

## Формирование поверхности Pt—Ni—Cr/C-катализаторов в восстановительных условиях

А. Н. Каленчук,<sup>a,б</sup> К. И. Маслаков,<sup>a</sup> Т. В. Богдан,<sup>a,б</sup> П. А. Чернавский,<sup>a,б</sup> В. И. Богдан<sup>a,б\*</sup>

<sup>a</sup>Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет,  
Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

<sup>б</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук,  
Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинский просп., 47.

Факс: (499) 137 2935. E-mail: vibogdan@gmail.com

Методами РФЭС, ПЭМ и термопрограммируемого восстановления (ТПВ) исследовано взаимное влияние металлов на процессы восстановления моно-, би- и триметаллических Pt—Ni—Cr-катализаторов, нанесенных на углеродный носитель Сибунит (С), в реакциях гидрирования—дегидрирования. Данные ПЭМ по фазовому составу катализаторов согласуются с валентным состоянием металлов и с их поведением в процессе ТПВ. Установлено, что в прокаленных образцах Pt/C основная часть металла находится в виде электронодефицитных частиц Pt<sup>δ+</sup> и обработка водородом не приводит к значительному росту содержания металлических частиц (Pt<sup>0</sup>). Показано, что при введении в состав катализатора никеля снижается концентрация электронодефицитных частиц Pt<sup>δ+</sup>, тогда как добавление хрома способствует увеличению содержания этих частиц даже после восстановительной обработки.

**Ключевые слова:** Pt—Ni—Cr-катализаторы, ТПВ, ПЭМ, РФЭС, фазовый состав, структура поверхности.

Катализаторы на основе платины широко используются во многих каталитических процессах, таких как гидрирование, дегидрирование и гидрогенолиз алифатических, нафтеновых и ароматических углеводородов<sup>1–6</sup>. Существенным недостатком катализаторов из благородных металлов является их высокая стоимость, что стимулирует поиск новых композиций для каталитических систем. Наиболее известный путь снижения содержания платины в катализаторах заключается в создании полиметаллических каталитических систем с d-металлами, такими как рутений или никель<sup>7–9</sup>. Никель является самым исследованным и доступным среди используемых d-металлов и в ряде процессов, например при гидрировании ароматических соединений, проявляет сопоставимую с благородными металлами активность<sup>10</sup>. Однако высокая каталитическая способность никеля в реакциях крекинга и гидрогенолиза приводит к закоксовыванию и дезактивации катализатора, особенно на алюмооксидных или на алюмосиликатных носителях<sup>11</sup>. Эту способность никеля не удалось подавить даже при использовании комбинированного Pt—Ni-катализатора, нанесенного на углеродный носитель<sup>12</sup>.

Одним из эффективных способов повышения устойчивости никеля к закоксовыванию является его промотирование другими металлами. Например, в процессе гидрировании 4-хлорнитробензола стабильность катализаторов возрастала при легировании никеля кобальтом<sup>13</sup>. Промотирование никеля хромом способствует росту производительности Ni—Cr-катализаторов при риформинге метана<sup>14,15</sup>, а также

в паровой конверсии биомасла<sup>16</sup>. Поскольку добавление хрома позволяет получать более высокодисперсные активные компоненты платины<sup>17</sup> представляют интерес тройные системы Pt—Ni—Cr, которые мало изучены<sup>18,19</sup>.

Целью данной работы является исследование с помощью методов РФЭС и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) структуры поверхности моно-, би- и триметаллических Pt—Ni—Cr-катализаторов, нанесенных на углеродный носитель Сибунит (С), а также изучение поведения данных катализаторов в восстановительной среде методом термопрограммируемого восстановления водородом (ТПВ).

### Экспериментальная часть

**Приготовление и подготовка катализаторов.** В работе исследовали моно-, би- и триметаллические катализаторы, нанесенные на углеродный носитель. В качестве носителя использовали Сибунит (ЦНХТ ИК СО РАН, Омск, Россия) со средним диаметром гранул 1.5–1.8 мм, который предварительно подвергали окислительной обработке по известной методике<sup>20</sup>. Удельная поверхность окисленного Сибунита ( $S(C_{ок})$ ) составила  $243 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , а средний размер и объем пор —  $4.8 \text{ нм}$  и  $0.45 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  соответственно.

Монометаллические катализаторы Pt/C с содержанием платины 0.1, 0.5 и 3 мас. % готовили пропиткой Сибунита по влагеомкости водным раствором платинохлористоводородной кислоты  $[\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ , а катализаторы 3% Ni/C и 1.5% Cr/C — водными растворами соответствующих нитратов  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Образцы

сушили на воздухе в течение 24 ч при комнатной температуре, затем в сушильном шкафу в течение 4 ч при 130 °С. Платиносодержащие образцы катализаторов затем прокаливали в токе азота (99.9%, скорость подачи 50 мл·мин<sup>-1</sup>) в течение 2 ч при температуре 350 °С, а Ni- и Cr-содержащие катализаторы — при 500 °С.

