

УДК 541.1; 548.736.39; 546.92; 546.77; 546.655

МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ СИСТЕМ Pt–MeO_x ОКИСЛЕНИЕМ СПЛАВОВ

П.А. Зосимова, А.В. Смирнов, С.Н. Нестеренко, И.И. Иванова

(кафедра физической химии; e-mail: PolinaZosimova@phys.chem.msu.ru)

Методом окисления сплавов Pt–Mo и Pt–Ce различного состава получены двухкомпонентные платиносодержащие системы Pt–MeO_x. Фазовый состав и структура полученных образцов до и после окислительной обработки изучены методом рентгенофазового анализа. Морфология систем исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии. Показано, что в результате окисления сплавов Pt–Mo или интерметаллидов Pt–Ce происходит образование систем Pt–MeO_x, в которых наноразмерные частицы платины гомогенно распределены на оксиде металла. Данный метод может быть использован для синтеза систем Pt–MeO_x с другими переходными и редкоземельными элементами с различным содержанием компонентов.

Системы Pt–MeO_x представляют большой интерес как катализаторы многих промышленных процессов нефтехимии и нефтепереработки. Известно, что взаимодействие платины с оксидами переходных и редкоземельных металлов приводит к изменению физико-химических и каталитических свойств платины, при этом повышается эффективность ее работы в таких процессах, как гидрирование [1], гидрообессеривание [2], дожиг выхлопных газов [3] и т.д. Как правило, приготовление таких систем состоит в пропитке оксида металла растворами солей платины. Однако этот метод нанесения платины может быть использован не для всех оксидов.

В настоящей работе для синтеза систем Pt–MeO_x предложен метод, состоящий в сплавлении чистых компонентов с последующим окислением сплава. Селективное окисление модифицирующего металла в платиносодержащем сплаве приводит к образованию системы Pt–MeO_x, где платина гомогенно располагается на оксиде металла (MeO_x). Основное преимущество этого метода перед стандартными способами нанесения платины состоит в том, что он позволяет получать системы Pt–MeO_x с различными типами оксидов металлов.

Результаты и обсуждение

Были получены две серии сплавов Pt–Mo и Pt–Ce с разным соотношением компонентов. Образцы Pt_xMe_y приготовлены в дуговой печи путем сплавления чистых компонентов на охлаждаемом водой медном электроде в атмосфере аргона при давлении 50 кПа. Индексы *x* и *y* в обозначениях образцов соответствуют атомным соотношениям элементов в

сплавах. Сплавы измельчали в агатовой ступке и отсеивали фракцию 0,05–0,10 мм. Второй этап приготовления образцов состоял в окислении при температуре 550°C в токе сухого воздуха в течение 10 ч. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре “*Theta Bruker D-500*” (CuK_α-излучение, 2θ = 20–80°, твердотельный детектор “*KeveX Si(Li)*”). Расчет размера частиц проводили по уравнению Шеррера. Морфологию образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе “*5900 LV JEOL*”.

Фазовый состав и параметры кристаллических решеток полученных платиносодержащих систем приведены в таблице. Из этих данных видно, что взаимодействие платины с переходными и редкоземельными металлами происходит совершенно по-разному. Вследствие относительно небольшого различия в размерах атомов молибдена и платины (1,45 и 1,39 Å соответственно) для этой системы характерно формирование твердых растворов замещения в значительном интервале концентраций [2]. На дифрактограмме образца Pt₇₅Mo₂₅ наблюдаются только рефлексы, отвечающие гранцентрированной кубической решетке (ГЦК) металлической платины. Сплавы с более высоким содержанием молибдена являются двухфазными. Данные РФА свидетельствуют о том, что основными составляющими сплава Pt₃₀Mo₇₀ являются высокотемпературная модификация интерметаллида Mo₃Pt₂ (структурный тип Mg₃Cd) и твердого раствора платины в молибдене со структурой и параметрами решетки, близкими к объемцентрированной кубической решетке (ОЦК) металлического молибдена [2] (таблица).

