

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НАНОЧАСТИЦ НА ГРАНИЧНЫЕ РАЗМЕРЫ ИХ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

Рахимов Тохир Хакимович

*канд. хим. наук, ст. науч. сотр.-исследователь, кафедра «Химия полимеров»
Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
100174, Республика Узбекистан, г. Ташкент, массив ВУЗгородок, 4
E-mail: tohir@mail.ru*

Мухамедиев Мухторжон Ганиевич

*д-р хим. наук, профессор, кафедра «Химия полимеров»
Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
100174, Республика Узбекистан, г. Ташкент, массив ВУЗгородок, 4
E-mail: mtmukamediev@mail.ru*

THE EFFECT OF NANOPARTICLES' COMPOSITION TO THE BOUNDARY DIMENSIONS OF THEIR CATALYTIC ACTIVITY

Tokhir Rakhimov

*Ph.D., Senior Researcher, Department of Polymer Chemistry,
M. Ulughbek National University of Uzbekistan,
100174, Uzbekistan, Tashkent, VUZgorodok, 4*

Mukhtor Mukhamediev

*Doctor of Chemical Sciences, Professor
Department of Polymer Chemistry, M. Ulughbek National University of Uzbekistan,
100174, Uzbekistan, Tashkent, VUZgorodok, 4*

АННОТАЦИЯ

С использованием математической модели покраски шаров проведено вычисление границ активных фракций палладийсодержащих нанокатализаторов низкотемпературного окисления СО кислородом, нанесенных на полимерные волокна. Изучены нанокатализаторы с одинаковыми размерами частиц,

отличающиеся составом, регулирование которого обеспечивалось изменением степени окисления активного компонента при восстановлении действием газообразного водорода. Показано, что дозированное введение восстановителя в количествах ниже стехиометрических приводит к миграции центров, ответственных за окисление CO, в сторону частиц с более крупными размерами, а активные центры образуются на гранях кристаллической решетки.

ABSTRACT

Boundary dimensions of palladium-containing nanocatalysts of low-temperature CO oxidation on polymer fibers were calculated by Coloring Bolls mathematical model. The nanocatalysts comprising similar particles sizes but different consist were studied; the particles' composition adjusted by changing of the active site's oxidation degree in hydrogen reduction. Results that the dosed introduction of reducing agent in amounts less than stoichiometric leads to active site's migration to the particles with larger sizes, thus, while the active centers are located on the crystal faces.

Ключевые слова: наносистемы, полимерные волокна, математическое моделирование, размеры наночастиц, углеродные волокна, окись углерода, нанокатализаторы, палладий.

Keywords: Nanosystems, polymer fibers, mathematical modeling, the nanoparticles size, carbon fibers, carbon monoxide, nanocatalysts, palladium

Введение

Взаимосвязь между размерами наночастиц и их свойствами находится в центре внимания исследователей. Наметились три основных подхода к нахождению этой взаимосвязи, каждый из которых имеет свои ограничения, а их взаимное дополнение плодотворно как с точки зрения получения практических результатов, так и для развития теоретических представлений о наносостоянии вещества.

Первый подход можно назвать микрокинетическим. Его основы предельно четко описаны в работе [11]. Для понимания влияния структуры наночастиц

