

УДК 54-44:546.92:538.911:538.915

**IN SITU ЯЧЕЙКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ КАТАЛИЗАТОРОВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**© 2010 А.А. Велигжанин^{1,2*}, Я.В. Зубавичус^{1,2}, А.А. Чернышов¹, А.Л. Тригуб^{1,2},
А.С. Хлебников¹, А.И. Низовский³, А.К. Худорожков³, И.Э. Бекк³, В.И. Бухтияров³¹Российский научный центр "Курчатовский институт", Москва²Московский физико-технический институт (государственный университет)³Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 5 ноября 2009 г.

С доработки — 3 марта 2010 г.

Представлена конструкция ячейки для *in situ* исследований гетерогенных катализаторов методами рентгеноабсорбционной спектроскопии EXAFS/XANES и рентгеновской дифракции на синхротронном излучении при повышенной температуре в контролируемой газовой среде, реализованной на установке "Структурное материаловедение" КЦСИиНТ. Приведены первые результаты исследования эволюции наноструктуры катализаторов Pt/ γ -Al₂O₃, Pd/ γ -Al₂O₃ и др. в ходе различных обработок — окисления в токе кислорода, восстановления в токе H₂/N₂, а также при отжиге в вакууме.

Ключевые слова: *in situ*, катализаторы, EXAFS, XANES.**ВВЕДЕНИЕ**

Исследования эволюции структуры гетерогенных катализаторов в процессе различных обработок без извлечения на воздух (режим *in situ*) и в условиях, приближенных к реальным промышленным процессам (режим *operando*), активно ведутся в мире [1, 2]. Использование для проведения структурных исследований синхротронного излучения в качестве инструмента позволяет добиться одновременно высокого пространственного и временного разрешений [3]. Однако проведение подобных и даже значительно более простых исследований было невозможно осуществить с использованием оборудования, представленного в отечественных синхротронных центрах.

Станция "Структурное материаловедение" [4] Курчатовского центра синхротронного излучения и нанотехнологий (КЦСИиНТ) является установкой коллективного пользования, ориентированной на комбинированные структурные исследования функциональных материалов методами XRD (рентгеновская дифракция), EXAFS/XANES (спектроскопия поглощения рентгеновских лучей) и SAXS (рентгеновское малоугловое рассеяние). В 2008—2009 гг. спроектирована, изготовлена и установлена на синхротронный пучок специальная *in situ* ячейка для исследования наноструктурированных нанесенных катализаторов. Основным методом для мониторинга структуры катализаторов выбрана комбинация методов EXAFS/XANES и XRD. Методы рентгеноабсорбционной спектроскопии чувствительны к конкретному исследуемому атому, дают информацию о его ближайшем окружении и электронном состоянии (степени окисления, характере расщепления орбиталей в поле лигандов и т.п.). Рентгеновская дифракция позволяет определять фазовый состав образца, а в случае нанокристаллических фаз оценивать их дисперсность. Кроме того, конструкция станции "Структурное материаловедение" позволяет проводить измерения в режиме аномальной дифракции и получать информацию только о фазах,

* E-mail: alexey.veligzhanin@gmail.com

содержащих выбранный элемент [5—7]. В частности, с использованием эффектов аномально-го рассеяния из интенсивной фоновой картины дифракции на носителе можно выделить сигнал от активного компонента катализатора, что делает структурный анализ еще более однозначным и точным [8]. Получаемая из этих структурных методов информация имеет большое значение для объяснения и предсказания каталитических свойств — активности и селективности гетерогенных катализаторов [9] и, таким образом, может служить основой рационального дизайна новых высокоэффективных катализаторов.