Фазовый состав и параметры кристаллических решеток исходных и окисленных платиносодержащих образцов по данным РФА

Образец	Исходный		Окисленный		
	фазовый состав	параметры решетки, Å	фазовый состав	параметры решетки, Å	размер частиц Pt, нм
Pt ₇₅ Mo ₂₅	ГЦК Pt	$a = 3,912$	ГЦК Pt MoO ₃ *	$a = 3,921$ –	35
Pt ₃₀ Mo ₇₀	Mo 84,5% ОЦК Mo ₃ Pt ₂ 15,5% гекс.	$a = 3,157$ $a = 5,560$ $c = 4,490$	ГЦК Pt MoO ₃ орторомб.	$a = 3,919$ $a = 13,916$ $b = 3,694$ $c = 3,958$	23
Pt ₂ Mo ₉₈	ОЦК Mo	$a = 3,144$	Pt 4,1% ГЦК MoO ₃ 95,9% орторомб.	$a = 3,917$ $a = 13,920$ $b = 3,700$ $c = 3,969$	19
Pt ₈₃ Ce ₁₇	CePt ₅ гекс.	$a = 5,361$ $c = 4,384$	Pt 91% CeO ₂ 9%	$a = 3,915$ $a = 5,357$	10
Pt ₆₇ Ce ₃₃	CePt ₂ куб.	$a = 7,730$	Pt 53% CeO ₂ 47%	$a = 3,922$ $a = 5,415$	19

* Следовые количества.

В отличие от молибдена, редкоземельные элементы, в частности церий, характеризуются незначительной растворимостью в платине и легко образуют с ней интерметаллиды различного состава. В случае Pt₈₃Ce₁₇ происходит формирование интерметаллической фазы Pt₅Ce (структурный тип CaCu₅) с гексагональным типом кристаллической решетки, а в случае Pt₆₇Ce₃₃ образуется кубическая решетка фазы Pt₂Ce (структурный тип MgCu₂).

Обработка образцов в токе воздуха при температуре 550°C приводит к изменению фазового состава (таблица). В случае Pt₇₅Mo₂₅ существенных изменений не происходит: на дифрактограмме окисленного образца по-прежнему наблюдаются лишь линии металлической платины. Образование MoO₃ становится заметным при окислении сплавов с большим содержанием молибдена. Так, на дифрактограмме окисленного образца Pt₃₀Mo₇₀ (рис. 1) наблюдаются рефлексы, соответствующие фазам металлической платины и орторомбической модификации оксида молибдена MoO₃ с орторомбической кристаллической решеткой. При этом окисление приводит к разрушению фазы интерметаллида Mo₃Pt₂. РФА-спектр окисленного образца Pt₂Mo₉₈ оказался практически иденти-

чен дифрактограмме орторомбического оксида молибдена MoO₃.

Окисление церийсодержащих систем приводит к полному разрушению интерметаллидов и появлению рефлексов, отвечающих фазам металлической платины и CeO₂ с кубической гранецентрированной решеткой (рис. 2). Наблюдаемая в некоторых случаях низкая интенсивность линий CeO₂ может быть следствием высокой дисперсности оксида церия (таблица). Из данных РФА был оценен размер частиц платины, который составил ~20–35 нм для молибденовых и ~10–20 нм для цериевых систем (таблица).

Процесс окисления сопровождается изменением морфологии образцов. Удельный объем металлического молибдена при переходе к оксиду увеличивается более чем в 3 раза [3], поэтому при окислении систем Pt–Mo происходит растрескивание гранул образца. Этот процесс становится особенно заметным для систем с высоким содержанием Mo (рис. 3, а–б).

Разрушения гранул в процессе окисления образцов Pt–Ce не происходит, однако на поверхности гранул образца наблюдается образование “дорожек” шириной 50–100 нм. Результаты энерго-дисперсионного

