УДК 541.128

Адсорбция и окисление CO на наночастицах Au и Ni, осажденных на Al_2O_3 методом лазерного электродиспергирования

Т. Н. Ростовщикова,[а]★ М. И. Шилина,[а] Е. В. Голубина,[а] Е. С. Локтева,[а] И. Н. Кротова,[а] С. А. Николаев,[а] К. И. Маслаков,[а] Д. А. Явсин[б]

[а]Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3. Факс: (495) 932 8846. E-mail: rtn@kinet.chem.msu.ru
[б]Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Российская Федерация, 194021 Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26. Факс: (812) 297 1017

Впервые методом ИК-спектроскопии диффузного отражения (ИК ДО) показана диссоциативная адсорбция CO на наночастицах Au и Ni, осажденных на Al_2O_3 методом лазерного электродиспергирования (ЛЭД). Средний размер наночастиц золота составил 4.0 нм и никеля — 1.5—2.0 нм. На наночастицах Au близкого размера, нанесенных на оксид алюминия методом ионного обмена, процесс протекает менее эффективно. Обнаружена необычно высокая активность катализатора Ni/Al_2O_3, полученного методом ЛЭД, в окислении CO при температурах выше 600 K. При повторном использовании этого катализатора температура окисления CO снижается до 450 K. Au- и Ni-Катализаторы, полученные методом ЛЭД, по активности превосходят аналогичные образцы, приготовленные традиционными методами ионного обмена и пропитки. На основании данных ИК ДО и РФЭС обсуждается строение катализаторов, полученных методом ЛЭД, которое определяет особенности их адсорбционных и каталитических свойств.

Ключевые слова: лазерное электродиспергирование, наночастицы, Au, Ni, окисление, CO.

Прогресс в фундаментальных представлениях гетерогенного катализа во многом обязан пониманию механизма окисления CO на атомарном уровне. Использование современных физико-химических методов исследования структуры и процессов адсорбции и окисления CO на поверхности тонких пленок и монокристаллов позволило выявить роль взаимодействия нанесенных частиц металлов с оксидами металлов в их каталитическом поведении[1—3]. Данные по адсорбции и окислению молекулы CO на модельных катализаторах обобщены в ряде обзоров[4—6]. Однако адсорбция CO на реальных нанесенных катализаторах пока изучена недостаточно. В частности, неясно, почему каталитическая активность образцов с близким составом и почти одинаковым размером частиц сильно зависит от условий проведения процесса и способа приготовления катализатора. Для более подробного изучения адсорбции CO необходимо использовать такие модельные каталитические системы, которые по структуре близки к реальным нанесенным системам, но обладают строго фиксированными характеристиками, такими как размер, форма и характер распределения частиц по поверхности носителя. Этим требованиям отвечают наноструктурированные нанесенные катализаторы, полученные по технологии лазерного электродиспергирования (ЛЭД).[7,8] В основе ЛЭД лежит процесс каскадного деления капель, эмитируемых с поверхности металлической мишени под действием облучения мощными лазерными импульсами. Формирующиеся в результате деления капли нанометрового размера при осаждении на подложку быстро охлаждаются и сохраняют аморфное состояние. Особенность метода ЛЭД заключается в том, что размер получаемых частиц определяется работой выхода электрона из металла. Необычно высокую активность катализаторов, полученных методом ЛЭД, объясняют следующими особенностями[7—9]. Во-первых, эти образцы отличаются узким распределением частиц металла по размерам в оптимальном размерном диапазоне, соответствующем наибольшей активности. Во-вторых, для этих образцов характерна высокая устойчивость к агрегации и дезактивации, вызванная аморфным состоянием металла и, возможно, присутствием тонкого слоя оксида на поверхности. В-третьих, осаждение наночастиц сопровождается образованием «корочки» на внешней поверхности носителя. Наконец, благоприятное воздействие на адсорбционные и каталитические свойства оказывают высокая плотность контактов между частицами металла и возможность возникновения зарядовых флуктуаций на поверхности за счет туннельных электронных переходов. Такие переходы могут происходить между соседними частицами, а также между частицами и носителем. Метод ЛЭД

© 2015 «Известия Академии наук. Серия химическая», Российская академия наук, Отделение химии и наук о материалах Российской академии наук, Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук

был использован[10,11] для приготовления высокоэффективных катализаторов гидродехлорирования на основе наночастиц Au и Ni. Хорошо известны[12–15] примеры повышения эффективности Au-катализаторов при введении Ni в сходных процессах и в окислении CO. Причины появления синергических свойств биметаллических катализаторов проанализированы в опубликованном ранее обзоре[16].

В данной работе процессы адсорбции и окисления монооксида углерода выбраны в качестве тестовых для анализа особенностей строения и каталитического поведения моно- и биметаллических Au- и Ni-катализаторов с низким содержанием металлов, полученных нанесением Au и Ni на оксид алюминия методом ЛЭД. Адсорбция CO на Au- и Ni-катализаторах изучена методом ИК-спектроскопии диффузного отражения (ИК ДО). Проведено сравнение результатов с опубликованными ранее данными по Au- и Ni-катализаторам, полученным методами ионного обмена (ИО) и пропитки[13,15].