В литературе описано несколько типов конструкций *in situ* ячеек, работающих на станциях в международных центрах синхротронного излучения, которые реализуют различные комбинации методов исследования структуры катализаторов [10, 11]. Комбинация EXAFS и XRD может эффективно использоваться для ячеек в виде миниатюрного проточного капиллярного реактора с масс-спектрометрическим контролем состава реакционной смеси на выходе для определения каталитических характеристик [12, 13]. Данная конструкция позволяет исследовать катализаторы при высоком давлении реакционной газовой смеси, что приближает условия эксперимента к промышленному катализу. Тем не менее она имеет ряд ограничений (сложность замены и закрепления образца в капилляре, фиксированная используемым капилляром форма образца и др.), делающих ее менее универсальной по сравнению с конструкцией на основе вакуумируемой камеры, предложенной в [14]. Образец при этом фиксируется держателем, допускающим некоторую свободу в выборе толщины и формы образца, а реакционная газовая смесь омывает образец, что ослабляет давление на него. Разработанная нами конструкция ячейки близка к описанной в [14], но ее существенным преимуществом является возможность проведения дифракционных измерений.

КОНСТРУКЦИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ЯЧЕЙКИ

Схема *in situ* ячейки, установленной на станции "Структурное материаловедение", изображена на рис. 1. Ячейка позволяет проводить синхротронную диагностику образца методами XRD и EXAFS/XANES в геометрии "на пропускание". Она представляет собой лежащий на боку цилиндр диаметром 200 мм и высотой 200 мм. Все стенки камеры сделаны полыми с циркулирующей по полостям водой для термостабилизации стенок ячейки. Внутри объема ячейки предусмотрены тепловые экраны, замедляющие теплообмен между стенками камеры и образцом. Входное и выходные окна камеры выполнены из лавсана и отдалены от горячего тела для предотвращения их перегрева. Выполненное в форме дуги выходное окно позволяет измерять дифракционную картину в диапазоне углов 0—60° с помощью линейного детектора. Для регистрации рентгеновской флуоресценции предусмотрено дополнительное окно, расположенное в плоскости орбиты электронного пучка накопительного кольца под углом 90° к направлению пучка СИ.

Образец в камеру вводится с помощью манипулятора через боковой фланец. Держатель образца изготовлен из нержавеющей стали, он обеспечивает крепление и позиционирование в пучке образца в форме прессованной таблетки диаметром 10 и толщиной 1—2 мм. Держатель плотно входит в отверстие в стальном горячем теле, что обеспечивает хороший тепловой контакт. Манипулятор оперативно позволяет менять образцы в камере без существенного изменения температуры ячейки. Для выравнивания давления при этом используется инертный газ (Ar или N₂).

Для нагрева используется система из четырех керамических термоэлементов, входящих в отверстия в горячем теле вне вакуумируемого объема. Температура на образце изменяется в пределах 20—550 °С и стабилизируется с точностью ±1 °С с помощью терморегулятора HANYOUNG NX4 (Южная Корея) в сочетании с хромель-алюмелевой термопарой, расположенной внутри единой с образцом полости горячего тела. Верхний предел температуры определяется максимальной температурой, на которую рассчитаны стержни. Термоэлементы можно оперативно удалить, не нарушая герметичного объема камеры, а образец остудить потоком холодного газообразного (до -100 °С) или жидкого азота (до -196 °С). Термостабилизация в области низких температур с возможностью плавного изменения температуры пока не реализована.

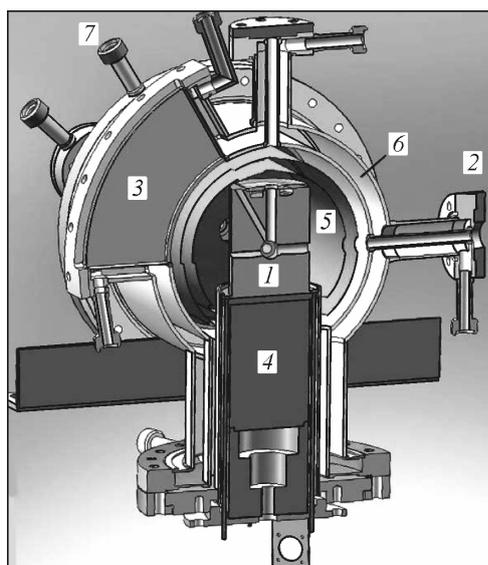


Рис. 1. Схема *in situ* ячейки (в разрезе): 1 — держатель образца в горячем теле, 2 — входное окно, 3 — выходное окно для измерения XRD, 4 — горячее тело, 5 — тепловые экраны, 6 — внешняя двойная стенка ячейки, 7 — напускной патрубков системы водяного охлаждения внешних стенок

