text{ мл г}_{\text{кат}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$. Состав подаваемой смеси (об. %): 10 CO, 15 CO₂, 45 H₂, 30 H₂O (с точностью ± 1 абс. %). Температуру в слое катализатора контролировали с помощью термопары, помещенной в его середину. Подачу водяного пара осуществляли посредством сатуратора, что позволяло поддерживать стабильную концентрацию в течение эксперимента (обогрев газовых линий был обеспечен и до, и после реактора). Анализ смеси до и после реактора производили с помощью газового хроматографа ГХ-1000 (“Хромос”, Россия), оснащенного детектором по теплопроводности (колонка с молекулярными ситами СаА) и пламенно-ионизационным детектором (колонка Porapak Q) с метанатором с чувствительностью по СО, СН₄ и СО₂ около 1 ppm. Разделение на колонке СО, СН₄ и СО₂ с последующим метанированием оксидов углерода позволяет анализировать все эти соединения на пламенно-ионизационном детекторе с точностью ± 3 отн. %.

Исследование образцов физико-химическими методами

Исследование текстурных характеристик (удельная площадь поверхности ($S_{\text{БЭТ}}$), общий объем пор ($V_{\text{пор}}$) и объем микропор ($V_{\text{микропор}}$)) оксидных носителей и катализаторов на их основе методом низкотемпературной адсорбции N₂ при -196°C осуществляли на анализаторе удельной поверхности ASAP 2400 (“Micromeritics Instrument Corporation”, США).

Дифракционные эксперименты (рентгенофазовый анализ (РФА)) проведены в геометрии на просвет с использованием MoK α -излучения ($\lambda = 0.7093 \text{ \AA}$) на приборе STADI MP (“STOE”, Германия) с применением детектора MYTHEN2 1K (“Dectris AG”, Швейцария). Измерения выполняли сканированием в интервале углов 1° – 137° с шагом 0.015° по 2θ . Средний размер области когерентного рассеяния (ОКР) зафиксированных фаз находили по уширению пиков с помощью уравнения Шеррера, при этом учитывалось инструментальное уширение, определенное по рентгенограмме эталонного образца NIST SRM 660c (LaB₆).

Для диагностики структуры высокодисперсных соединений платины в катализаторах на атомарном уровне структуры использовали рентгенографический метод распределения атомных пар (PDF) [38–40]. Функция распределения атомных пар, $G(r)$, отображает распределение межатомных расстояний в исследуемом материале. Положения

координационных пиков соответствуют равновесным межатомным расстояниям, амплитуды пиков зависят от координационных чисел и рассеивающей способности атомов.

Функция $G(r)$ рассчитывается Фурье-преобразованием интерференционной (структурной) части рассеяния рентгеновских лучей:

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty Q i(Q) \sin(Qr) dQ, \quad (1)$$

где $Q = (4\pi \sin \theta) / \lambda$ — модуль волнового вектора; λ — длина волны излучения; $i(Q)$ — интерференционная часть интенсивности рассеяния.

Основные этапы обработки полученных дифракционных данных включают введение поправок на фон, поглощение, исключение вклада некогерентного комптоновского рассеяния, выделение интерференционной части интенсивности рассеяния, обусловленной упорядоченным расположением атомов [38]. Разрешение функции $G(r)$ зависит от максимальной величины модуля волнового вектора Q_{max} . Полученные в настоящей работе экспериментальные данные соответствуют значению $Q_{\text{max}} = 15.8 \text{ \AA}^{-1}$. Расчет функций $G(r)$ проводили с использованием программы PDFgetX2 [41]. Расчет модельных функций $G(r)$ выполнен с помощью программы PDFfit2 [42] на основании структурных данных, представленных в базе ICSD [43]. Учет влияния малого размера модельных частиц осуществляли введением сферического форм-фактора, “обрезающего” рассчитываемую функцию $G(r)$ [44, 45].

Исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) выполнено на просвечивающих электронных микроскопах JEM-2010 и JEM-2200FS (“JEOL”, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешением 1.4 и 1 $\text{\AA}$ по решетке соответственно. Образцы препарировали на медные сетки диаметром 3 мм, покрытые углеродной пленкой с сетью отверстий. Спиртовые суспензии образцов диспергировали ультразвуком и наносили на подложки.

Изучение образцов методом хемосорбции СО проводили на ТПВ/ТПД анализаторе ChemBET Pulsar (“Quantachrome Inst.”, США). Для этого 0.05 г образца помещали в кварцевую трубку, нагревали в токе 10% H₂ в He до 250°C со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ и выдерживали при этой температуре еще 25 мин, по поглощению водорода судили о полном восстановлении образцов. Далее образцы охлаждали в токе He до 30°C и проводили импульсное титрование смесью 10% СО в He. После образцы окисляли на воздухе при комнатной температуре в течение 30 мин и повторяли цикл. Из полученных данных рассчитывали удельную площадь поверхности и размер частиц Pt, принимая, что 1) на одном атоме металла адсорбируется одна

Таблица 1. Текстуальные характеристики образцов носителей и свежих катализаторов, содержащих 5.0 вес. % Pt*

Образец	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	$V_{\text{микропор}}$, см ³ /г
CeZr	80	0.20	0
CeZrYLa	73	0.35	0
5% Pt/CeZr	78	0.18	0
5% Pt/CeZrYLa	70	0.31	0

* Точность определения $S_{\text{БЭТ}}$, $V_{\text{пор}}$ и $V_{\text{микропор}}$ составляет 10 отн. %.