В биметаллических катализаторах 0.1% Pt/3% Ni/C, 0.5% Pt/3% Ni/C, 0.1% Pt/1.5% Cr/C, 3% Ni/1.5% Cr/C, 1.5% Cr/3% Ni/C платину, никель и хром соответственно наносили на катализаторы 3% Ni/C и 1.5% Cr/C пропиткой в соответствующих водных растворах платинохлористоводородной кислоты (в случае нанесения Pt), нитрата никеля (в случае катализатора 3% Ni/1.5% Cr/C) и нитрата хрома (для катализатора 1.5% Cr/3% Ni/C). Катализаторы (3% Ni—1.5% Cr)/C и (3% Ni—3% Cr)/C готовили совместной пропиткой по влагоемкости носителя смесью водных растворов нитратов никеля и хрома. Образцы сушили на воздухе по методике, используемой для монометаллических катализаторов. Прокаливание в токе азота Pt-содержащих катализаторов с содержанием платины 0.1 и 0.5 мас.% проводили в течение 4 ч при температуре 150 °С, затем в течение 2 ч при 350 °С, а Ni—Cr-катализаторов — по методике, используемой для монометаллических Ni- и Cr-содержащих катализаторов без платины, при 500 °С.

Для получения триметаллических катализаторов 0.1% Pt/1.5% Cr/3% Ni/C, 0.1% Pt/3% Ni/1.5% Cr/C и 0.1% Pt/(3% Ni—1.5% Cr)/C платину наносили на соответствующие никель-хромсодержащие катализаторы пропиткой в растворе платинохлористоводородной кислоты, а затем сушили и прокаливали по методике, используемой для Pt/C-катализаторов.

**Исследование катализаторов.** Зарядовое состояние металлов и состав поверхности катализаторов определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе «Kratos Axis Ultra DLD» (Великобритания) с монохроматическим излучением алюминиевого анода Al-K $\alpha$  ( $E = 1486.6$  эВ, 150 Вт); стандартная энергия анализатора для спектров высокого разрешения составляла 160 и 40 эВ. Микроструктуру образцов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения на микроскопе «JEM 2100 F» («Jeol», Япония), снабженном электронной пушкой с полевой эмиссией, корректором сферических аберраций Cs («CEOS GmbH», Германия) и энергетическим фильтром электронов GIF («Gatan», США) при ускоряющем напряжении 200 кВ; разрешение по точкам 0.1 нм, по линиям 0.08 нм.

С помощью точечной микродифракции получены дифракционные картины и определены межплоскостные расстояния основных кристаллических фаз. Идентификация кристаллических фаз проведена путем сопоставления меж-

плоскостных расстояний с соответствующими справочными данными для чистых металлов, их сплавов, оксидов и карбидов.

Зависимость скорости поглощения водорода методом термопрограммируемого восстановления (ТПВ) катализаторов регистрировали на лабораторной установке КЛ-1 (Россия). Восстановление осуществляли смесью газов 5% H<sub>2</sub>/Ar со скоростью потока 23 мл·мин<sup>-1</sup> до температуры 700 °С; скорость линейного нагрева детектора — 10 °С·мин<sup>-1</sup>.

## Обсуждение полученных результатов

**Фазовый состав катализаторов.** На дифрактограммах би- и триметаллических Pt—Ni—Cr-содержащих систем наблюдаются только максимумы, связанные с присутствием металлического никеля<sup>12</sup>, поэтому использование порошковой рентгенографии для анализа исследованных катализаторов оказалось малоэффективным. В настоящей работе фазовый состав катализаторов до восстановления 0.1% Pt/C, 3% Pt/C, 0.1% Pt/3% Ni/C, (3% Ni—1.5% Cr)/C и 0.1% Pt/1.5% Cr/3% Ni/C оценивали по микродифракционным изображениям, полученным с помощью ПЭМ высокого разрешения. В таблице 1 представлены данные о фазовом составе исследованных катализаторов.

В монометаллических катализаторах Pt/C дифракционная картина размыта вследствие того, что частицы металла находятся в высокодисперсном состоянии. В катализаторе 3% Pt/C обнаружены признаки формирования кристаллической фазы на поверхности катализатора, межплоскостные расстояния в котором соотносятся с межплоскостным расстоянием плоскости (100) металлической платины (Pt<sup>0</sup>) (пространственная группа  $Fm-3m$ ,  $Z = 4$ )<sup>21</sup> и плоскости (011) для смешанного оксида платины Pt<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (пространственная группа  $Pm-3n$ ,  $Z = 2$ )<sup>22</sup>. В системе 0.1% Pt/3% Ni/C межплоскостные расстояния отвечают металлическим платине и никелю, их твердым растворам Pt<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>, а также оксидам Pt<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и NiO. Наблюдаемые межплоскостные расстояния в катализаторе (3% Ni—1.5% Cr)/C соответствуют оксидам NiO и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, шпинели NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, металлическим Ni<sup>0</sup> и Cr<sup>0</sup> и их твердым растворам Cr<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>. В тройной каталитической систе-

