



ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА им. Г.К. Борескова
Сибирское отделение РАН

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ: СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ

В.И. Бухтияров

*просп. академика Лаврентьева, 5
Новосибирск, 630090
Россия*

*Тел.: +7-(383)-330-67-71
Fax: +7-(383)-330-83-56
E-mail: vib@catalysis.ru*

Содержание:

- **НАНОМАТЕРИАЛЫ И КАТАЛИЗ: сто лет вместе**
- **ИЗУЧЕНИЕ РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ В КАТАЛИЗЕ: низкотемпературное окисление СО на наноразмерных частицах золота, нанесенных на оксид алюминия**
- **НАНОМАТЕРИАЛЫ В КАТАЛИЗЕ: условия формирования в качестве отдельного научного направления – на примере полного окисления УВ на Pt/Al₂O₃ катализаторах и электроокисления Н₂ на катализаторах Pt/Сибунит**



Наноматериалы и катализ (что имеем?)

Переход к наноразмерному состоянию вещества приводит к появлению уникальных свойств, которые могут быть использованы при развитии новых материалов и технологий, называемых **НАНОМАТЕРИАЛАМИ** и **НАНОТЕХНОЛОГИЯМИ**

Не только физические свойства, но и реакционная способность вещества в наноразмерном состоянии будет отличаться от его массивных аналогов.

Это создает основу для создания новых функциональных наноматериалов таких как химические сенсоры, **КАТАЛИЗАТОРЫ**, адсорбенты, мембраны, наполнители и т.п.



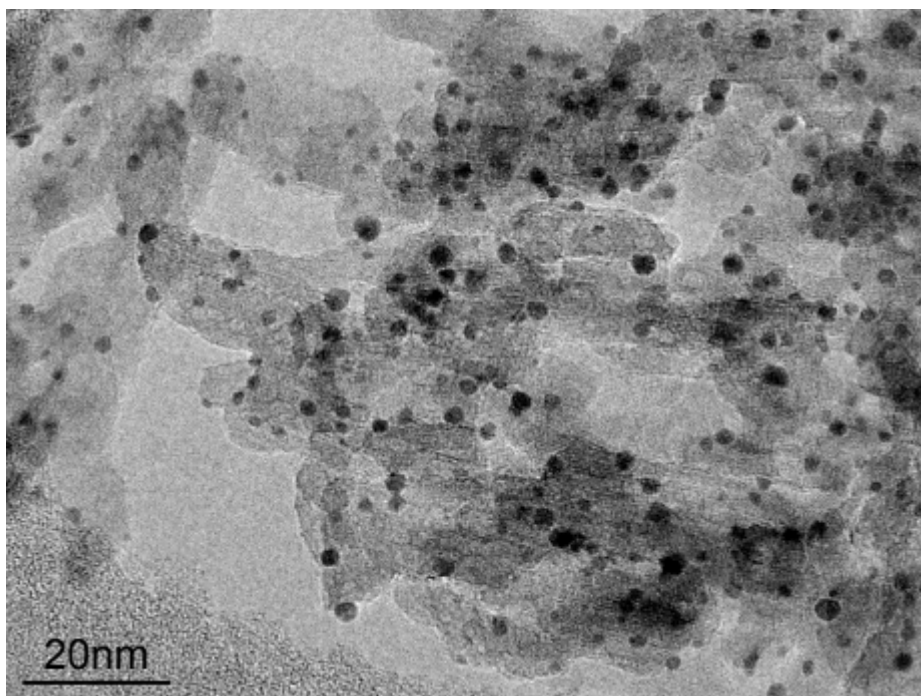
Наноматериалы и катализ (что имеем?)

Почему катализаторы?

- ✓ 90% процессов переработки нефтяного, химического и нефтехимического сырья, производства химических продуктов и материалов – каталитические
- ✓ Каталитические технологии лежат в основе большинства технологий защиты окружающей среды и производства энергии
- ✓ Производство катализаторов в России составляет 100 тыс. тонн ежегодно (в денежном выражении – 7-9 млрд. руб. в год)
- ✓ С помощью катализаторов производится около 15 % валового продукта РФ (в США ~ 35%)

Наноматериалы и катализ (что имеем?)

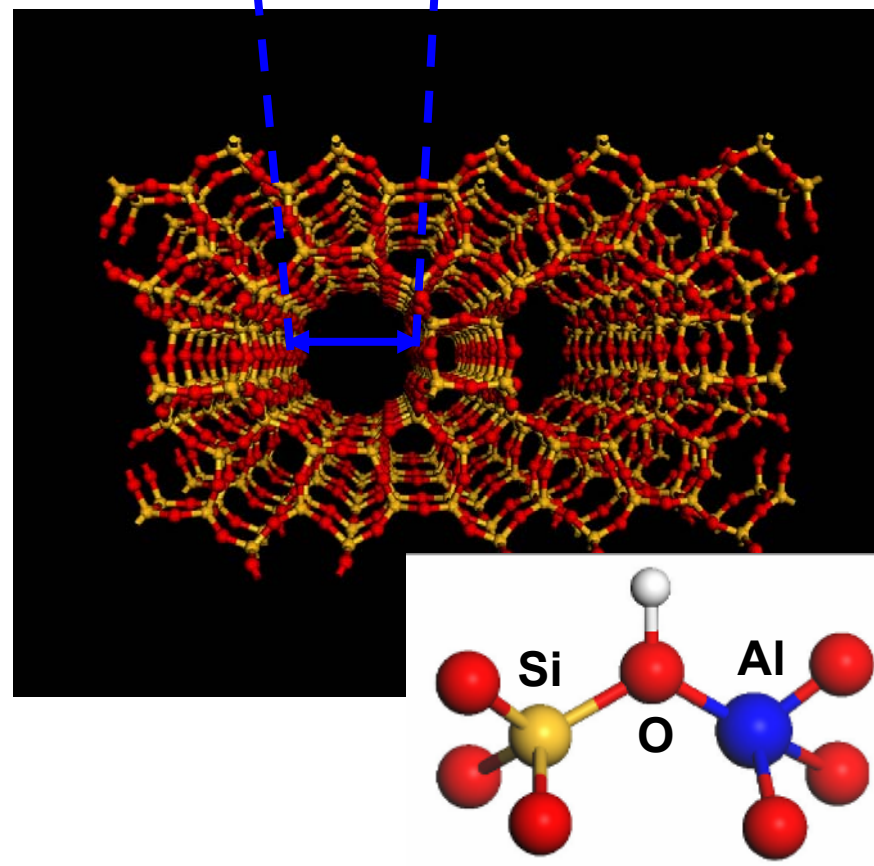
Pt (Pd, Rh)/Al₂O₃, C, и т.п.



- Очистка выхлопных газов автомобилей;
- Реформинг бензиновой фракции;
- Водород-, метанольные ТЭ....

Цеолиты

6-12 Å

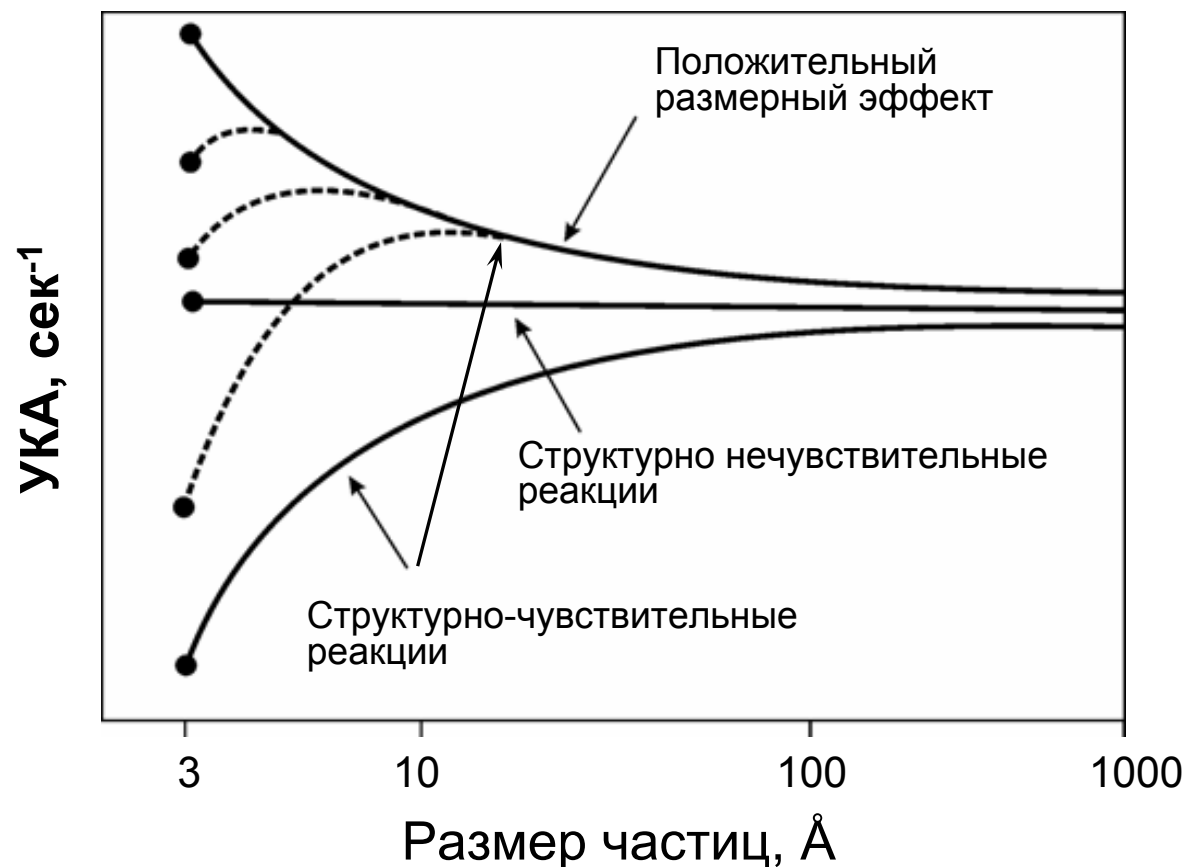


- Каталитический крекинг;
- Нефтехимический синтез....



Наноматериалы и катализ (что имеем?)

Размерные эффекты известны давно, с момента открытия Бударом структурно-чувствительных и структурно-нечувствительных реакций

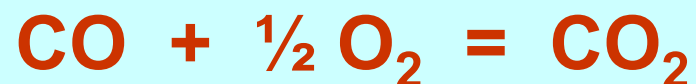


1. Bukhtiyarov V.I. Chemical Reactivity of Metal Clusters at Solid Surfaces, In: Interfacial Science, **“Chemistry for the 21st Century”** Monograph (Ed. M.W.Roberts), Blackwell Science, 1997, 109-128.
2. Bukhtiyarov V.I., Slinko M.G. Металлические наносистемы в катализе. **Успехи химии**, 2001, v. 70, n.2, 147-159.



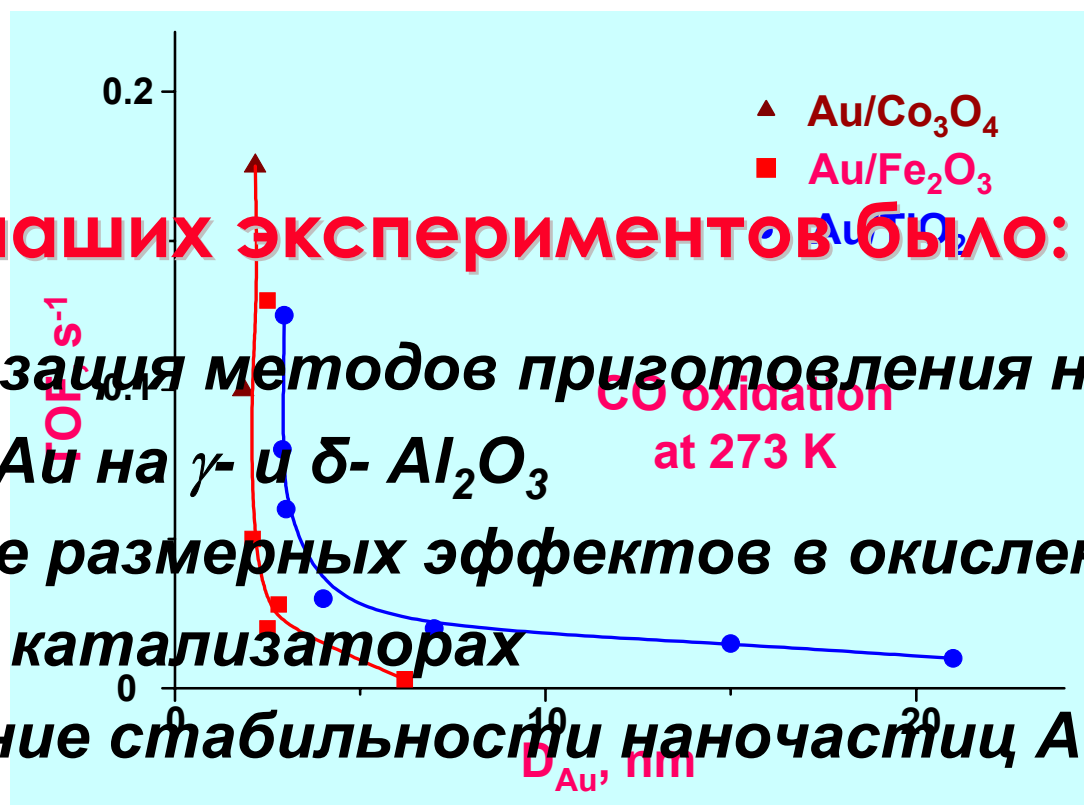
Окисление CO на Золотых Наночастицах

Катализаторы Au/MO_x



Целью наших экспериментов было:

- Оптимизация методов приготовления наноразмерных частиц Au на γ - и δ - Al_2O_3
- Изучение размерных эффектов в окислении CO на $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах
- Улучшение стабильности наночастиц Au

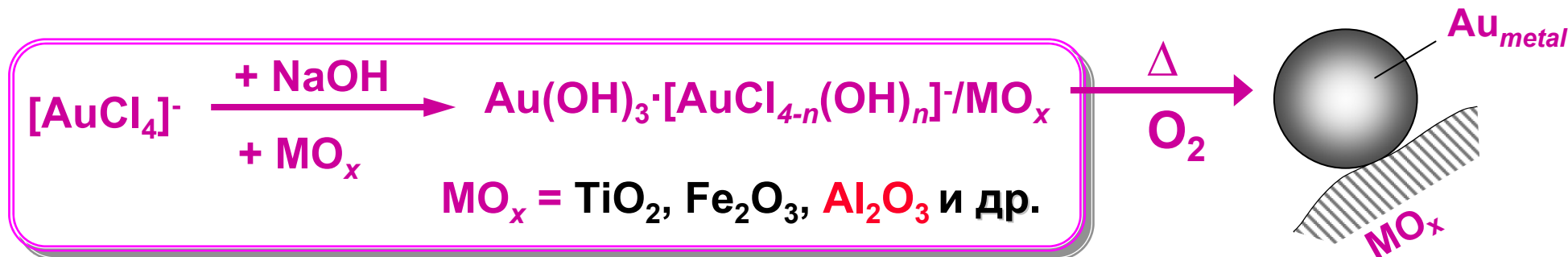




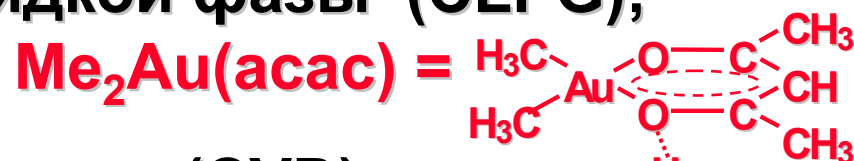
Окисление СО на Золотых Наночастицах

Методы приготовления Au-содержащих катализаторов:

