

**ВЛИЯНИЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ
НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОБРАЗОВАНИЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ**

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: mtmukhamediev@mail.ru*

**THE EFFECT OF NANOCATALYSTS' REDUCTION
ON THE FORMATION OF ACTIVE SITES**

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

Изучено влияние глубины восстановительной обработки на активность нанесенных на полимерные волокна палладиевых нанокатализаторов в реакции низкотемпературного окисления СО. Показано, что дозированное введение восстановителя может повышать относительное значение начальной

активности наблюдаемого автокаталитического процесса: синусоидоподобный профиль колебательной реакции проявляет «смещение по фазе», смещаясь на более высокое положение колебательной волны. Это доказывает, что для образования активных центров автокатализа важнейшее значение имеет восстановительная способность CO.

ABSTRACT

The effect of reduction treatment's depth on the activity of palladium nanocatalysts bearing on fiber polymeric materials in the reaction of the low-temperature CO oxidation was studied. It is shown that the adjustable entry of reducing agent may increase the relative value of the initial activity of autocatalytic process: sine wave-like profile of the oscillating reaction shows "phase shift effect", shifting to a higher position of the oscillating wave. This proves that for the formation of autocatalysis' active centers reducing power of CO is crucial.

Ключевые слова: нанокатализаторы, катализ, окисление, окись углерода, палладий, углеродные волокна, активные центры.

Keywords: nanocatalyst, catalysis, oxidation, carbon monoxide, palladium, carbon fibers, active center.

Введение

Катализаторы окисления CO занимают среди нанокатализаторов окисления особое положение вследствие уникальной стабильности молекулы угарного газа. Результаты экспериментаторов представляют широчайший разброс – от полного отсутствия катализа [9] и восстановления ионов до металла до высокоэффективного и стабильного каталитического эффекта. Налицо проявление сложных закономерностей, объяснение которым в принципиальном плане дало появление работ по автокатализу и колебательным процессам.

Молекулы СО могут выступать как восстановителем, так и комплексообразователем, а также играть ключевую роль в регулировании процесса роста частиц активного компонента [7] и тем самым вносить дополнительную неопределенность в изучаемую систему, меняя структуру и свойства нанокмполитов. Поиск факторов, определяющих активность нанокатализаторов на основе благородных металлов в реальных условиях эксплуатации, в течение последних двух десятилетий ведется в области изучения поверхности наноструктур благородных металлов [11] и межфазных структур их нанокристаллов [10]. Реакции каталитического окисления являются достаточно сложными, одной из причин этого - проявление закона сохранения спина [2] и парамагнитности молекулы кислорода. Это одна из причин того, что такие каталитические системы являются достаточно сложными, обладают достаточно крупными размерами, а протекающие в их присутствии каталитические процессы структурно-чувствительны [8].

К настоящему времени общепризнанными являются положения, во-первых, о том, что только часть наночастиц является активной, а во-вторых – что состав и структура наночастиц, состояние палладия и структура носителя [4] оказывают решающее влияние на автокаталитический процесс, т. е. на образование активного центра при воздействии СО. Окись углерода проявляет себя достаточно активно и как восстановитель для обладающих высокой окислительной способностью ионов палладия, и как комплексообразователь переходных металлов [6]. Более того, она используется и как регулятор для контроля размера палладийсодержащих наночастиц при их получении *in situ* [7].

Исходя из вышеизложенного, цель настоящей работы – выяснить, является ли восстановление воздействием необходимым для их образования или имеет значение исключительно только комплексообразующая способность субстрата.

Экспериментальная часть

Объектами исследований явились нанокатализаторы, получаемые нанесением из солей палладия [5] на активированные углеродные волокнистые маты (УВМ). Используются активированные УВМ марки «КАРБОПОН-АКТИВ» (активированный углеволок) производства РУП СПО «Химволокно» (г. Светлогорск, Беларусь) на основе тканей из вискозной нити.

Восстановление палладийсодержащих нанокompозитов проводили напуском дозированного количества водорода, растворенного в гелии, в герметизированный объем с помещенным в него образцом. Выдерживали в этих условиях образцы не менее суток. Внутри объема перемешивание обеспечивалось микровентиляцией.

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).

Начальная каталитическая активность измерялась в импульсном режиме [3] по степени окисления CO (2,0 об.% в воздухе) при пропускании газовой смеси через образцы при 298К.