Таблица 1. Фазовый состав полученных катализаторов

Катализатор	Металлические фазы	$l$ /нм	Фазы на поверхности металлических кристаллитов
0.1% Pt/C	Рентгеноаморфные частицы Pt	1—2 (до 10)	
3% Pt/C	Pt	3—5 (до 40)	Pt <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
0.1% Pt/3% Ni/C	Ni, Pt <sub>x</sub> —Ni <sub>1-x</sub> (тв. р.)	10—20	NiO, Pt <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , PtO <sub>2</sub>
3% Ni/1.5% Cr/C	Ni, Cr, Cr <sub>x</sub> —Ni <sub>1-x</sub> (тв. р.)	10—50	NiO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , карбиды хрома
0.1% Pt/1.5% Cr/3% Ni/C	Cr <sub>x</sub> —Ni <sub>1-x</sub> и Pt <sub>x</sub> —Ni <sub>1-x</sub> (тв. р.)	10—30	Pt <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , PtO <sub>2</sub> , NiO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>3</sub> O, Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>

Примечание: тв. р. — твердый раствор,  $l$  — типичный размер кристаллитов, в скобках показан размер отдельных кристаллитов.

ме 0.1% Pt/1.5% Cr/3% Ni/C платина находится как в металлической ( $Pt^0$ ), так и в оксидной форме ( $Pt_3O_4$ ,  $PtO_2$ ), никель и хром — в виде металлов и в виде твердых растворов замещения  $Cr_xNi_{1-x}$ , а также в форме оксидов  $NiO$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $NiCr_2O_4$ ,  $Cr_3O$ . Определенные межплоскостные расстояния позволяют идентифицировать также карбиды хрома ( $Cr_{23}C_6$ ,  $Cr_3C_2$ ).

Многообразие фаз на поверхности исследуемых катализаторов связано с различными топохимическими процессами, которые происходят при приготовлении катализаторов на границе металлической фазы и носителя. Для изучения закономерностей формирования активной поверхности катализаторов методом РФЭС были исследованы образцы катализаторов до и после восстановительной обработки.

На рисунке 1 приведен спектр Pt (4f), полученный с помощью метода РФЭС, для катализатора 3% Pt/C до восстановления в водороде. В нем можно выделить две линии, отвечающие двум состояниям платины. Дублет ассиметричных линий с энергией связи компоненты Pt ( $4f_{7/2}$ ) около 71.9 эВ является типичным

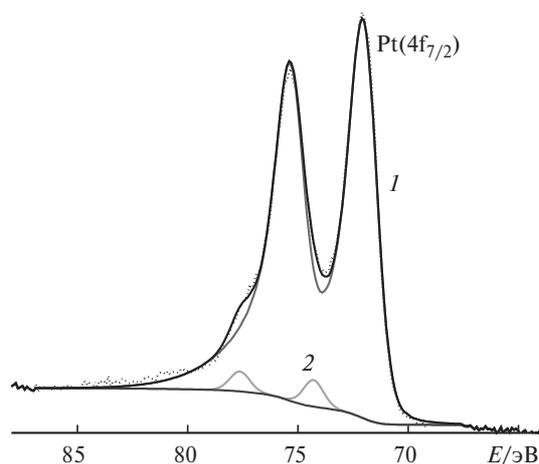


Рис. 1. Фрагмент спектра РФЭС катализатора 3% Pt/C; состояние платины Pt ( $4f_{7/2}$ ): 1 —  $Pt^{\delta+}$ , 2 —  $Pt^{4+}$ .

для неокисленной платины<sup>23</sup>, а для объемной металлической платины энергия связи немного ниже (71.1 эВ). Такая разница может быть связана с наличием на поверхности катализатора электронодефицитных частиц металлической платины ( $Pt^{\delta+}$ )<sup>24</sup>, которые образуются при переносе электронов от частиц платины к углеродному носителю ( $Pt^0 - \delta e = Pt^{\delta+}$ ). Со стороны высоких энергий присутствуют сателлиты с энергией связи около 74.3 эВ, характерные для окисленных форм платины, что наиболее близко к энергии связи для платины в степени окисления 4+ в диоксиде  $PtO_2$  (74.9 эВ) или гидроксиде  $Pt(OH)_4$  (74.6 эВ)<sup>23</sup>.

Анализ РФЭС-спектров Ni-содержащих катализаторов показал, что основной вклад в спектр вносит окисленное состояние никеля (рис. 2), которому соответствует компонента Ni ( $2p_{3/2}$ ) с энергией связи от 854.6 эВ до 855.4 эВ с интенсивным *shake-up* сателлитом, характерным для двухвалентного никеля<sup>22–25</sup>. Известно, что на спектрах РФЭС оксида никеля NiO основной пик расщеплен и энергия связи более интенсивной узкой компоненты находится в пределах 854.1–854.4 эВ, а основной пик гидроксида никеля  $Ni(OH)_2$  является симметричным (без расщепления) с энергией связи ~856.0 эВ<sup>26,27</sup>. Различие в данных, полученных в настоящей работе, и результатов, опубликованных в литературе, указывает на то, что на поверхности исследуемых образцов до восстановительной обработки, по-видимому, присутствуют электронодефицитные частицы никеля  $Ni^{\delta+}$  (или  $Ni^{\delta++}$ ), которые по-разному координированы с кислородсодержащими функциональными группами окисленного Сибунита. Со стороны низких энергий на рисунке 2 наблюдается плечо с энергией связи ~852.7 эВ, которое можно отнести<sup>25</sup> к металлическому никелю  $Ni^0$ . Можно предположить, что оксид никеля частично восстанавливается еще до обработки водородом при прокаливании в инертной атмосфере на стадии приготовления катализатора при взаимодействии с углеродным носителем.

