

ИЗУЧЕНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ МОДЕЛЬНЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

¹КРИВЕНЦОВ В. В., ¹ВОЛОДИН А. М., ¹НОВГОРДОВ Б. Н., ¹ЗЮЗИН Д. А.,
¹АКСЕНОВ Д. Г., ¹ИВАНОВ Д. П., ²ВАЛЕЕВ Р. Г., ³НИКОЛАЕВ С. А.,
⁴ЗАНАВЕСКИН К. Л., ⁴АРАПОВА О. В., ⁴ЧИСТЯКОВ А. В., ⁴ЦОДИКОВ М. В.

¹ Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5

² Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН,
426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

³ Московский государственный университет, 119991, г. Москва, ул. Ленинские горы, 1, стр. 3

⁴ Институт нефтехимического синтеза РАН, 119991, г. Москва, Ленинский пр., 29

АННОТАЦИЯ. Представлены результаты EXAFS исследования локальной структуры активного компонента низкопроцентных нанесенных Au, AuNi, AuCu модельных катализаторов. Изучение природы наночастиц стабилизации Au перспективно для создания эффективных катализаторов для различных приложений, включая каталитические наносистемы для задач альтернативной энергетики. Au-содержащие модельные катализаторы были приготовлены пропиткой Al₂O₃ раствором HAuCl₄. Спектры EXAFS (Au-L₃, Ni-K, Cu-K) образцов были записаны на станции EXAFS спектроскопии (СЦСТИ, Новосибирск). Найдено, что в исследованных каталитических наносистемах золото существует преимущественно в виде наноразмерной разупорядоченной металлической фазы. Установлено, что для Au образца не более 10 % золота присутствует в окисленной фазе, для биметаллических катализаторов данная фаза практически отсутствует. Показано, что происходит образование оксидных наноразмерных разупорядоченных структур, отличных от массивных оксидов (NiO, CuO), вследствие взаимодействия с носителем. Признаков образования Ni⁰, Cu⁰ металлических или фаз наносплавов AuNi, AuCu не обнаружено. Влияние второго металла выражено в некотором понижении координационных чисел для расстояний Au-Au, обусловленным изменением размеров образованных наночастиц. Получена новая информация об особенностях стабилизации металлов активного компонента золотосодержащих катализаторов, параметрах локальной атомной структуры, межатомных расстояниях и координационных числах, рассмотрены возможные варианты структурных моделей.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: EXAFS, локальная структура, PPA, катализатор, золото, наночастицы, оксидный носитель, активный компонент.

ВВЕДЕНИЕ

Сегодня разнообразные гетерогенные каталитические системы на основе благородных металлов широко применяются для различных процессов переработки продуктов ферментации возобновляемой биомассы в продукты нефтехимии с высокой добавленной стоимостью и энергоносители [1 – 3]. Золото долгое время не воспринималось всерьез как катализатор, пока Харута в 1989 г не продемонстрировал, что частицы Au размером 2 – 5 нм проявляют высокую активность в низкотемпературном окислении CO [4]. Позднее было установлено, что как монометаллические, так и биметаллические золотосодержащие наночастицы являются эффективными катализаторами и в других реакциях: гидрировании [5 – 7], изомеризации [8, 9], конверсии углеводородов и спиртов [10 – 12].

Проведенные нами ранее исследования показали, что модельные биметаллические системы с низким содержанием золота демонстрируют хорошую активность и селективность в процессах превращения биомассы: в эффективные энергоносители, углеводородные компоненты топлив, водород и основные субстраты нефтехимии [13 – 17]. Таким образом, золотосодержащие гетерогенные каталитические системы зарекомендовали себя как весьма перспективные для производства широкого ряда углеводородов с высокой добавленной стоимостью, однако создание промышленных образцов таких катализаторов требует отработки методики формирования наночастиц металлов на поверхности носителя, которая

невозможна без применения эффективных методов физико-химической характеристики. Применяемый нами метод EXAFS [18] позволяет получить новую достоверную информацию о локальной структуре и состоянии активного компонента наноразмерных низкопроцентных нанесенных каталитических систем. К сожалению, прямое исследование локальной структуры активного компонента в случае реальных каталитических систем часто затруднено вследствие ряда методических ограничений (капсулирование, непрезентативности поля скола и т.д), однако переход к модельным системам, приготовленным в виде порошков для детального исследования, решает данную проблему.

Настоящая работа посвящена изучению особенностей локальной структуры и состояния активного компонента золотосодержащих наносистем на примере модельных Au, AuNi, AuCu наноструктурированных катализаторов, стабилизированных на оксидном носителе (Al_2O_3) с низким содержанием Au (~ 0,2 %), методом EXAFS спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве носителя для наночастиц металлов использовали гранулы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($d = 0,2$ мм, $S = 180$ м²/г). Монометаллический катализатор Au/ Al_2O_3 с теоретическим содержанием золота 0,2 % получали ионным обменом по методике [13, 14]. К 40 мл водного раствора (I), содержащего 0,021 г золота в форме HAuCl_4 , добавляли по каплям при перемешивании водный раствор 0,1 М NaOH. При достижении рН раствора (I) значения 7,0 прибавление NaOH прекращали. 10 г Al_2O_3 , прокаленного при 350 °С в течение 3 ч в Ag, помещали в раствор (I) с рН = 7,0. Полученную суспензию перемешивали магнитной мешалкой на воздухе в течение 1 ч. По истечении 1 ч гранулы Al_2O_3 с нанесенными соединениями золота отделяли от маточного раствора и промывали 4 л дистиллированной воды. После предшествующей Au/ Al_2O_3 сушили на воздухе (25 °С, 24 ч) и прокаливали на воздухе (350 °С, 3 ч). В результате описанных выше процедур было получено 10 г Au/ Al_2O_3 . Часть золотого катализатора использовали для EXAFS измерений, оставшуюся часть использовали для формирования биметаллических образцов AuM/ Al_2O_3 (M = Cu, Ni) с теоретическим содержанием Au = 0,2 % и M = 0,2 %. Биметаллические образцы готовили пропиткой свежеприготовленного катализатора Au/ Al_2O_3 по влагоемкости водным раствором нитратов никеля или меди с последующей сушкой на воздухе (25 °С, 24 ч) и прокаливании на воздухе (350 °С, 3 ч). Ввиду возможных потерь в ходе синтеза содержание металлов в готовых катализаторах определяли методом атомной абсорбции на спектрометре Thermo iCE 3000 AA по стандартной методике [13, 14]. С относительной погрешностью 1 % было установлено, что содержание металлов в образцах катализаторов составляет Au = Ni = Cu = 0,2 %. Перед EXAFS измерениями катализаторы восстанавливали в токе водорода (450 °С, 12 ч).