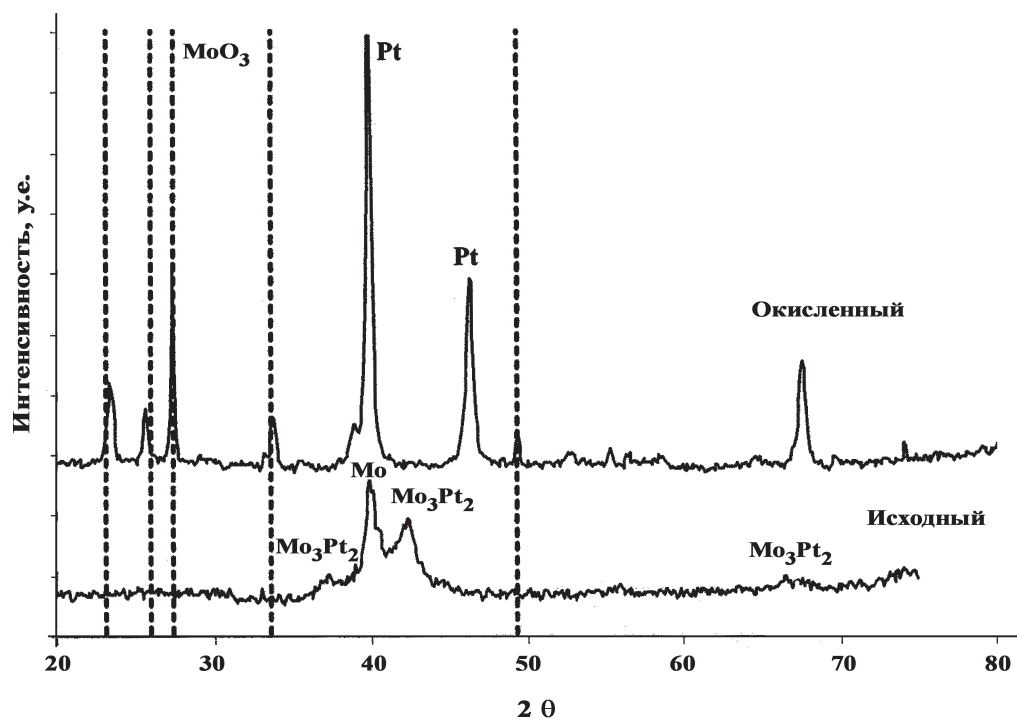


Рис.1. Дифрактограммы образца Pt₃₀Mo₇₀ до и после окисления

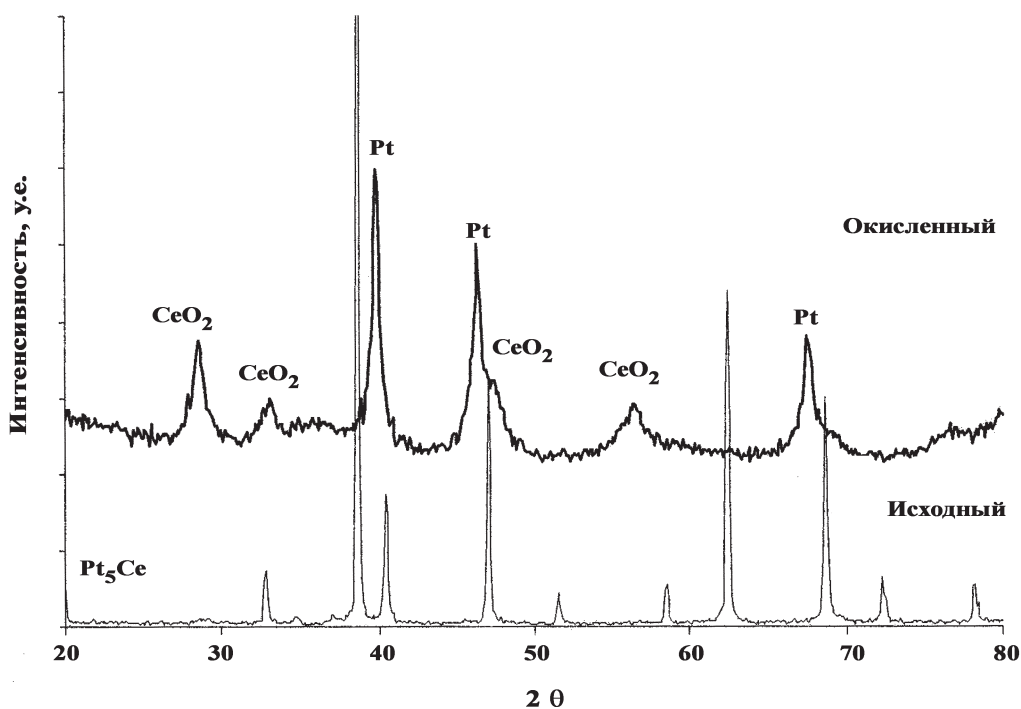


Рис.2. Дифрактограммы образца Pt₆₇Ce₃₃ до и после окисления

анализа показали, что эти “дорожки” содержат преимущественно металлическую платину, а области между ними в основном состоят из оксида церия. Увеличение количества церия в образцах также при-

водит к растрескиванию гранул, однако не такому значительному, как в случае молибденовых сплавов.