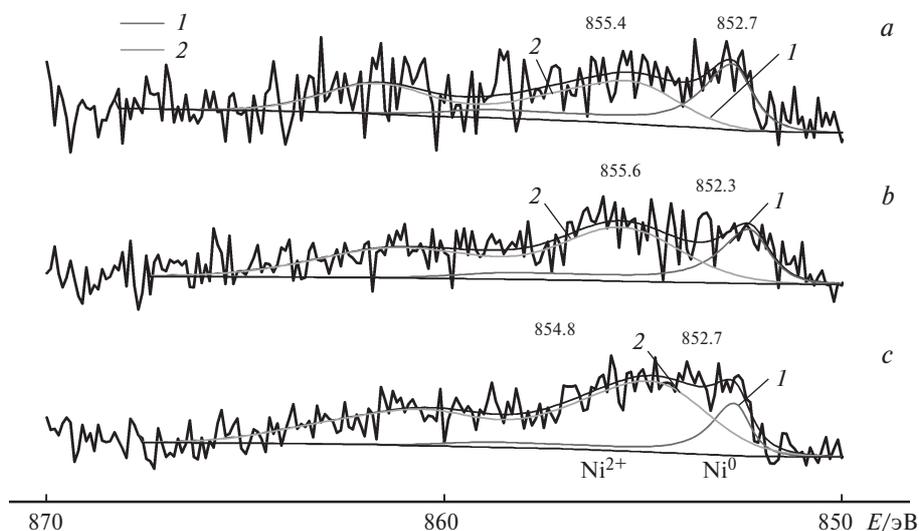


Рис. 2. Фрагменты спектров РФЭС катализаторов 0.1% Pt/1.5% Cr/3% Ni/C (a), 3% Ni—1.5% Cr/C (b), 1.5% Cr/3% Ni/C (c); состояние Ni ( $2p_{3/2}$ ): 1 —  $Ni^0$ , 2 —  $Ni^{2+}$ .

Спектры РФЭС, полученные для всех исследованных Cr-содержащих катализаторов, содержат дублет широких линий с плохо выраженной структурой. Энергия связи компоненты Cr ( $2p_{3/2}$ ), равная 577.0 эВ, характерна для трехвалентных соединений хрома<sup>28</sup>.

В таблице 2 приведены энергии связей, отнесенные к разным валентным состояниям никеля и платины, а также их соотношения на поверхности катализаторов. Энергии связи были определены по спектрам РФЭС, которые регистрировали на восстановленных катализаторах. На поверхности монометаллического катализатора 0.1% Pt/C после восстановительной обработки водородом доля металлической платины  $Pt^0$  составляет только 21%, а основная часть платины, как и до обработки, содержит электронодефицитные частицы  $Pt^{\delta+}$  (79%). В биметаллической системе 0.1% Pt/1.5% Cr/C, не содержащей никель, соотношение  $Pt^{\delta+} : Pt^0$  еще выше и составляет 87 : 13, тогда как в системе без хрома 0.1% Pt/3% Ni/C преобладает платина без электронодефицитных частиц ( $Pt^{\delta+} : Pt^0 = 9 : 91$ ). При этом содержание металлического никеля  $Ni^0$  в катализаторе 0.1% Pt/3% Ni/C ниже, чем в системе 3% Ni/C. Известно, что работа выхода электронов у никеля (4.91—5.01 эВ) меньше, чем у платины (5.30—5.55 эВ)<sup>29</sup>. Поэтому можно предположить, что при нанесении платины на поверхность 3% Ni/C возникает условия, благоприятные для восстановления электронодефицитной платины и окисления металлического никеля. Приготовленный таким образом PtNi-катализатор проявляет значительно более низкую активность в реакции дегидрирования бициклогексила, чем платиновый катализатор<sup>12</sup>. Поскольку содержание металлической платины в образце катализатора 0.1% Pt/3% Ni/C до и после восстановительной обработки в водородной среде примерно одинаково, можно сделать вывод о том, что в присутствии никеля платина восстанавливается даже без участия водорода.

В тройных системах, содержащих хром, отношение  $Pt^{\delta+} : Pt^0$  выше, чем у катализатора 0.1% Pt/3% Ni/C. Можно предположить, что благодаря увеличению кон-

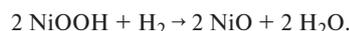
центрации  $Pt^{\delta+}$  хромсодержащий катализатор 0.1% Pt/1.5% Cr/C демонстрирует более высокие конверсии в дегидрировании по сравнению с двойными системами Pt—Ni/C и Pt—Cr/C.<sup>12</sup> Еще более заметно повышение активности<sup>12</sup> в образцах, полученных нанесением хрома на никелевый катализатор 0.1% Pt/1.5% Cr/3% Ni/C, в котором соотношение  $Pt^{\delta+} : Pt^0$  составляет 67 : 33. В системе 0.1% Pt(3% Ni—1.5% Cr)/C, полученной первичной пропиткой носителя смешанными растворами солей никеля и хрома, отношение  $Pt^{\delta+}$  и  $Pt^0$  близко к 1.