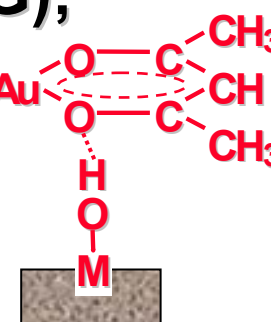
- ✓ Нанесение-осаждением (DP); предшественник – HAuCl_4 :



- ✓ Химическая прививка из жидкой фазы (CLPG);



- ✓ Нанесение из химических паров (CVD);
 $\text{Me}_2\text{Au}(\text{асас})$

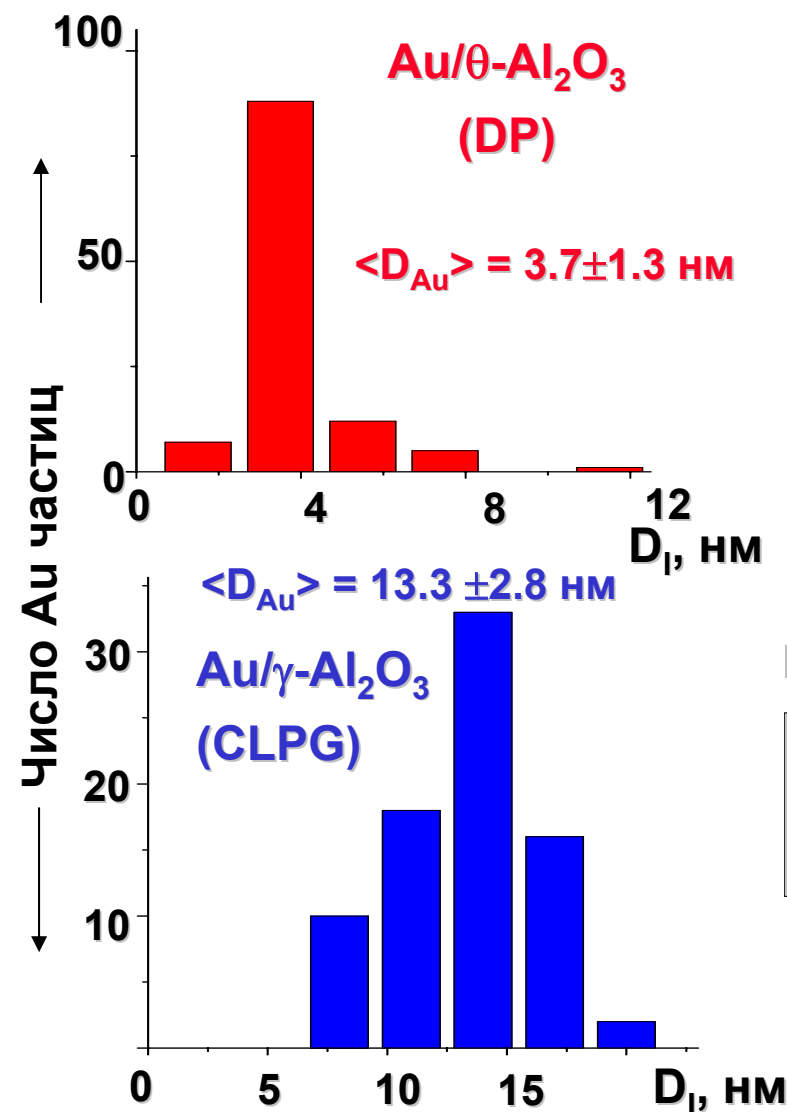
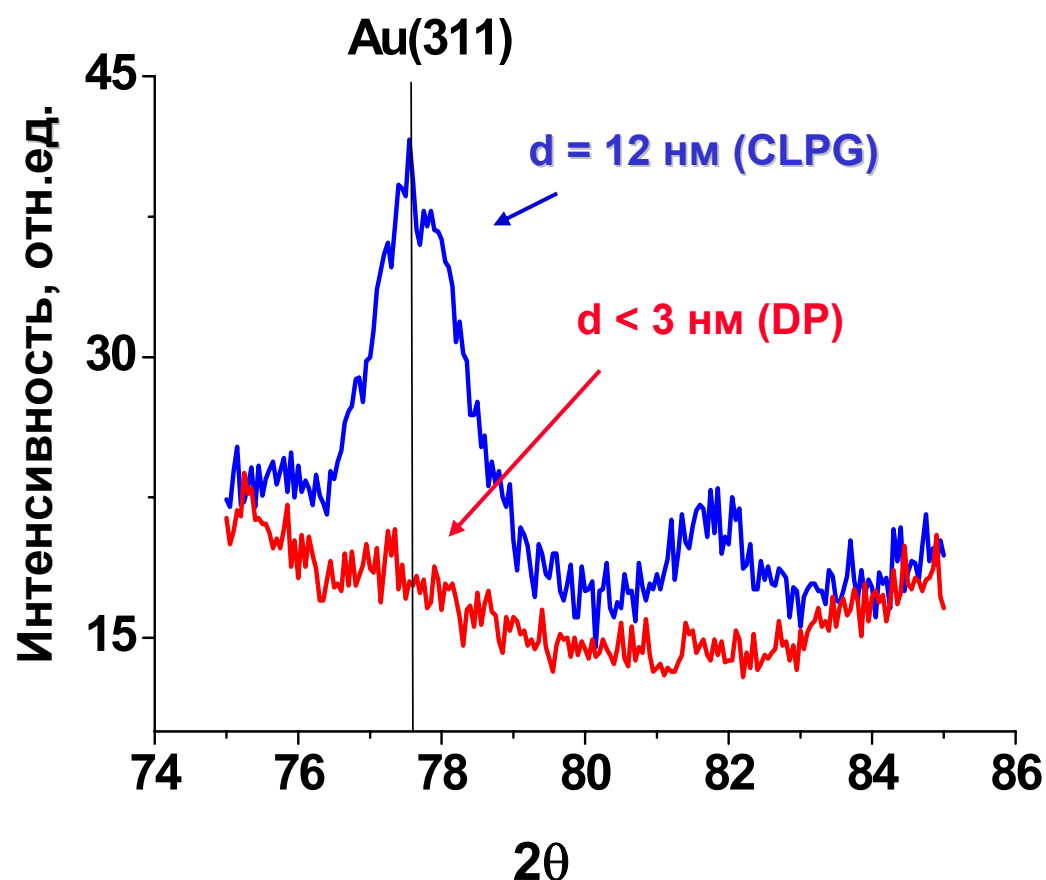


- ✓ Пропитка (IMP); HAuCl_4



Окисление СО на Золотых Наночастицах

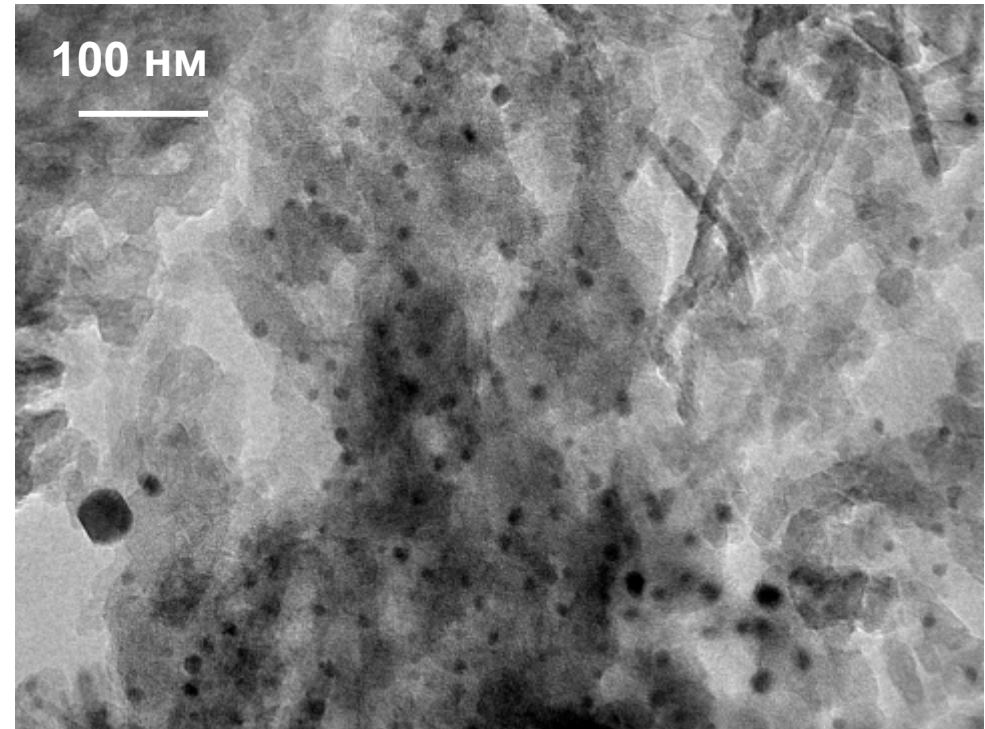
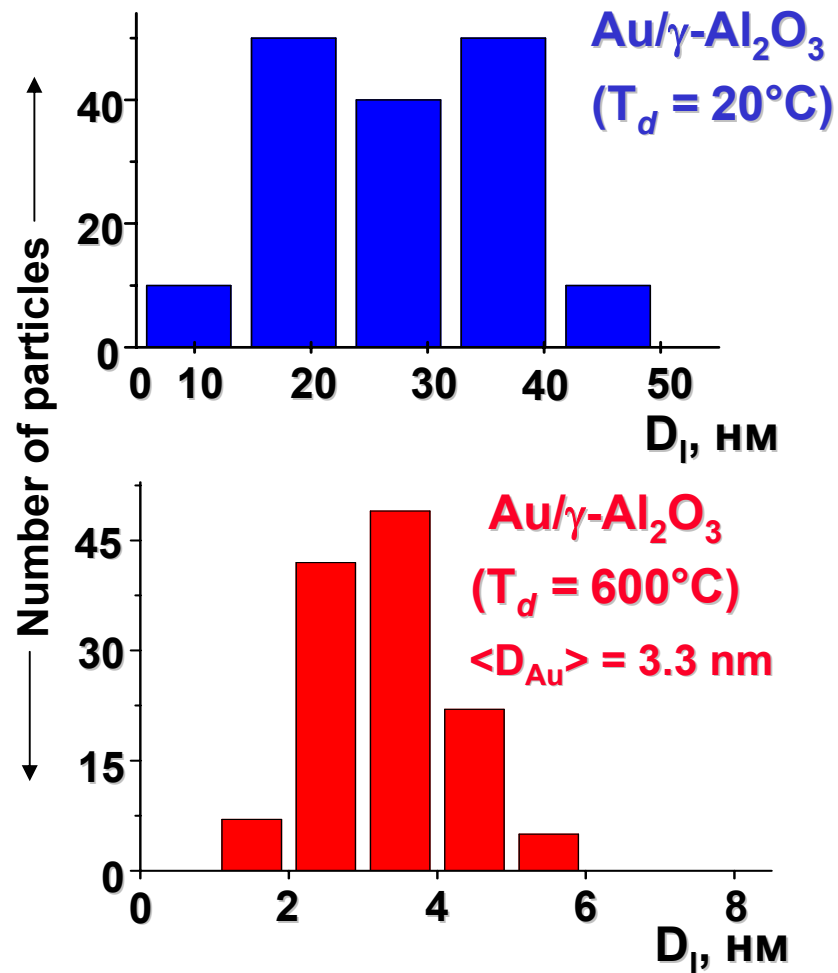
Средние размеры Au частиц в Au/Al₂O₃ катализаторах, приготовленных методами DP и CLPG: данные XRD и ПЭМ





Окисление СО на Золотых Наночастицах

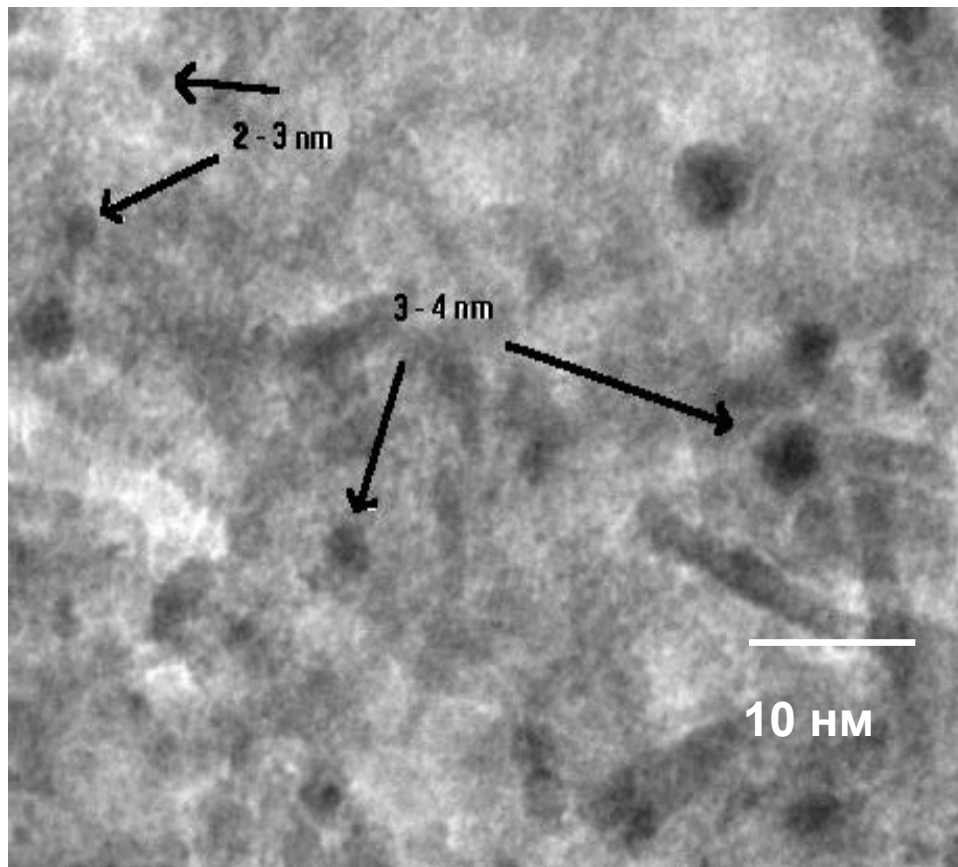
Схема установки для нанесения золота из химических паров летучих Au комплексов, ПЭМ изображения и распределения золотых частиц по размерам в катализаторах Au/Al₂O₃, приготовленных методом CVD