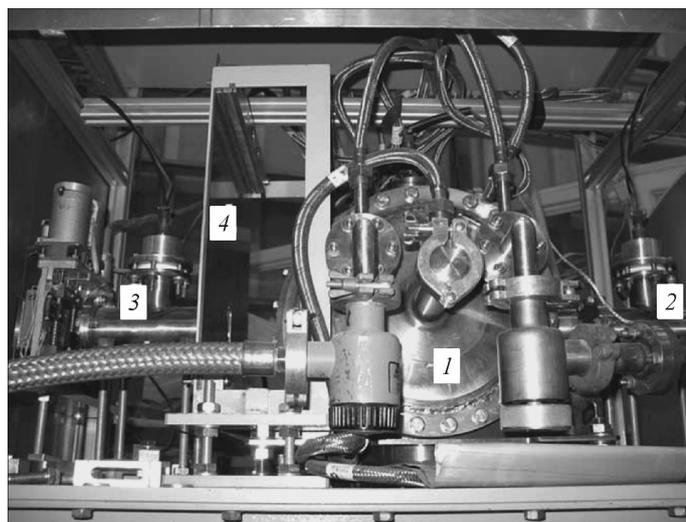


Рис. 2. Измерительный комплекс с *in situ* ячейкой на станции "Структурное материаловедение" КЦСИиНТ: 1 — *in situ* ячейка, 2, 3 — ионизационные камеры для рентгеноабсорбционной спектроскопии, 4 — держатель пластины ImagingPlate для дифрактометрии

Для измерения спектров EXAFS в геометрии "на пропускание" используются две ионизационные камеры, расположенные перед входным окном *in situ* ячейки (I_0) и за ним (I_1). Состав газовой смеси в ионизационных камерах подбирается в зависимости от рабочего диапазона фотонных энергий (30 и 70%-е поглощение для I_0 и I_1 соответственно) и может содержать инертные газы He, N₂, Ar, Xe. Для измерения спектров используется оригинальное управляющее программное обеспечение с графическим интерфейсом пользователя, позволяющее управлять процессом сбора данных. Характерное время измерения одного спектра варьируется в пределах 10—60 мин. Для измерения спектров по выходу рентгеновской флуоресценции используется электролюминесцентный газовый детектор "ДЭЛГ" (ООО "Элион-плюс", С.-Петербург) [15]. Его энергетическое разрешение составляет 10 %, что позволяет разделять флуоресцентные линии элементов Z и $Z+2$ с помощью двухпорогового дискриминатора. Максимальная скорость счета детектора составляет 20 000 имп/с.

Измерение XRD (рис. 2) производится с использованием фоточувствительной пластины с запоминающим слоем ImagingPlate в псевдоодномерной геометрии (измеряется полоса шириной 15 мм). Выходное окно *in situ* ячейки позволяет регистрировать дифракционную картину до угла рассеяния $\sim 60^\circ$, что достаточно для большинства материаловедческих задач при условии использования излучения с длиной волны 0,4—1,0 Å. Держатель пластины перемещается в горизонтальном направлении, что позволяет регистрировать серию дифрактограмм (до 10 на одну пластину). Данная опция полезна при серийных измерениях на одном образце (например, при варьировании температуры или исследовании медленной кинетики химической реакции в режиме реального времени). Характерное время экспозиции 10—15 мин, а минимальное время регистрации одной дифрактограммы 1—2 мин.