Результаты и их обсуждение

Эффективный катализ при низкотемпературном окислении CO в присутствии платиновых металлов и их соединений всегда имеет автокаталитический колебательный характер. При этом, как правило, высокую эффективность катализаторы проявляют только через некоторое время после начала воздействия CO. Это явление получило даже специальный термин – «тренировка катализатора» [1]. Для тренированных катализаторов в начальный момент наблюдается достаточно высокая активность («гребень» волны), а если тренировки не проводилось – начальная скорость близка к нулю (Рисунок 1). Очевидно, на начальном этапе происходит образование активных центров.

Для выяснения, влияет ли на образование активных центров восстановление «в чистом виде», его проводили дозированным внесением

в газовый поток до воздействия CO другого газообразного восстановителя – водорода, не обладающего комплексообразующими свойствами. Были приготовлены 10 серий образцов, отличающихся средними размерами частиц и распределением их по размерам. От каждой серии отбирали по 10 образцов и подвергали их частичному восстановлению водородом. Начальная активность, т.е. активность, соответствующая состоянию при пересечении с осью ординат на рис. 1, измерялась для каждого из 100 образцов.

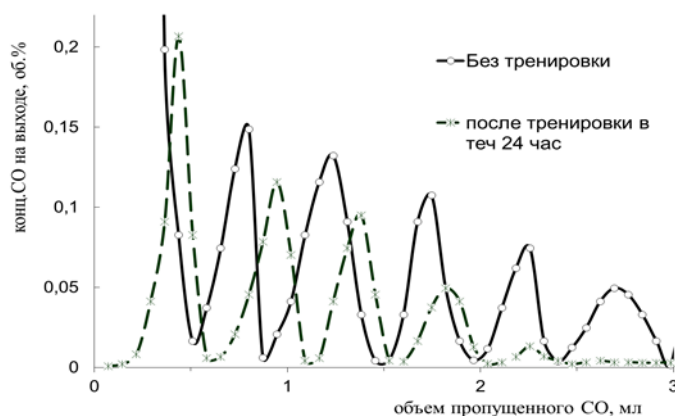


Рисунок 1. Профиль реакции окисления CO на свежеприготовленных УВМ с нанесенными палладийсодержащими наночастицами и после тренировки воздействием газовой смеси с 1% CO (2). Конц. CO на входе 1% об.

Начальная активность образцов из каждой серии была различной, но ее значение для наиболее активных образцов из каждой серии коррелировала с изменением количества добавляемого восстановителя, проходя через явно выраженный максимум (Рисунок 2). Это количество указано в процентах к теоретически необходимому для полного окисления без потерь и, очевидно, коррелирует со степенью восстановленности активного компонента – палладия.

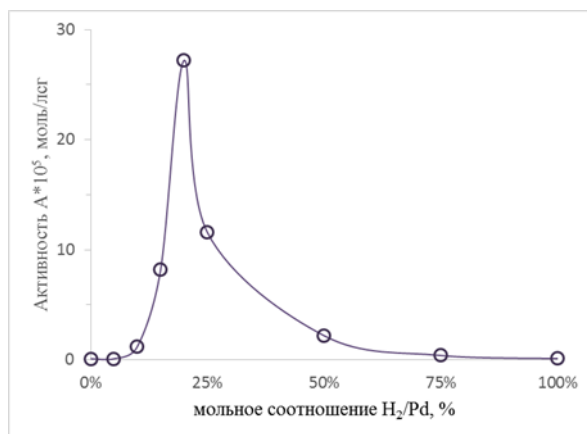


Рисунок 2. Влияние глубины восстановительной обработки водородом на максимальную активность палладийсодержащих нанокатализаторов на УВМ

Результаты показывают, что начальная активность возрастает с повышением глубины восстановления. Это, конечно, не означает, что более глубокое восстановление приводит к получению более активных катализаторов – речь идет только о начальных значениях активности, до того, как начинаются осцилляции и «тренированный» катализатор выходит на режим высокой активности.

Следовательно, если нанокатализаторы подвергнуть предварительному частичному восстановлению, образуются каталитически активные структуры, которые уже при первом воздействии субстрата обеспечивают высокую скорость окисления СО. 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 (Рисунок 3).