Таким образом, совместное присутствие металлов влияет на процессы их восстановления: в Pt—Ni/C-катализаторах происходит восстановление платины и окисление металлического никеля, а в Pt—Cr/C — сохраняются электронодефицитные формы платины даже в восстановительной среде.

Кривые термопрограммируемого восстановления в водородной среде носителя и монометаллических катализаторов 0.1% Pt/C, 3% Pt/C, 3% Ni/C и 1.5% Cr/C, а также данные для биметаллической системы 0.5% Pt/3% Ni/C представлены на рисунке 3. Термопрограммируемое восстановление углеродного носителя показывает, что в реакции с водородом Сибунит не является нейтральным — благодаря диссоциативной активации водорода идет реакция гидрогенизации<sup>19</sup>. На профиле ТПВ видно, что она происходит в широком температурном диапазоне (450—800 °C) с максимумом при  $T = 680$  °C.

При восстановлении катализатора 3% Pt/C на профиле ТПВ (см. рис. 3, а) наблюдаются два пика — относительно небольшой пик с максимумом при 250—270 °C и широкий пик с максимумом при 510 °C. Первый пик предположительно относится к восстановлению окисленной платины  $Pt^{\delta+}$  до металлической, а второй — к восстановлению платины, связанной с функциональными группами носителя<sup>30</sup>. При низкой концентрации платины в катализаторе 0.1% Pt/C пик при 250 °C на ТПВ не проявляется, а сам профиль фактически совпадает с кривой ТПВ Сибунита. Вероятно, высокодисперсные электронодефицитные частицы  $Pt^{\delta+}$  стабилизированы взаимодействием с кислородсодержащими группами поверхности Сибунита<sup>31,32</sup>.

На кривой ТПВ монометаллического катализатора 3% Ni/C (см. рис. 3, а) присутствуют три пика: в интервале температур 180—200 °C и при 330 и 540 °C. Слабый сигнал в интервале 180—200 °C, вероятно, отвечает восстановлению остатков метагидроксида никеля ( $NiOОН$ ) согласно реакции<sup>12</sup>