Газовакуумная схема ячейки представлена на рис. 3. В ячейке предусмотрены два фланца для подключения к вакуумной системе и два напускных вентиля с тонкой регулировкой для заполнения ячейки реакционными газами. Напуск газов осуществляется через промежуточный смеситель из газовых баллонов с помощью контроллеров потока AALBORG (США) с макси-

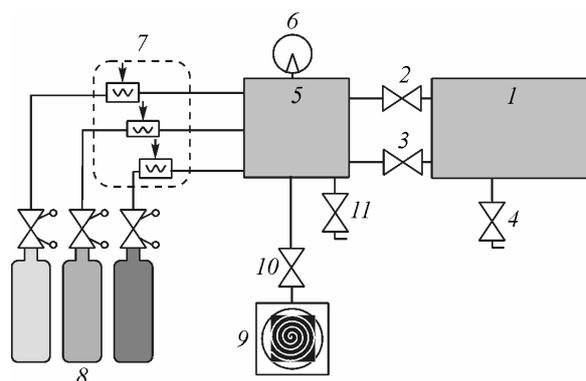


Рис. 3. Схема газовакуумного оснащения *in situ* ячейки: 1 — *in situ* ячейка, 2 — линия откачки *in situ* ячейки с запорным вентилем, 3 — линия заполнения *in situ* ячейки реакционными газами с напускным вентилем, 4 — линия сброса отработанных газов, 5 — смеситель реакционных газов, 6 — вакуумметр, 7 — контроллеры потока реакционных газов, 8 — баллоны со сжатыми газами, 9 — безмасляный спиральный насос Varian SH-110, 10 — запорный вентиль, 11 — вентиль напуска атмосферы

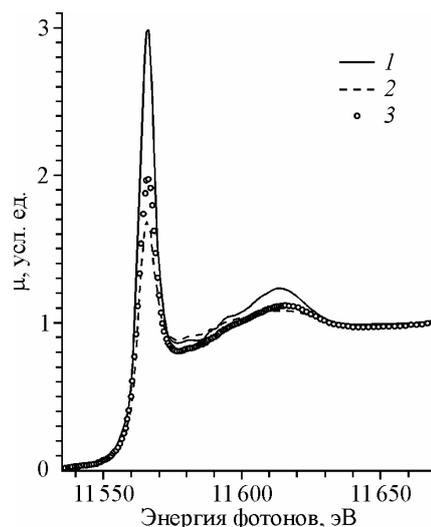


Рис. 4. Изменение спектров XANES на Pt L_3 -крае для платинового катализатора $PtO_x/\gamma-Al_2O_3$ в ходе технологических обработок: 1 — исходный катализатор, 2 — отжиг в вакууме при 450 °С, 3 — последующий отжиг в кислороде при 450 °С

мальным потоком 1000 мл/мин, задаваемым с точностью 0,1 мл/мин. Используется три таких контроллера, откалиброванных для разных газов, для приготовления трехкомпонентных смесей из набора газов He, N₂, Ar, O₂, H₂, CO, CH₄ (в случае CO и H₂ используются баллоны с заранее приготовленными смесями активных газов с азотом с объемной концентрацией 2 %). Камера работает в проточном режиме либо при атмосферном давлении, либо в условиях динамического вакуума при постоянной откачке спиральным насосом Varian SH-110.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ниже представлены примеры спектров XANES и EXAFS, демонстрирующие различные режимы использования *in situ* ячейки.

Основная цель использования *in situ* ячейки состоит в исследовании образцов, подвергнутых специфическим технологическим обработкам, без контакта с атмосферой. На рис. 4 приводятся спектры XANES на L_3 -крае Pt для оксидного платинового катализатора $PtO_x/\gamma-Al_2O_3$ (в котором исходное окислительное состояние платины близко к 4+) в процессе различных термических обработок в контролируемой газовой среде: термического восстановления в динамическом вакууме и последующего окисления в токе кислорода. Известно, что высота "белой линии" в спектре XANES на L_3 -крае Pt (выраженный максимум, непосредственно примыкающий к краю поглощения, формируемый дипольно-разрешенными электронными переходами $2p \rightarrow 5d$) коррелирует со степенью окисления платины [10, 16]. На приведенном рисунке видно, что при прогреве в вакууме оксидный катализатор частично восстанавливается, что объясняется термодинамической нестабильностью оксидов платины при повышенных температурах [17], и вновь окисляется при последующем прогреве в атмосфере кислорода. Однако в результате такого цикла восстановление—окисление в образце реализуется состояние платины, отличное от исходного катализатора, что указывает на необратимый характер протекающих реакций.