Спектры EXAFS (Au-L₃, Ni-K, Cu-K) края для всех исследованных образцов регистрировались на УНУ «Станция EXAFS-спектроскопии» ИК СО РАН в Сибирском Центре Синхротронного и Терагерцового Излучения (СЦСТИ) по методикам на пропускание (реперы – образцы сравнения) и по выходу флуоресценции (образцы катализаторов). Во время измерения, в накопителе: энергия электронов – 2 ГэВ, средний ток – 90 мА. В качестве монохроматора использовался разрезной моноблочный кристалл-монохроматор Si(111). Подавление высших гармоник производилось при помощи кварцевого зеркала. Шаг при измерении EXAFS спектров составлял ~ 1,5 эВ. Для регистрации рентгеновского излучения использовались ионизационные камеры и девятиэлементный Ge полупроводниковый детектор компании Canberra с быстродействующим цифровым спектрометрическим трактом компании XIA. Образцы снимались в насыпных рентгенопрозрачных кюветах оптимальной толщины. Выделение осциллирующей части $\chi(k)$ производилось по стандартной методике [18, 19]. Предкраевая часть экстраполировалась на область EXAFS-осцилляций полиномами Викторина. Плавная часть спектра поглощения проводилась при помощи кубических сплайнов. В качестве начальной точки EXAFS-спектра

E_0 бралась точка перегиба на краю поглощения. Для получения функции радиального распределения атомов (PPA) использовался модуль Фурье-преобразования $k^3\chi(k)$ в интервале волновых чисел $3,0 - 13,0 \text{ \AA}^{-1}$. Оценка локального координационного окружения – межатомных расстояний (R), «эффективных» координационных чисел (CN) и факторов Дебая проводилась путем моделирования спектров с помощью программ VIPER [19], EXCURV92 [20] после предварительной Фурье-фильтрации с привлечением литературных рентгеноструктурных данных для реперных массивных соединений, при фиксированных значениях факторов Дебая ($2\sigma^2 = 0,008 - 0,013, \text{ \AA}^2$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Представленная на (рис. 1, а) кривая PPA для образца сравнения (реперная золотая металлическая фольга) типична для металлов с кубической гранецентрированной структурой (ГЦК). Первый интенсивный пик, расположенный в области $1,8 - 3,9 \text{ \AA}$, был отнесен к наиболее короткому расстоянию золото-золото ($R_{\text{Au-Au}} = 2,87 \text{ \AA}$, CN = 12) [21]. На кривой PPA (рис. 1, б) для реперного образца гидроксида золота – $\text{Au}(\text{OH})_3$ наблюдается несколько пиков: первый пик со значительной амплитудой, лежащий в области $\sim 1,0 - 2,0 \text{ \AA}$, соответствует расстоянию Au-O, ($R_{\text{Au-O}} = \sim 2,05 \text{ \AA}$, CN = $\sim 6,0$) [22]; следующие несколько менее интенсивных дальних пиков (отмечены пунктиром) были отнесены к дальним расстояниям Au-O-Au, характерным для оксидных соединений золота, соответствующим $R = \sim 3,05 - 3,6 \text{ \AA}$ [22]. Подгонка дает практически совпадающий результат для первой координационной сферы образцов сравнения Au^0 и $\text{Au}(\text{OH})_3$: $R_{\text{Au-Au}} = \sim 2,86 \text{ \AA}$, CN = $\sim 11,9$; $R_{\text{Au-O}} = \sim 2,01 \text{ \AA}$, CN = $\sim 5,9$.

На (рис. 1, в-д) представлены кривые PPA исследованных образцов катализаторов, на которых присутствуют высоко-амплитудные пики, лежащие в области $\sim 2,0 - 3,5 \text{ \AA}$, отнесенные к первому расстоянию Au-Au $\sim 2,86 \text{ \AA}$ в фазе металлического золота [21]. В сравнении с массивным реперным образцом (золотой фольгой), амплитуды этих Au-Au пиков значительно уменьшены, что также верно и для дальних ($> 3 \text{ \AA}$) пиков золото-золото. Вероятно, что наблюдаемые изменения являются следствием различий в дисперсности и фазовом составе образцов. На кривой PPA для $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ образца (рис. 1, в) наблюдается пик с небольшой амплитудой в области $\sim 1,3 - 2,0 \text{ \AA}$, отнесенный к короткому расстоянию Au-O $\sim 2 \text{ \AA}$ в окисленной фазе [22].

Следует отметить, что для биметаллических образцов наличие подобных пиков на кривых PPA (рис. 1, з-д) не очевидно. Можно предположить, что в пределах методических ограничений (ошибки метода), окисленная фаза присутствует только в следовых количествах.