молекула CO; 2) частицы имеют сферическую форму.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Текстуальные характеристики свежих образцов, содержащих 5.0 вес. % Pt, а также чистых носителей были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота (табл. 1). С учетом погрешности определения $S_{\text{БЭТ}}$ порядка 10 отн. % на основании полученных данных можно сделать

вывод, что нанесение Pt не привело к значимому изменению удельной поверхности и блокировке транспортных пор.

Испытания катализаторов в ПК CO в смеси, имитирующей продукт паровой конверсии метана, показали, что при одинаковом содержании платины значительного влияния носителя на эффективность процесса не наблюдается (рис. 1а). В отношении побочной реакции метанирования оксидов углерода, которая может протекать в данных условиях, также не обнаружено существенных отличий (рис. 1б).

Стоит заметить, что увеличение загрузки платины положительно влияет на температуру максимальной степени превращения CO. Так, в случае катализаторов с 5.0 вес. % Pt минимальная концентрация CO отмечается при $T \approx 280^\circ\text{C}$, в то время как для образца с 1.9 вес. % Pt — только при $T \approx 310^\circ\text{C}$. Проведение процесса ПК CO при более низких температурах предпочтительно не только с точки зрения увеличения степени превращения CO в CO₂. Из рис. 1б видно, что при $T < 280^\circ\text{C}$ вклад побочной реакции метанирования минимален, что позволяет получить более чистый водород на выходе из реактора.

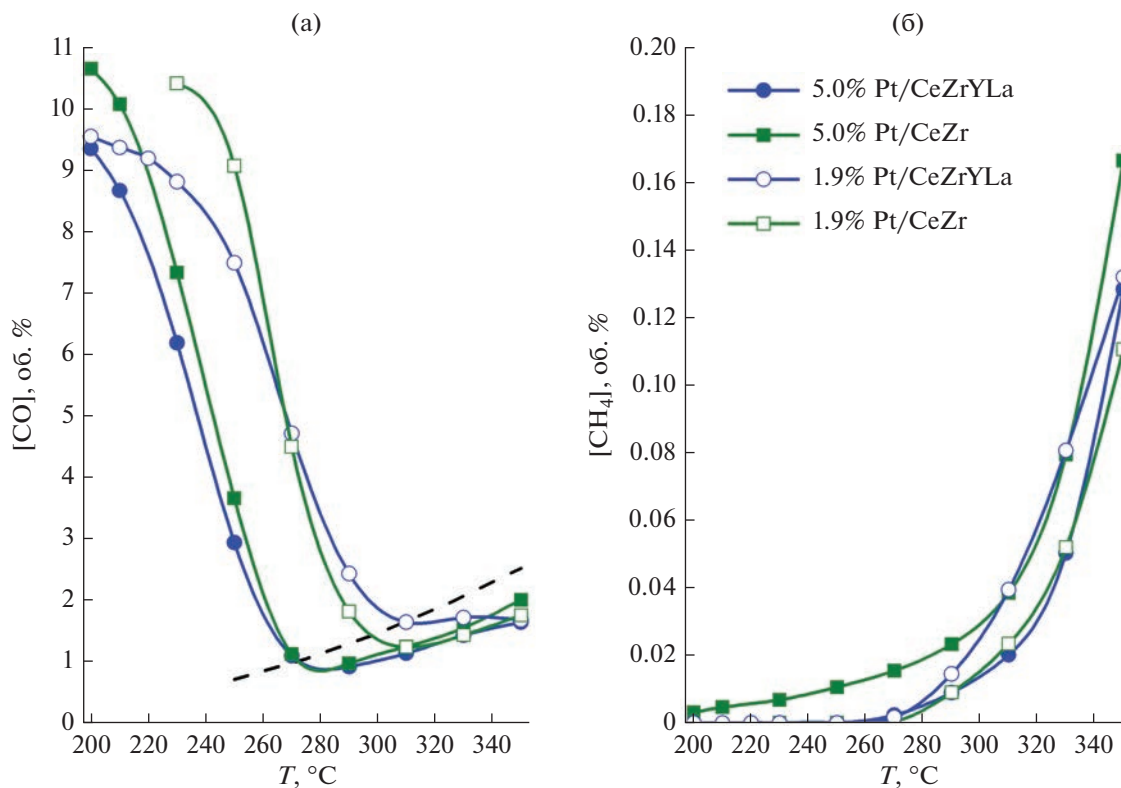


Рис. 1. Температурные зависимости концентраций CO (а) и CH₄ (б) на выходе из реактора ПК CO. Пунктирная линия — расчетная равновесная концентрация CO; состав исходной смеси (об. %): 10 CO, 15 CO₂, 45 H₂, 30 H₂O; скорость потока смеси — 30000 мл г_{кат}⁻¹ ч⁻¹.

