

Формирование и свойства катализаторов на основе аморфных металлических наночастиц

Гуревич С.А.¹, Явсин Д.А.¹, Ростовщикова Т.Н.²

1 – ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, С. Петербург, Россия

2 – Хим. факультет МГУ им М.В. Ломоносова, Москва, Россия

gurevich@quantel.ioffe.ru

Катализаторы с нанесенными аморфными наночастицами чистых металлов, включая Pt, Pd, Ni, Co, Cu, и др., а также сплавов, например, Mo-Ni, Mo-Co и др. изготавливались методом лазерного электродиспергирования (ЛЭД) [1]. В процессе ЛЭД наночастицы формируются в особо чистых условиях - в вакууме, при воздействии импульсов лазерного излучения на поверхность металлических мишеней. Обсуждается механизм формирования наночастиц, который реализуется в несколько стадий, включая плавление поверхности мишени, испарения металла, оптический пробой паров с формированием плазмы. С расплавленной поверхности металла, в результате ее неустойчивости, в плазму, помимо паров, инжектируются субмикронные капли металла. Как показано в [1], эти капли заряжаются в плазме и каскадным образом делятся до капель нанометрового размера. Чрезвычайно быстрое остывание этих капель (со скоростью 10^9 К/с) приводит к образованию наночастиц с сильно разупорядоченной структурой (аморфных). Результаты просвечивающей электронной микроскопии и дифракции электронов показывают, что образовавшиеся наночастицы имеют аморфную структуру. В методе ЛЭД размер металлических наночастиц определяется только типом металла (варьируется в пределах 2-5 нм), при этом дисперсия размеров не превышает 20%, т.е. частицы можно считать монодисперсными. Экспериментально было обнаружено необычное свойство аморфных наночастиц – они обладают высокой (по сравнению с кристаллическими) стабильностью по отношению к агрегации, благодаря чему частицы, полученные методом ЛЭД, сохраняют размеры и форму даже в покрытиях высокой плотности и при повышенных температурах (до 900 К для НЧ Pt).

Метод ЛЭД применялся для изготовления катализаторов, при этом аморфные металлические наночастицы наносились на поверхность различных носителей, включая Al_2O_3 , SiO_2 , углерод (Сибунит), цеолиты. Загрузка металла контролировалась временем нанесения (скорость нанесения предварительно калибровалась) и не зависела от свойств носителя. Важная особенность метода ЛЭД, как физического метода нанесения, состоит в том, что, в отличие от химических методов, наночастицы преимущественно осаждаются на «внешнюю» поверхность носителя, мало проникая в поры. Это обстоятельство способствует улучшенному контакту активной фазы катализатора с реагентами.

Изготовленные катализаторы тестировались в целом ряде процессов, включая гидрирование двойной C=C связи и селективное гидрирование тройной связи (ацетилен) [2], окисление CO [3,4], кросс-сочетание [5] и т.д. Во всех исследованных процессах, при

УД-4-17

использовании разных металлов и носителей, проявлялась одна общая закономерность – максимум удельной активности катализаторов ЛЭД достигался при чрезвычайно малой загрузке металлов, в диапазоне от 0,01 до 0,001 % вес., что соответствует плотности покрытия поверхности носителя около 1 монослоя (1М) частиц. При этом удельная активность достигала величин порядка 10^6 М_{прод}/М_{мет}·ч, что на порядки превышает активность как промышленных, так и лучших экспериментальных катализаторов, полученных по стандартным технологиям. Показано также, что в ряде случаев, благодаря повышенной стабильности аморфных наночастиц по отношению к агрегации, катализаторы ЛЭД обеспечивали длительный срок службы при повышенных температурах [4].

Анализ показывает, что преимущества катализаторов ЛЭД в части удельной активности и стабильности обусловлены не только аморфной структурой частиц и характерной для данного метода организацией частиц на поверхности носителя, но также обеспечиваются специфическими зарядовыми эффектами, возникающими в покрытиях с плотностью частиц ≤ 1 М. Рассматриваются результаты экспериментов, которые указывают на существенное влияние зарядовых эффектов в системе наночастиц на их каталитические свойства. Приводятся также результаты расчетов, показывающие, что в системе близкорасположенных металлических наночастиц, из-за туннельных переходов электронов между частицами, значительная доля частиц оказывается заряженной. В окрестности заряженных частиц возникают электрические поля напряженностью до 10^7 В/см, которые оказывают значительное влияние на ход каталитических процессов.

Таким образом, катализаторы на основе аморфных металлических наночастиц, полученные методом ЛЭД, представляют собой особый тип нанесенных (корочковых) катализаторов, обладающий целым рядом полезных свойств. Катализаторы ЛЭД, обладающие высокой удельной активностью, могут быть особенно востребованы в процессах, где качестве активной фазы используются дорогостоящие благородные металлы. В докладе обсуждается возможность масштабирования метода ЛЭД для промышленного производства катализаторов.

Благодарности: работа выполнена в рамках темы государственного задания ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН № 0040-2019-0010, а также темы № АААА-А21-121011590090-7 МГУ имени М.В. Ломоносова.

Литература:

- [1] Kozhevin V.M., Yavsin D.A., Gurevich S.A., et.al. // J. Vac. Sci. Technol. 2000. V.18. P. 1402-1405.
- [2] Rostovshchikova T.N., Smirnov V.V., Gurevich S.A., et.al. // Catal. Today, 2005. V.105. P. 344 – 349.
- [3] Шилина М.И., Кротова И.Н., Гуревич С.А., Явсин Д.А., Ростовщикова Т.Н. et.al. // Изв. АН, сер. хим., 2023. Т.72. С. 1518 – 1532.
- [4] Rostovshchikova T.N., Shilina M.I., Gurevich S.A., Yavsin D.A., Veselov G.B., Stoyanovskii V.O., Vedyagin A.A. // Materials. 2023. V.16. ArtNo: #3501.
- [5] Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V., Lagoda N.A., Gurevich S.A., Yavsin D.A., Krotova I.N., Zelikman V.M., Rostovshchikova T.N., Tarkhanova I.G. // Mendeleev Commun. 2023. V.33. P. 177 – 179.