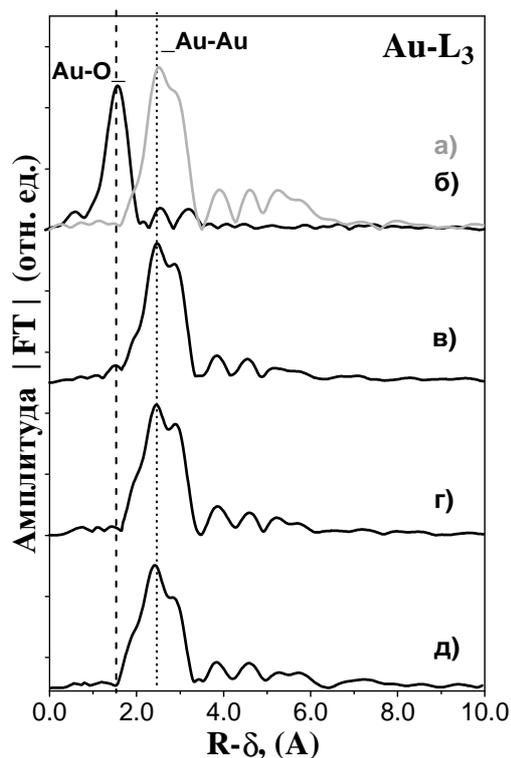


Рис. 1. Кривые PPA – функции радиального распределения атомов локального окружения золота для исследованных образцов: а) Au^0 фольга, репер (*0.6); б) $\text{Au}(\text{OH})_3$ гидроксид, репер; в) $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$; з) $\text{AuNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$; д) $\text{AuCu}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Проведенная подгонка полностью подтвердила выдвинутое предположение – был получен следующий набор расстояний Au-O и Au-Au и соответствующих координационных чисел: $R_{Au-O} = \sim 1,99 \text{ \AA}$, $CN = \sim 0,4$; $R_{Au-Au} = \sim 2,83 \text{ \AA}$, $CN = \sim 6,3$ (Au/Al₂O₃); $R_{Au-O} = \sim 1,99 \text{ \AA}$, $CN = \sim 0,2$; $R_{Au-Au} = \sim 2,82 \text{ \AA}$, $CN = \sim 6,0$ (AuNi/Al₂O₃); $R_{Au-O} = \sim 1,99 \text{ \AA}$, $CN = \sim 0,1$; $R_{Au-Au} = \sim 2,82 \text{ \AA}$, $CN = \sim 5,8$ (AuCu/Al₂O₃).

Хорошо известен факт [23 – 25], что изменение размеров наночастиц (соотношение объем/поверхность) приводит к изменению значения координационного числа в сравнении со значением, характерным для массивных стандартных соединений. Так, например, для массивного металлического золота, имеющего гранецентрированную кубическую структуру, первое координационное число – 12. А металлические наночастицы размером около 25 – 35 Å имеют характерное координационное число ~ 8 – 10, дальнейшее уменьшение размера наночастиц до 10 – 15 Å понижает значение координационного числа до ~ 5 – 6 [23, 24]. Вероятно, что образование наноразмерных металлических форм Au и соответствующие искажения кубической гранецентрированной решетки золота приводят к такому значительному понижению (относительно золотой фольги Au⁰) координационных чисел Au-Au для исследованных образцов. Выполненная по методике, ранее разработанной для платиновых нанесенных каталитических наносистем [26], примерная оценка фазового состава предполагает, что даже для Au/Al₂O₃ образца, не более 10 % золота присутствует в окисленной фазе, в то время как для биметаллических катализаторов вклад окисленной фазы составляет не более 5 % и находится в пределах ошибки метода. Таким образом, наличие второго металла приводит к практическому отсутствию золота в окисленном состоянии. Подобное влияние второго металла на содержание окисленного золота в биметаллических катализаторах наблюдалось в работах [13, 14].

Необходимо отметить, что в исследуемых образцах фаз AuNi и AuCu металлических наносплавов не обнаружено. Действительно, образование подобных сплавов в существенных количествах должно приводить к появлению укороченных расстояний Au-Ni и Au-Cu, по сравнению с расстояниями Au-Au, и на кривых РРА, и в данных подгонки. Однако нельзя исключить поверхностное взаимодействие Au – (Ni, Cu) (в пределах методической ошибки ~ 5 %). Влияние второго металла выражено в некотором понижении координационных чисел для расстояний Au-Au, обусловленном изменением размеров образованных наночастиц, в сравнении с таковыми для Au/Al₂O₃ катализатора.

Представленная на (рис. 2, а) кривая РРА для образца сравнения (реперная никелевая металлическая фольга) типична для металлов с кубической гранецентрированной структурой (ГЦК). Первый интенсивный пик, лежащий в области ~ 1,6 – 2,7 Å, относится к наиболее короткому расстоянию никель-никель, дальнейшие пики – к следующим межатомным расстояниям. Полученные подгонкой значения ($R_{Ni-Ni} = \sim 2,46 \text{ \AA}$, $N = \sim 12,1$) хорошо совпадают с литературными данными для никелевой металлической фольги ($R_{Ni-Ni} = 2,46 \text{ \AA}$, $CN = 12$ [27]). На кривой РРА (рис. 2, б) для образца сравнения (реперного массивного оксида никеля NiO) наблюдается несколько пиков: первый пик с незначительной амплитудой, расположенный в области ~ 1,0 – 2,0 Å, соответствует расстоянию Ni-O, ($R_{Ni-O} = \sim 2,06 \text{ \AA}$, $CN = \sim 6,0$) [14]; следующий интенсивный пик (отмечен пунктиром) был отнесен к расстоянию Ni-O-Ni ($R_{Ni-O-Ni} = \sim 2,94 \text{ \AA}$, $CN = 12,0$ [14]. Подгонка дает практически совпадающий результат для первой и второй координационной сферы массивного оксида никеля: $R_{Ni-O} = \sim 2,06$, $CN = 6,0$; $R_{Ni-O-Ni} = \sim 2,95 \text{ \AA}$, $CN = 12,0$.

На кривой РРА (рис. 2, в) для исследованного образца AuNi/Al₂O₃ катализатора положение и амплитуда первого пика, лежащего в области ~ 1,0 – 2,1 Å и отнесенного к расстоянию Ni-O, практически совпадает с таковыми, наблюдаемыми для массивного NiO. Следует отметить, что на кривых РРА также присутствуют низкоамплитудные пики вплоть до 5,0 – 5,5 Å. Сравнительно малая интенсивность дальних пиков свидетельствует о сильном взаимодействии активного компонента с носителем и наноразмерном состоянии окисленной фазы никеля. Дальние пики, лежащие в области ~ 2,0 – 3,0 Å, были отнесены к Ni-O-Ni расстояниям, и – хотя их положения совпадают с таковым для образца сравнения –

массивного NiO, однако имеют значительно меньшую амплитуду. Низкоамплитудные пики, лежащие в дальней области $\sim 3,0 - 5,5 \text{ \AA}$, соответствуют как расстояниям никель-никель в оксиде [28], так и расстояниям Ni-O-Al ($R_{\text{Ni-O-Al}} = \sim 3,0 - 5,5 \text{ \AA}$), появляющимся вследствие взаимодействия нанодисперсного оксида никеля с оксидным носителем Al_2O_3 [29]. Проведенная подгонка полностью подтвердила выдвинутую гипотезу – был получен следующий набор расстояний Ni-O и Ni-O-Ni и соответствующих координационных чисел (CN) для $\text{AuNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ образца: $R_{\text{Ni-O}} = \sim 2,05$, $N = \sim 5,7$; $R_{\text{Ni-O-Ni}} = \sim 2,94$, $\text{CN} = \sim 1,2$. Для образца $\text{AuNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$, не обнаружено признаков металлических фаз – Ni^0 , AuNi (в пределах $\sim 5\%$ методической ошибки), поскольку на кривых РРА соответствующие пики отсутствуют.