Экспериментальная часть

В работе использовали гранулированный γ-Al_2O_3 (180 $м^2 \cdot г^{-1}$, АОК-63-11, марка В, 95%-ный, размер гранул 0.4—1 мм, ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза»). Монометаллические катализаторы Au/Al_2O_3 и Ni/Al_2O_3 получали осаждением наночастиц соответствующих металлов на гранулы Al_2O_3 методом ЛЭД (далее — $Au/Al_2O_3{}^{LED}$ и $Ni/Al_2O_3{}^{LED}$) в специальной кювете по ранее описанной методике[10,11]. Образец $Ni—Au/Al_2O_3{}^{LED}$ получали осаждением на оксид алюминия сначала наночастиц Au, затем Ni, а образец $Au—Ni/Al_2O_3{}^{LED}$ — сначала наночастиц Ni, затем Au. Содержание нанесенных металлов определяли с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре «Thermo iCE 3000». Растворение Ni проводили по известной методике[11], содержащие золото образцы обрабатывали царской водкой ($HCl : HNO_3 = 4 : 1$), а затем концентрированной HF при нагревании на водяной бане (363 K). В случае биметаллического образца после обработки царской водкой проводили растворение по методике работы, опубликованной ранее[11]. Содержание каждого металла в ЛЭД-катализаторах составляло 0.01 мас.%. Методом ИО[17] приготовлен Au-содержащий катализатор сравнения Au/Al_2O_3 с содержанием металла 0.1 мас.%.

Исследования методом ИК ДО проводили на фурье-спектрометре «Инфралюм ФТ-801» («Люмекс-Сибирь»), снабженном приставкой диффузного отражения, в диапазоне 900—6000 $см^{-1}$ (разрешение 4 $см^{-1}$, количество сканов 128). Гранулы катализаторов или исходного носителя помещали в кварцевую ампулу, снабженную отростком с оптическим окошком из CaF_2, и подвергали термической обработке (2 ч при 473 K, затем 2 ч при 673 K) в вакууме (не ниже 0.01 Па). Адсорбцию CO проводили при 298 K и давлениях CO 0.08—30 кПа. ИК-спектры ДО регистрировали при комнатной температуре.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры катализаторов регистрировали на спектрометре «Axis Ultra DLD» («Kratos») с использованием монохроматического Al-Kα-излучения (1486.6 эВ). Для регистрации гранулы образца и размолотые порошки закрепляли в держателе на двухстороннюю адгезионную ленту. Регистрацию производили с использованием нейтрализатора. Условия компенсации выбирали так, чтобы обеспечить наибольшую интенсивность и наименьшую ширину пиков. Спектры регистрировали с энергией пропускания анализатора 40 эВ и шагом 0.1 эВ. Размер анализируемой области составлял около 300×700 мкм. Калибровка шкалы энергии отвечала следующим значениям пиков стандартов (очищенная ионным распылением поверхность металлов): $Au4f_{5/2}$ — 83.96 эВ, $Cu2p_{3/2}$ — 932.62 эВ, $Ag3d_{5/2}$ — 368.21 эВ (с точностью ±0.03 эВ).

Окисление CO проводили в кварцевом трубчатом реакторе с неподвижным слоем катализатора, оснащенном термопарой, в импульсном режиме в интервале температур 423—723 K. Температуру регулировали с помощью программатора «Ursamar-RK42». Подачу импульсов смеси (2 об.% CO, 1 об.% O_2, 97 об.% He) осуществляли с помощью шестиходового крана с хроматографической петлей объемом 1 мл, частота подачи импульсов 10 имп.$\cdot ч^{-1}$. Анализ содержания CO и CO_2 в реакционной смеси проводили с помощью хроматографа ЛХМ-8МД (детектор по теплопроводности; колонка набивная длиной 1 м, неподвижная фаза Porapak-Q, температура колонки 303 K; скорость потока газа-носителя (He) 30 $см^3 \cdot мин^{-1}$) с использованием программного комплекса «Экохром» для обработки данных. Во всех случаях стационарное значение конверсии достигалось после 10—15 импульсов, эту величину использовали для построения температурных зависимостей конверсии CO и сравнения каталитической активности разных систем.

Обсуждение полученных результатов

Строение катализаторов. Подробное изучение морфологии наночастиц Ni и Au, осажденных на Al_2O_3 методом ЛЭД, проведено в опубликованных ранее работах[10,11]. Распределение наночастиц Ni по размерам в монометаллических катализаторах узкое и мономодальное, средний размер составляет примерно 1.5 ± 0.5 нм. Основная доля частиц Au в монометаллических образцах имеет более крупные размеры — около 4 нм, а интервал размеров шире, от 1 до 8 нм. В биметаллических Au—Ni-катализаторах, полученных методом ЛЭД, наблюдается бимодальное распределение частиц металлов по размерам с максимумами вблизи 2 и 4 нм, т.е. воспроизводятся оба распределения, характерные для монометаллических Ni- и Au-образцов. По данным локального энергодисперсионного анализа, во всех проанализированных точках и областях поверхности Au—Ni-образцов, приготовленных с помощью ЛЭД, зафиксировано одновременное присутствие Au и Ni, что свидетельствует о равномерном и достаточно плотном покрытии поверхности носителя частицами двух металлов, однако образования Au—Ni-сплава[10] не обнаружено.

Наночастицы металлов, осажденные методом ЛЭД, характеризуются более низкой степенью кристалличности, чем наночастицы, полученные другими методами. Об этом свидетельствует отсутствие картин дифракции быстрых электронов для свежеприготовленных методом ЛЭД образцов[7], а также вид частиц на снимках, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разреше-

ния[10,11]. Аморфное состояние металла во многом определяет особенности их адсорбционных и каталитических свойств.

Выбранные в качестве образцов сравнения нанесенные Au- и Ni-катализаторы с содержанием металла 0.1 мас.%, полученные традиционными методами ИО и пропитки, согласно недавно опубликованным данным[15], по морфологии и размеру частиц металлов близки к катализаторам, приготовленным методом ЛЭД. Средний размер Ni- и Au-содержащих частиц в монометаллических образцах ~3 нм. Размер частиц в биметаллических образцах немного больше и составляет 4 нм.