Результаты рентгеноспектрального мониторинга восстановления ультрадисперсного оксидного платинового катализатора в токе водорода при изменении температуры образца приведены на рис. 5 и 6. По мере повышения температуры обработки уменьшается высота "белой линии" в спектрах XANES (см. рис. 5 и 6), что соответствует постепенному восстановлению пла-

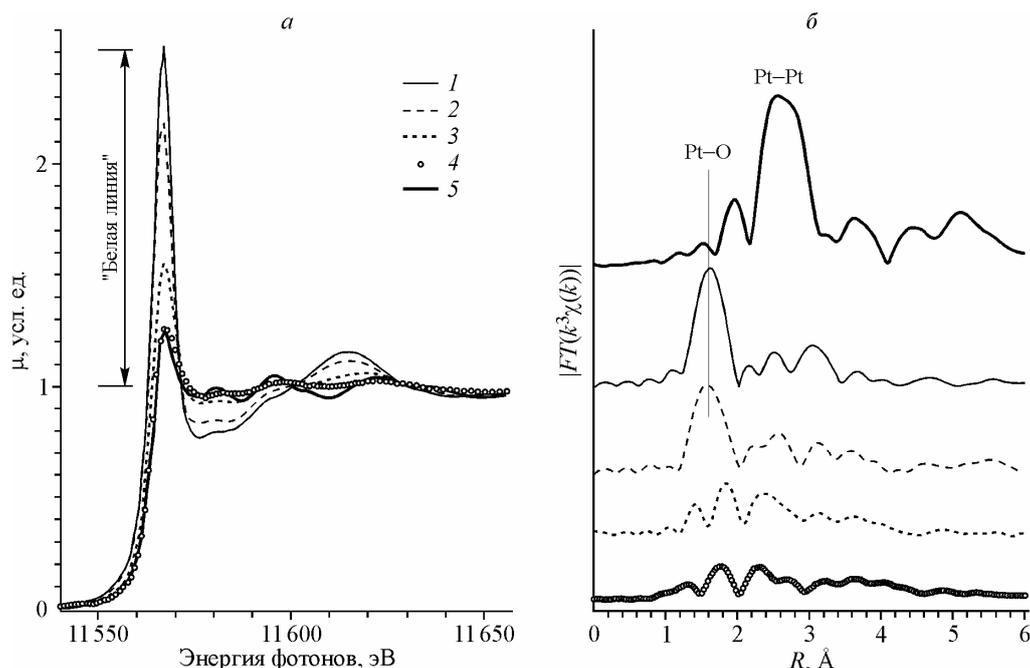
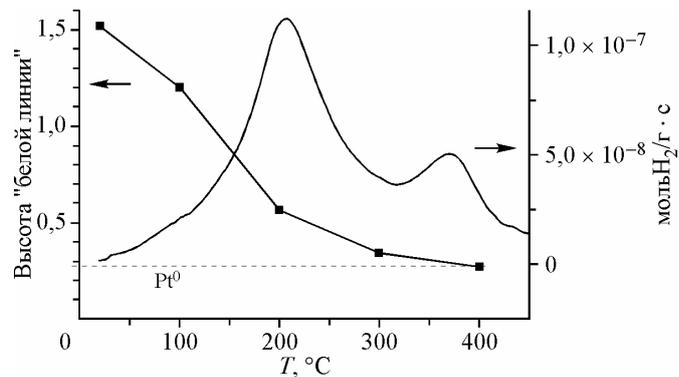


Рис. 5. Изменение спектров Pt L_3 XANES (а) и EXAFS (б) при восстановлении катализатора $\text{PtO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в токе 2,5 % $\text{H}_2\text{-N}_2$ (170 мл/мин) при повышении температуры: 1 — исходный катализатор, 2 — 100 °С, 3 — 200 °С, 4 — 400 °С, 5 — Pt металл