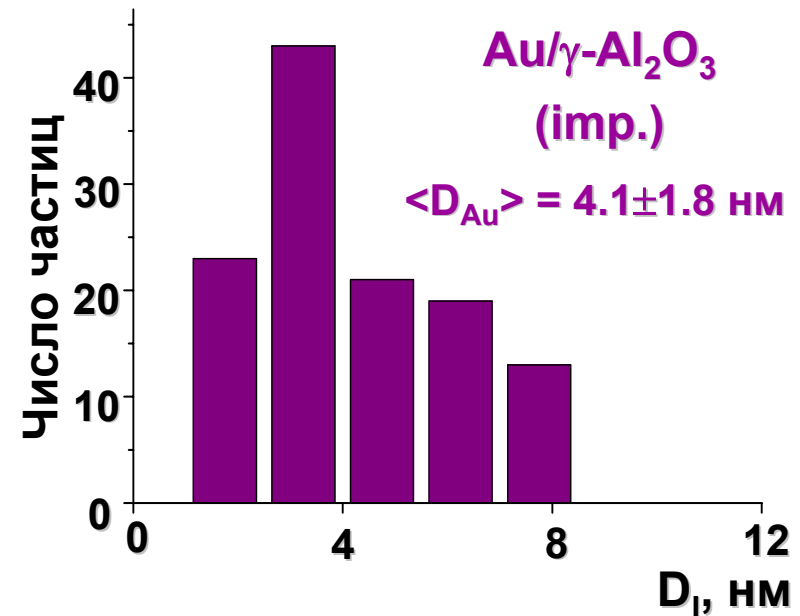
Окисление СО на Золотых Наночастицах

**ПЭМ изображения и распределения
золотых частиц по размерам в
 $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах,
приготовленных методом пропитки**



Стадии приготовления:

- ✓ Пропитка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ по влагоемкости водным раствором HAuCl_4
- ✓ Восстановление H_2 при 400°C
- ✓ Обработка NaOH или TMA-OH
- ✓ Восстановление H_2 при 400°C





Окисление СО на Золотых Наночастицах

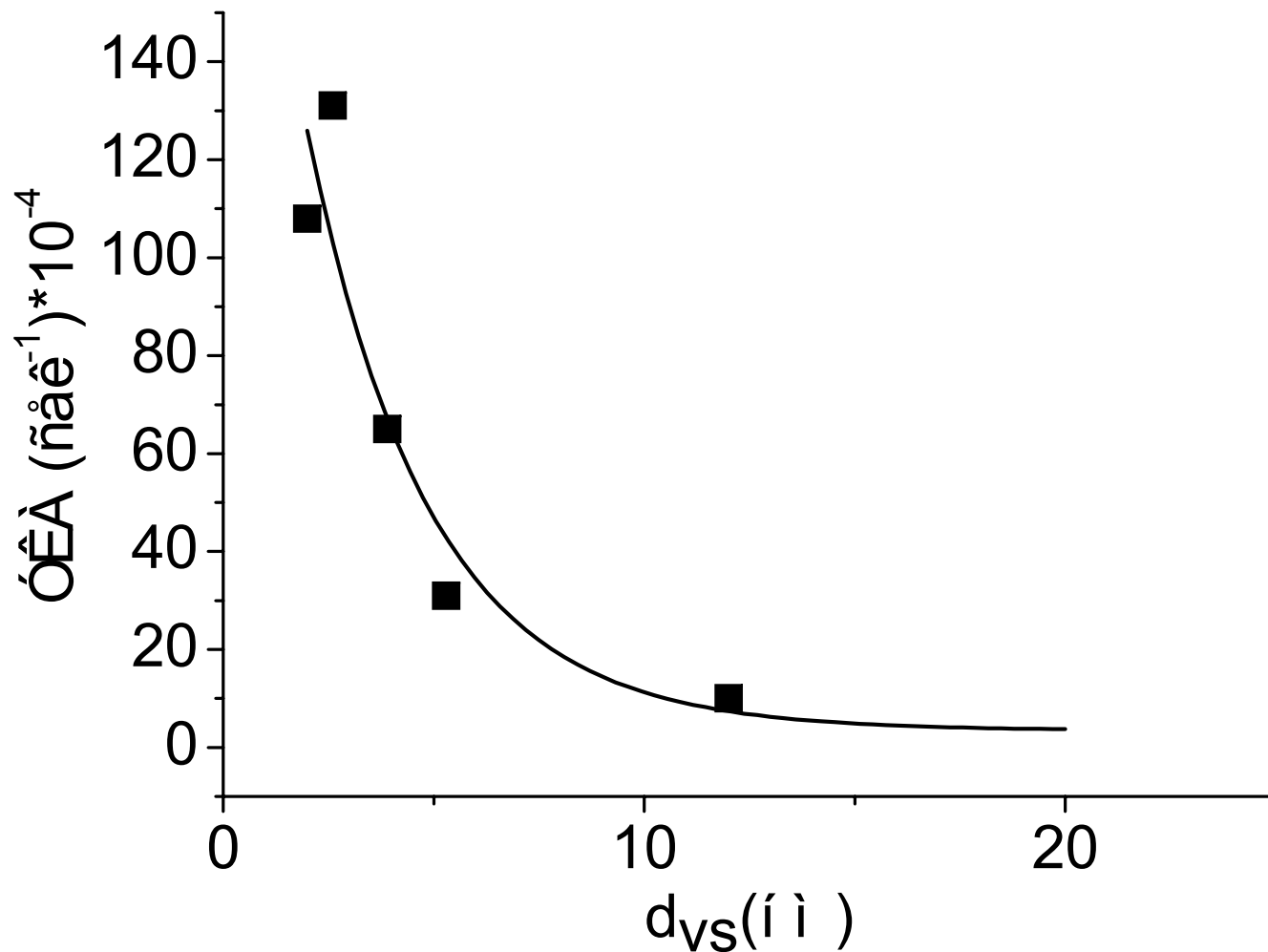
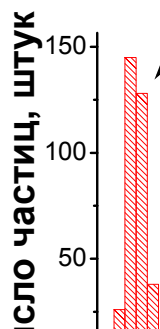
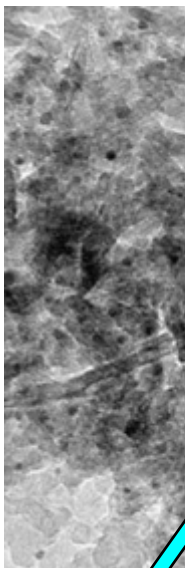
Обнаружен размерный эффект в активности ряда Au/Al₂O₃ катализаторов в окислении СО (313 К)

Метод приготовления		$\langle D_{Au} \rangle$, нм	R, моль CO ₂ × (г Au) ⁻¹ ·с ⁻¹	TOF, с ⁻¹ × 10 ⁴
DP		3.7	240	21
CVD	(T _d = 600°C)	3.8	95	6.7
Пропитка	Восстановление H ₂	4.1	<1	–
	обработка ((CH ₃) ₄ N)OH		14	1.3
CLPG		13.3	<1	–
CVD	(T _d = 20°C)	25-35	<1	–

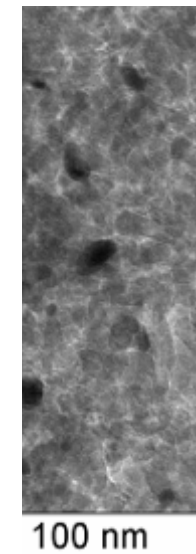


Окисление СО на Золотых Наночастицах

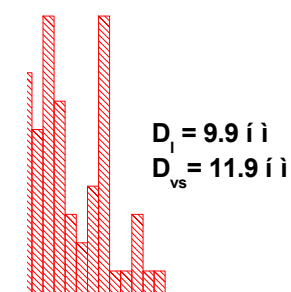
Средняя
приго-



O₃,
калки



300°C

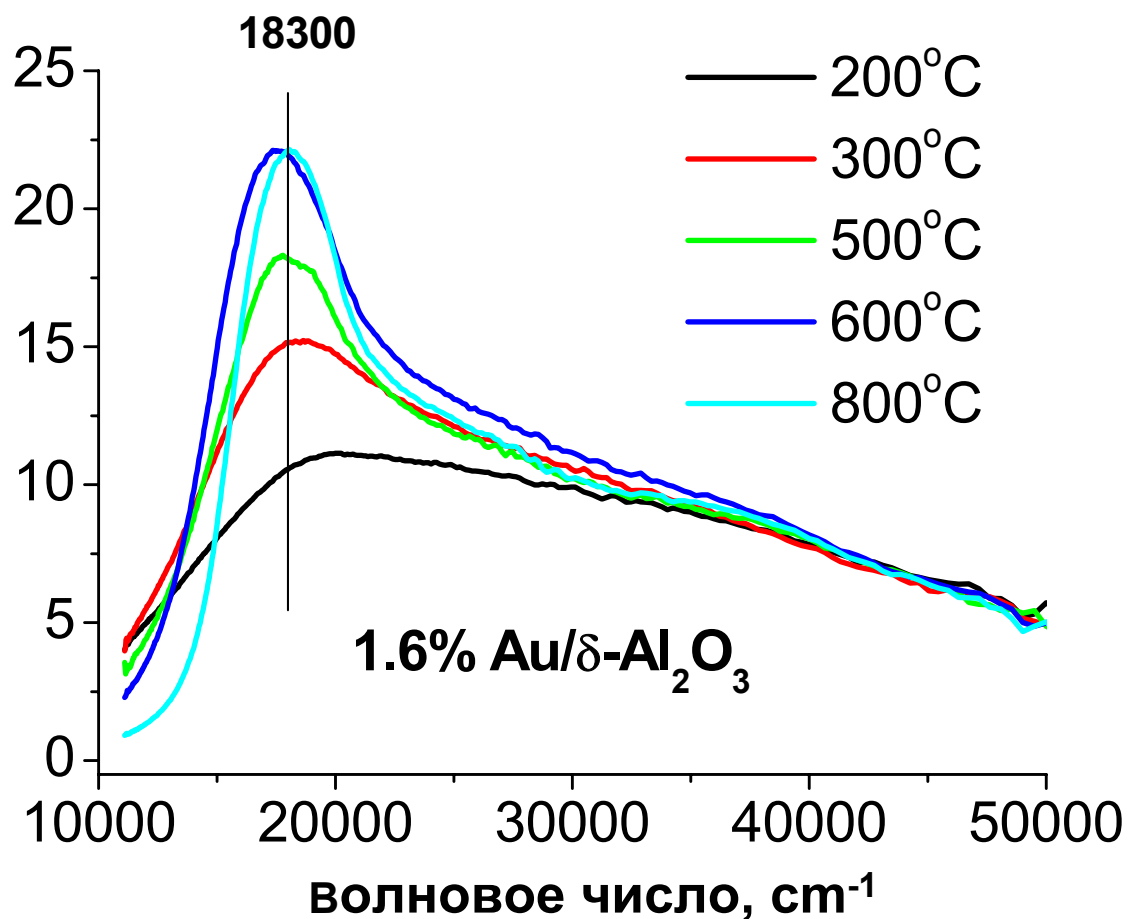
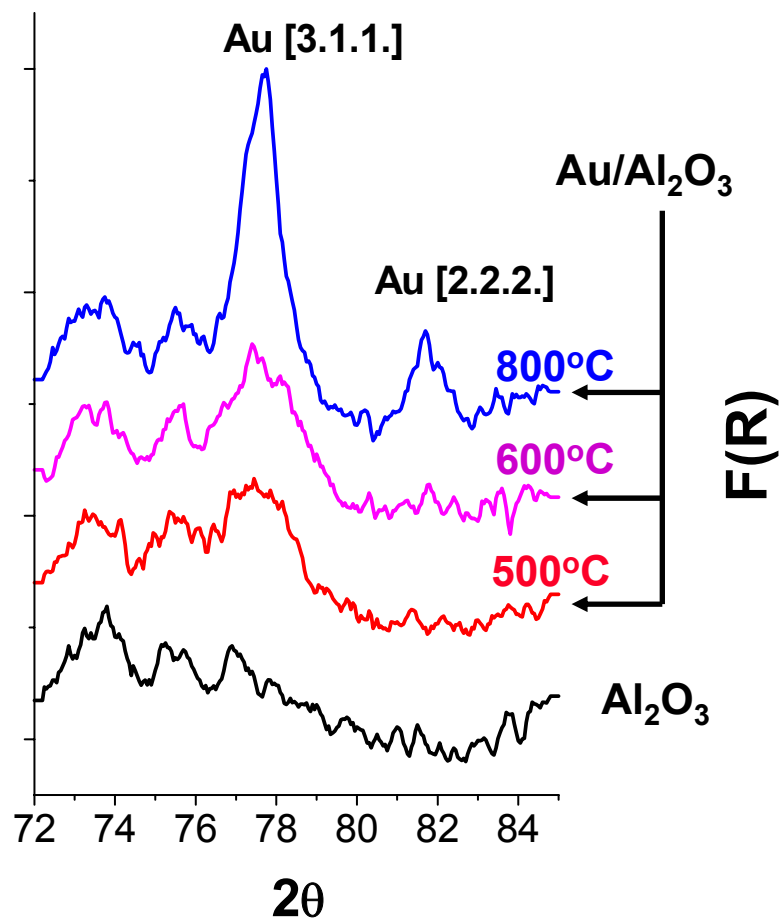


Обнаружен размерный эффект в реакции окисления СО на катализаторах Au/Al₂O₃



Окисление СО на Золотых Наночастицах

Физико-химическое исследование катализаторов $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$,
приготовленных методом DR и прокаленных при разных температурах