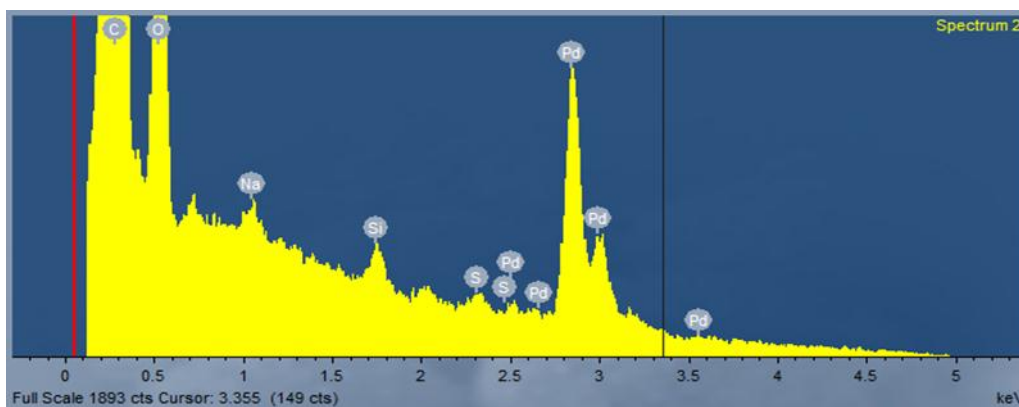


Рисунок 3. Содержание наночастиц различного типа на палладийсодержащих УВМ

На основании полученных данных можно оценить относительные скорости процессов восстановления и комплексообразования при воздействии СО на невосстановленные наноконпозиты. Лимитирующей стадией образования активных структур будет та, скорость которой ниже, т.е. восстановление.

Заключение

Проведенные исследования показывают, что именно восстановительное воздействие является определяющим фактором, влияющим на скорость образования высокоактивных в каталитическом отношении структур. По-видимому, это связано с воздействием ограниченного количества восстановителя на наиболее доступные участки нанокристаллов – узлы и дефекты кристаллической решетки и ребра с образованием металлического палладия, который в массивном образце имел бы кристаллическую решетку с другими параметрами.

Таким образом, изучением наноконпозитов благородных металлов в реакции низкотемпературного окисления СО доказана необходимость стадии частичного восстановления для образования высокоактивных каталитических центров.

Список литературы:

1. Большаков А.М., Сергеева О.В., Минин В.В. и др. Спилловер кислорода при конверсии NO на Pd-Co/ γ -Al₂O₃ катализаторе // Теорет. и эксперим. химия. – 2001. – Т. 37. – № 2. – С. 85.

2. Минаев Б.Ф. Спин как источник новых парадигм химической науки. 70 лет со дня открытия триплетной природы фосфоресценции // Вісник Черкаського університету. Хімічні науки. 2013. № 14. С. 3–10.
3. Рахимов Т.Х., Мухамедиев М.Г. Доступные методы биофизического анализа газовой среды // Узб. Биол. журнал. 2014, № 5. С. 6–9.
4. 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.
5. Способ получения катализатора для низкотемпературного окисления окиси углерода // А.с. СССР № 1524767. 1990. Бюл. № 10. / Рахимов Т.Х., Мусаев У.Н., Хакимджанов Б.Ш. и др.
6. Сыркин В.Г. Карбонилы металлов. М.: Химия, 1983. 200 с.
7. Cookson J. The Preparation of Palladium Nanoparticles // Platinum Metals Rev. 2012. V. 56. P. 83–98.
8. Grunes J., Zhu J., Somorjai G.A. Catalysis and nanoscience // Chem. Commun. 2003. 18. P. 2257.
9. Khaminets S.G., Radkevich V.Z., Potapova L.L. et al. Reactor for CO oxidation experiments on heterogenized catalysts on the basis of fibrous carbon materials // CHEMREACTOR-19: abstracts of reports on the XIX International conference on Chemical Reactors (Vienna, Austria, September 5-9, 2010). – Vienna, 2010. – P. 202.
10. Lee K., Kim M., Kim H. Catalytic nanoparticles being facet-controlled // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P. 3791.
11. Niu W.X., Xu G.B. Crystallographic control of noble metal nanocrystals // Nano Today. 2011. V. 6. P. 265.