Таким образом, сплавление платины с молибденом приводит к образованию твердых растворов Pt–Mo.

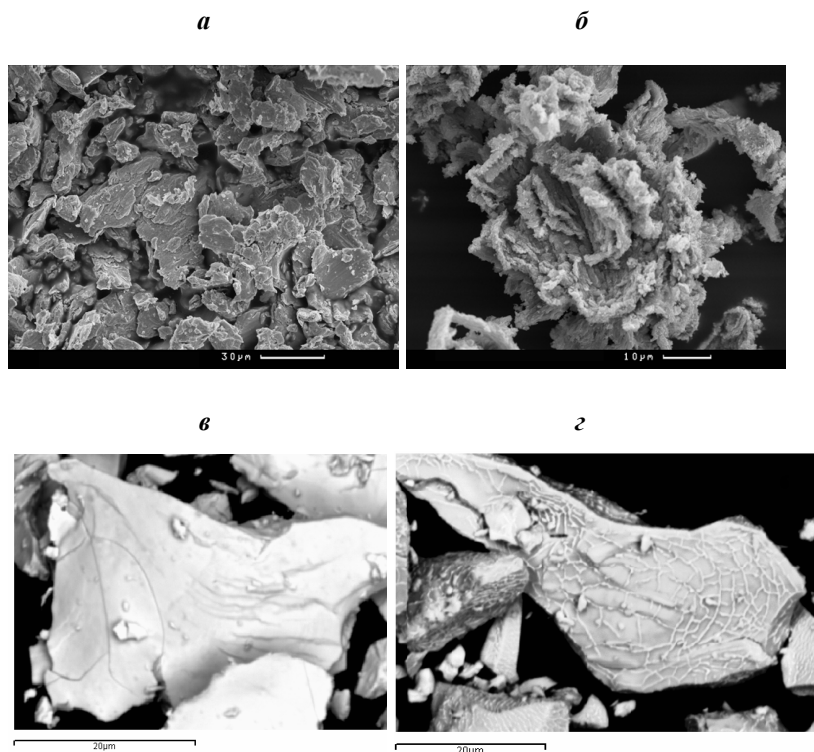


Рис. 3. Микрофотографии СЭМ образцов $Pt_{30}Mo_{70}$: *a* – до окисления; *б* – после окисления; и $Pt_{67}Ce_{33}$: *в* – до окисления; *г* – после окисления

В случае платиноцериевых систем происходит формирование фаз интерметаллидов различного состава. Окисление сплавов Pt–Mo и интерметаллидов Pt–Ce в токе воздуха при 550°C сопровождается разрушением исходных фаз с образованием наноразмерных ча-

стиц металлической платины и оксида молибдена или церия. Метод окисления платиносодержащих сплавов может быть использован для получения других систем $Pt-MeO_x$, содержащих высокодисперсную платину, распределенную в оксидном компоненте.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pinzon M.H., Centeno A., Giraldo S.A. // Appl. Cat. A: Gen. 2006. **302**. P. 118.
2. Paal Z., Koltai T., Matussek K., Manoli J.-M., Potvin C., Muhler M., Wild U., Tetenyi P. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. **3**. P. 1535.
3. Rogemond E., Essayem N., Frety R., Perrichon V., Prime M., Mathis F. // J. Catal. 1997. **166**. P. 229.
4. Villars P., Cenzual K., Daams J.L.C., Hulliger F., Massalski T.B., Okamoto H., K. Osaki // Pauling File, Inorganic Materials Database and Design System. A. 2002.
5. Физические величины. Справочник. М., 1991. С. 1232.

Поступила в редакцию 26.04.07

PREPARATION OF $Pt-MeO_x$ SYSTEM BY OXIDATION OF $Pt-Me$ ALLOYS

P.A. Zosimova, A.V. Smirnov, S.N. Nesterenko, I.I. Ivanova

(Division of Physical Chemistry)

Pt supported on molybdena and ceria were prepared by oxidation of Pt–Mo and Pt–Ce alloys with different composition. Crystal structure and phase composition of the samples before and after oxidation were characterized by XRD. Morphology of the systems obtained was studied by SEM. It was shown that oxidation of Pt–Mo alloys and Pt–Ce intermetallic compounds leads to formation of $Pt-MeO_x$ systems containing nanosized Pt particles supported on metal oxide. This preparation procedure can be used for synthesis of $Pt-MeO_x$ with different metal oxides and sample composition.