Платиновые катализаторы с содержанием Pt 5.0 вес. % до и после ПК СО, а также оксидные носители в чистом виде были исследованы методом РФА (рис. 2). Согласно полученным данным материал носителя CeZr состава $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ является однофазным твердым раствором замещения с кубической структурой типа флюорита (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) (рис. 2а). Значение параметра кубической ячейки a смешан-

ного оксида $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ составляет $5.352(1) \text{ \AA}$. Определенное по параметру решетки соотношение катионов соответствует заданному при синтезе, что указывает на однородность приготовленного оксида по составу. Средний размер области когерентного рассеяния (ОКР) $D_{\text{XRD}} = 5.0 \pm 0.5 \text{ нм}$. Материал носителя CeZrYLa состава $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{La}_{0.05}\text{Y}_{0.05}\text{O}_2$ представляет собой смешанный оксид со структурой типа флюорита (рис. 2б). Значение параметра решетки $a =$

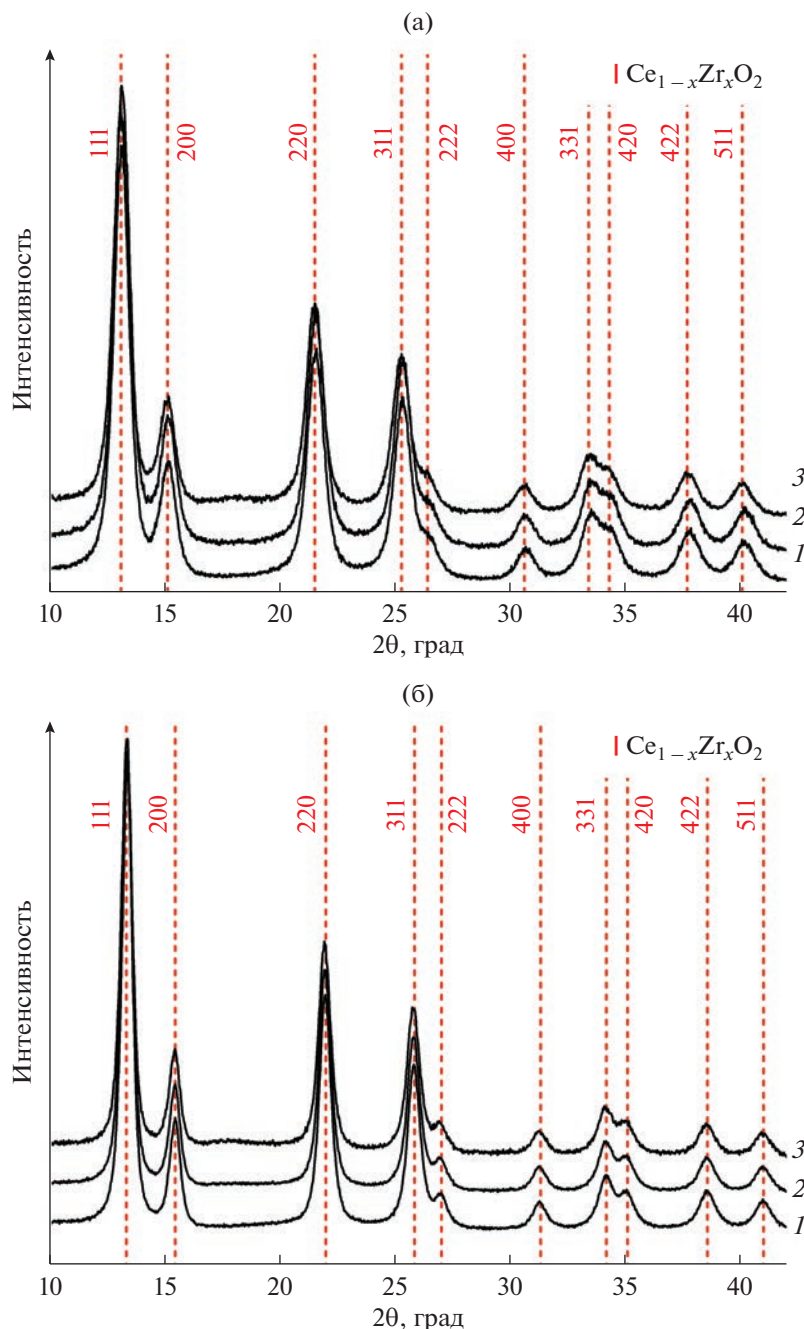


Рис. 2. Дифракционные картины носителей и катализаторов на их основе, содержащих 5.0 вес. % Pt: CeZr (а), CeZrYLa (б); 1 – носитель, 2 – катализатор до ПК СО, 3 – катализатор после ПК СО.