Показанная на (рис. 3, а) кривая РРА для образца сравнения (реперная медная металлическая фольга) типична для металлов с кубической гранцентрированной структурой (ГЦК). Первый интенсивный пик, расположенный в области $\sim 1,75 - 2,8 \text{ \AA}$, был отнесен к наиболее короткому расстоянию Cu-Cu, дальние пики к следующим межатомным расстояниям. Полученные подгонкой значения межатомного расстояния – $R_{\text{Cu-Cu}}$ и координационного числа – CN при подгонке кривых РРА ($R_{\text{Cu-Cu}} = \sim 2,55 \text{ \AA}$, $N = \sim 12,0$) совпадают с литературными значениями для медной металлической фольги ($R_{\text{Cu-Cu}} = 2,56 \text{ \AA}$, $\text{CN} = 12,0$ [30]). На кривой РРА (рис. 3, б) для образца сравнения – реперного массивного оксида меди CuO наблюдается несколько пиков: первый интенсивный пик (лежащий в области $\sim 1,0 - 2,1 \text{ \AA}$) соответствует расстоянию Cu-O ($R_{\text{Cu-O}} = \sim 1,95 \text{ \AA}$, $\text{CN} = 4,0$) [31], следующие два пика (отмечены пунктиром) были отнесены к дальним расстояниям Cu-O-Cu ($R_{\text{Cu-O-Cu}} = \sim 2,95 - 3,08 \text{ \AA}$, $\text{CN} = 8,0$; $R_{\text{Cu-O-Cu}} = \sim 3,18 - 3,75 \text{ \AA}$, $\text{CN} = 6,0$ [31]). Подгонка дает близкие данные для рассматриваемых координационных сфер массивного оксида меди: $R_{\text{Cu-O}} = \sim 1,95 \text{ \AA}$, $\text{CN} = 4,1$; $R_{\text{Cu-O-Cu}} = \sim 3,01 \text{ \AA}$, $\text{CN} = 7,8$; $R_{\text{Cu-O-Cu}} = \sim 3,18 - 3,74 \text{ \AA}$, $\text{CN} = 5,8$.

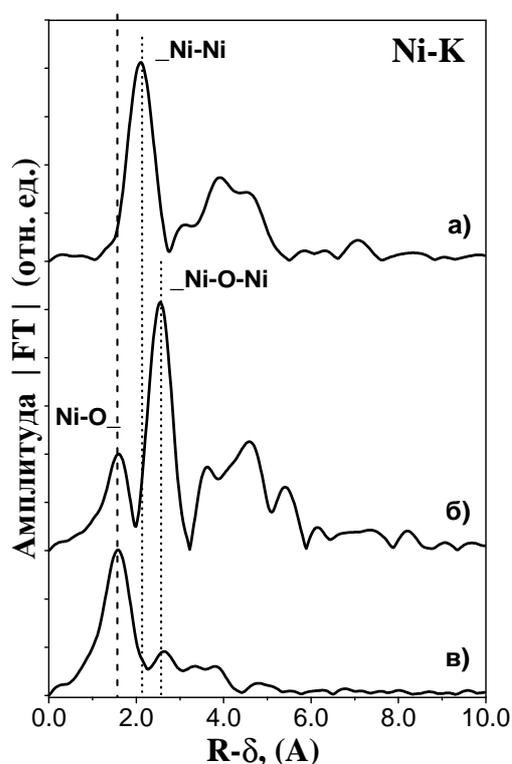


Рис. 2. Кривые РРА – функции радиального распределения атомов локального окружения никеля для исследованных образцов: а) Ni^0 фольга, репер, (*0.6); б) NiO массивный оксид, репер, (*0.6); в) $\text{AuNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$

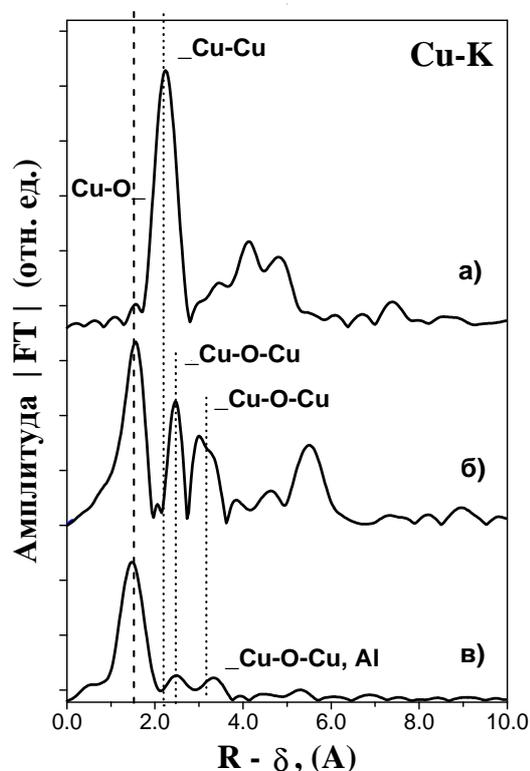


Рис. 3. Кривые РРА – функции радиального распределения атомов локального окружения меди для исследованных образцов: а) Cu^0 фольга, репер (*0.65); б) CuO массивный оксид, репер; в) $\text{AuCu}/\text{Al}_2\text{O}_3$

На кривой РРА (рис. 3, в) для AuCu/Al₂O₃ катализатора, в области расстояний до 4 Å, присутствуют три значимых пика. Первый интенсивный пик (около 1,0 – 2,1 Å) был отнесен к расстояниям от меди до кислорода, второй пик (около 2,2 – 3,0 Å) был приписан к расстояниям Cu-O-Cu, положения данных пиков практически совпадают с таковыми для реперного оксида CuO. Третий низкоамплитудный пик, лежащий в области ~ 3,0 – 4,0 Å, сдвинут более чем на ~ 0,1 Å в область дальних расстояний, по сравнению с третьим пиком реперного оксида CuO, и был отнесен к расстояниям Cu-O-Cu и/либо и Cu-O-Al (носителя). Подгонка дает следующий набор: R_{Cu-O} = ~ 1,93 Å, CN = 3,5; R_{Cu-O-Cu} = ~ 3,01 – 3,08 Å, CN = 1,1; R_{Cu-O-Cu,Al} = ~ 3,60 – 3,75 Å. Отсутствие расстояний медь-медь ~ 3,15 – 3,45 Å типичных для массивного оксида меди, полученные низкие значения CN для характерных пиков, наличие связей Cu-O-Al свидетельствуют о сильном взаимодействии активного компонента с носителем и наноразмерном состоянии окисленной фазы меди. Ранее подобные особенности формирования Cu-O активного компонента на оксидных носителях установлены нами в работах [32 – 35], где наблюдались значительные наноразмерные искажения структуры оксида меди вплоть до образования поверхностных цепочных наноструктур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом EXAFS спектроскопии получена новая информация об особенностях стабилизации металлов активного компонента золотосодержащих катализаторов, параметрах локальной атомной структуры, межатомных расстояниях и координационных числах, рассмотрены возможные варианты структурных моделей.