тины из окисленного состояния 4+ в нульвалентный металл. Наиболее существенное изменение в спектре наблюдается в температурном интервале 100—200 °С: в этих условиях восстанавливается большая часть атомов платины, однако последующие изменения спектра продолжают вплоть до температуры 400 °С (см. рис. 5). Этот результат указывает на то, что катализатор содержит несколько неэквивалентных типов платиновых активных центров, которые подвергаются восстановлению в разных температурных интервалах, что подтверждается данными термопрограммированного восстановления (ТПВ) образца водородом — метода, который традиционно используют для характеристики числа и соотношения окисленных форм платины на поверхности катализатора [18—21]. Анализ кривых ТПВ (см. рис. 6) указывает на присутствие в данном образце по крайней мере четырех типов окисленной платины, общий объем поглощенного водорода составляет 2 моля H_2 на моль платины, что соответствует стехиометрии перехода PtO_2 в Pt^0 . При этом кроме доминирующего типа активных центров (~70 %), восстанавливающихся около 200 °С, в образце имеются сравнимые количества минорных форм с T_{max} около 95, 270 и 370 °С, в полном согласии с данными XANES. Интересно отметить, что по данным EXAFS конечный продукт восстановления существенно отличается от объемной фазы платины, что указывает на ультрадисперсный характер платиновых кластеров в активном компоненте катализатора.



Аналогичное тестовое *in situ* восстановление было осуществлено для оксидного палладиевого катализатора $\text{PdO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Рис. 6. Изменение высоты белой линии (Pt L_3 XANES, см. рис. 5, а) в сравнении с результатами термопрограммированного восстановления образца $\text{PtO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ водородом. ТПВ для 0,1 г образца осуществляли в потоке 10 % H_2 в Ar (40 мл мин^{-1}) при нагреве 5 град \cdot мин $^{-1}$

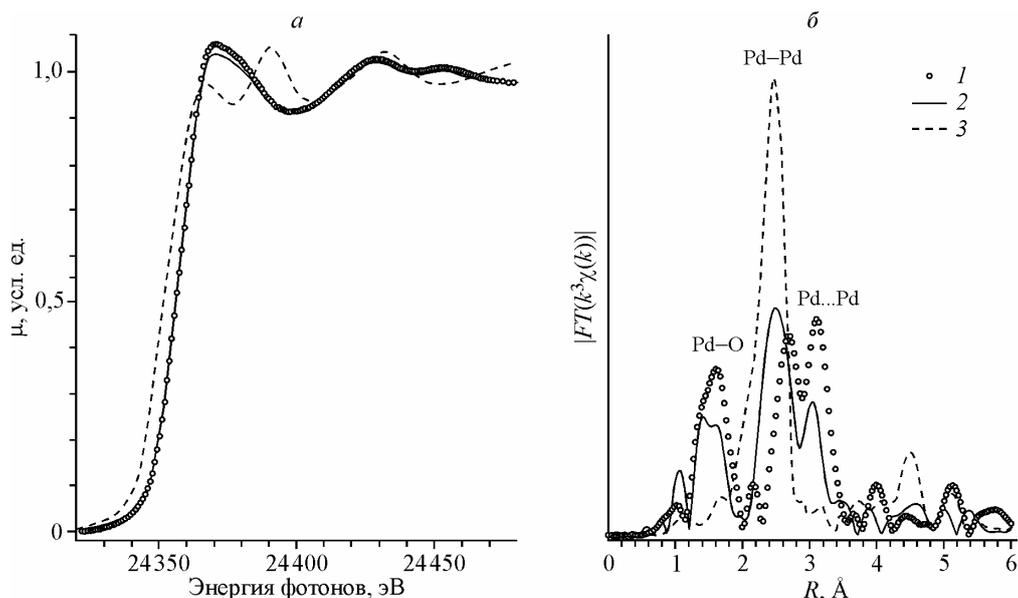


Рис. 7. Восстановление объемной фазы PdO в токе 2,5 % H₂—N₂ при повышении температуры. Спектры XANES (а) и Фурье-трансформанты спектров EXAFS (б) на К-крае Pd: 1 — исходный PdO, 2 — 50 °С, 3 — 60 °С