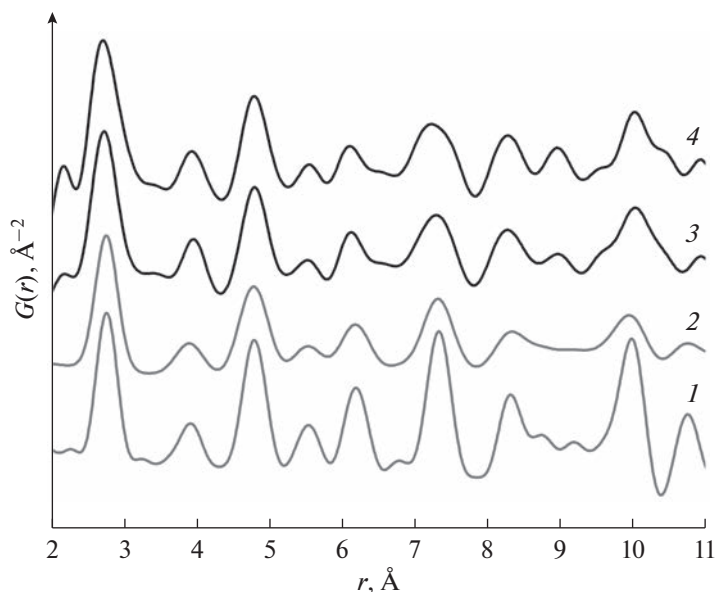


Рис. 3. Разностные функции $d-G(r)$, описывающие локальное упорядочение атомов в катализаторах 5.0% Pt/CeZrYLa (3) и 5.0% Pt/CeZr (4) в сравнении с модельными функциями $G(r)$ для частиц металлической платины Pt^0 , рассчитанными без учета размера частиц (1) и для частиц размером 1.5 нм (2).

= 5.251(1) Å меньше по сравнению с таковым для диоксида церия CeO_2 (PDF#00-043-1002, $a = 5.411$ Å) за счет сильного катионного модифицирования с образованием твердого раствора замещения. Средний размер ОКР $D_{XRD} = 8.0 \pm 0.5$ нм.

Показано, что оба катализатора до и после каталитических испытаний содержат высокодисперсные соединения платины, не детектируемые методом РФА. При сравнении дифракционных картин катализаторов и носителей (рис. 2) не отмечается дополнительных рефлексов от окристаллизованных платиносодержащих фаз. Поэтому образцы дополнительно были исследованы методом распределения атомных пар. В случае нанесенных катализаторов кривая распределения атомных пар $G(r)$ содержит информацию о межатомных расстояниях как в нанесенных частицах, так и в материале носителя. Для извлечения данных о локальном упорядочении атомов в частицах активного компонента рассчитывали разностные кривые ($d-G(r)$) между нормированными кривыми $G(r)$ катализатора и материала носителя (рис. 3). На основании анализа наблюдаемых корреляций в расположении атомов сделан вывод, что оба испытанных катализатора содержат ультрадисперсные частицы металлической платины Pt^0 . На разностных кривых $d-G(r)$, отображающих упорядочение атомов платины, отмечаются интенсивные координационные пики на расстояниях $r = 2.75, 4.80, 7.32$ Å (рис. 3). Данные межатомные расстояния характерны для кристаллической структуры металлической платины. Модельная кривая $G(r)$, рассчитанная для частиц Pt^0 , хорошо соответствует экспериментальным

результатам. Наблюдаемое на экспериментальных кривых $d-G(r)$ постепенное уменьшение амплитуд координационных пиков с увеличением расстояния связано с размерным эффектом (ультрамалым размером частиц). Модельная кривая $G(r)$ для частиц Pt^0 размером 1.5 нм намного лучше соответствует экспериментальным кривым $d-G(r)$. Таким образом, анализ ближнего порядка атомов показал, что испытанные в реакции ПК СО катализаторы преимущественно содержат ультрадисперсные частицы металлической платины Pt^0 . С помощью метода распределения атомных пар провести прецизионный анализ размера частиц затруднительно, для этого необходимо привлечение дополнительных подходов.

Катализаторы после реакции также были изучены методами ПЭМ и хемосорбции СО. Так, на рис. 4 представлены микрофотографии образцов катализаторов с содержанием 5.0 вес. % Pt (для образца с 1.9 вес. % Pt снимки ПЭМ не показаны по причине сходства). Видно, что после реакции частицы Pt имеют форму, близкую к полусферической, сохраняют высокую дисперсность и распределены равномерно. Эти результаты, наряду с представленными ранее в [37, 46], подтверждают состоятельность метода сорбционно-гидролитического осаждения как подхода, позволяющего получать катализаторы с хорошей воспроизводимостью размера частиц наносимого металла.

Из распределений частиц Pt по размерам (рис. 5), построенных по данным ПЭМ, следует, что для всех 4-х образцов средний размер частиц Pt не превышает 2 нм. При этом стоит обратить внимание, что в случае носителя CeZr он, незави-