Показано, что в исследованных каталитических наносистемах: Au/Al₂O₃, AuNi/Al₂O₃, AuCu/Al₂O₃ золото существует преимущественно в виде наноразмерной разупорядоченной металлической фазы. В образце Au/Al₂O₃ часть золота (не более 10 %) присутствует в окисленной фазе, в биметаллических катализаторах введение второго металла приводит к практическому отсутствию данной фазы. Также влияние второго металла выражено в понижении значения координационных чисел для металлических расстояний Au-Au, обусловленном изменением размеров образованных наночастиц, по сравнению с таковыми для Au/Al₂O₃ катализатора. Показано, что в биметаллических катализаторах вследствие взаимодействия с носителем происходит образование никель- и медь-оксидных наноразмерных разупорядоченных структур отличных от массивных оксидов. Признаков образования чистых металлических фаз (Ni⁰, Cu⁰) или наносплавов Au-(Ni, Cu) не обнаружено в пределах методической ошибки ~ 5 %.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (17-33-50198, 18-03-01251) и использовании оборудования ЦКП СЦСТИ (Новосибирск).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цодиков М. В., Чистяков А. В., Николаев С. А., Кривенцов В. В., Моисеев И. И. Глава 4. Каталитическая конверсия этанола и триглицеридов жирных кислот. Перспективные каталитические реакции превращения биооксигенатов в компоненты топлив и важные мономеры // В кн.: «Химия биомассы: биотоплива и биопластики» / под ред. С. Д. Варфоломеева. М.: Научный мир, 2017. С. 223-305.
2. Мурзин Д. Ю., Симакова И. Л. Катализ в переработке биомассы // Катализ в промышленности. 2011. № 3. С. 8-40.
3. Serrano-Ruiz J. C., West R. M., Dumesic J. A. Catalytic Conversion of Renewable Biomass Resources to Fuels and Chemicals // Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, 2010, vol. 1, no. 1, pp. 79-100.
4. Haruta M., Yamada N., Kobayashi T., Iijima S. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide // Journal of Catalysis, 1989, vol. 115, no. 2, pp. 301-309.
5. Николаев С. А., Пермяков Н. А., Смирнов В. В., Васильков А. Ю., Ланин С. Н. Синергизм каталитического действия наноразмерных золото-никелевых катализаторов в селективном гидрировании ацетилена в этилен // Кинетика и Катализ. 2010. Т. 51, № 3. С. 396-400.