ИК-спектры диффузного отражения адсорбированного CO. Известно[1–4], что адсорбция CO на поверхности золота в зависимости от структуры поверхности, метода синтеза и условий процесса может быть слабой и обратимой, с образованием молекулярного адсорбата, и реже — более сильной, диссоциативной, с образованием адсорбированных C и O. Адсорбция усиливается при уменьшении размера частиц с появлением слабокоординированных атомов золота[17]. Диссоциативная адсорбция на поверхности тонких пленок Au(110) с осаждением углерода обнаружена[2] при повышенном давлении CO уже при 300 K. Таким образом, адсорбция CO — хороший тест для анализа строения наноразмерных катализаторов.

ИК-спектры ДО, полученные после адсорбции CO на исходном γ-Al_2O_3 и металлсодержащих образцах, приготовленных методом ЛЭД, при равновесных давлениях CO 0.1—1.5 кПа приведены на рисунке 1. Из рисунка 1 (кривые *1*, *3*, *5*) видно, что адсорбция CO на оксиде алюминия при 295 K проявляется только при повышенном давлении и приводит к появлению интенсивной полосы поглощения в области 2200 $см^{-1}$ и слабой полосы при 2155 $см^{-1}$, отвечающих комплексам CO с льюисовскими кислотными центрами (ЛКЦ) алюминия (Al^{3+}) и H-комплексам со слабыми бренстедовскими кислотными центрами (БКЦ) соответственно[18]. При давлениях менее 0.2 кПа полосы поглощения адсорбированного CO в ИК-спектре Al_2O_3 отсутствуют. В то же время в образце $Ni/Al_2O_3^{LED}$ после адсорбции CO при 0.1 кПа (см. рис. 1, кривая *6*) регистрируется слабая полоса поглощения при 2206 $см^{-1}$, отвечающая карбонильным комплексам Ni^{2+} (см. лит.[18]). При увеличении давления газа до 1.5 кПа (кривые *2, 4*) интенсивность полосы в области 2200 $см^{-1}$ увеличивается, а ее максимум смещается в сторону меньших волновых чисел, что связано с наложением полос поглощения комплексов CO с ЛКЦ оксида алюминия (2199 $см^{-1}$) и с катионами Ni^{2+} (2206 $см^{-1}$). В образцах, приготовленных методом ЛЭД, в отличие от изученных ранее образцов Ni/Al_2O_3 с содержанием металла 0.3%, полученных методом пропитки[13], полоса при 2178 $см^{-1}$, характерная для поглощения CO, адсорбированного на оксиде никеля[18], не наблюдается.

Примеры ИК-спектров CO, адсорбированного на образцах разного состава при давлении 1.5 кПа, приведены на рисунке 2. Из сравнения спектров на рисунке 2 и спектра *1* на рисунке 1 видно, что интенсивность полосы ν(CO)-колебаний монооксида углерода при 2199 $см^{-1}$ в комплексах с Al^{3+} в монометаллических Ni- и Au-содержащих образцах ниже, чем в исходном Al_2O_3. В ИК-спектре образца Au—$Ni/Al_2O_3^{LED}$ полоса адсорбированного CO регистрируется только при 10—15-кратном превышении равновесного давления CO по сравнению с давлением на исходном Al_2O_3 (1.5—2 и 0.2 кПа соответственно). Иначе говоря, при одних и тех же равновесных давлениях число адсорбируемых молекул CO на поверхности γ-Al_2O_3, содержащего сверхнизкие количества Au и/или Ni (не более 0.01 мас.%), осажденных методом ЛЭД, существенно снижается.

Уменьшение интенсивности полосы адсорбированного CO в ИК-спектрах биметаллического катализатора сопровождается появлением в области 1800 $см^{-1}$ (рис. 3, спектр *1*) новых широких интенсивных полос, отвечающих ν(CO)-колебаниям в ковален-

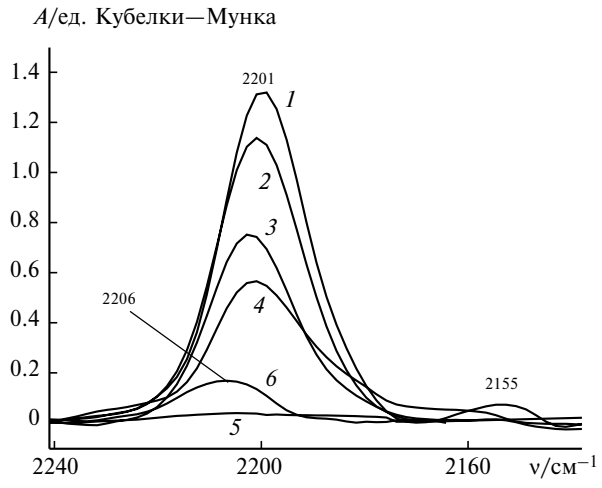


Рис. 1. ИК-спектры ДО монооксида углерода, адсорбированного на Al_2O_3 (*1*, *3*, *5*) и на (0.01% Ni)/$Al_2O_3^{LED}$ (*2*, *4*, *6*) при различных равновесных давлениях CO: 1.5 (*1, 2*), 0.8 (*3*, *4*) и 0.1 кПа (*5, 6*). T = 295 K.