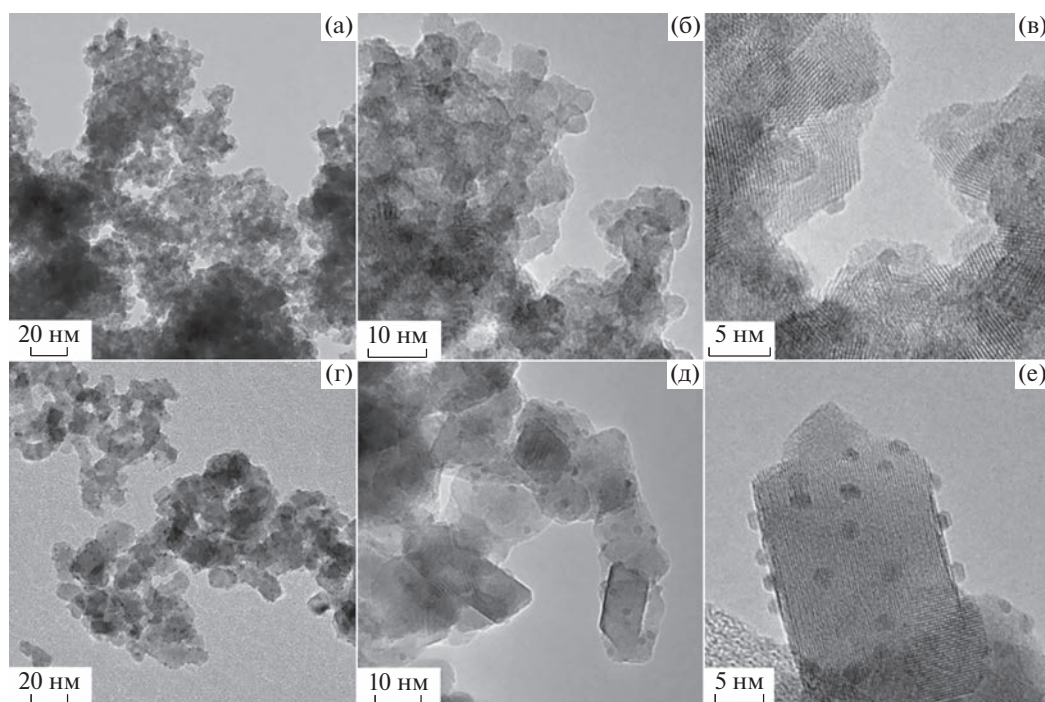


Рис. 4. Микрофотографии ПЭМ для образцов 5.0% Pt/CeZr (а–в) и 5.0% Pt/CeZrYLa (г–е) после ПК СО.

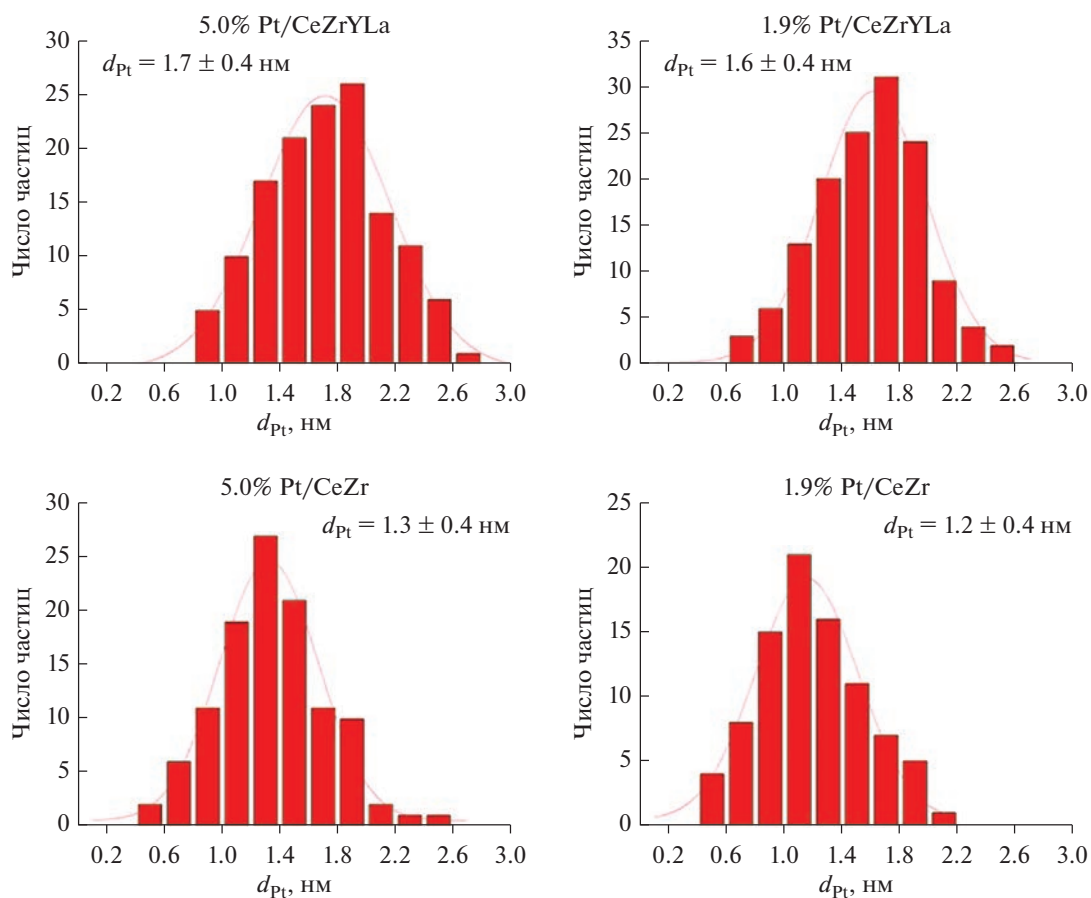


Рис. 5. Распределения частиц Pt по размерам, рассчитанные из данных ПЭМ. Для построения каждого из распределений использовали 100–130 частиц.