6. Николаев С. А., Кротова И. Н. Парциальное гидрирование фенилацетилена на золото- и палладий-содержащих катализаторах // Нефтехимия. 2013. Т. 53, №6. С. 442-450.
7. Nikolaev S. A., Smirnov V. V. Synergistic and size effects in selective hydrogenation of alkynes on gold nanocomposites // Catalysis Today, 2009, vol. 147, pp. S336-S341.
8. Tkachenko O. P., Kustov L. M., Nikolaev S. A., Smirnov V. V., Klementiev K. V., Naumkin A. V., Volkov I. O., Vasil'kov A. Yu, Murzin D. Yu. DRIFT, XPS and XAS Investigation of Au-Ni/Al₂O₃ Synergetic Catalyst for Allylbenzene Isomerization // Topics in Catalysis, 2009, vol. 52, no. 4, pp. 344-350.
9. Ланин С. Н., Пичугина Д. А., Шестаков А. Ф., Смирнов В. В., Николаев С. А., Ланина К. С., Васильков А. Ю., Фам Тиен Зунг, Белецкая А. В. Адсорбция углеводородов на кластерах золота – эксперимент и квантово-химическое моделирование // Журнал физической химии. 2010. Т. 84, № 12. С. 2330-2340.
10. Тарасов А. Л., Королёв Ю. А., Кустов Л. М., Николаев С. А., Смирнов В. В. Паровая конверсия глицерина на Ni и Au-Ni катализаторах // Катализ в промышленности. 2010. Т. 2. С. 22-27.
11. Pojanavaraphan C., Luengnaruemitchai A., Gulari E. Catalytic activity of Au-Cu/CeO₂-ZrO₂ catalysts in steam reforming of methanol // Applied Catalysis A: General, 2013, vol. 456, pp. 135-143.
12. Смирнов В. В., Ланин С. Н., Васильков А. Ю., Николаев С. А., Муравьева Г. П., Тюрина Л. А., Власенко Е. В. Адсорбция и каталитические превращения углеводородов на наноразмерных частицах золота, иммобилизованных на оксиде алюминия // Известия Академии наук. Серия химическая. 2005. Т. 54, № 10. С. 2215-2218.
13. Nikolaev S. A., Chistyakov A. V., Chudakova M. V., Yakimchuk E. P., Kriventsov V. V., Tsodikov M. V. Novel Gold Catalysts for the Direct Conversion of Ethanol into C₃+ Hydrocarbons // Journal of Catalysis, 2013, vol. 297, pp. 296-305.
14. Николаев С. А., Чудакова М. В., Чистяков А. В., Кривенцов В. В., Цодиков М. В. Восстановительная дегидратация этанола в углеводороды на Ni- и Au-содержащих наноконкомпозитах // Российские нанотехнологии. 2012. Т. 7, № 7-8. С. 21-32.
15. Costa V. V., Estrada M., Demidova Y., Prosvirin I., Kriventsov V., Cotta R. F., Fuentes S., Simakov A., Gusevskaya E. V. Gold Nanoparticles Supported on Magnesium Oxide as Catalysts for the Aerobic Oxidation of Alcohols under Alkali Free Conditions // Journal of Catalysis, 2012, vol. 292, pp. 148-156.
16. Nikolaev S. A., Golubina E. V., Krotova I. N., Shilina M. I., Chistyakov A. V., Kriventsov V. V. The Effect of Metal Deposition Order on the Synergistic Activity of Au-Cu and Au-Ce Metal Oxide Catalysts for CO Oxidation // Applied Catalysis B: Environmental, 2015, vol. 168-169, pp. 303-312.
17. Zacharska M., Chuvilin A. L., Kriventsov V. V., Beloshapkin S., Estrada M., Simakov A., Bulushev D. A. Support Effect for Nanosized Au Catalysts in Hydrogen Production from Formic Acid Decomposition // Catalysis Science and Technology, 2016, vol. 6, no. 18, pp. 6853-6860.
18. Кочубей Д.И. EXAFS-спектроскопия катализаторов. Новосибирск: Наука, 1992. 145 с.
19. Klementiev K. V. VIPER (Visual Processing in EXAFS Researches). Users Manual and Tutorial with comments on analysis methods in EXAFS. Version of manual 2.20, Version of program 11.002, 2012.
20. Binsted N., Campbell J. V., Gurman S. J., Stephenson P. C. SERC Daresbury EXCURV92 program. Daresbury: SERC, 1991.
21. ICSD Database Code 64701 (Au⁰).
22. ICSD Database Codes 65731 (Au(OH)₃), 8014 (Au₂O₃).
23. Benfield R. E. Mean coordination numbers and the non-metal-metal transition in clusters // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1992, vol. 88, no. 8, pp. 1107-1110.
24. Симаков А. В., Кривенцов В. В., Симакова И. Л., Смоленцева Е. В., Кастийон Ф., Эстрада М., Варгас Э., Якимчук Е. П., Иванов Д. П., Аксенов Д. Г., Андреев Д. В., Новгородов Б. Н., Кочубей Д. И., Фуэнтес С., Максимовский Е. А., Нечепуренко С. Ф. Влияние носителя (Al₂O₃, Al₂O₃-CeO₂ и Al₂O₃-CeZrO₂) на природу образований золота в нанесенных золотых катализаторах // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2010. № 8. С. 13-19.
25. Kriventsov V. V., Simakova I. L., Simakov A. V., Smolentseva E., Castillon F., Estrada M., Vargas E., Yakimchuk E. P., Ivanov D. P., Aksenov D. G., Andreev D. V., Novgorodov B. N., Kochubey D. I., Fuentes S. XAFS Study of a Au/Al₂O₃ Catalytic Nanosystem Doped by Ce and Ce-Zr Oxides // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, 2009, vol. 603, no. 1-2, pp. 185-187.
26. Beck I. E., Kriventsov V. V., Ivanov D. P., Zaikovskiy V. I., Bukhtiyarov V. I. XAFS Study of Pt/Al₂O₃ Nanosystem with Metal-Oxide Active Component // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, 2009, vol. 603, no. 1-2, pp. 108-110.
27. ICSD Database Codes: 41508, 43397 (Ni⁰).
28. ICSD Database Codes: 43398, 64989 (NiO).
29. ICSD Database Codes: 68771 (Al₂O₃).
30. ICSD Database Code: 64699 (Cu).
31. ICSD Database Codes: 16025, 64989, 69094 (CuO).
32. Pakharukova V. P., Moroz E. M., Kriventsov V. V., Larina T. V., Boronin A. I., Dolgikh L. Y., Strizhak P. E. Structure and State of Copper Oxide Species Supported on Ytria-Stabilized Zirconia // The Journal of Physical Chemistry C, 2009, vol. 113, no. 51, pp. 21368-21375.

33. Kosmambetova G. R., Kriventsov V. V., Moroz E. M., Pakharukova V. P., Strizhak P. E., Zyuzin D. A. The State of the Components in Copper-Cerium Catalysts Supported on Different Oxides // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, 2009, vol. 603, no. 1-2, pp. 191-193.

34. Pakharukova V. P., Moroz E. M., Kriventsov V. V., Zyuzin D. A., Kosmambetova G. R., Strizhak P. E. Copper-Cerium Oxide Catalysts Supported on Monoclinic Zirconia: Structural Features and Catalytic Behavior in Preferential Oxidation of Carbon Monoxide in Hydrogen Excess // Applied Catalysis A: General, 2009, vol. 365, no. 2, pp. 159-164.

35. Komova O. V., Simakov A. V., Rogov V. A., Kochubey D. I., Odegova G. V., Kriventsov V. V., Paukshtis E. A., Ushakov V. A., Sazonova N. N., Nikoro T. A. Investigation of the State of Copper in Supported Copper-Titanium Oxide Catalysts // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000, vol. 161, no. 1-2, pp. 191-204.

STUDY OF THE LOCAL STRUCTURE OF MODEL GOLD-CONTAINING CATALYSTS

¹Kriventsov V. V., ¹Volodin A. M., ¹Novgorodov B. N., ¹Zyuzin D. A., ¹Aksenov D. G., ¹Ivanov D. P., ²Valeev R. G., ³Nikolaev S. A., ⁴Zanaveskin K. L., ⁴Arapova O. V., ⁴Chistyakov A. V., ⁴Tsodikov M. V.

¹Borekov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

²Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia

³Faculty of Chemistry, Moscow State University, Moscow, Russia

⁴Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow, Russia

SUMMARY. The results of EXAFS study of the local structure of the active component of low-percent supported Au, AuNi, AuCu model catalysts are presented. The study of the nature of Au nano-stabilization forms is promising for creating efficient catalysts for various applications, including catalytic nanosystems for alternative energy production. Au-containing model catalysts were prepared by impregnating Al₂O₃ with HAuCl₄ solution. The EXAFS spectra (Au-L₃, Ni-K, Cu-K) of the samples studied were recorded at the EXAFS spectroscopy station (SSTRC, Novosibirsk). In the studied catalytic nanosystems, gold was found to exist mainly in the form of a nanoscale disordered metal phase. It was shown that for the Au sample, no more than 10 % of gold is present in the oxidized phase; for bimetallic catalysts this phase is practically absent. Formation of oxide nanoscale disordered structures other than massive oxides (NiO, CuO) were shown to occur due to interaction with the carrier. No signs of the formation of Ni⁰, Cu⁰ metals or the phases of AuNi and AuCu nanoalloys were detected. The effect of the second metal is expressed in a certain decrease of the coordination numbers for Au-Au distances due to the change in the size of the formed nanoparticles. New information on the features of stabilization of metals of the active component of gold-containing catalysts, the parameters of the local atomic structure, interatomic distances and coordination numbers was obtained and possible variants of structural models were considered.