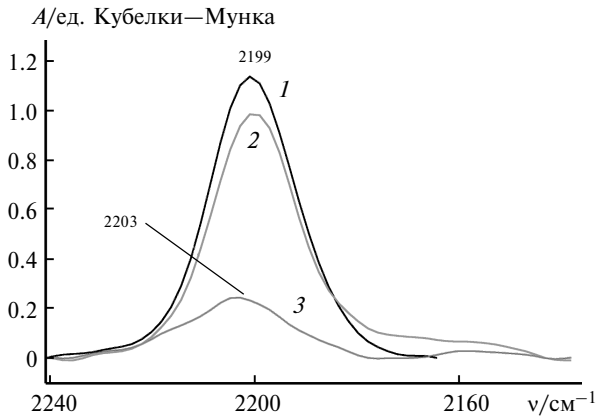


Рис. 2. ИК-спектры ДО монооксида углерода, адсорбированного на $Ni/Al_2O_3^{LED}$ (*1*), $Au/Al_2O_3^{LED}$ (*2*) и Au—$Ni/Al_2O_3^{LED}$ (*3*) при равновесном давлении CO 1.5 кПа и T = 295 K.

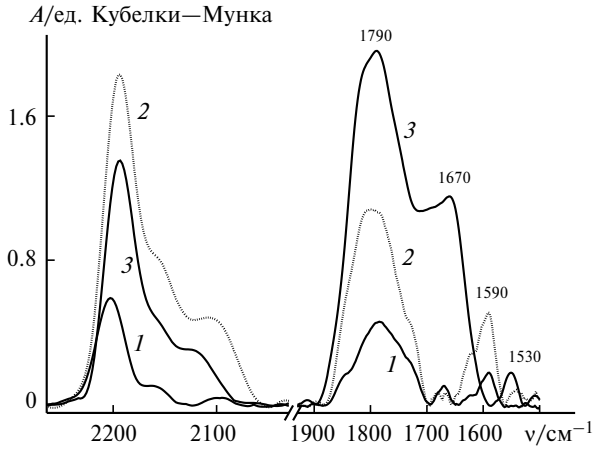


Рис. 3. ИК-спектры ДО образца Au—Ni/Al_2O_3^{LED} после адсорбции CO при давлениях 1.5 (*1*) и 24 кПа (*2*, *3*), зарегистрированные сразу после введения CO (*2*) и спустя 1 сутки после выдерживания образца в атмосфере CO при 295 K (*3*).

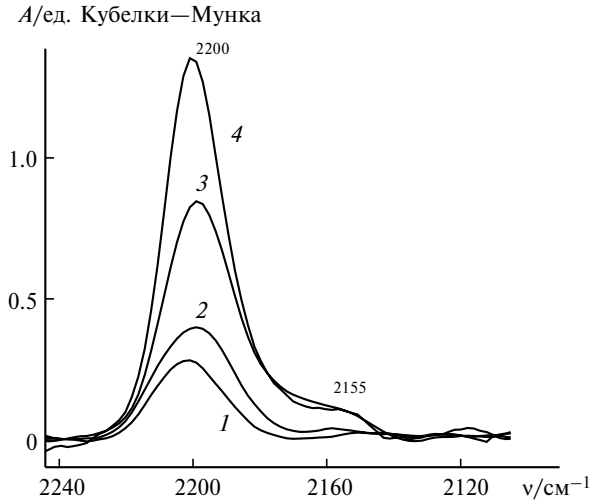


Рис. 4. ИК-спектры ДО образцов (0.1% Au)/Al_2O_3, полученного методом ИО (*1*—*3*), и Al_2O_3 (*4*) после адсорбции CO при давлениях 0.4 (*1*), 1.9 (*2*) и 3.9 кПа (*3*, *4*). T = 295 K.

тно связанных карбонатных структурах или слабоадсорбируемых формах CO_2 (см. лит.[18]). При повышении давления CO до 24 кПа в ИК-спектрах образца Au—Ni/Al_2O_3^{LED} наблюдается увеличение интенсивности поглощения в области 1800 $см^{-1}$ (см. рис. 3, спектр *2*) наряду с ростом интенсивностей полос в области 2100—2200 $см^{-1}$, отвечающих ν(CO)-колебаниям в комплексах монооксида углерода с ЛКЦ и БКЦ носителя, а также физически адсорбированному CO (2199, 2155 и 2130 $см^{-1}$ соответственно)[18]. На рисунке 3 приведено также сравнение спектров, зарегистрированных сразу после адсорбции CO (спектр *2*) и спустя 1 сутки после выдерживания образца в атмосфере CO при 295 K (спектр *3*). Видно, что интенсивности полос поглощения CO (2100—2200 $см^{-1}$) со временем уменьшаются, в то время как интенсивности полос поглощения в области 1500—1800 $см^{-1}$, напротив, сильно увеличиваются.

Можно предположить, что на поверхности Au-содержащих образцов, полученных методом ЛЭД, уже при комнатной температуре протекают химические превращения монооксида углерода с образованием адсорбированного CO_2 и карбонатных структур. Присутствие Ni^{2+} в образцах Au—Ni/Al_2O_3 увеличивает эффективность этого процесса, глубина превращений CO на поверхности биметаллических систем синергически возрастает. Таким образом, использование тестовой молекулы CO для анализа состояния золота на поверхности наночастиц, осажденных методом ЛЭД, выявило неожиданный факт активации связи CO молекулы-зонда.