Таблица 2. Удельные площади поверхности и размеры частиц Pt, рассчитанные из данных хемосорбции CO

Образец	Цикл	S_{Pt} , $m^2/g_{кат}$	S_{Pt} , m^2/g_{Pt}	d_{Pt} , нм
1.9% Pt/CeZr	1	2.3	121	2.3
	2	3.3	174	1.6
5.0% Pt/CeZr	1	3.3	65	4.3
	2	4.0	81	3.5
1.9% Pt/CeZrYLa	1	1.9	100	2.8
	2	4.1	215	1.3
5.0% Pt/CeZrYLa	1	2.4	49	5.7
	2	3.4	68	4.1

симо от загрузки Pt, оказывается меньше по сравнению с таковым для катализаторов на основе CeZrYLa. Вероятно, это связано с большей $S_{БЭТ}$ носителя CeZr (табл. 1).

Неожиданно средний размер частиц Pt, рассчитанный из данных хемосорбции CO, во всех 4-х образцах оказался в 2–3 раза больше определенного из данных ПЭМ (табл. 2) и метода распределения атомных пар. С учетом известного факта о “декорировании” частиц металла носителем при наличии сильного взаимодействия между ними можно предположить, что часть поверхности частиц Pt недоступна для хемосорбции CO. Также стоит иметь в виду, что на результат способно повлиять неточное соответствие реальной картине используемых для расчетов допущений о сферической форме частиц и адсорбции одной молекулы CO на одном атоме Pt. Следует отметить, что

после первого цикла хемосорбции и выдержки на воздухе повторные измерения привели к большим значениям удельной площади поверхности и, следовательно, меньшему размеру частиц Pt. Особенно заметна эта разница в случае катализаторов на основе CeZrYLa. Без дополнительных исследований трудно говорить о причинах наблюдаемого явления, однако можно предположить, что при выносе катализаторов на воздух происходит выход на поверхность частиц Pt, за счет чего доля доступной поверхности металла становится больше. Кроме того, также известно о сегрегации частиц Pt при обработке в окислительной атмосфере [47].

К сожалению, корректный расчет числа оборотов (удельной каталитической активности) катализатора в нашем случае затруднен ввиду неоднозначности данных о площади доступной поверхности нанесенной платины, полученных методом хемосорбции CO, поэтому о влиянии состава носителя на скорость реакции можно судить только косвенно. Расчет скорости реакции, отнесенной на 1 г Pt, для катализаторов с содержанием 5.0 вес. % Pt свидетельствует, что при степени превращения CO менее 30% этот показатель немного выше для катализатора на основе CeZrYLa по сравнению с таковым для образцов на основе CeZr (рис. 6). Учитывая меньший размер частиц Pt в случае CeZr, можно предположить, что скорость реакции ПК CO в пересчете на активный центр также выше в случае катализаторов Pt/CeZrYLa. Однако эта разница, по-видимому, невелика, поэтому компенсируется различием в удельной поверхности носителей, приводя таким образом к одинаковой эффективности катализаторов (рис. 1).

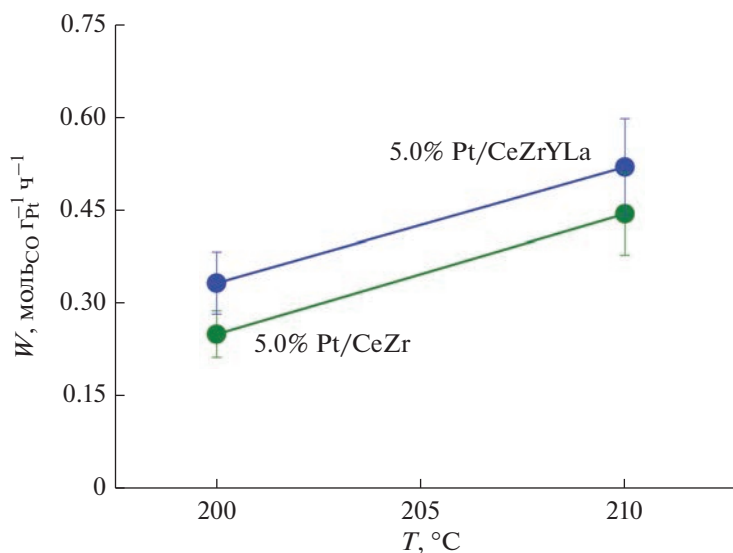


Рис. 6. Скорость реакции ПК CO, приведенная на грамм Pt, для катализаторов с содержанием 5.0 вес. % Pt. Состав исходной смеси (об. %): 10 CO, 15 CO₂, 45 H₂, 30 H₂O; скорость потока смеси — 30000 мл г_{кат}⁻¹ ч⁻¹.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено сравнительное исследование структурных и каталитических характеристик образцов X вес. % $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ и X вес. % $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.05}\text{La}_{0.05}\text{O}_2$ ($X = 1.9, 5.0$). Методом рентгенофазового анализа показано, что оба оксидных носителя представляют собой твердые растворы замещения с кубической структурой на основе структуры CeO_2 . Носитель $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ имеет большую удельную площадь поверхности, что, вероятно, стало причиной более высокой дисперсности нанесенных на него частиц Pt. Результаты каталитических испытаний говорят о том, что при одинаковом содержании платины состав носителя не оказывает существенного влияния на температуру достижения максимальной конверсии CO, количество образующегося в результате побочной реакции метана и скорость реакции, приведенной на грамм Pt. Таким образом, можно сделать вывод, что удельная каталитическая активность в расчете на один поверхностный атом Pt может быть немного выше в случае образцов на основе $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.05}\text{La}_{0.05}\text{O}_2$, однако это превосходство компенсируется большим размером частиц Pt, что приводит к одинаковой эффективности катализаторов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа поддержана из средств гранта Российского научного фонда № 21-73-20075 (А.М. Горлова, В.П. Пахарукова, О.А. Стонкус, В.Н. Рогожников).