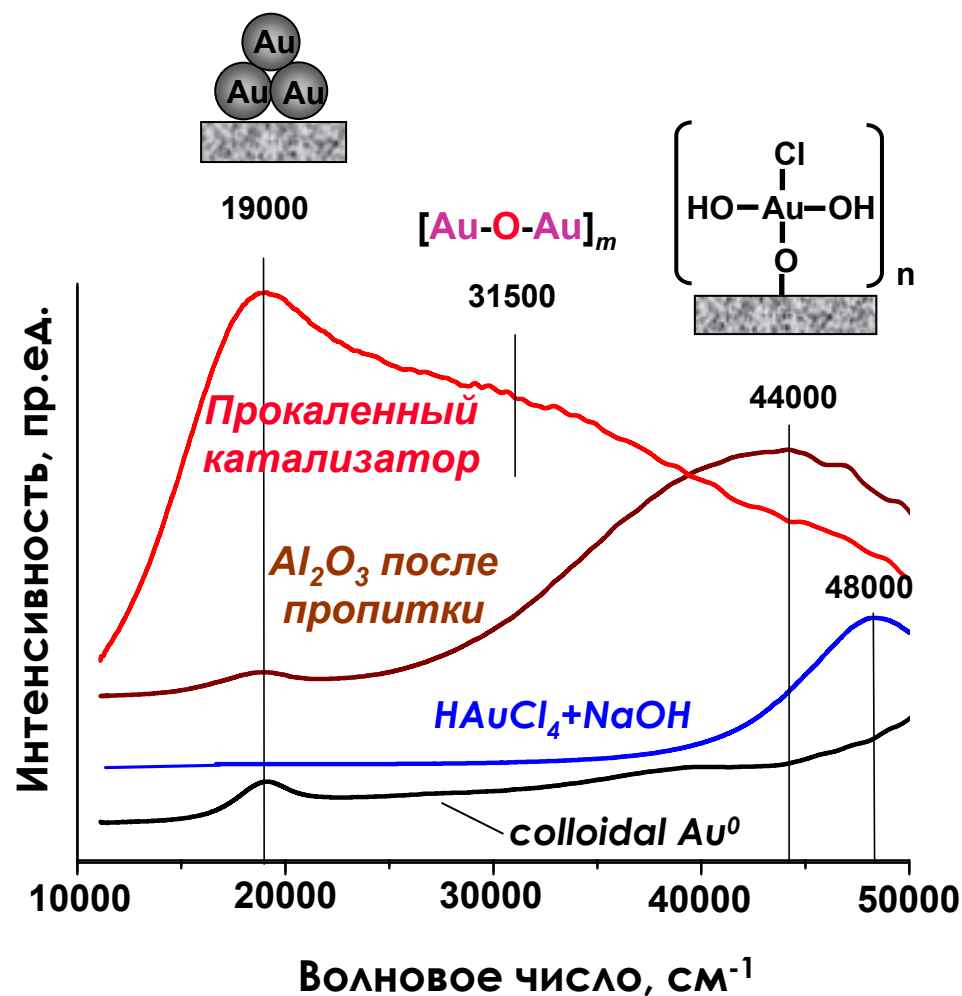




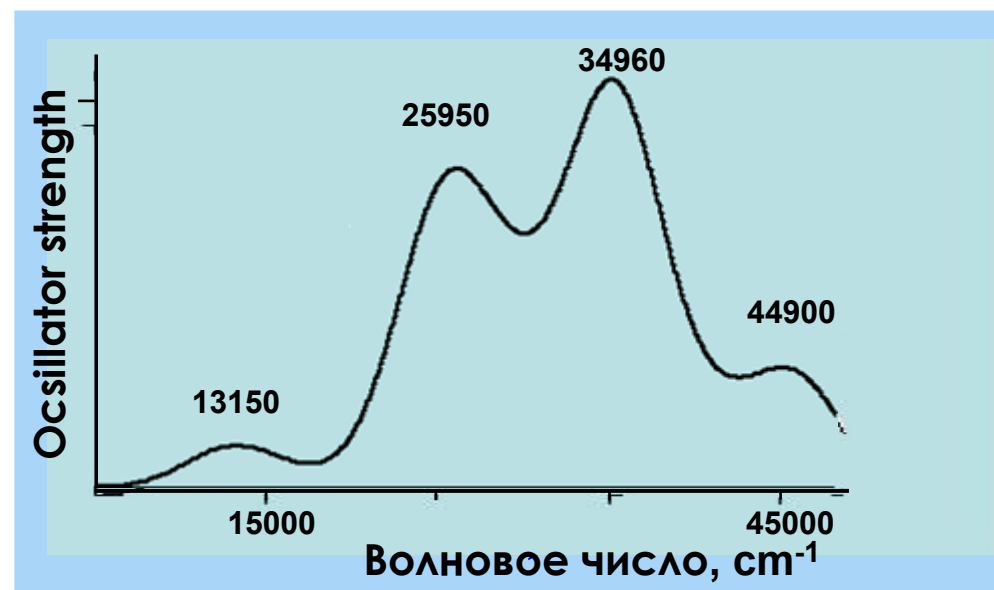
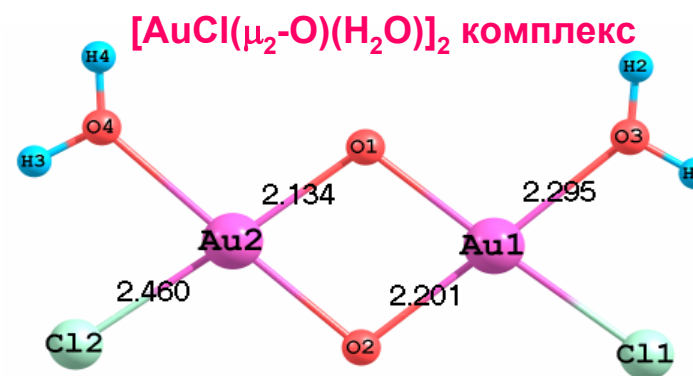
Окисление СО на Золотых Наночастицах

Идентификация состояний золота в катализаторах Au/Al₂O₃

Экспериментальные спектры



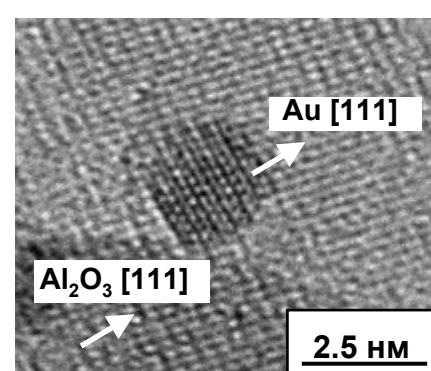
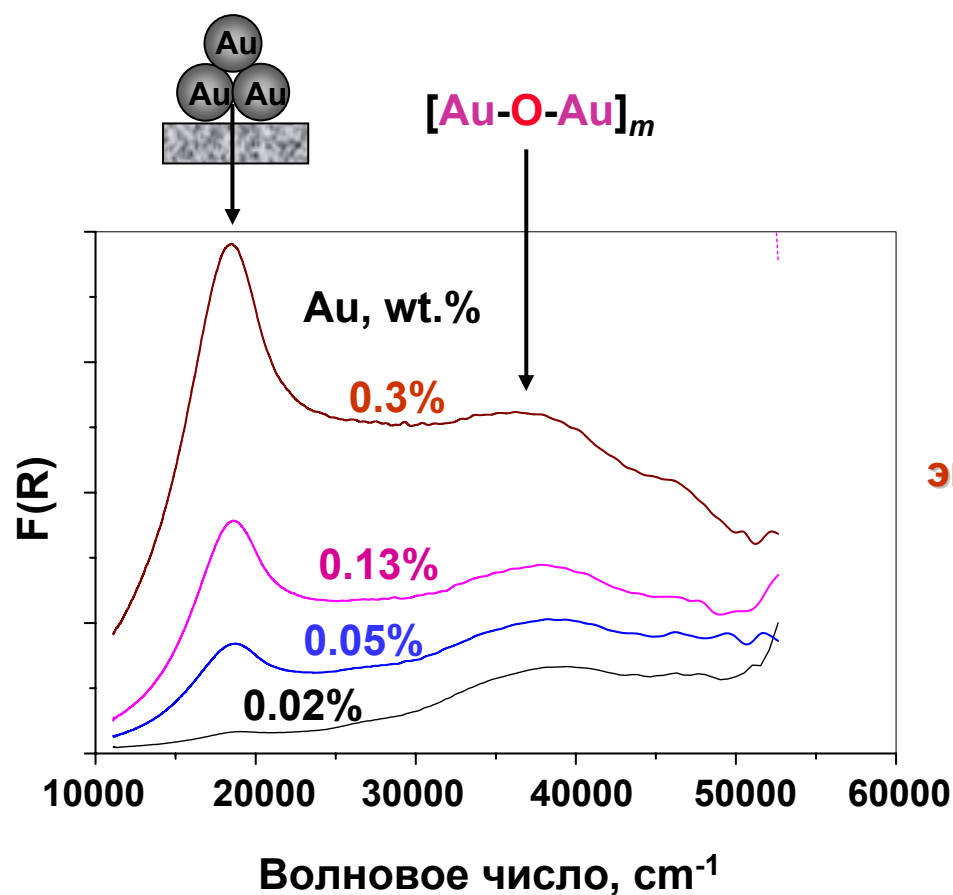
Рассчитанные спектры экстинкции



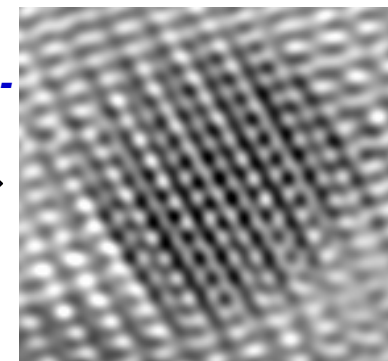


Окисление СО на Золотых Наночастицах

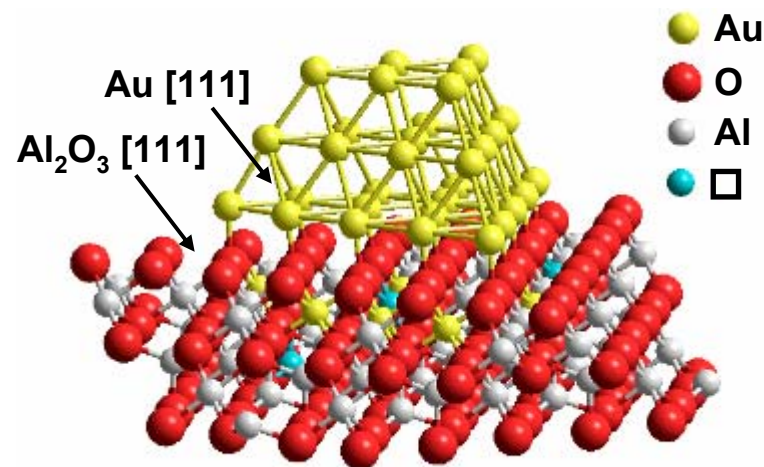
Идентификация состояний золота в катализаторах Au/Al₂O₃



Фурье
фильтра-
ция



Модель (метод молекулярной динамики)
эпитаксиального роста наночастиц золота на Al₂O₃

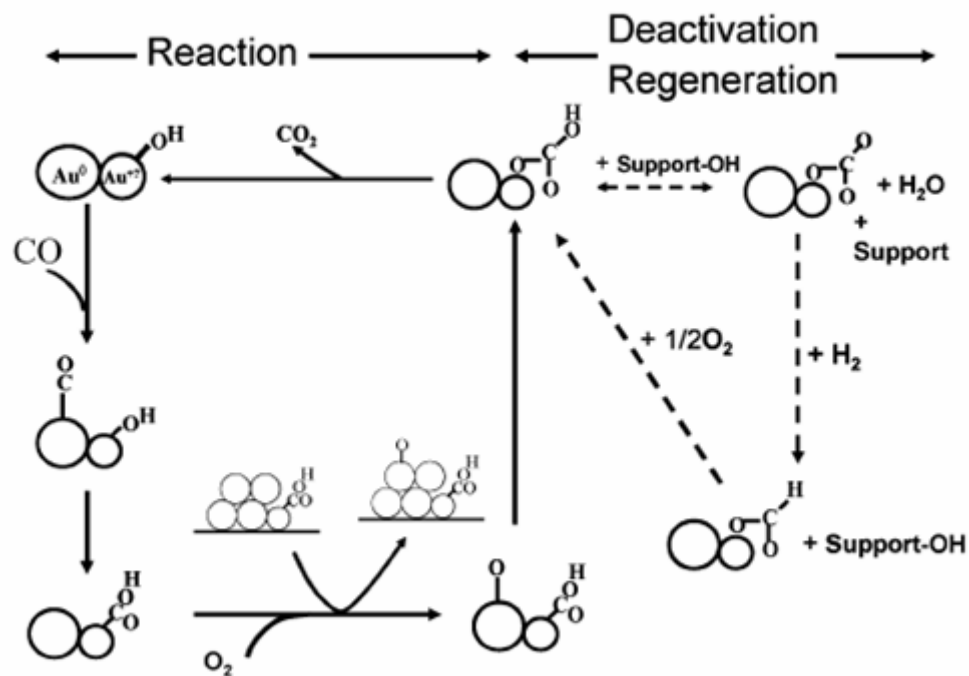
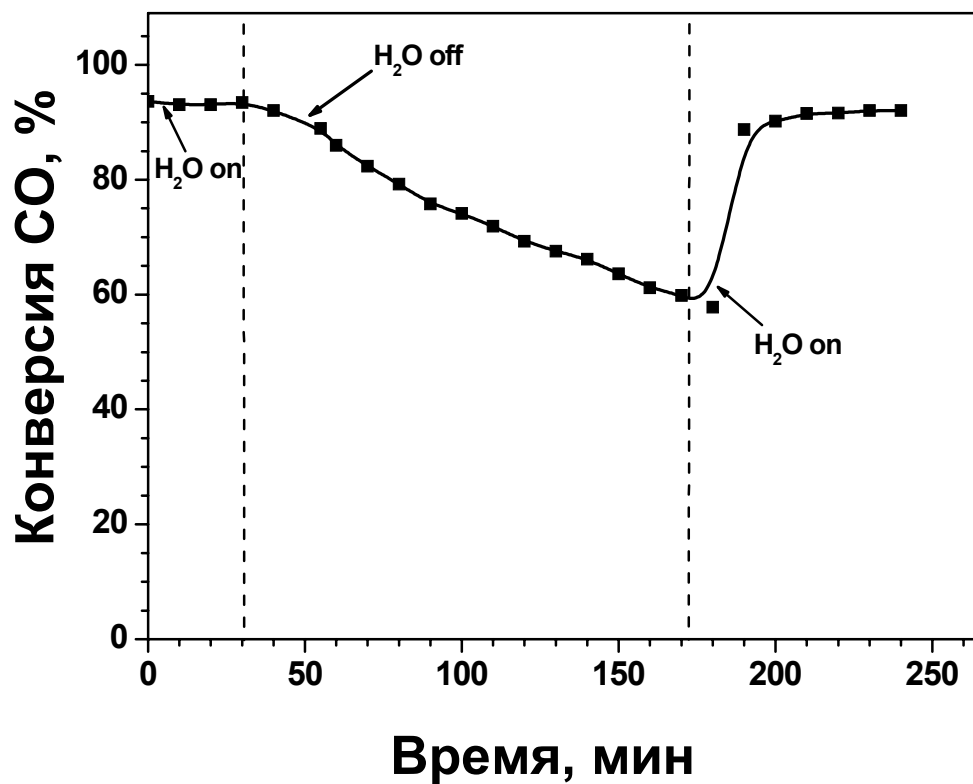




Окисление СО на Золотых Наночастицах

Механизм реакции окисления СО на катализаторах Au/Al₂O₃

Влияние воды на активность наночастиц золота в окислении СО



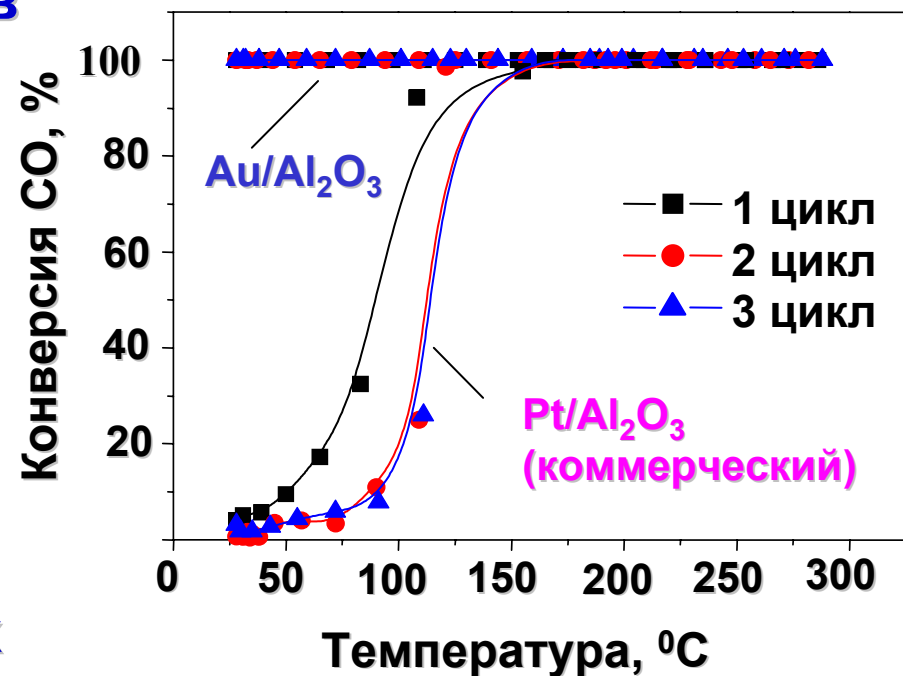
M.C. Kung, R.J. Davis, H.H. Kung
J. Phys. Chem. C: 111 (2007) 11767



Окисление СО на Золотых Наночастицах

Практическое использование низкотемпературного окисления СО на катализаторах Au/Al₂O₃

- ✓ Обеспечение чистоты воздуха в закрытых помещениях
- ✓ Очистка выхлопных газов автомобилей (проблема “холодного старта”)
- ✓ Удаление СО из водорода при использовании ТЭ на протон-проводящих мембранах
- ✓ Каталитическая регенерация СО₂ в СО₂-лазерах