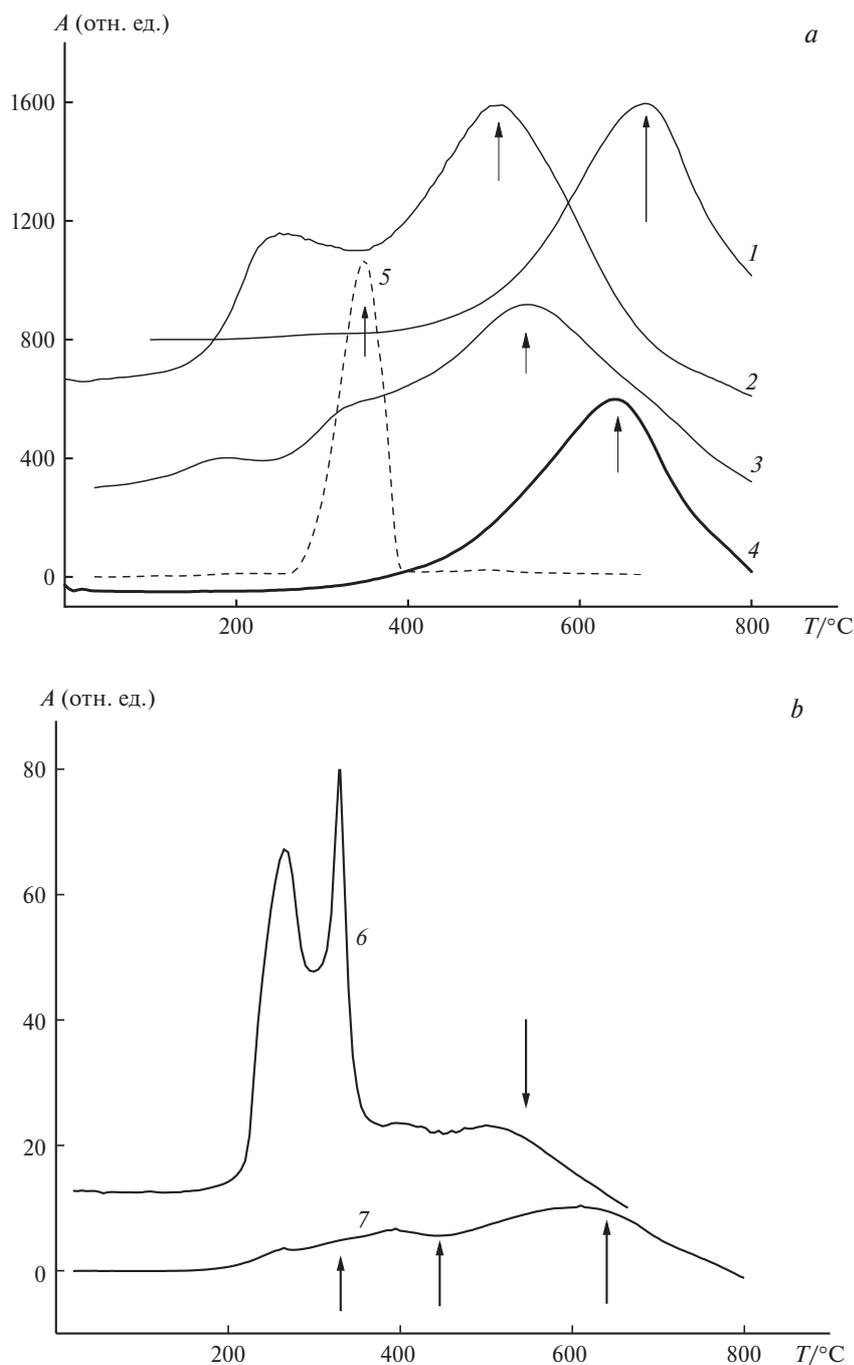


По положению пик при 330 °C близок к эталонному пику для NiO и отвечает процессам восстановления оксида до металлического никеля. По данным РФЭС, содержание металлического никеля  $Ni^0$  на поверхности исследуемых катализаторов после восстановительной обработки заметно возрастает (см. табл. 1). Следовательно, с учетом данных для эталонного об-

**Таблица 2.** Параметры спектров РФЭС катализаторов после восстановительной обработки водородом

Катализатор	N (%) при E/эВ				
	71.2	72.0	852.5	855.8	577.0
	Pt 4f		Ni 2p		Cr 2p
0.1% Pt/C	21	79	—	—	—
3% Ni/C	—	—	53	47	—
1.5% Cr/C	—	—	—	—	100
0.1% Pt/3% Ni/C	91	9	32	68	—
0.1% Pt/1.5% Cr/C	13	87	—	—	100
0.1% Pt(3% Ni—1.5% Cr)/C	49	51	38	62	100
0.1% Pt/1.5% Cr/3% Ni/C	33	67	39	61	100

*Примечание:* E — энергия связи, N — доля атомов металла, отвечающих разным зарядовым состояниям металла на поверхности катализатора.



**Рис. 3.** Профили термопрограммируемого восстановления окисленного углеродного носителя Сибунита (1), монометаллических катализаторов 3% Pt/C (2), 3% Ni/C (3) (в сравнении с NiO (5)), 0.1% Pt/C (4) (a), а также катализаторов 0.5% Pt/3% Ni/C (6) и 1.5% Cr/C (7) (b).

разца NiO слабый сигнал при температуре 330 °C соответствует восстановлению в водороде оксида никеля до металла



В интервале температур 330–600 °C широкий пик с максимумом  $T = 540$  °C, по-видимому, отражает процессы восстановления окисленных форм никеля, образующихся при связывании атомов никеля с функционализированной поверхностью углеродного носителя<sup>15</sup>.

На кривой ТПВ биметаллического катализатора 0.5% Pt/3% Ni/C (см. рис. 3, c) присутствуют пики, отвечающие за восстановление оксидов платины и никеля до металлического состояния<sup>12</sup>. По сравнению с монометаллическими Pt- и Ni-содержащими катализаторами интенсивность высокотемпературных пиков, отвечающих за восстановление металлических частиц, связанных с углеродным носителем, заметно ниже. Это означает, что в биметаллических Ni–Pt-содержащих катализаторах в первую очередь развивается взаимодействие между металлами, что приводит

к уменьшению содержания электронодефицитных частиц  $Pt^{\delta+}$ . Отметим, что для анализа системы Pt—Ni/C был выбран образец с повышенным содержанием Pt (0.5 мас.%), поскольку при более низком содержании платины (0.1% Pt/C) слабый сигнал на кривой ТПВ катализатора в диапазоне  $T = 250\text{—}270\text{ }^{\circ}\text{C}$  не регистрируется.

Восстановление монометаллического катализатора 1.5% Cr/C также происходит в широком интервале температур, от 200 до 800  $^{\circ}\text{C}$ , но процессы, сопровождающие обработку катализатора водородом (см. рис. 3, с), проявляются не так заметно, как при восстановлении катализаторов Pt/C и Ni/C. На кривой ТПВ катализатора 1.5% Cr/C различаются три широких малоинтенсивных пика, два из которых, по видимому, связаны с процессами образования  $Cr_2O_3$  при температуре 265  $^{\circ}\text{C}$  и его восстановления до Cr(II) при  $T = 390\text{ }^{\circ}\text{C}$ .<sup>33–36</sup> Пик при 610  $^{\circ}\text{C}$ , вероятно, соответствует взаимодействию оксида хрома(II) с углеродом носителя с образованием металлического хрома и его карбидов.