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование методом ПЭМ выполнено с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов”. Авторы также благодарят Центр коллективного пользования “ВТАН” НГУ за предоставление доступа к измерительному оборудованию.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Матус Е.В., Нефедова Д.В., Сухова О.Б., Исмаилов И.З., Ушаков В.А., Яшник С.А., Никитин А.П., Керженцев М.А., Исмаилов З.Р. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 4. С. 532.
2. Садыков В.А., Симонов М.Н., Беспалко Ю.Н., Боброва Л.Н., Еремеев Н.Ф., Арапова М.В., Смаль Е.А., Мезенцева Н.В., Павлова С.Н. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 5. С. 588.
3. Park E.D., Lee D., Lee H.C. // Catal. Today. 2009. V. 139. № 4. P. 280.
4. Ильичев А.Н., Быховский М.Я., Фамтахова З.Т., Шашкин Д.П., Федорова Ю.Е., Матышак В.А., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 5. С. 654.
5. Konishcheva M.V., Syvitsitskiy D.A., Potemkin D.I., Rogozhnikov V.N., Sobyatin V.A., Snytnikov P.V. // ChemistrySelect. 2020. V. 5. № 3. P. 1228.
6. Palma V., Ruocco C., Cortese M., Renda S., Meloni E., Festa G., Martino M. // Metals (Basel). 2020. V. 10. № 7. P. 1.
7. Pal D.B., Chand R., Upadhyay S.N., Mishra P.K. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2018. V. 93. P. 549.
8. LeValley T.L., Richard A.R., Fan M. // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. № 30. P. 16983.
9. Gonzalez Castaño M., Reina T.R., Ivanova S., Centeno M.A., Odriozola J.A. // J. Catal. 2014. V. 314. P. 1.
10. Ratnasamy C., Wagner J. // Catal. Rev. Sci. Eng. 2009. V. 51. № 3. P. 325.
11. Wu Z., K.P. Mann A., Li M., H. Overbury S. // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. № 13. P. 7340.
12. González-Castaño M., Ivanova S., Ioannides T., Centeno M.A., Odriozola J.A. // Catal. Sci. Technol. 2017. V. 7. № 7. P. 1556.
13. Li Y., Kottwitz M., Vincent J.L., Enright M.J., Liu Z., Zhang L., Huang J., Senanayake S.D., Yang W.C.D., Crozier P.A., Nuzzo R.G., Frenkel A.I. // Nat. Commun. 2021. V. 12. № 1. P. 1.
14. Meira D.M., Ribeiro R.U., Mathon O., Pascarelli S., Bueno J.M.C., Zanchet D. // Appl. Catal. B: Env. 2016. V. 197. P. 73.
15. Yuan K., Guo Y., Lin Q.L., Huang L., Ren J.T., Liu H.C., Yan C.H., Zhang Y.W. // J. Catal. 2021. V. 394. P. 121.
16. Lee K.J., Kim Y., Lee J.H., Cho S.J., Kwak J.H., Moon H.R. // Chem. Mater. 2017. V. 29. № 7. P. 2874.
17. Devaiah D., Reddy L.H., Park S.E., Reddy B.M. // Catal. Rev. Sci. Eng. 2018. V. 60. № 2. P. 177.
18. Mamontov E., Egami T., Brezny R., Koranne M., Tyagi S. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. № 47. P. 11110.
19. Li J., Liu X., Zhan W., Guo Y., Guo Y., Lu G. // Catal. Sci. Technol. 2016. V. 6. № 3. P. 897.
20. Song L., Zhu L., Li L. // Crystals. 2018. V. 8. P. 261.
21. Deshpande P.A., Hegde M.S., Madras G. // Appl. Catal. B: Env. 2010. V. 96. № 1–2. P. 83.
22. Ricote S., Jacobs G., Milling M., Ji Y., Patterson P.M., Davis B.H. // Appl. Catal. A: Gen. 2006. V. 303. № 1. P. 35.
23. Lee K., Knoblauch N., Agrafiotis C., Pein M., Roeb M., Sattler C. // Open Ceram. 2022. V. 10. P. 100269.
24. Yuan K., Sun X.C., Yin H.J., Zhou L., Liu H.C., Yan C.H., Zhang Y.W. // J. Energy Chem. 2022. V. 67. P. 241.
25. Li S., Deng J., Wang J., Chen Y., Li Y. // J. Rare Earths. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2022.11.009>
26. Duarte de Farias A.M., Nguyen-Thanh D., Fraga M.A. // Appl. Catal. B: Env. 2010. V. 93. № 3–4. P. 250.
27. Sartoretti E., Novara C., Chiodoni A., Giorgis F., Piumetti M., Bensaid S., Russo N., Fino D. // Catal. Today. 2022. V. 390–391. P. 117.