и параметров их поверхности на поведение в катализе предлагается скрупулезно изучать кинетику сорбции-десорбции малых молекул и кинетику элементарных реакций на поверхности каталитических систем. Для этого необходимо определять содержание продуктов реакции в газовой фазе с одновременным изучением состояния поверхности [16]. Очевидно, неявно предполагается, что сопоставлением микрокинетических данных, получаемых путем проведения систематических кинетических измерений, с моделью нанесённого катализатора могут быть идентифицированы структурная и размерная зависимости, что в будущем, с накоплением критической массы информации, позволит получать нанокатализаторы с заданными свойствами. Этот подход дает прекрасные результаты для подтверждения или опровержения теоретических концепций, например, применимости теории самосогласованного поля и моделирования по методу Монте-Карло [12]. С применением такого подхода изучены модельные системы, в первую очередь, нанесенные на окись алюминия палладийсодержащие наночастицы [9]. Монокристаллические катализаторы, как правило, изучают физическими методами при сверхнизких давлениях [10]; кинетику реакций – объединением *in situ* ИК-спектроскопии высокого разрешения под тремя разными углами, т.н. «методики молекулярного пучка», и определением состава продуктов на определенном расстоянии от поверхности под разными углами. Таким образом удалось установить роль носителя в кинетике адсорбции для простых адсорбатов на модельных катализаторах, в частности, в случае адсорбции СО. Преимущества подхода – тщательная детализация, возможность выдвигать гипотезы и проверять теоретические выкладки. Из преимуществ вытекают и ограничения: переход к реальным нанесенным катализаторам требует столь кардинального усложнения моделей, что задача становится трудноосуществимой. Предполагается автоматизировать эксперименты и составить соответствующие базы данных; уже на основе минимальной критической массы данных экспериментов выводить корреляционные закономерности. Практическое создание материалов с заданными свойствами отодвигается, таким образом, на неопределенный срок.

Второй подход в своей основе предполагает технологическое моделирование с применением всего имеющегося задела современных теорий массо- и энергообмена, а предлагаемые математические модели и др. теоретические выкладки имеют подчинённый характер [17]. Исследования на слое катализатора в реакторе непрерывного действия показало, что характерные различия в активности катализаторов в периоде и амплитуде колебаний связаны с размером кластеров палладия. Это объясняется присутствием фазы металлической поверхности. Анализ поведения систем приводит к выводу о том, что наблюдается диффузионный хаос распределенной системы на уровне кристаллов цеолита в нанесенными кластерами палладия. Такой подход имеет то преимущество, что позволяет оптимизировать отлаженные технологические процессы, включающие автокаталитические реакции.

Наконец, *третий подход* можно назвать статистическим, а лучше – системным, поскольку для этого подхода характерно перенесение внимания исследователя от структуры одиночного элемента системы к связям между ее элементами [3]. К настоящему времени сущность этого подхода выражена пока одной моделью, названной «Модель покраски шаров» [15]. Рассмотрение статистического поведения наночастиц со сходной структурой и разными размерами позволяет оптимизировать методы синтеза для систем практически любой сложности, при этом не обязательно использование уникального или специализированного оборудования. Кроме того, несомненным достоинством подхода является возможность получения данных о граничных условиях, т.е. другими словами, находить параметры фазового перехода первого рода [2] от наносостояния к массивному (граница сверху) до кластерного или мелкодисперсного (граница снизу), опираясь на проявление уникальных свойств при определенной степени дисперсности. Не отрицая важности структуры для проявления специализированных свойств, Модель покраски шаров позволяет определять искомые границы фазового перехода без ее учета. Кроме того, этот подход открывает широкие возможности для изучения влияния различных параметров, включая параметры структуры, на положение точек фазового

перехода, т.е. на положение границ размеров, в рамках которых сохраняются специфические свойства, присущие наносистемам.

Цель настоящей работы – выяснить, влияет ли и как влияет изменение состава наночастиц на размеры границ фазового перехода, отграничивающего специфическое «наносостояние». Это влияние изучалось на примере изучения состояния палладия в составе палладийсодержащих нанокатализаторов окисления СО, нанесенных на активированные углеродные волокна. Под наносостоянием в настоящей работе подразумевается такое состояние палладийсодержащих частиц, при котором они проявляют свойства высокоэффективного катализатора в модельной реакции низкотемпературного окисления СО кислородом. Как известно, такой катализ не присущ ни кластерам палладия и его соединений, ни массивному его состоянию, а наблюдается исключительно в определенном интервале размеров наночастиц [8].