С целью выяснения возможности осуществления сходных процессов на классических Au-катализаторах, полученных методом ИО, в аналогичных условиях предподготовки и проведения измерений проанализированы образцы Au/Al_2O_3, приготовленные методом ИО, с содержанием металла 0.1%. На таких образцах адсорбция CO при комнатной температуре наблюдается только на сильных ЛКЦ Al^{3+} носителя (2201 $см^{-1}$) (рис. 4). Полосы поглощения, характерные для CO, адсорбированного на наночастицах золота, например[2,4], в этом случае, так же как и для ЛЭД-образцов, не регистрируются в широком диапазоне (0.1—50 кПа) равновесных давлений CO. Это может быть связано с низкой концентрацией золота на поверхности, однако более важным представляется протекание химических процессов, приводящих к необратимому превращению молекулы-зонда. Этот вывод следует из данных рисунка 4, где интенсивность полосы 2200 $см^{-1}$, отвечающей адсорбции CO на Al^{3+} носителя, модифицированного небольшими добавками золота, оказывается значительно ниже интенсивности аналогичной полосы, наблюдаемой при адсорбции CO в тех же условиях на исходном Al_2O_3. По всей видимости, на низкопроцентных образцах Au/Al_2O_3, полученных методом ИО, как и на ЛЭД-образцах, содержащих наночастицы золота близкого размера, CO превращается в CO_2 уже при комнатной температуре.

Этот процесс может осуществляться двумя путями: через диспропорционирование CO с образованием углерода и CO_2, как наблюдали ранее на поверхностях тонких металлических пленок золота[2], или с участием кислорода оксидов[14]. Диссоциативная адсорбция CO при комнатной температуре хорошо известна для наночастиц кобальта на оксиде магния и алюминия[19,20]. Предполагается, что она также происходит на кластерах золота и платины на поверхности оксидов железа[21—23]. Дополнительные сведения о состоянии металлов на поверхности катализаторов и механизме образования CO можно получить из данных РФЭС.

Данные РФЭС исходных катализаторов и после адсорбции CO. Параметры РФЭ-спектров моно- и биметаллических Au- и Ni-катализаторов с низким содержанием металлов, полученные в настоящей работе, и опубликованные ранее данные по сходным системам[10,11,13] представлены в таблице 1.

Таблица 1. Положение пиков в РФЭ-спектрах (калибровка проведена по пику C1s = 285.0 эВ) и различия в положении пиков $Au4f_{7/2}$, $Ni2p_{3/2}$ и Al2p

Образец	Метод	[M] (мас.%)	$Ni2p_{3/2}$	$Au4f_{7/2}$	Al2p	Ni—Al	Au—Al	Ссылка
			эВ					
Ni/Al_2O_3	ЛЭД	0.005	856.1	—	74.3	781.8	—	10, 11
	ЛЭД	0.03	856.1	—	74.2	781.9	—	11
			853.2	—	—	779.0	—	11
	Пропитка	0.28	855.7	—	74.5	781.2	—	13
Исходный	КДН	0.17	855.8	—	74.4	781.4	—	11
Au/Al_2O_3	ЛЭД	0.005	—	83.9	74.26	—	9.64	10
	ЛЭД	0.01	—	84.37	74.73	—	9.64	—
	ИО	0.1	—	84.2	74.6	—	9.6	—
Au/Al_2O_3 после CO	ИО	0.1	—	83.9	74.6	—	9.3	—
$Au—Ni/Al_2O_3$	ЛЭД	0.01	856.23	84.19	74.33	781.9	9.86	10
$Ni—Au/Al_2O_3$	ЛЭД	0.01	856.33	83.99	74.29	782.04	9.70	—

Примечание. ЛЭД — лазерное электродиспергирование металла, КДН — нанесение из коллоидной дисперсии никеля, ИО — ионный обмен из щелочного раствора золотохлористоводородной кислоты, пропитка — из водного раствора нитрата никеля.

Параметры спектров показывают, что на поверхности низкопроцентных ЛЭД-катализаторов золото находится в основном в металлическом состоянии, хотя нельзя исключить присутствие мелких наночастиц размером около 4 нм с небольшой долей заряженного состояния $Au^{\delta+}$. В то же время незначительный сдвиг сигнала в сторону больших энергий может быть обусловлен высокой дисперсностью наночастиц в таких образцах. Никель во всех случаях присутствует преимущественно в окисленном виде, лишь ЛЭД-катализаторы с концентрацией металла выше 0.01% содержат также металлический никель. Его содержание на поверхности ЛЭД-наночастиц по данным РФЭС может составлять около 40% от общего количества никеля. Основное состояние Ni^{2+}, вероятно, аналогично состоянию никеля в гидроксиде, что подразумевает взаимодействие с поверхностными гидроксильными группами. Это отличает такие образцы от полученных другими методами, например пропиткой[13,15] или путем осаждения из коллоидных дисперсий[11]. Эти особенности электронного состояния никеля в ЛЭД-образцах согласуются и с данными ИК-спектроскопии, рассмотренными выше.

Поскольку закономерности, наблюдаемые на низкопроцентных образцах, полученных методами ЛЭД и ИО, близки, влияние адсорбции CO на структуру катализаторов изучено на примере (0.1%Au)/Al_2O_3, приготовленного методом ИО. Энергия связи $Au4f_{7/2}$-электронов, равная 84.2 эВ для исходного образца, в результате адсорбции CO несколько понизилась — до 83.9 эВ, что соответствует металлическому золоту. Известно, что CO может восстанавливать золото уже при комнатных температурах[24]. Поскольку при исследовании гранулированного катализатора методом РФЭС из-за значительного размера гранул получение спектров происходит практически с одной гранулы, для устранения эффекта неоднородного покрытия гранул исследовали также порошок, полученный при размоле нескольких гранул. В размолотых образцах спектры $Au4f_{7/2}$-электронов практически не наблюдаются.