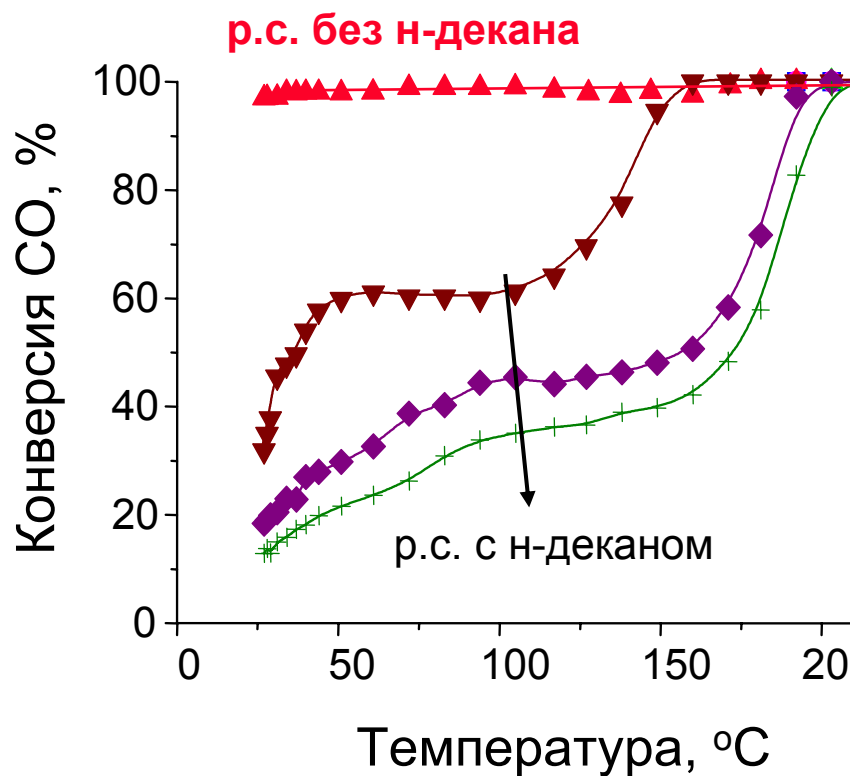


Проточный реактор;
0.1%CO + 14%O₂ + 10% of H₂O (N₂ для баланса);
Скорость нагрева 10 К/мин; SV = 50 л/час



Окисление СО на Золотых Наночастицах

Разработка технологии приготовления нейтрализаторов
выхлопных газов автомобилей: влияние примесей углеводородов



Индекс катализатора	T ₅₀ , °C		
	1-ый нагрев	2-ой нагрев	3-ий нагрев
Au/γ-Al ₂ O ₃	50	180	190
Pt-LNX перед Au/γ-Al ₂ O ₃	40	27	32
Pt-LNX + Au/γ-Al ₂ O ₃	25	23	<20

Двуслойный катализатор



Pt-LNX
+
Au/Al₂O₃



Pt-LNX

Au/Al₂O₃



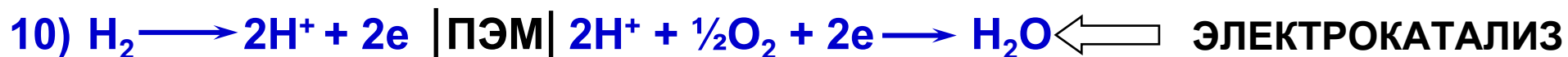
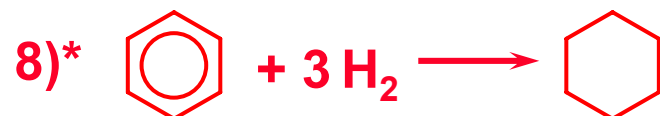
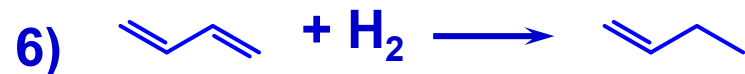
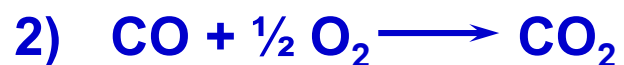
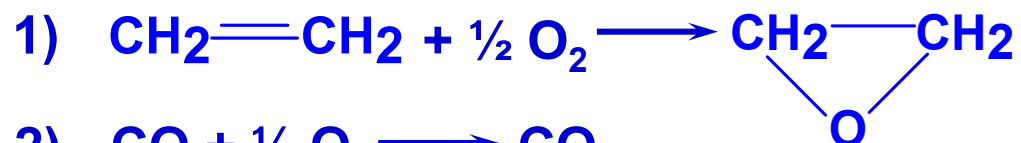
Окисление CO на Золотых Наночастицах

ЗАКЛЮЧЕНИЕ:

- ✓ Развиты научные основы приготовления наночастиц золота на оксиде алюминия со средними размерами частиц 1–10 нм
- ✓ Показано, что «нанесение-осаждением» приводит к эпитаксиальному росту наночастиц золота, за счет чего обеспечивается приготовление катализаторов с однородным распределением частиц по размерам и повышенной стабильностью против спекания
- ✓ Обнаружен размерный эффект в реакции низкотемпературного окисления CO на катализаторах Au/Al₂O₃, который проявляется как резкое уменьшение TOF для наночастиц золота со средним размером более 2–3 нм
- ✓ Разработан метод приготовления блочных катализаторов нейтрализации выхлопных газов автомобильных двигателей, в котором защитный слой (Pt) обеспечивает удаление CH_x и CO при высоких температурах, в то время как более глубокие слои (Au) удаляют CO из холодного двигателя



Размерные эффекты: работы ИК СО РАН



← ОКИСЛЕНИЕ

← ГИДРИРОВАНИЕ

← ГИДРОГЕНОЛИЗ

← ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗ

* – в сотрудничестве с ИОХ РАН (грант РФФИ № 08-03-01016 «Влияние размерных эффектов на активность наночастиц платины в различных каталитических реакциях»)



Наноматериалы и катализа (что дальше?)

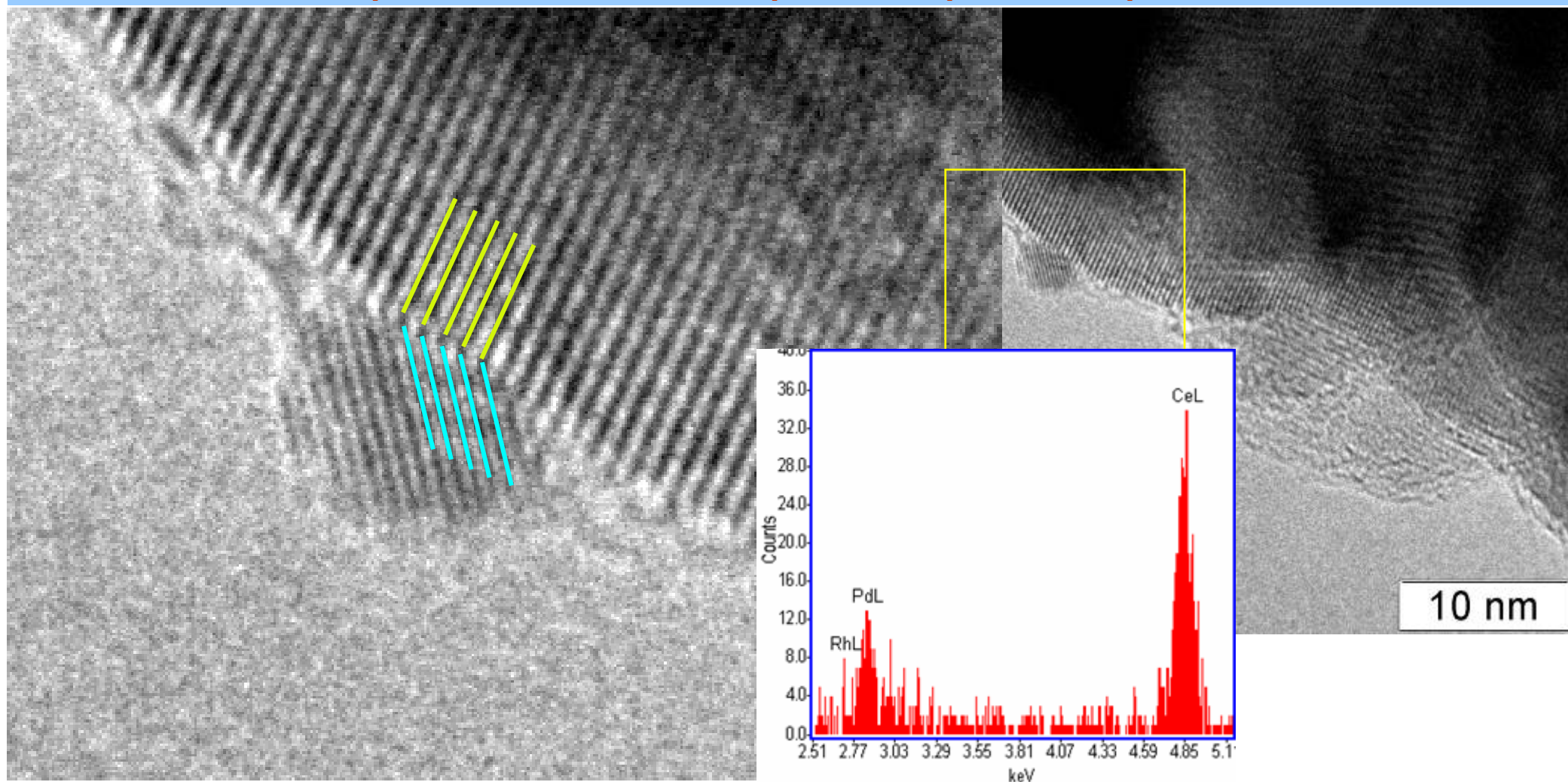
Систематическое исследование размерных эффектов в катализе и, тем более, их практическое использование требует:

- 1) развития методов синтеза наноразмерных металлических частиц, которые должны обеспечивать:
 - *однородное распределение частиц по размерам;*
 - *стабильность металлических частиц против спекания;*
 - *экономическую целесообразность*



Приготовление нанесенных металлических частиц с однородным распределением. Эпитаксиальный рост

Исследование методом ПЭМ Pd+Rh/Al₂O₃+CeO₂-ZrO₂ автомобильного катализатора, разработанного УЭХК, позволяет обнаружить эпитаксиальный рост Pd частиц на церий-содержащей фазе

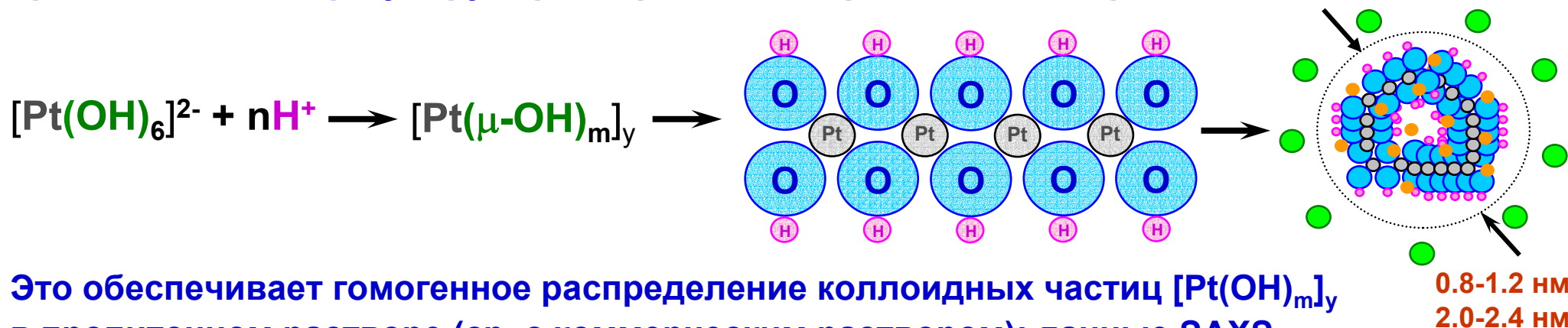




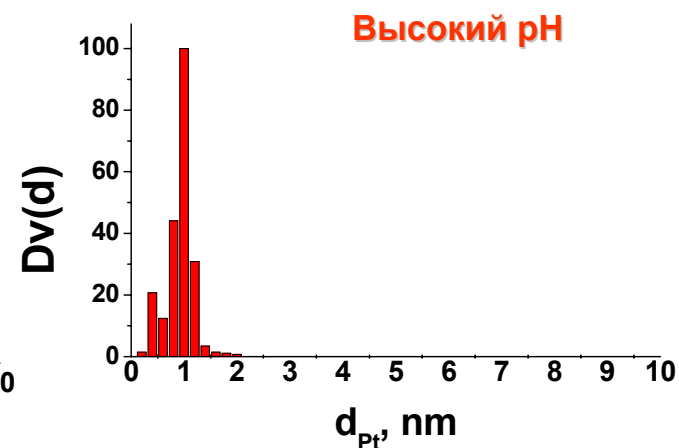
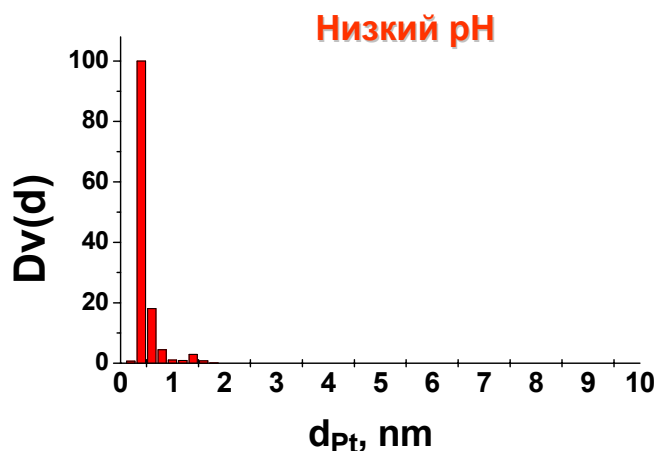
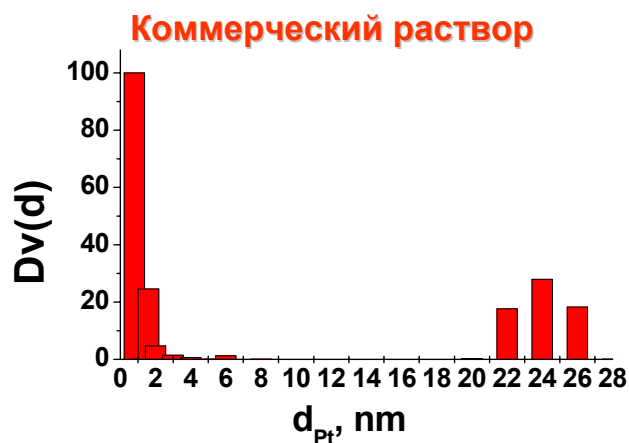
Приготовление нанесенных металлических частиц с однородным распределением. Нанесение коллоидов

Развиты научные основы приготовления наночастиц платины на γ -оксиде алюминия со средними размерами частиц 0.5–10 нм

Показано, что варьирование pH и состава газовой фазы во время старения растворов предшественника регулирует размеры полиядерных частиц гидроксокомплексов Pt :