Экспериментальная часть

Объектами исследований явились нанокатализаторы Pd-УВМ, получаемые нанесением из солей палладия [1] на активированные углеродные волокнистые маты (УВМ). Использованы активированные УВМ марки «КАРБОПОН-АКТИВ» (активированный углеволок) производства РУП СПО «Химволокно» (г. Светлогорск, Беларусь) на основе тканей из вискозной нити. Восстановление палладийсодержащих наноконкомпозитов проводили напуском дозированного количества водорода, растворенного в гелии.

Методы исследований. Начальная каталитическая активность измерялась в импульсном и проточном режимах [6] по степени окисления СО (2,0 об.% в воздухе) при пропускании газовой смеси через образцы при 298К.

Размеры частиц определяли по данным электронной микроскопии (JEOL IT 300, JEOL, Япония). Структурные данные были получены на атомно-силовом микроскопе «Nano-Observer AFM» (CSI Instruments, Швейцария). Статистические характеристики наночастиц, включая среднеквадратичный диаметр и коэффициент полидисперсности, вычисляли согласно [14] на основании данных электронной микроскопии по малой выборке не менее 40 для каждого образца.

Для математической обработки данных использовали пакет XLStat, набор Power XLStat, 6S компании Addinsoft (Швейцария), официальный сайт продукта <http://www.xlstat.com>, который был встроен как надстройка в составе MS Excel. Установку и настройку пакета XLStat в состав прикладных программ MS Office 2013 Professional Plus, а также статистические расчеты проводили согласно [13]. Вычисление граничных размеров фазовых переходов, ограничивающих наносостояние, проводили по методике [5].

Результаты исследований

В предыдущей публикации [4] было показано, что восстановительная обработка может повышать относительное значение начальной активности наблюдаемого автокаталитического процесса: для образования активных центров автокатализа реакции низкотемпературного окисления важнейшее значение имеет восстановительная способность CO. Поскольку эксперименты проводились на серии образцов, отличающихся средними размерами частиц и дисперсией распределения их по размерам, полученные результаты открывают возможность интерпретировать, каким образом влияет глубина восстановления палладия на границы активных размеров. Можно предложить следующие гипотезы:

Ответственными за окисление CO на исходной стадии и на стадии высокоактивного катализа являются одни и те же наночастицы.

В этом случае закономерно предположить, что активными являются карбонилсодержащие комплексы *металлического* палладия, так как восстановление до металла для частиц малого размера сильно облегчено в сравнении с крупными.

Наблюдается смещение границ активных размеров в сторону укрупнения высокоактивных компонентов.

В таком случае есть полное основание предполагать, что активные частицы должны содержать палладий в *ненулевой* степени окисления, и скорее всего, иметь сложный химический состав, когда грани, а не ребра и вершины кристаллитов, выполняют роль активных центров.

Наблюдается смещение границ активных размеров в сторону уменьшения размеров высокоактивных компонентов.

В этом случае активные частицы должны содержать в основном *металлический* палладий; уменьшение размеров границ может быть обусловлено увеличением суммарной поверхности пропорционально уменьшению линейных размеров, а роль активных центров выполняют ребра и вершины кристаллитов, а не их грани.

Планирование экспериментов проведено с учетом этих гипотез. Как было описано в [4], от каждого образца серии отделяли образцы проб (по 10 шт от каждого) и подвергали частичному восстановлению водородом. Была определена начальная каталитическая активность в импульсном режиме [7] каждого из 100 образцов. Полученные результаты (табл. 1) показывают, что начальная активность возрастает с повышением степени восстановленности, а ее максимальное значение смещается в сторону образцов с большими средними размерами. Это, конечно, не означает, что более глубокое восстановление приводит к получению более активных катализаторов – речь идет только о начальных значениях активности.

Таблица 1.