Al₂O₃. При обработке водородом объемной фазы PdO восстановление начинается уже при комнатной температуре и преимущественно завершается уже при 60 °С (рис. 7). В случае нанесенного катализатора с относительно крупными частицами оксида палладия (~5 нм) процесс восстановления в водороде протекает в более широком температурном интервале (рис. 8). Несмотря на то что основные изменения в спектрах EXAFS и XANES на К-крае Pd происходят между 50 и 100 °С, остаточный вклад контактов Pd—О сохраняется вплоть до температур обработки

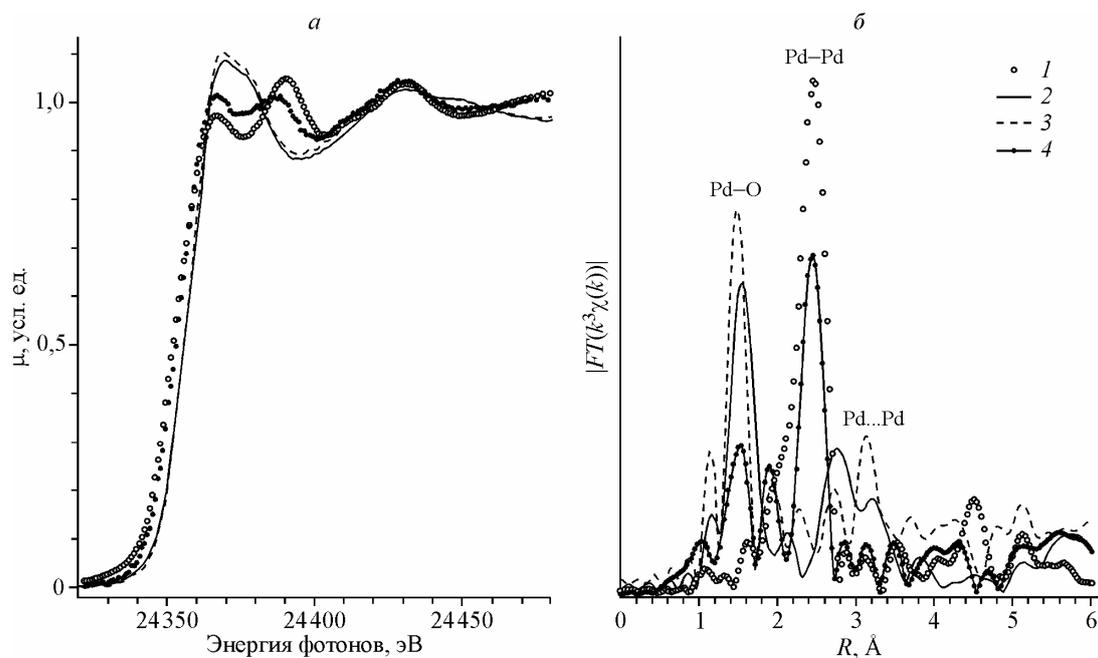


Рис. 8. Восстановление катализатора PdO/γ-Al₂O₃ в токе 2,5 % H₂—N₂ при повышении температуры. Спектры XANES (а) и Фурье-трансформанты спектров EXAFS (б) на К-крае Pd: 1 — металлический Pd, 2 — исходный катализатор, 3 — 50 °С, 4 — 100 °С

200 °С, что, возможно, связано с нанокристаллической структурой катализатора и с сильным взаимодействием частиц PdO с носителем. В отличие от обсужденных выше результатов для платинового катализатора, в спектрах EXAFS палладиевого катализатора очень четко регистрируется появление координационной сферы Pd—Pd, характерной для металла.