KEYWORDS: EXAFS, local structure, RDF, catalyst, gold, nanoparticles, oxide carrier, active component.

REFERENCES

1. Tsodikov M. V., Chistyakov A. V., Nikolaev S. A., Kriventsov V. V., Moiseev I. I. Glava 4. Kataliticheskaya konversiya etanola i triglitsyeridov zhirnykh kislot. Perspektivnye kataliticheskie reaktsii prevrashcheniya biooksigentov v komponenty topliv i vazhnye monomery [Chapter 4. Catalytic conversion of ethanol and fatty acid triglycerides. Promising catalytic reactions of the conversion of bio-oxygenates to fuel components and important monomers]. V kn.: *Khimiya biomassy: biotopliva i bioplastiki*. Pod red. S. D. Varfolomeeva [In book: Chemistry of biomass: Biofuels and Bioplastics]. By ed. S. D. Varfolomeeva. Moscow: Nauchnyy mir Publ., 2017, pp. 223-305.

2. Murzin D. Y., Simakova I. L. Catalysis in Biomass Processing. *Catalysis in Industry*, 2011, vol. 3, no. 3, pp. 218-249. <https://doi.org/10.1134/S207005041103007X>

3. Serrano-Ruiz J. C., West R. M., Dumesic J. A. Catalytic Conversion of Renewable Biomass Resources to Fuels and Chemicals. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 2010, vol. 1, no. 1, pp. 79-100. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-073009-100935>

4. Haruta M., Yamada N., Kobayashi T., Iijima S. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. *Journal of Catalysis*, 1989, vol. 115, no. 2, pp. 301-309. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(89\)90034-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(89)90034-1)

5. Nikolaev S. A., Smirnov V. V., Vasil'kov A. Yu., Podshibikhin V. L. Synergism of the catalytic effect of nanosized gold-nickel catalysts in the reaction of selective acetylene hydrogenation to ethylene. *Kinetics and Catalysis*, 2010, vol. 51, no. 3, pp. 375-379. <https://doi.org/10.1134/S0023158410030080>

6. Nikolaev S. A., Krotova I. N. Partial Hydrogenation of Phenylacetylene over Gold- and Palladium-Containing Catalysts. *Petroleum Chemistry*, 2013, vol. 53, no. 6, pp. 394-400. <https://doi.org/10.1134/S0965544113050071>

7. Nikolaev S. A., Smirnov V. V. Synergistic and size effects in selective hydrogenation of alkynes on gold nanocomposites. *Catalysis Today*, 2009, vol. 147, pp. S336-S341. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.07.032>

8. Tkachenko O. P., Kustov L. M., Nikolaev S. A., Smirnov V. V., Klementiev K. V., Naumkin A. V., Volkov I. O., Vasil'kov A. Yu., Murzin D. Yu. DRIFT, XPS and XAS Investigation of Au-Ni/Al₂O₃ Synergetic Catalyst for Allylbenzene Isomerization. *Topics in Catalysis*, 2009, vol. 52, no. 4, pp. 344-350. <https://doi.org/10.1007/s11244-008-9167-z>
9. Lanin S. N., Pichugina D. A., Shestakov A. F., Smirnov V. V., Nikolaev S. A., Lanina K. S., Vasil'kov A. Yu., Fam Tien Zung, Beletskaya A. V. Hydrocarbon adsorption on gold clusters: Experiment and quantum chemical modeling. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2010, vol. 84, no. 12, pp. 2133-2142. <https://doi.org/10.1134/S0036024410120228>
10. Tarasov A. L., Korolev Yu. A., Kustov L. M., Nikolaev S. A., Smirnov V. V. Steam conversion of glycerol on Ni and Au-Ni catalysts. *Catalysis in Industry*, 2010, vol. 2, no. 2, pp. 108-112. <https://doi.org/10.1134/S2070050410020030>
11. Pojanavaraphan C., Luengnarumitchai A., Gulari E. Catalytic activity of Au-Cu/CeO₂-ZrO₂ catalysts in steam reforming of methanol. *Applied Catalysis A: General*, 2013, vol. 456, pp. 135-143. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.02.010>
12. Smirnov V. V., Lanin S. N., Vasil'kov A. Y., Nikolaev S. A., Murav'eva G. P., Tyurina L. A., Vlasenko E. V. Adsorption and catalytic conversion of hydrocarbons on nanosized gold particles immobilized on alumina. *Russian Chemical Bulletin*, 2005, vol. 54, no. 10, pp. 2286-2289. <https://doi.org/10.1007/s11172-006-0111-8>
13. Nikolaev S. A., Chistyakov A. V., Chudakova M. V., Yakimchuk E. P., Kriventsov V. V., Tsodikov M. V. Novel Gold Catalysts for the Direct Conversion of Ethanol into C₃+ Hydrocarbons. *Journal of Catalysis*, 2013, vol. 297, pp. 296-305. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.10.025>
14. Nikolaev S. A., Chudakova M. V., Chistyakov A. V., Kriventsov V. V., Tsodikov M. V. Reductive Dehydration of Ethanol to Hydrocarbons on Ni- and Au-Containing Nanocomposites. *Nanotechnologies in Russia*, 2012, vol. 7, no. 7-8, pp. 327-338. <https://doi.org/10.1134/S199507801204009X>
15. Costa V. V., Estrada M., Demidova Y., Prosvirin I., Kriventsov V., Cotta R. F., Fuentes S., Simakov A., Gusevskaya E. V. Gold Nanoparticles Supported on Magnesium Oxide as Catalysts for the Aerobic Oxidation of Alcohols under Alkali Free Conditions. *Journal of Catalysis*, 2012, vol. 292, pp. 148-156. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.05.009>
16. Nikolaev S. A., Golubina E. V., Krotova I. N., Shilina M. I., Chistyakov A. V., Kriventsov V. V. The Effect of Metal Deposition Order on the Synergistic Activity of Au-Cu and Au-Ce Metal Oxide Catalysts for CO Oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, vol. 168-169, pp. 303-312. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.030>
17. Zacharska M., Chuvilin A. L., Kriventsov V. V., Beloshapkin S., Estrada M., Simakov A., Bulushev D. A. Support Effect for Nanosized Au Catalysts in Hydrogen Production from Formic Acid Decomposition. *Catalysis Science and Technology*, 2016, vol. 6, no. 18, pp. 6853-6860. <https://doi.org/10.1039/C6CY00552G>
18. Kochubey D. I. *EXAFS-спектроскопия катализаторов* [EXAFS-spectroscopy of catalysts]. Novosibirsk: Nauka Publ., 1992. 145 p.
19. Klementiev K. V. *VIPER (Visual Processing in EXAFS Researches)*. Users Manual and Tutorial with comments on analysis methods in EXAFS. Version of manual 2.20, Version of program 11.002, 2012. <https://intranet.cells.es/Beamlines/CLAESS/software/VIPERmanual220.pdf>
20. Binsted N., Campbell J. V., Gurman S. J., Stephenson P. C. *SERC Daresbury EXCURV92 program*. Daresbury: SERC, 1991.
21. *ICSD Database Code 64701 (Au⁰)*.
22. *ICSD Database Codes 65731 (Au(OH)₃), 8014 (Au₂O₃)*.
23. Benfield R. E. Mean coordination numbers and the non-metal-metal transition in clusters. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1992, vol. 88, no. 8, pp. 1107-1110. <http://dx.doi.org/10.1039/FT9928801107>
24. Simakov A. V., Kriventsov V. V., Simakova I. L., Smolentseva E. V., Castillon F., Estrada M., Vargas E., Yakimchuk E. P., Ivanov D. P., Aksenov D. G., Andreev D. V., Novgorodov B. N., Kochubey D. I., Fuentes S., Maximovskiy E. A., Nechepurenko S. F. The Effect of Supports (Al₂O₃, Al₂O₃-CeO₂ и Al₂O₃-CeZrO₂) on the Nature of Gold-Species in Supported Gold Catalysts. *Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2010, vol. 4, no. 4, pp. 630-635. <https://doi.org/10.1134/S1027451010040154>
25. Kriventsov V. V., Simakova I. L., Simakov A. V., Smolentseva E., Castillon F., Estrada M., Vargas E., Yakimchuk E. P., Ivanov D. P., Aksenov D. G., Andreev D. V., Novgorodov B. N., Kochubey D. I., Fuentes S. XAFS Study of a Au/Al₂O₃ Catalytic Nanosystem Doped by Ce and Ce-Zr Oxides. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, 2009, vol. 603, no. 1-2, pp. 185-187. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2009.03.004>
26. Beck I. E., Kriventsov V. V., Ivanov D. P., Zaikovskiy V. I., Bukhtiyarov V. I. XAFS Study of Pt/Al₂O₃ Nanosystem with Metal-Oxide Active Component. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, 2009, vol. 603, no. 1-2, pp. 108-110. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.12.170>
27. *ICSD Database Codes: 41508, 43397 (Ni⁰)*.
28. *ICSD Database Codes: 43398, 64989 (NiO)*.
29. *ICSD Database Codes: 68771 (Al₂O₃)*.
30. *ICSD Database Code: 64699 (Cu)*.
31. *ICSD Database Codes: 16025, 64989, 69094 (CuO)*.