Изменение максимального значения начальной активности при дозированном восстановлении водородом для образцов с различными средними размерами наночастиц

Диам. частиц, нм	2.3	3.7	5.2	16.9	55	157	330	352	420	487	A _{max} , *10 ⁵ , МОЛЬ/Л*С
Дисперсия	1.2	1.5	1.6	6.2	24.3	37.9	157.9	154	182	220	
H ₂ , %	начальная активность в расчете на палладий *10 ⁵ , моль/(л*с*г)										
0%	0.1	0.04	0.018	0.004	0.001	0	0	0	0	0	0.1
5%	0.1	0.04	0.018	0.004	0.001	0	0	0	0	0	0.1
10%	0.91	0.94	1.2	1.1	0.22	0.1	0.04	0.02	0.007	0.001	1.2
15%	0.91	0.94	1.3	4.2	8.2	7.4	3.2	1.44	0.87	0.11	8.2
20%	0.91	1.08	4.2	8.7	11.4	27.2	18.2	8.3	3.9	1.18	27.2
25%	0.92	1.08	1.1	1.3	2.1	11.6	9	3.6	0.2	0.18	11.6
50%	0.012	0.08	0.11	0.13	0.21	1.6	1.9	2.2	1.2	0.18	2.2
75%	0.002	0.008	0.011	0.011	0.021	0.16	0.27	0.4	0.12	0.08	0.4
100%	0	0	0.01	0.01	0.01	0.1	0.08	0.12	0.11	0.07	0.12
200%	0	0	0.04	0.07	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

На основании полученных данных с использованием Модели покраски шаров были произведены расчеты граничных условий активных фракций для восстановленных в разной степени образцов (рис. 1). По мере восстановления увеличиваются значения как нижней, так и верхней границ активных фракций, т.е. эксперимент согласуется с гипотезой 2.

Для невосстановленных образцов начальная скорость окисления СО мала и определяется наночастицами с размерами около 5 нм. Скорее всего, это связано с восстановлением палладия до металла под действием окиси углерода, а высокая удельная поверхность малых частиц обеспечивает более высокую скорость реакции с их участием. Если же нанокатализаторы подвергнуть предварительному частичному восстановлению, образуются каталитически активные структуры,



Рисунок 1. Верхние и нижние границы фракций (нм) наночастиц, проявляющих каталитическую активность, при дозированном воздействии водорода. Кривая соответствует значениям активности наиболее эффективного из каждой серии образцов, подвергшихся восстановлению

которые уже при первом воздействии субстрата обеспечивают высокую скорость окисления СО. Основной вклад вносят наночастицы очень крупного размера с диаметрами от 100 до 350 нм, что свидетельствует о высокой вероятности в верности гипотезы 2 - грани, а не ребра кристаллитов, выполняют роль активных

центров. В таком случае должны одновременно присутствовать фазы палладия с различной степенью окисления, с искаженными кристаллическими решетками. И действительно, на микрофотографиях определяются несколько кристаллических фаз, содержащих палладий [4].

Таким образом, выявлена взаимосвязь между размерами нанесенных на полимерные волокна палладийсодержащих наночастиц и их каталитическими свойствами. Показано, что у невосстановленных нанокатализаторов окисление СО происходит на поверхности относительно малых наночастиц, а с повышением глубины восстановления наблюдается плавное смещение границ активных фракций в область крупных наночастиц. Это свидетельствует о том, что именно на гранях кристаллической решетки, а не на ребрах и вершинах, образуются активные центры автокатализа, на которых происходит окисление СО кислородом.

Благодарности

Авторы выражают искреннюю признательность г-ну А. Коновальчику («М-Карбо», Светлогорск, Беларусь) за любезно предоставленные образцы углеродных волокон, а также проф. Dr. Monica Schönenberger, Nanocenter University of Basel, Швейцария и доктору Peter Lieberzeit, Professor for Analytical Chemistry at the University of Vienna, Австрия.