На рисунке 5 приведены спектры C1s-электронов, полученные для гранулированных и размолотых образцов (0.1%Au)/Al_2O_3, приготовленных методом ИО, до и после адсорбции CO. Видно, что в обоих случаях интенсивность пика C1s-электронов после адсорбции CO возрастает в результате увеличения содержания углерода на поверхности. Это особенно заметно на спектрах гранулированных образцов. Интенсивность пиков в спектре измельченного катализатора в результате адсорбции CO также возрастает, хотя и не так сильно, что, вероятно, связано с увеличением общего количества углеродсодержащих соединений, адсорбированных на поверхности диспергированных

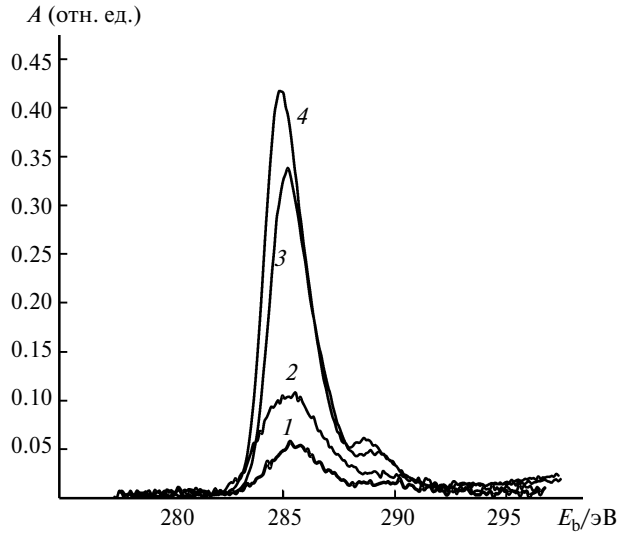


Рис. 5. РФЭ-спектры C1s-электронов образца (0.1% Au)/Al_2O_3, полученного методом ИО: гранулы до (*1*) и после (*2*) обработки CO, порошок до (*3*) и после (*4*) обработки CO. Спектры нормированы на интенсивность линии Al2p-электронов.

образцов. Однако в этом случае хорошо заметно, что максимум пика смещается на 0.2 эВ в сторону меньших энергий связи (E_b), что может быть связано с отложением на поверхности катализатора атомарного углерода (E_b = 283.8 эВ). Сходные изменения в спектрах C1s при диссоциативной адсорбции CO в присутствии кислорода наблюдали[22] для модельной системы $Au/Fe_2O_3/Fe$.

Окисление CO на моно- и биметаллических Au- и Ni-катализаторах, полученных методом ЛЭД. На рисунке 6 представлены зависимости конверсии CO от температуры для моно- и биметаллических Au- и Ni-катализаторов, приготовленных методом ЛЭД, при последовательном ступенчатом повышении и дальнейшем понижении температуры реакции. Видно, что окисление CO протекает с заметной скоростью только при относительно высоких температурах (выше 573 K): на $Au/Al_2O_3{}^{LED}$ и $Ni/Al_2O_3{}^{LED}$ 10%-ная конверсия CO достигается при температурах 651 и 627 K соответственно. Катализатор на основе наночастиц Ni по своей активности превосходит Au-содержащий аналог. Из имеющихся в литературе данных следовало ожидать более высокой активности золотосодержащих катализаторов по сравнению с оксидом никеля, поскольку, например, активности золота и оксида никеля при 573 K в относительных единицах составляют 15 и 0.013 (см. лит.[6]). Сходный порядок активностей наблюдали для классических нанесенных катализаторов Au/Al_2O_3 и Ni/Al_2O_3, полученных методом ИО и пропиткой. В этом случае никельсодержащий катализатор, в котором никель присутствует в основном в виде оксида никеля, не активен в окислении CO (см. лит.[15]). Это, вероятно, связано с тем, что активные в окислении наночастицы Ni, формируемые методом ЛЭД, даже на поверхности оксида алюминия включают два электронных состояния никеля: Ni^{2+} и Ni^0. Неоднородность состава нанесенных методом ЛЭД наночастиц Ni, содержащих участки с металлической и нулевой проводимостью, соответствующей оксидам никеля, вероятно нестехиометрического состава, продемонстрирована недавно методом сканирующей туннельной спектроскопии (СТС)[25]. Видимо, именно наличие разных электронных состояний никеля в составе наночастиц никеля определяет их повышенную активность наряду с другими особенностями наночастиц, осажденных методом ЛЭД, такими как доступность активной фазы, аморфное состояние наночастиц, возможность зарядовых взаимодействий и др.[7–11]

Катализаторы $(0.01\%Au)/Al_2O_3{}^{LED}$ также по своей активности превосходят $(0.1\%Au)/Al_2O_3$, приготовленные методом ИО. На ионообменных образцах 10%-ная конверсия достигается при 680 K, что на 30 K выше, чем в присутствии ЛЭД-катализаторов[15]. Хотя содержание металлов в катализаторах, приготовленных методами ЛЭД и ИО, различается на порядок, они включают близкие по своему размеру и составу наночастицы, содержащие преимущественно металлическое золото. Различия в их активности не столь значительны, как в случае никеля, и, вероятно, обусловлены особенностями строения наночастиц, формируемых с помощью ЛЭД, в первую очередь их аморфностью и доступностью активной фазы.

Как видно из рисунка 6, катализаторы $Ni—Au/Al_2O_3{}^{LED}$ по своей активности сопоставимы с $Ni/Al_2O_3{}^{LED}$. Это отличает биметаллические системы, полученные методом ЛЭД, от классических биметаллических катализаторов. Для последних обнаружено синергическое возрастание активности по сравнению с монометаллическими аналогами, что связано с характером формирования биметаллических наночастиц при последовательном нанесении компонентов и с возникновением новых активных центров на границе металл—оксид[15]. Биметаллические ЛЭД-образцы проявляют повышенную активность только при повторном использовании при снижении температуры.