Положения максимумов на кривых ТПВ для моно-, би- и триметаллических катализаторов приведены в таблице 3. Для двухкомпонентных Ni—Cr-содержащих катализаторов, в отличие от систем Pt—Ni/C, положение и интенсивность высокотемпературных пиков на кривых ТПВ, отвечающих взаимодействующим компонентам с носителем, заметно не меняется. По сравнению с монометаллическими катализаторами 3% Ni/C и 1.5% Cr/C, для биметаллических Ni—Cr-содержащих катализаторов отмечается понижение температур низко- и высокотемпературного пиков на ТПВ. Данные эффекты более выражены в системах (3% Ni—1.5% Cr)/C и 1.5% Cr/3% Ni/C, в которых хром в процессе приготовления катализатора наносили совместно с никелем или после него. Снижение температуры выхода первого пика на ТПВ катализаторов, по-видимому, обусловлено процессами восстановления оксида хрома в присутствии никеля<sup>16</sup>, что свидетельствует о возможности образования небольших количеств металлического хрома в процессе приготовления катализаторов. На кривых ТПВ триметаллических катализаторов Pt—Ni—Cr/C качественно наблюдается та же картина, что и на ТПВ соответствующих биметаллических систем, но температура выхода

среднего пика, отвечающего восстановлению NiO до металла, становится ближе к уровню монометаллического катализатора 3% Ni/C.

В отношении среднего пика в интервале температур 300—450  $^{\circ}\text{C}$  значения максимумов для Ni—Cr- и Pt—Ni—Cr-содержащих систем попадают в интервал значений от 330 до 390  $^{\circ}\text{C}$ , крайние точки которого отвечают среднетемпературным максимумам для монометаллических 3% Ni/C и 1.5% Cr/C катализаторов соответственно. Температура выхода максимума по сравнению с монометаллической системой 1.5% Cr/C понижается, а по сравнению с системой 3% Ni/C — повышается. Смещение температуры выхода пика в температурном интервале среднего максимума в би- и триметаллических системах может отвечать процессу восстановления смешанных Ni—Cr-соединений.

Таким образом, анализ одно-, двух- и трехкомпонентных катализаторов платины, никеля и хрома на углеродном носителе методами ТПВ, ПЭМ и РФЭС показал взаимное влияние металлов на процессы их восстановления. Так, в двухкомпонентных Pt—Cr-системах преобладает электронодефицитная платина, а в системе Pt—Ni — металлическая платина. В трехкомпонентных системах влияние хрома проявляется в увеличении содержания металлического никеля при снижении доли металлической платины и, соответственно, повышении количества электронодефицитных частиц металлической платины  $Pt^{\delta+}$ , что имеет место даже в восстановительных условиях. В случае катализатора 0.1% Pt(3% Ni—1.5% Cr), полученного первичной пропиткой носителя смешанными растворами солей никеля и хрома, соотношение между металлической ( $Pt^0$ ) и электронодефицитной ( $Pt^{\delta+}$ ) формами платины примерно 1 : 1. Изменение содержания электронодефицитной платины  $Pt^{\delta+}$  коррелирует с активностью катализаторов в реакции дегидрирования бициклогексила<sup>12</sup>. Данные ПЭМ по фазовому составу катализаторов хорошо согласуются с установленным валентным состоянием металлов. Отметим, что фазовый состав катализаторов коррелирует с их поведением в процессе ТПВ и проявляется в изменении температуры выхода пиков, отвечающих разным стадиям восстановления соответствующих катализаторов в водороде. Полученные в работе

**Таблица 3.** Температуры максимумов пиков ( $T_{\max}/^{\circ}\text{C}$ ) на кривых ТПВ для исследуемых катализаторов в разных температурных интервалах

Катализатор	$50 < T_{\max} < 300$	$300 < T_{\max} < 450$	$450 < T_{\max} < 850$
3% Ni/C	190	330	540
1.5% Cr/C	265	390	610
(3% Ni—1.5% Cr)/C	138	384	497
1.5% Cr/3% Ni/C	146	369	511
3% Ni/1.5% Cr/C	170	370	531
0.1% Pt/(3% Ni—1.5% Cr)/C	171	337	539
0.1% Pt/3% Ni/1.5% Cr/C	182	346	543
0.1% Pt/1.5% Cr/3% Ni/C	166	337	539

данные могут быть использованы для оптимизации состава и условий приготовления Pt—Ni—Cr-содержащих катализаторов.