ВЫВОДЫ

В статье представлена конструкция и основные технические характеристики *in situ* ячейки, установленной на установке "Структурное материаловедение" Курчатовского центра синхротронного излучения и нанотехнологий. На ряде примеров продемонстрированы возможности созданного оборудования для изучения изменений структуры катализаторов в процессе температурной обработки в различных газовых средах. Ячейка существенно расширяет возможности станции для изучения структурных изменений катализаторов в различных химических процессах.

Реакционные газовые смеси, которые можно готовить с использованием газовакуумного оснащения *in situ* ячейки, позволяют моделировать как базовые процессы термического разложения, окисления и восстановления, активно используемые в процессах предобработки и активации нанесенных катализаторов, что и было продемонстрировано в данной статье, так и условия протеканий промышленно важных каталитических процессов. Набор газов для синхротронного мониторинга каталитических процессов пока ограничен H₂ и O₂, CO и CH₄, позволяющих моделировать ряд процессов экологической направленности, в частности, процессы детоксикации промышленных выбросов и выхлопов автомобильных двигателей. Дальнейшее расширение набора доступных газов будет определяться запросами потенциальных пользователей.

Работа по отработке методики проведения исследований в условиях протекания химических реакций еще продолжается. В частности, активное комбинирование спектроскопии поглощения с рентгеновской дифракцией, предусмотренное в конструкции *in situ* ячейки, позволит получать дополнительную информацию о структуре системы и совместно анализировать данные этих комплементарных методов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 09-02-12257-офи_м и 08-03-00389-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Topsoe H. // J. Catal. – 2003. – **216**. – P. 155.
2. Grunwaldt J.-D., Frenkel A.I. // Synchr. Rad. News. – 2009. – **22**. – P. 2.
3. Kimmmerle B., Grunwaldt J.-D., Baiker A. et al. // J. Phys. Chem. C. – 2009. – **113**. – P. 3037.
4. Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. – 2009. – **603**. – P. 95.
5. Waseda Y. Anomalous X-Ray Scattering for Materials Characterization. – Germany, Berlin: Springer, 2002.
6. Bazin D., Guczi L., Lynch J. // Appl. Catal. A. – 2002. – **226**. – P. 87.
7. Hodeau J.-L., Favre-Nicolin V., Bos S. et al. // Chem. Rev. – 2001. – **101**. – P. 1843.
8. Bazin D., Lynch J., Ramos-Fernandez M. // Oil Gas Sci. Technol. – 2003. – **58**. – P. 667.
9. Goncharova S.N., Paukshtis E.A., Bal'zhinimaev B.S. // Appl. Catal. A. – 1995. – **126**. – P. 67.
10. Lytle F.W., Wei P.S.P., Greigor S.P. // J. Chem. Phys. – 1979. – **70**. – P. 4849.
11. Weckhuysen B.M. // Chem. Commun. – 2002. – P. 97.
12. Sankar G., Thomas J.M. // Topics Catal. – 1999. – **8**. – P. 1.
13. Grunwaldt J.-D., Clausen B.S. // Topics Catal. – 2002. – **18**. – P. 37.
14. Kampers F.W.H., Maas T.M.J., van Grondelle J. // Rev. Sci. Instr. – 1989. – **60**. – P. 2635.
15. Гоганов Д.А. и др. // ПТЭ. – 1984. – **2**. – P. 206.
16. Yoshida H. // Physica Scripta. – 2005. – **115**. – P. 813.
17. Muller O., Roy R. // J. Less Common Metals. – 1968. – **16**. – P. 129.
18. Lieske H., Lietz G., Spindler H., Volter J. // J. Catal. – 1983. – **81**. – P. 8.
19. Bond G.C., Gelsthorpe M.R. // Applied Catalysis. – 1987. – **35**. – P. 169.
20. Hwang C.-P., Yeh C.-T. // J. Mol. Catal. A. – 1996. – **112**. – P. 295.
21. Мартышак В.А., Хоменко Т.И., Бондарева Н.К. и др. // Кинетика и катализ. – 1998. – **39**, № 1. – С. 100.