Из данных, приведенных на рисунке 6, видно, что при понижении температуры для $Ni—Au/Al_2O_3{}^{LED}$ конверсия CO при температурах менее 623 K превышает полученную при тех же температурах в ходе подъема температуры, причем рабочая область для биметаллического катализатора расширяется почти на 150 K в сторону низких температур. Для катализатора $Au/Al_2O_3{}^{LED}$ степень превращения CO, измеренная при снижении температуры, во всем интервале также несколько превосходит значения, полученные при повышении температуры реакции, рабочая область катализатора расширяется в этом случае на 50 K в сторону меньших температур. Можно предполо-

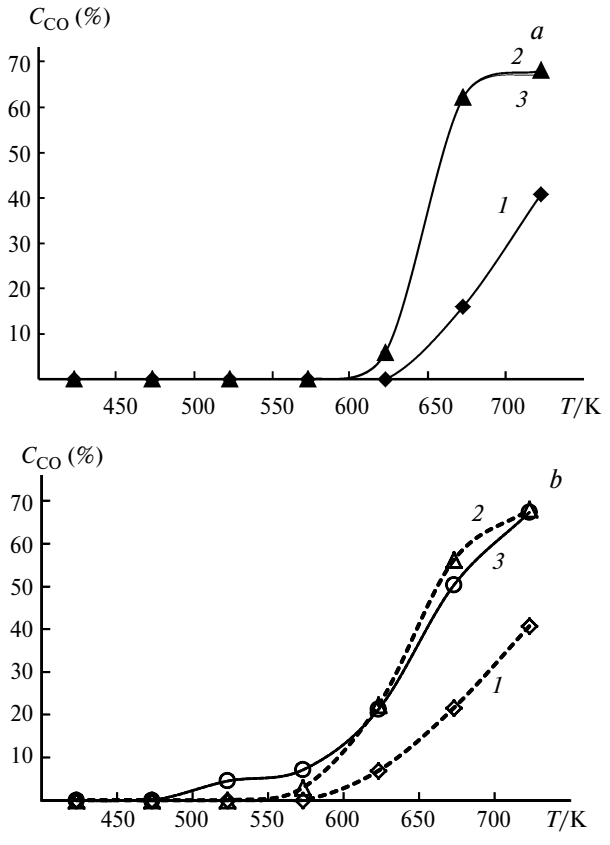


Рис. 6. Зависимость конверсии CO (C_{CO}) от температуры реакции для катализаторов $Au/Al_2O_3{}^{LED}$ (*1*), $Ni/Al_2O_3{}^{LED}$ (*2*) и $Ni—Au/Al_2O_3{}^{LED}$ (*3*). Кривые получены в режиме прогревания (*a*) и охлаждения (*b*).

жить, что факт разработки катализаторов после их прогрева связан с тем, что обнаруженная в работе диссоциация CO происходит уже при комнатной температуре и, скорее всего, приводит к дезактивации катализатора за счет коксообразования. В процессе работы катализаторов при повышенных температурах в окислительных условиях их активность за счет выжигания кокса увеличивается, что становится особенно заметно при обратном ходе температуры. В соответствии с данными работы, диссоциация CO наиболее эффективно происходит на поверхности золота в образцах $Ni—Au/Al_2O_3^{LED}$. Возможно, коксообразование и является причиной того, что активность золота в биметаллических ЛЭД-катализаторах начинает проявляться только после прогрева катализаторов.

В заключение следует отметить, что в работе впервые методами ИК ДО и РФЭС показана возможность диссоциативной адсорбции CO на поверхности наночастиц золота уже при комнатной температуре в отсутствие кислорода, причем процесс особенно эффективно протекает на катализаторах $Ni—Au/Al_2O_3^{LED}$. Особые адсорбционные свойства наночастиц Au и Ni, нанесенных способом ЛЭД, по отношению к водороду, кислороду и азоту обнаружены недавно при анализе таких частиц методами СТМ и СТС[25,26]. Можно утверждать, что наноструктурированные пленки металлов, полученные осаждением наночастиц методом ЛЭД, по своему строению и свойствам отличаются от катализаторов, приготовленных классическими методами и включающих наночастицы металлов близкого размера. Более глубокое понимание причин этих различий способствует разработке новых подходов к повышению эффективности нанокатализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-13-00574) с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