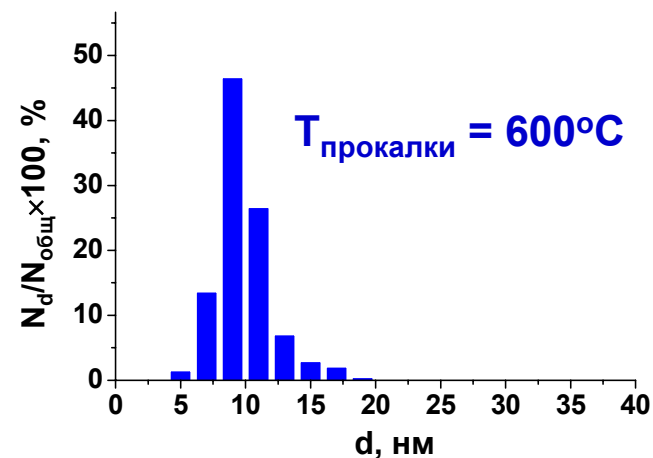
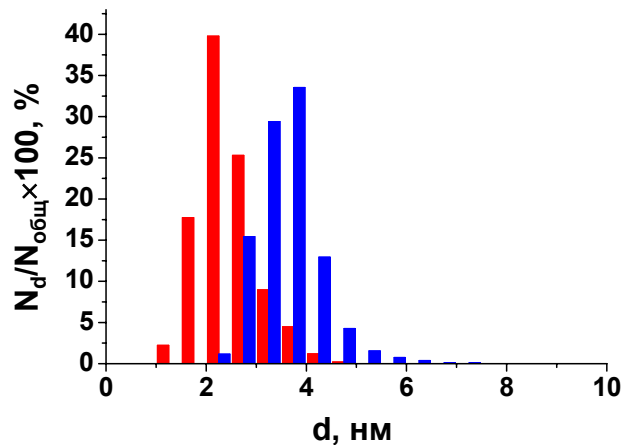
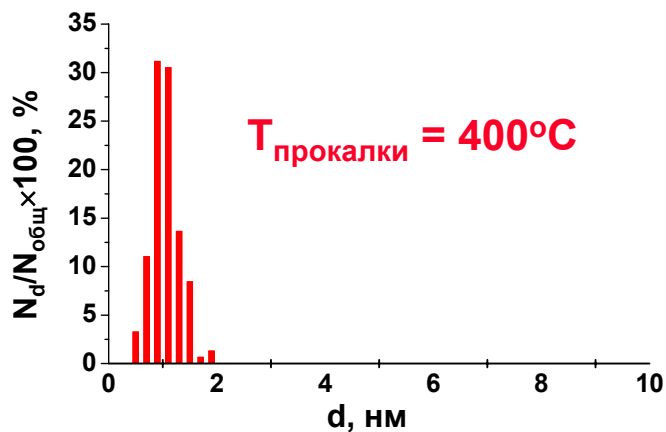
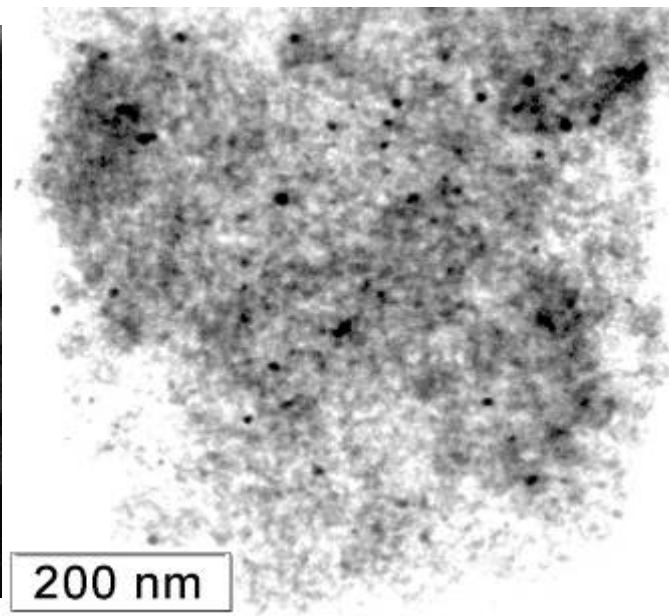
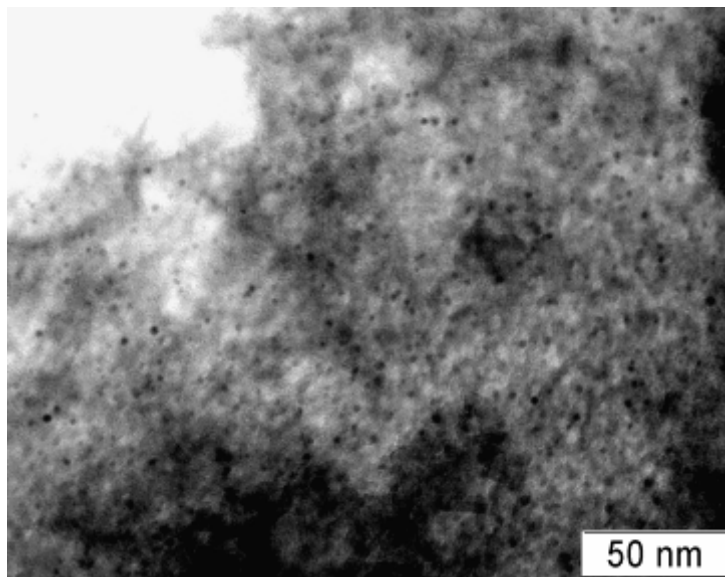
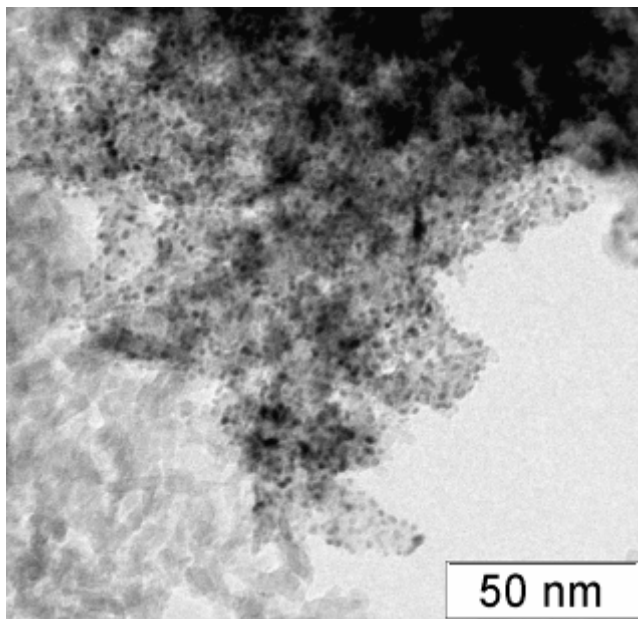
Это обеспечивает однородное распределение коллоидных частиц $[\text{Pt}(\text{OH})_m]_y$ в пропиточном растворе (ср. с коммерческим раствором): данные SAXS





Приготовление нанесенных металлических частиц с однородным распределением. Нанесение коллоидов

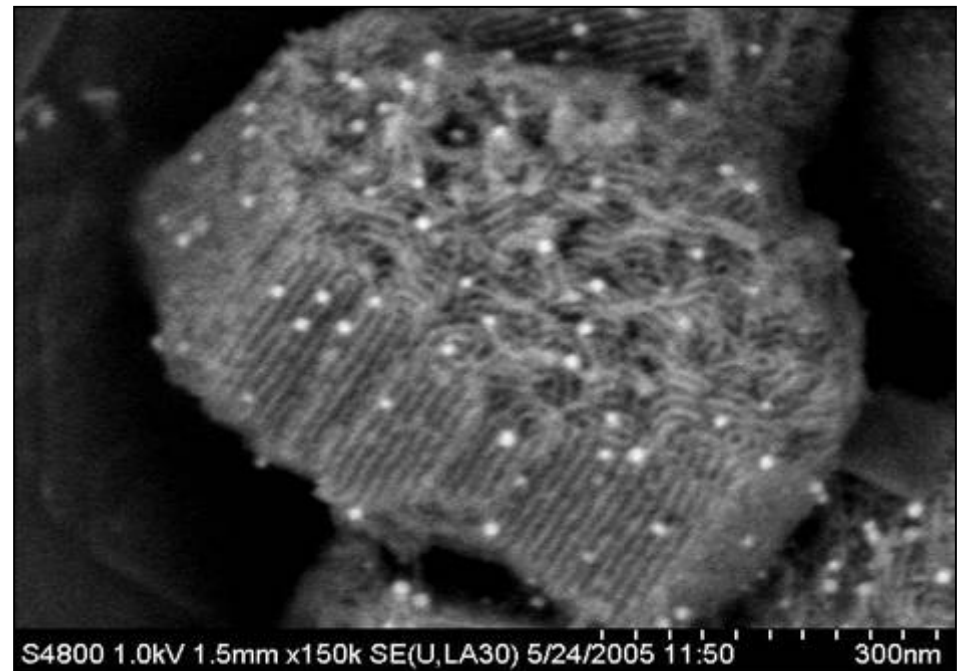
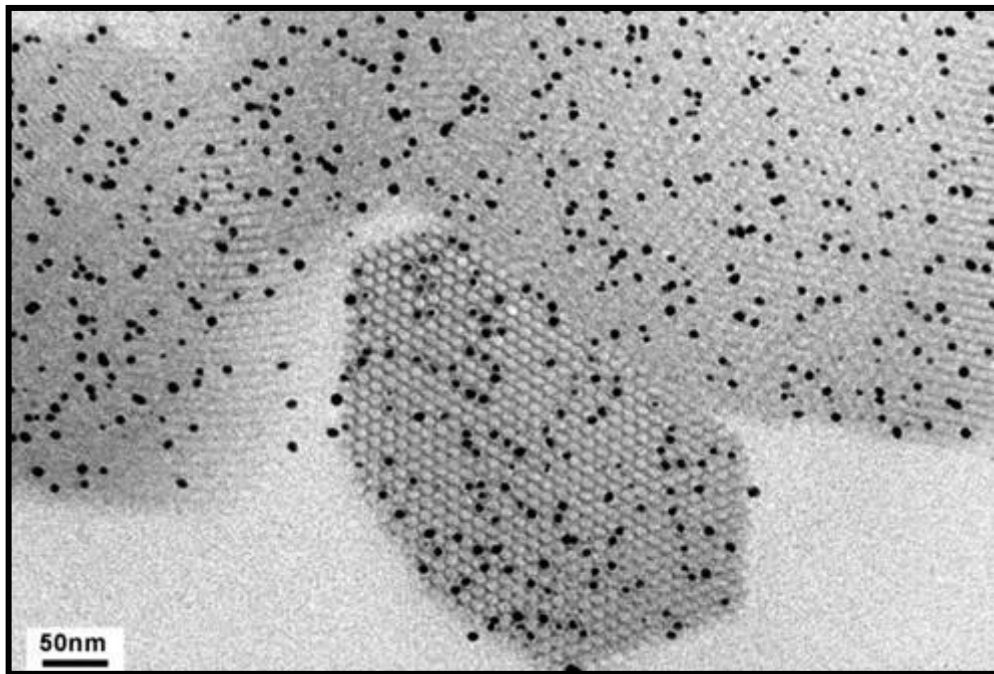
Применение полученных растворов для пропитки носителя позволило приготовить серию катализаторов Pt/ γ -Al₂O₃ с широким варьированием размеров Pt частиц





Приготовление нанесенных металлических частиц с однородным распределением. МММ как носители

Однородное распределение наночастиц Ag достигается за счет использования мезопористого и мезофазного SiO_2 (SBA-15) – ПЭМ исследование

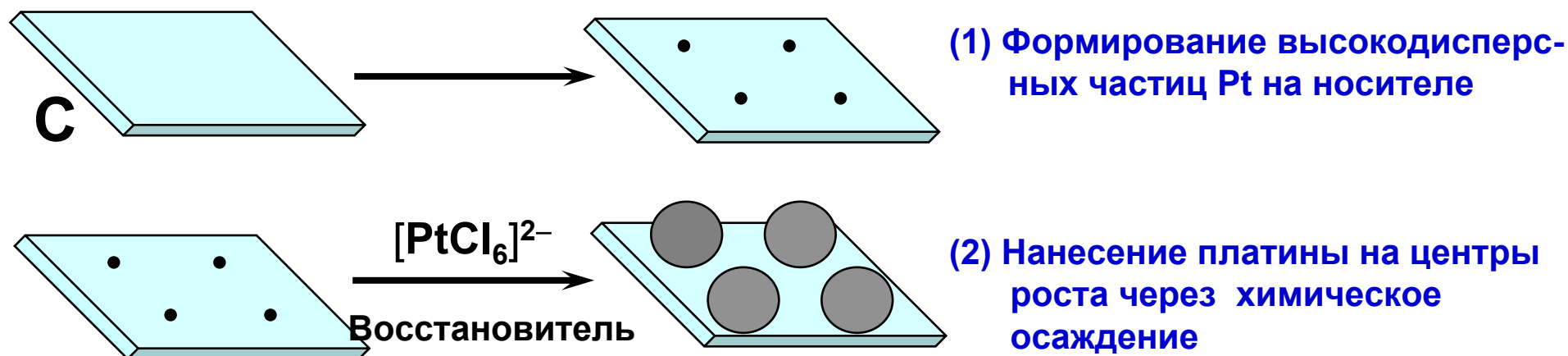


- ✓ Обеспечивается возможность плавного варьирования размера пор МММ (SiO_2 , C) за счет подбора условий приготовления
- ✓ Внутреннее расположение металлических частиц ограничивает их размер размером пор и повышает стабильность к спеканию



Приготовление нанесенных металлических частиц с однородным распределением. Зародышеобразование

Формирование центров зародышеобразования на первой стадии обеспечивает образование наночастиц при большом весовом содержании платины (более 40%)



Преимущества:

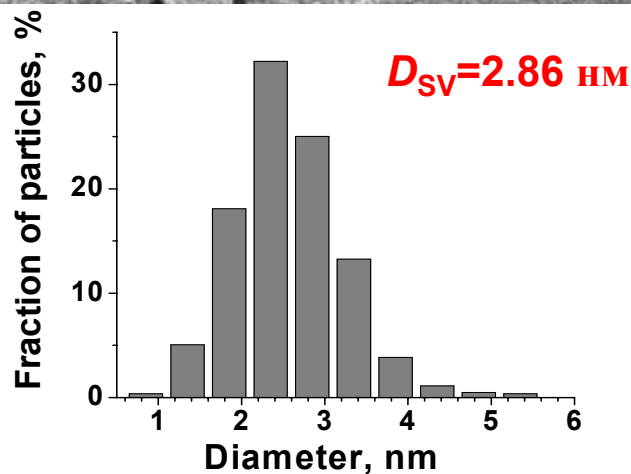
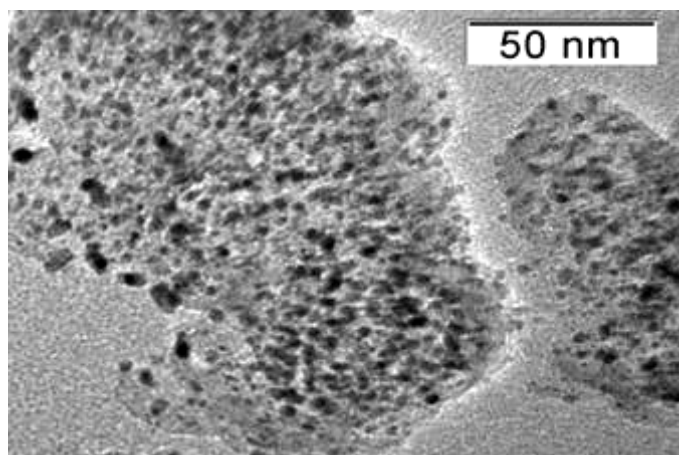
1. Лучшее диспергирование платины при высоких нагрузках за счет оптимизации условий реализации отдельных стадий приготовления катализатора;
2. Контроль дисперсности платины через варьирование числа центров роста и количества вводимого металла;
3. Контроль за распределением платины по зерну катализатора варьированием силы связывания предшественника



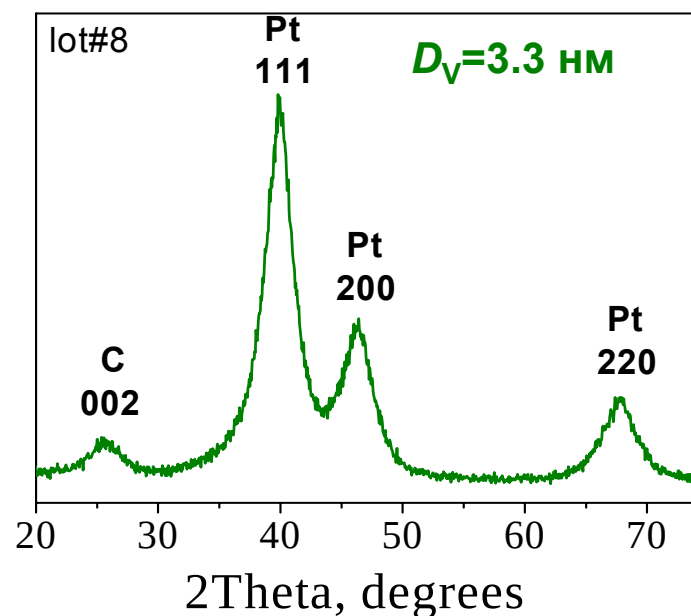
Приготовление нанесенных металлических частиц с однородным распределением. Зародышеобразование

Предложенный способ позволяет приготовить электрокатализатор Pt/Сибунит с высоким содержанием Pt (40 вес.%) и оптимальным размером частиц (3-5 нм)

ПЭМ



XRD



CO chemisorption

$D_s=3.37$ нм



Наноматериалы и катализа (что дальше?)