32. Pakharukova V. P., Moroz E. M., Kriventsov V. V., Larina T. V., Boronin A. I., Dolgikh L. Y., Strizhak P. E. Structure and State of Copper Oxide Species Supported on Yttria-Stabilized Zirconia. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, vol. 113, no. 51, pp. 21368-21375. <https://doi.org/10.1021/jp907652n>
33. Kosmambetova G. R., Kriventsov V. V., Moroz E. M., Pakharukova V. P., Strizhak P. E., Zyuzin D. A. The State of the Components in Copper-Cerium Catalysts Supported on Different Oxides. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, 2009, vol. 603, no. 1-2, pp. 191-193. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2009.03.002>
34. Pakharukova V. P., Moroz E. M., Kriventsov V. V., Zyuzin D. A., Kosmambetova G. R., Strizhak P. E. Copper-Cerium Oxide Catalysts Supported on Monoclinic Zirconia: Structural Features and Catalytic Behavior in Preferential Oxidation of Carbon Monoxide in Hydrogen Excess. *Applied Catalysis A: General*, 2009, vol. 365, no. 2, pp. 159-164. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.06.001>
35. Komova O. V., Simakov A. V., Rogov V. A., Kochubey D. I., Odegova G. V., Kriventsov V. V., Paukshtis E. A., Ushakov V. A., Sazonova N. N., Nikoro T. A. Investigation of the State of Copper in Supported Copper-Titanium Oxide Catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, vol. 161, no. 1-2, pp. 191-204. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(00\)00342-3](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(00)00342-3)

Кривенцов Владимир Владимирович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ИК СО РАН, тел. 8(383)3294013, e-mail: kriven@mail.ru

Володин Александр Михайлович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, ИК СО РАН, тел. 8(383)3269421, e-mail: volodin@catalysis.ru

Новгородов Борис Николаевич, ведущий инженер, ИК СО РАН, тел. 8(383)3294013, e-mail: mbo@mail.ru

Зюзин Дмитрий Альбертович, кандидат химических наук, научный сотрудник, ИК СО РАН, тел. 8(383)3269532, e-mail: zyuzin@catalysis.ru

Аксенов Дмитрий Григорьевич, младший научный сотрудник, ИК СО РАН, тел. 8(383)3269677, e-mail: aksenov@catalysis.ru

Иванов Дмитрий Петрович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ИК СО РАН, тел. 8(383)3269517, e-mail: divan@catalysis.ru

Валеев Ришат Галеевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Физико-технический институт УдмФИЦ УрО РАН; тел. 8(912)7681351, e-mail: rishatvaleev@mail.ru

Николаев Сергей Александрович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, МГУ, химический факультет, тел. 8(919)7728636, e-mail: serge2000@rambler.ru

Занавескин Константин Леонидович, старший научный сотрудник, ИХХС РАН, тел. 8-967-090-20-90, e-mail: zanaveskink@gmail.com

Арапова Ольга Владимировна, младший научный сотрудник, ИХХС РАН, тел. 8(495)6475927, e-mail: arapova@ips.ac.ru

Чистяков Андрей Валерьевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ИХХС РАН, тел. 8(495)6475927, e-mail: chistyakov@ips.ac.ru

Цодиков Марк Вениаминович, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией ИХХС РАН, тел. 8(495)6475927, e-mail: tsodikov@ips.ac.ru