28. Andreeva D., Idakiev V., Tabakova T., Ilieva L., Falaras P., Bourlinos A., Travlos A. // *Catal. Today*. 2002. V. 72. № 1–2. P. 51.
29. Tabakova T., Ilieva L., Ivanov I., Manzoli M., Zanella R., Petrova P., Kaszkur Z. // *J. Rare Earths*. 2019. V. 37. № 4. P. 383.
30. Andreeva D., Ivanov I., Ilieva L., Abrashev M.V., Zanella R., Sobczak J.W., Lisowski W., Kantcheva M., Avdeev G., Petrov K. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2009. V. 357. № 2. P. 159.
31. Kaur T., Singh K., Kolte J. // *Mater. Today Proc.* 2022. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.11.331>
32. Chanapaththarapol K.C., Krachumram S., Kidkhunthod P., Poo-arporn Y. // *Solid State Sci.* 2020. V. 99. P. 106066.
33. Ballauri S., Sartoretti E., Hu M., D'Agostino C., Ge Z., Wu L., Novara C., Giorgis F., Piumetti M., Fino D., Russo N., Bensaid S. // *Appl. Catal. B: Env.* 2023. V. 320. P. 121898.
34. Shi J., Li H., Genest A., Zhao W., Qi P., Wang T., Rupprechter G. // *Appl. Catal. B: Env.* 2022. V. 301. P. 120789.
35. Poggio-Fraccari E., Mariño F., Laborde M., Baronetti G. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2013. V. 460–461. № 3. P. 15.
36. Shoyunkhorova T.B., Simonov P.A., Potemkin D.I., Snytnikov P.V., Belyaev V.D., Ishchenko A.V., Svintsitskiy D.A., Sobyenin V.A. // *Appl. Catal. B: Env.* 2018. V. 237. P. 237.
37. Gorlova A.M., Panafidin M.A., Shilov V.A., Pakharukova V.P., Snytnikov P.V., Potemkin D.I. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2023. V. 48. № 32. P. 12015.
38. Egami T., Billinge S.J.L. *Underneath the Bragg Peaks*. Pergamon Materials Series, Elsevier, 2012.
39. Pakharukova V.P., Moroz É.M., Zyuzin D.A. // *J. Struct. Chem.* 2010. V. 51. № 2. P. 274.
40. Moroz E.M., Pakharukova V.P., Shmakov A.N. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A. Accel. Spectrom. Detect. Assoc. Equip.* 2009. V. 603. № 1–2. P. 99.
41. Qiu X., Thompson J.W., Billinge S.J.L. // *J. Appl. Crystallogr.* 2004. V. 37. № 4. P. 678.
42. Farrow C.L., Juhas P., Liu J.W., Bryndin D., Božin E.S., Bloch J., Proffen T., Billinge S.J.L. // *J. Phys. Condens. Matter*. 2007. V. 19. № 33. P. 335219.
43. Inorganic Crystal Structure Database (ICSD-for-*WWW*), Fachinformationszentrum (FIZ) Karlsruhe, Germany 2007.
44. Masadeh A.S., Božin E.S., Farrow C.L., Paglia G., Juhas P., Billinge S.J.L., Karkamkar A., Kanatzidis M.G. // *Phys. Rev. B*. 2007. V. 76. № 11. P. 115413.
45. Kunwar D., Zhou S., DeLaRiva A., J. Peterson E., Xiong H., Isidro Pereira-Hernández X., C. Purdy S., ter Veen R., H. Brongersma H., T. Miller J., Hashiguchi H., Kovarik L., Lin S., Guo H., Wang Y., K. Datye A. // *ACS Catal.* 2019. V. 9. № 5. P. 3978.

Ceria–Zirconia Supported Platinum Catalysts for Water Gas Shift Reaction: Influence of Support Composition

A. M. Gorlova^{1, 2, *}, V. P. Pakharukova^{1, 2}, O. A. Stonkus^{1, 2}, V. N. Rogozhnikov¹,
A. Y. Gladky¹, P. V. Snytnikov¹, and D. I. Potemkin^{1, 2}

¹*Boreskov Institute of Catalysis, Acad. Lavrientieva ave. 5, Novosibirsk, 630090 Russia*

²*Novosibirsk State University, Pirogova str. 1, Novosibirsk, 630090 Russia*

*e-mail: gorlova@catalysis.ru

The study is presented on the influence of the composition of a ceria-zirconia support on the structure and the activity in water gas shift reaction of platinum catalysts (Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ и Pt/Ce_{0.4}Zr_{0.5}Y_{0.05}La_{0.05}O₂). The structure diagnostics of the samples were performed using high-resolution transmission electron microscopy, powder X-ray diffraction, CO chemisorption and X-ray atomic pair distribution function method. It was shown that the catalysts contain highly dispersed platinum particles not exceeding 2 nm in size. Platinum particles supported on Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ are smaller due to the higher specific surface area of the support. The catalysts Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ and Pt/Ce_{0.4}Zr_{0.5}Y_{0.05}La_{0.05}O₂ proved to have similar efficiency while having the same platinum content. It was assumed that the catalysts supported on Ce_{0.4}Zr_{0.5}Y_{0.05}La_{0.05}O₂ demonstrate a slightly higher turnover frequency per platinum surface atom, but it is likely compensated by the difference in the supported metal particle size.

Keywords: water gas shift, hydrogen purification, platinum catalyst, ceria-zirconia