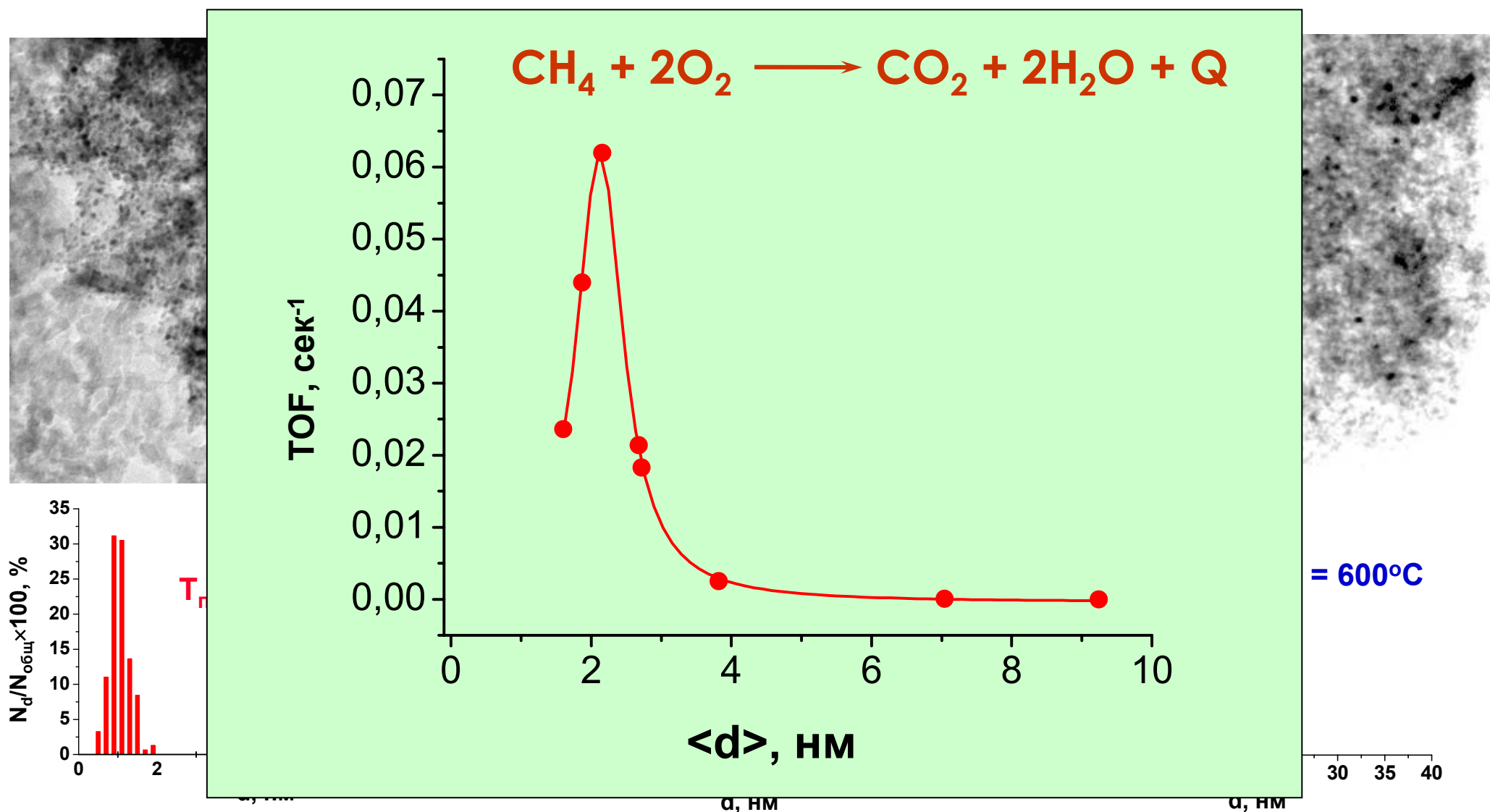
Систематическое исследование размерных эффектов в катализе и, тем более, их практическое использование требует:

- 1) развития методов синтеза наноразмерных металлических частиц, которые должны обеспечивать:**
- 2) развития методов тестирования каталитических свойств:**
 - с использованием как пористых, так и не пористых носителей;**
 - интенсификация каталитических испытаний;**
 - использование протоколов тестирования, разработанных в промышленности**



Размерные эффекты в катализе наночастицами металлов. Обнаружение и исследование

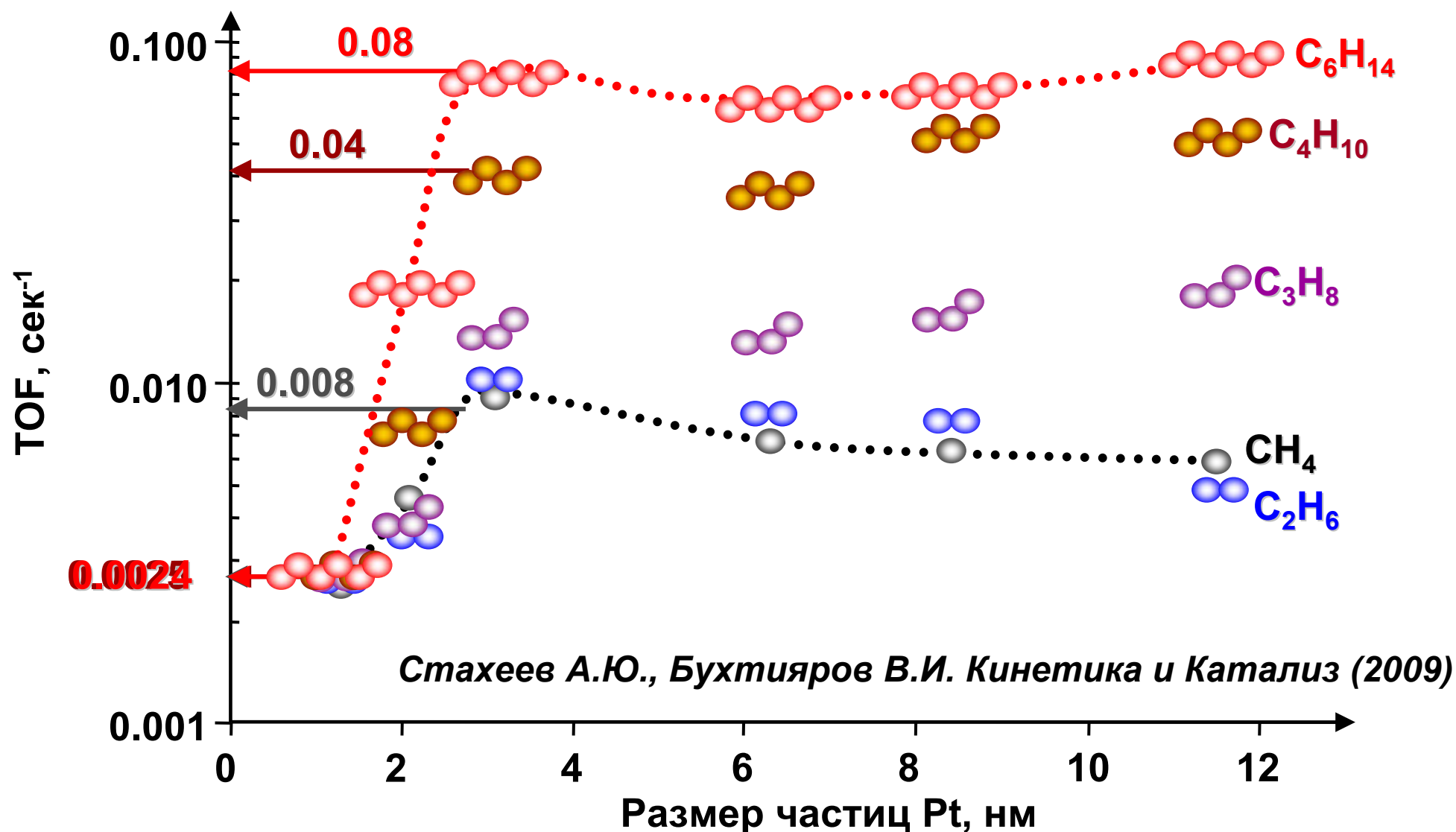
Обнаружен размерный эффект в окислении метана на Pt/Al₂O₃ катализаторах





Размерные эффекты в катализе наночастицами металлов. Обнаружение и исследование

Размерный эффект в окислении УВ на Pt/ Al_2O_3 зависит от длины УВ цепи



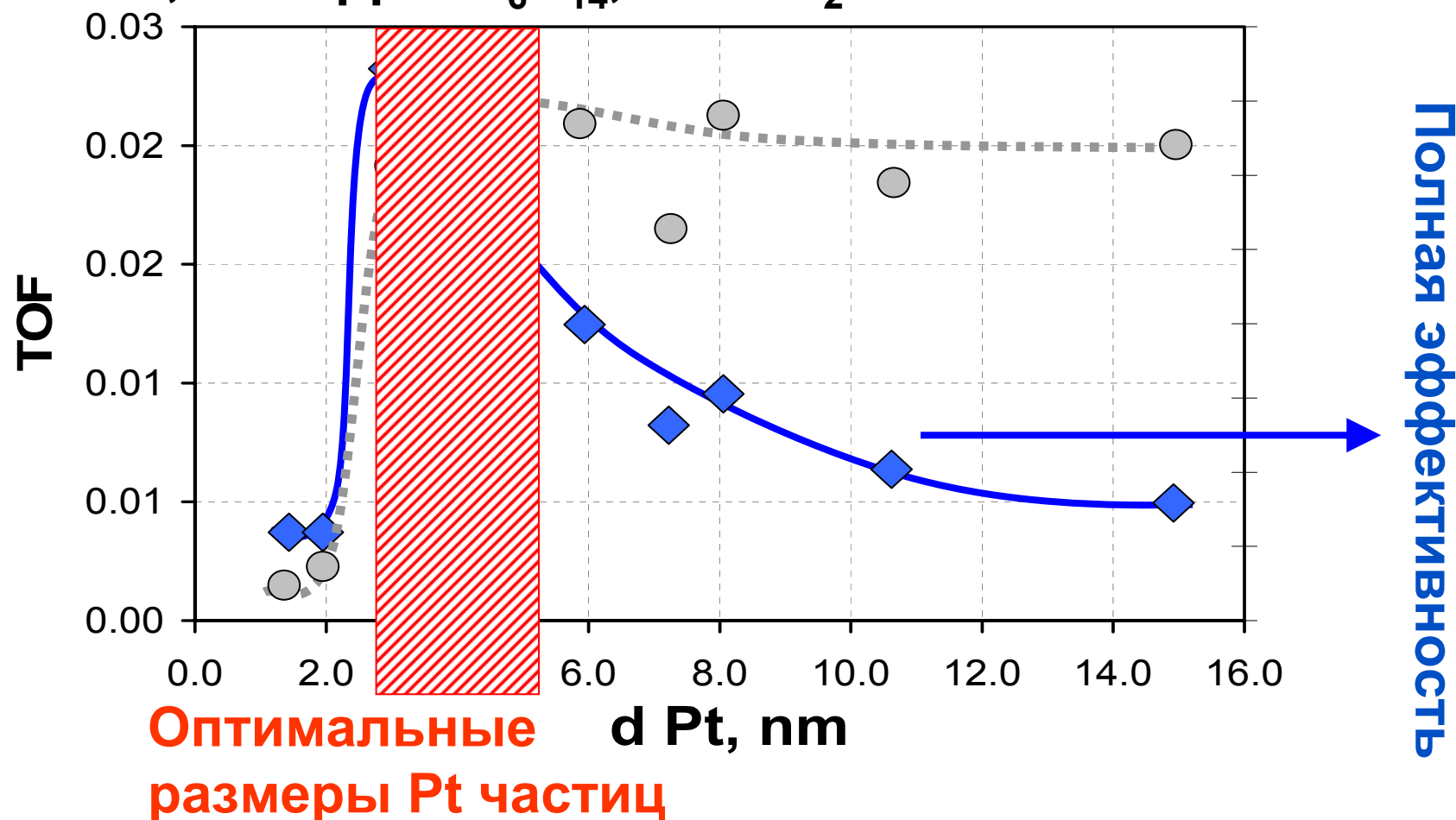


Размерные эффекты в катализе наночастицами металлов. Обнаружение и исследование

Влияние размера частиц Pt на активность в окислении C_6H_{14}
практический эффект