Список литературы

1. H.-J. Freund, G. Meijer, M. Scheffler, R. Schlögl, M. Wolf, *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.*, 2011, **50**, 10064.
2. Y. Jugnet, F. J. Cadete Santos Aires, C. Deranlot, L. Piccolo, J. C. Bertolini, *Surf. Sci.*, 2002, **521**, L639.
3. T. Risse, Sh. K. Shaikhutdinov, N. Nillius, M. Sterrer, H.-J. Freund, *Acc. Chem. Res.*, 2008, **41**, 949.
4. R. Meyer, C. Lemire, Sh. K. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *Gold Bull.*, 2004, **37**, 72.
5. J. Mizera, N. Spiridis, R. P. Socha, M. Zimowska, R. Grabowski, K. Samson, J. Korecki, *Catalysts*, 2012, **2**, 38.
6. S. Royer, D. Duprez, *ChemCatChem*, 2011, **3**, 24.
7. Т. Н. Ростовщикова, В. В. Смирнов, В. М. Кожевин, Д. А. Явсин, С. А. Гуревич, *Рос. нанотехнологии*, 2007, **2**, 47 [T. N. Rostovshchikova, V. V. Smirnov, V. M. Kozhevin, D. A. Yavsin, S. A. Gurevich, *Nanotechnologies in Russia* (*Engl. Transl.*), 2007].
8. T. N. Rostovshchikova, S. A. Nikolaev, E. S. Lokteva, S. A. Gurevich, V. M. Kozhevin, D. A. Yavsin, A. V. Ankudinov, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2010, **175**, 263.
9. Т. Н. Ростовщикова, Е. С. Локтева, Н. Е. Кавалерская, С. А. Гуревич, В. М. Кожевин, Д. А. Явсин, *Теорет. эксперим. химия*, 2013, **49**, 37 [T. N. Rostovshchikova, E. S. Lokteva, N. E. Kavalerskaya, S. A. Gurevich, V. M. Kozhevin, D. A. Yavsin, *Theor. Exp. Chem.* (*Engl. Transl.*), 2013, **49**, 40].
10. E. S. Lokteva, A. A. Peristyy, N. E. Kavalerskaya, E. V. Golubina, L. V. Yashina, T. N. Rostovshchikova, S. A. Gurevich, V. M. Kozhevin, D. A. Yavsin, V. V. Lunin, *Pure Appl. Chem.*, 2012, **84**, 495.
11. Н. Е. Кавалерская, Е. С. Локтева, Т. Н. Ростовщикова, Е. В. Голубина, К. И. Маслаков, *Кинетика и катализ*, 2013, **54**, 631 [N. E. Kavalerskaya, E. S. Lokteva, T. N. Rostovshchikova, E. V. Golubina, K. I. Maslakov, *Kinet. Catal.* (*Engl. Transl.*), 2013, **54**, 597].
12. M. A. Keane, S. Gómez-Quero, F. Cárdenas-Lizana, W. Shen, *ChemCatChem*, 2009, **1**, 270.
13. O. P. Tkachenko, L. M. Kustov, S. A. Nikolaev, V. V. Smirnov, K. V. Klementiev, A. V. Naumkin, I. O. Volkov, A. Yu. Vasilkov, D. Yu. Murzin, *Top. Catal.*, 2009, **52**, 344.
14. J. Knudsen, L. R. Merte, G. Peng, R. T. Vang, A. Resta, E. Lægsgaard, J. N. Andersen, M. Mavrikakis, F. Besenbacher, *ACSNano*, 2010, **4**, 4380.
15. С. А. Николаев, Е. В. Голубина, Л. М. Кустов, А. Л. Тарасов, О. П. Ткаченко, *Кинетика и катализ*, 2014, **55**, 326 [S. A. Nikolaev, E. V. Golubina, L. M. Kustov, A. L. Tarasov, O. P. Tkachenko, *Kinet. Catal.* (*Engl. Transl.*), 2014, **55**, 311].
16. О. Г. Эллерт, М. В. Цодиков, С. А. Николаев, В. М. Новоторцев, *Успехи химии*, 2014, **83**, 718 [O. G. Ellert, M. V. Tsodikov, S. A. Nikolaev, V. M. Novotortsev, *Russ. Chem. Rev.* (*Engl. Transl.*), 2014, **83**, 718].
17. C. Lemire, R. Meyer, Sh. K. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *Surf. Sci.*, 2004, **552**, 27.
18. A. A. Davydov, *Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces*, Ed. N. T. Sheppard, Wiley, 2003, 684 pp.
19. J. Couble, D. Bianchi, *Appl. Catal. A: General*, 2012, **445–446**, 1.
20. K. Mohana Rao, D. Scarano, G. Spoto, A. Zecchina, *Surf. Sci.*, 1998, **204**, 319.
21. Y. Iizuka, H. Fujiki, N. Yamauchi, T. Chijiwa, S. Arai, S. Tsubota, M. Haruta, *Catal. Today*, 1997, **36**, 115.
22. A. F. Carley, D. J. Morgan, N. Song, M. W. Roberts, S. H. Taylor, J. K. Bartley, D. J. Willock, K. L. Howard, G. J. Hutchings, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 2528.
23. Y.-N. Sun, Z.-H. Qin, M. Lewandowski, S. Shaikhutdinov, *Surf. Sci.*, 2009, **603**, 3099.
24. K. Chakarova, M. Mihaylov, S. Ivanova, M. A. Centeno, K. Hadjiivanov, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 21273.
25. М. В. Гришин, А. К. Гатин, Н. В. Дохликова, А. А. Кирсанкин, В. А. Харитонов, Б. Р. Шуб, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2013, **62**, 1525 [M. V. Grishin, A. K. Gatin, N. V. Dokhlikova, A. A. Kirsankin, V. A. Kharitonov, B. R. Shub, *Russ. Chem. Bull.* (*Int. Ed.*), 2013, **62**, 1525].
26. А. К. Гатин, М. В. Гришин, С. А. Гуревич, Н. В. Дохликова, А. А. Кирсанкин, В. М. Кожевин, Н. Н. Колченко, Т. Н. Ростовщикова, В. А. Харитонов, Б. Р. Шуб, Д. А. Явсин, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2014, **63**, 1696 [A. K. Gatin, M. V. Grishin, S. A. Gurevich, N. V. Dokhlikova, A. A. Kirsankin, V. M. Kozhevin, N. N. Kolchenko, T. N. Rostovshchikova, V. A. Kharitonov, B. R. Shub, D. A. Yavsin, *Russ. Chem. Bull.* (*Int. Ed.*), 2014, **63**, 1696].

Поступила в редакцию 31 октября 2014