### Список литературы

1. Л. М. Кустов, А. Н. Каленчук, В. И. Богдан, *Успехи химии*, 2020, **89**, 897 [L. M. Kustov, A. N. Kalenchuk, V. I. Bogdan, *Russ. Chem. Rev.*, **89**, 897].
2. A. N. Kalenchuk, V. I. Bogdan, S. F. Dunaev, L. M. Kustov, *Fuel*, 2020, **280**, 118625.
3. V. I. Bogdan, A. E. Koklin, A. N. Kalenchuk, L. M. Kustov, *Mendeleev Commun*, 2020, **300**, 462.
4. О. А. Казакова, Н. В. Виниченко, Д. В. Голинский, А. С. Белый, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2020, 1703 [O. A. Kazakova, N. V. Vinichenko, D. V. Golinskii, A. S. Belyi, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2020, **69**, 1703].
5. А. Н. Каленчук, А. Е. Коклин, В. И. Богдан, Л. М. Кустов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2018, 1406 [A. N. Kalenchuk, A. E. Koklin, V. I. Bogdan, L. M. Kustov, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2018, **67**, 1406].
6. В. Ю. Трегубенко, Н. В. Виниченко, В. П. Талзи, А. С. Белый, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2020, 1719 [V. Yu. Tregubenko, N. V. Vinichenko, V. P. Talzi, A. S. Belyi, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2020, **69**, 1719].
7. W. Yu, M. D. Porosof, J. G. Chen, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 5780.
8. A. Yu. Stakheev, L. M. Kustov, *Appl. Catal. A: Gen.*, 1999, **188**, 3.
9. U. B. Demirci, *J. Power Sources*, 2007, **173**, 11.
10. A. Louloudi, J. Michalopoulos, N. H. Gangas, N. Papayannakos, *Appl. Catal. A*, 2003, **242**, 41.
11. M. D. Argyle, C. H. Bartholomew, *Catalysts*, 2015, **5**, 145.
12. А. Н. Каленчук, А. В. Леонов, В. И. Богдан, Л. М. Кустов, *Журн. физ. химии*, 2019, **93**, 529 [A. N. Kalenchuk, A. V. Leonov, V. I. Bogdan, L. M. Kustov, *Russ. J. Phys. Chem. A (Engl. Transl.)*, 2019, **93**, 652].
13. J. H. Shen, Y. W. Chen, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2007, **273**, 265.
14. J. B. Wang, L. E. Kuo, T. J. Huang, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2003, **245**, 93.
15. A. Carrero, J. A. Calles, L. García-Moreno, A. J. Vizcaíno, *Catalysts*, 2017, **7**, 55.
16. L. García, R. French, S. Czernik, E. Chornet, *Appl. Catal. A Gen.*, 2000, **201**, 225.
17. L. M. Kustov, A. L. Tarasov, O. P. Tkachenko, *Catal. Lett.*, 2018, **148**, 1472.
18. M. K. Jeon, Y. Zhang, P. J. McGinn, *Electrochim. Acta*, 2009, **54**, 2837.
19. K. N. Iost, V. A. Borisov, V. L. Temerev, Yu. V. Surovikin, P. E. Pavluchenko, M. V. Trenikhin, A. B. Arbuzov, D. A. Shlyapin, P. G. Tsyulnikov, A. A. Vedyagin, *Mechanisms and Catalysis*, 2019, **127**, 103.
20. A. N. Kalenchuk, V. I. Bogdan, S. F. Dunaev, L. M. Kustov, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2018, **43**, 6191.
21. R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Vol. 1, 2nd ed., Interscience Publishers, New York, 1963, 7–83 pp.
22. O. Muller, R. Roy, *J. Less Common Metals*, 1968, **16**, No. 2, 129.
23. V. A. Saveleva, V. Papaefthimiou, M. K. Daletou, W. H. Doh, C. Ulhaq-Bouillet, M. Diebold, S. Zafeiratos, E. R. Savinova, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 15930.
24. R. Mom, L. Frevel, J. J. Velasco-Velez, M. Pladinec, A. Knop-Gericke, R. Schlogl, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 6537.
25. M. C. Biesinger, L. W. Lau, A. R. Gerson, R. S. Smart, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 2434.
26. Y. S. Chen, J. Kang, B. Chen, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2012, **45**, 1.
27. <http://www.xpsimplified.com/elements/nickel.php>.
28. M. C. Biesinger, C. Brown, J. R. Mucroft, R. D. Davidson, N. S. McIntyre, *Surf. Interface Anal.*, 2004, **36**, 1550.
29. <http://www.dpva.ru>
30. S. Subramanian, *Platinum Metals Rev.*, 1992, **36**, 98.
31. М. Ю. Смирнов, Е. И. Вовк, А. В. Калинин, П. А. Симонов, Е. Ю. Герасимов, В. И. Бухтияров, *Кинетика и катализ*, 2018, **59**, 642 [M. Yu. Smirnov, E. I. Vovk, A. V. Kalinkin, P. A. Simonov, E. Yu. Gerasimov, V. I. Bukhtiyarov, *Kinet. Catal. (Engl. Transl.)*, 2018, **59**, 663].
32. Е. О. Пенцак, В. П. Анаников, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2014, 2560. [E. A. Pentsak, V. P. Ananikov, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2014, **63**, 2560].
33. В. К. Choi, Y. H. Park, D. J. Moon, N. C. Park, Y. C. Kim, *J. Nanosci. Nanotech.*, 2015, **15**, 5259.
34. D. Yun, J. Baek, Y. Choi, W. Kim, H. J. Lee, J. Yi, *ChemCatChem.*, 2012, **4**, 1952.
35. В. М. Weckhuysen, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 14437.
36. И. И. Сименцова, Н. В. Штерцер, Л. М. Плясова, Т. П. Минюкова, Т. М. Юрьева, *Кинетика и катализ*, 2016, **57**, 245 [I. I. Simentsova, N. V. Shtertser, L. M. Plyasova, T. P. Minyukova, T. M. Yurieva, *Kinet. Catal. (Engl. Transl.)*, 2016, **57**, 251].

Поступила в редакцию 19 июня 2020;  
после доработки — 28 августа 2020;  
принята к публикации 23 октября 2020