Список литературы:

1. А.с. СССР № 1524767, 01.10.1990. Способ получения катализатора для низкотемпературного окисления окиси углерода // заявка № 4664024 20.03.1989. Бюл. № 10 / Рахимов Т.Х., Мусаев У.Н., Хакимджанов Б.Ш. и др.
2. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит, 2005. – С. 15–16.
3. О’Коннор Д., Макдермотт И. Искусство системного мышления. Необходимые знания о системах и творческом подходе к решению проблем. – М.: Альпина Пабл., 2012. – 255 с.

4. Рахимов Т.Х., Мухамедиев М.Г. Влияние восстановительной обработки нанокатализаторов на образование активных центров // *Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн.* 2016. № 7 (25). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/3362> (дата обращения: 01.07.2016).
5. Рахимов Т.Х. Вычисление размеров активных фракций нанесенных нанокристаллов // *Computational nanotechnology.* – 2015. – № 2. – С. 6–16.
6. Рахимов Т.Х., Мухамедиев М.Г. Возможности исследования свойств нанокатализаторов изучением процессов гетерогенного каталитического окисления СО // *Доклады Академии наук Республики Узбекистан.* – 2014. – № 3. – С. 57–60.
7. Рахимов Т.Х., Мухамедиев М.Г. Доступные методы биофизического анализа газовой среды // *Узб. Биол. журнал.* – 2014. – № 5. – С. 6–9.
8. Рахимов Т.Х., Мухамедиев М.Г. Композиционные палладийсодержащие наносистемы в низкотемпературном окислении СО: определяющее влияние природы носителя на механизм окисления // *Композиционные материалы.* – 2014. – № 2. – С. 8–11.
9. Dostert K.H., O'Brien C.P., Ivars-Barceló F., Schauermaun S., Freund, H.J. Spectators Control Selectivity in Surface Chemistry: Acrolein Partial Hydrogenation Over Pd // *Journal of the American Chemical Society.* – 2015. Vol. 137. №. 42. – P. 13496–13502.
10. Ertl G. Reactions at Surfaces: From Atoms to Complexity (Nobel Lecture) // *Angewandte Chemie International Edition.* – 2008. Vol. 47. Issue 19. – P. 3524.
11. Libuda J., Freund H.J. Reaction kinetics on complex model catalysts under single scattering conditions // *The Journal of Physical Chemistry B.* – 2002. Vol. 106. № 19. – P. 4901–4915.
12. Ludwig W., Savara A., Madix R.J., Schauermaun S., Freund, H.J. Subsurface hydrogen diffusion into Pd nanoparticles: role of low-coordinated surface sites and facilitation by carbon // *The Journal of Physical Chemistry C.* – 2012. Vol. 116. №. 5. – P. 3539–3544.

13. Mirkin B.G. Core Concepts in Data Analysis: Summarization, Correlation and Visualization Springer. – Boston: Allyn and Bacon: 2011. – 410 p.
14. Rakhimov T.Kh. Quantitative Criteria For The Comparative Size Of The Nanoparticles // Molecular Order and Mobility in Polymer Systems: Book Of Abstracts, 8th International Symposium (St. Petersburg, June 2-6, 2014). -. – St. Petersburg, 2014. – P. 57.
15. Rakhimov T.Kh., Mukhamediev M.G. Modeling Of The Catalysts Behavior For Determination Of Bordering Conditions Of Special Properties Of Nanocomposites // SOJ Materials Science & Engineering. – 2015. Vol. 2. – P. 1–6.
16. Schauer mann S., Freund H.J. Model Approach in Heterogeneous Catalysis: Kinetics and Thermodynamics of Surface Reactions //Accounts of Chemical Research. – 2015. Vol. 48.№. 10. – P. 2775–2782.
17. Slinko M.M., Ukharskii A.A., Peskov N.V., Jaeger N.I. Chaos and synchronisation in heterogeneous catalytic systems: CO oxidation over Pd zeolite catalysts // Catalysis Today. – 2001. Vol. 70. Issue 4. – P. 341–357.