150°C, 1000 ppm C_6H_{14} , 10 % O_2

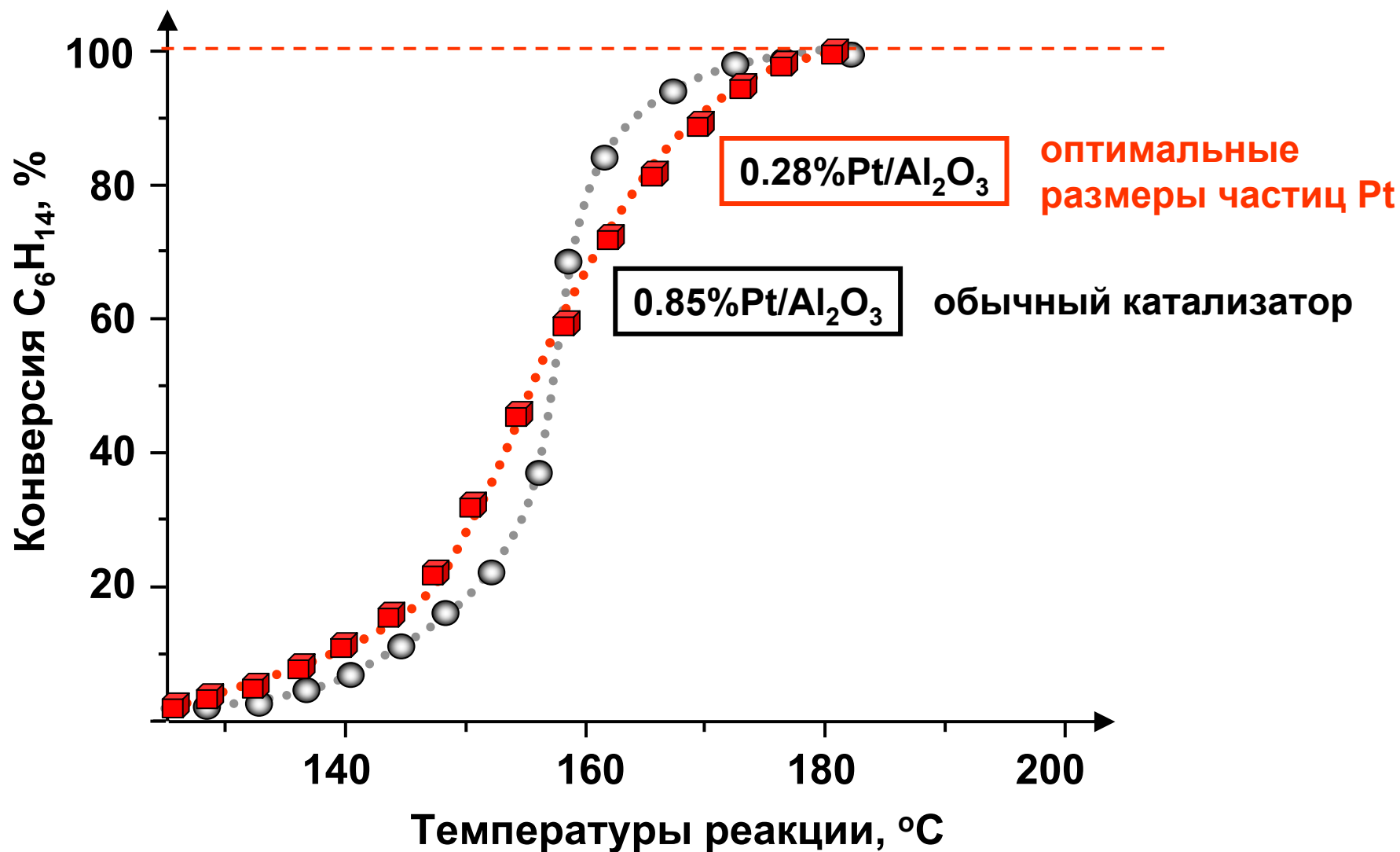
ммоль $C_6H_{12}/(г Pt \times сек)$





Размерные эффекты в катализе наночастицами металлов. Обнаружение и исследование

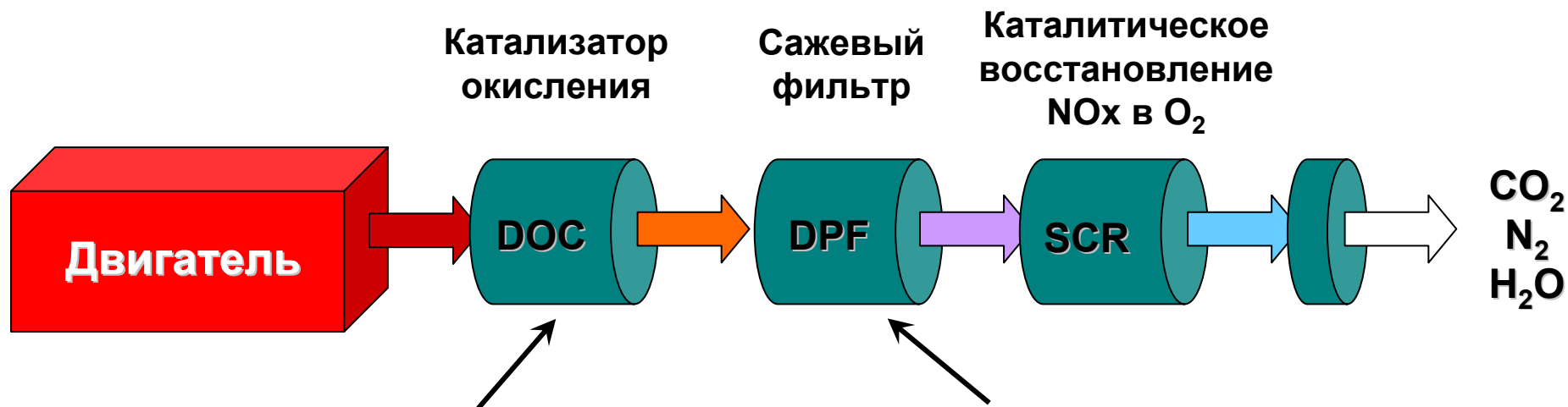
Оптимизация размера частиц Pt позволяет снизить загрузку платины



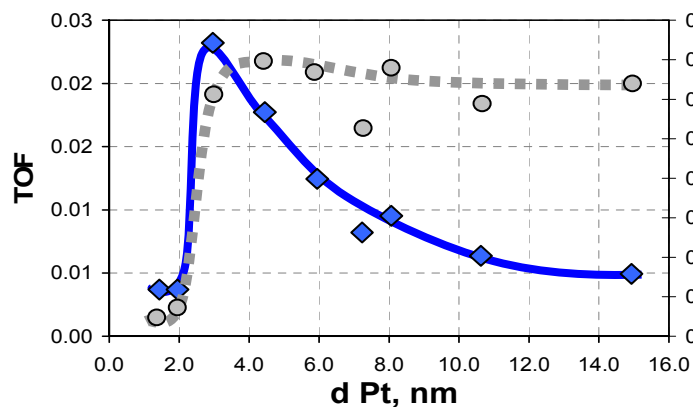


Размерные эффекты в катализе наночастицами металлов. Обнаружение и исследование

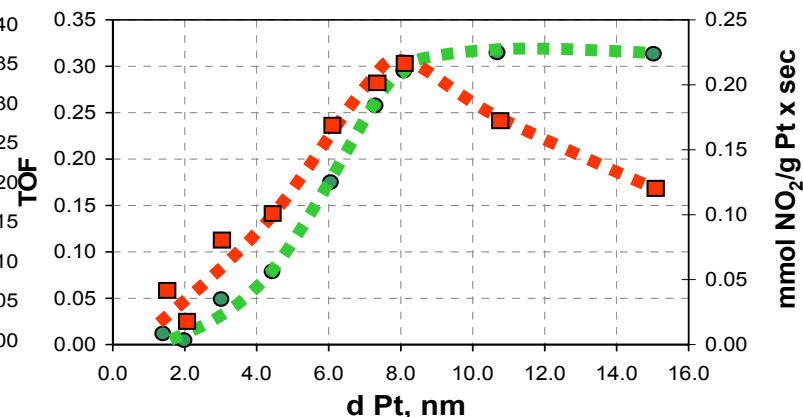
Оптимальные размеры частиц Pt в катализаторах Pt/ γ -Al₂O₃ отличаются для реакций окисления углеводородов (3-4 нм) и NO (~ 8 нм)



Окисление C₆H₁₄



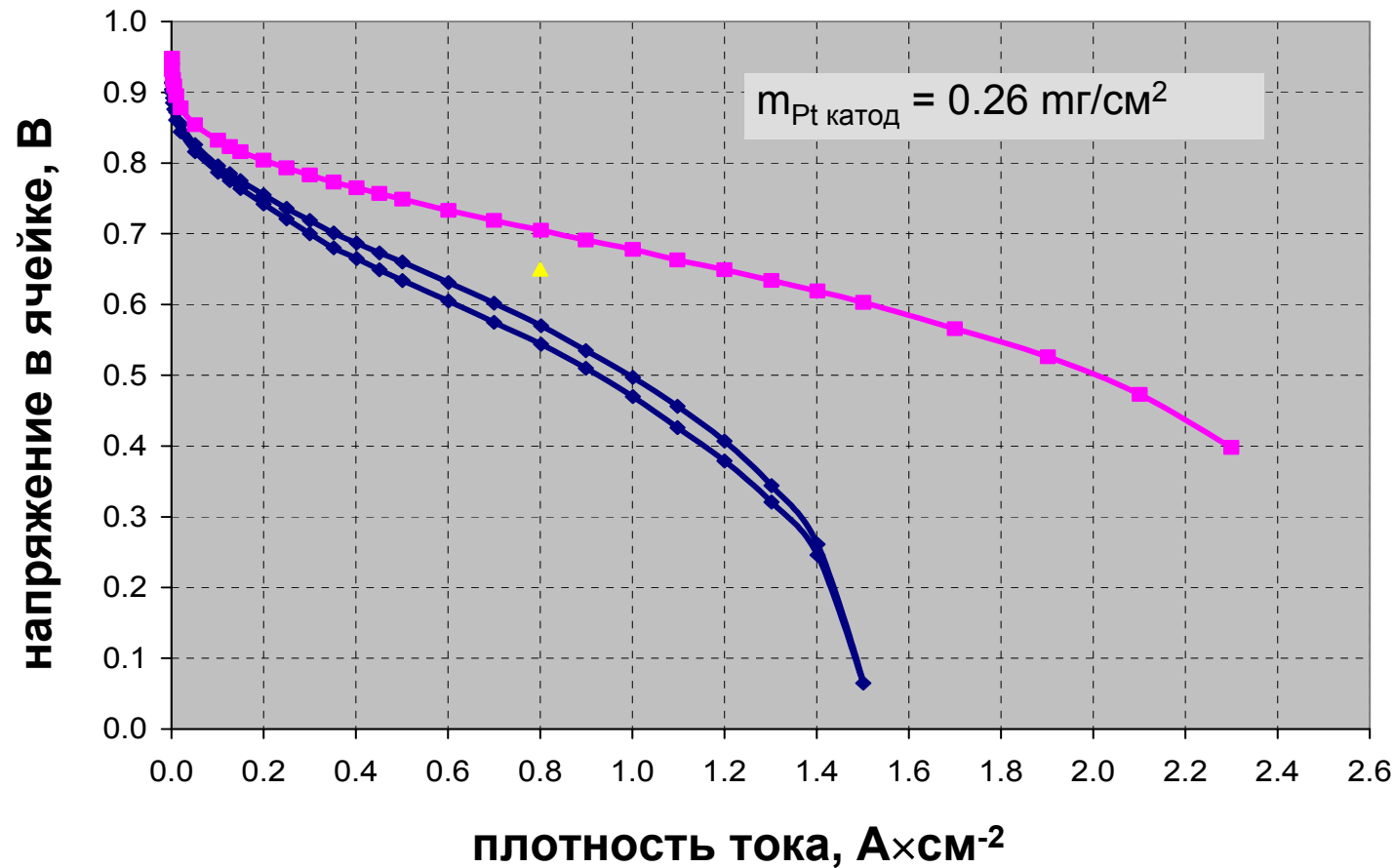
Окисление NO в NO₂





Размерные эффекты в катализе наночастицами металлов. Обнаружение и исследование

Поляризационные измерения для топливного элемента на основе протон-проводящей мембраны (катод –Pt/Сибунит)



65°C, 100% отн.вл., 1 атм
 $\lambda_{H_2} = 1.5$, $\lambda_{air, O_2} = 2.0$

40wt% Pt/Сибунит 1562P
H2315 C2
FuMAPEM 950
Fumion иономер

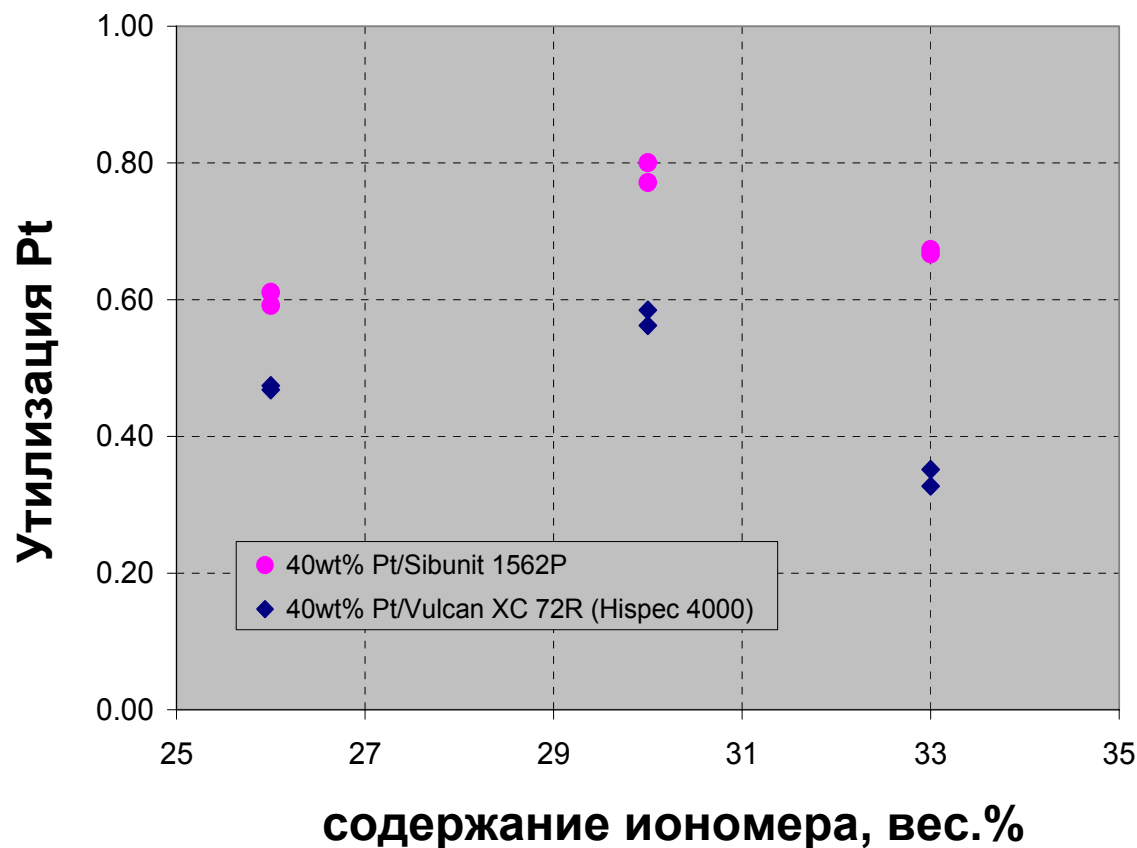
воздух

кислород



Размерные эффекты в катализе наночастицами металлов. Обнаружение и исследование

Поляризационные измерения утилизации платины в катоде топливного элемента обнаруживают заметные преимущества электрокатализатора Pt/Сибунит по сравнению с традиционным Pt/Вулкан



Утилизация платины = $ECSA / SA$

ECSA – из in situ измерений BAX

SA – хемосорбция CO

Утилизация платины:

40wt% Pt/Сибунит 1562P 60-80%

40wt% Pt/Вулкан XC 72R 35-60%



Нanomатериалы и катализа (что дальше?)

Систематическое исследование размерных эффектов в катализе и, тем более, их практическое использование требует:

- 1) развития методов синтеза наноразмерных металлических частиц, которые должны обеспечивать:**
- 2) развития методов тестирования каталитических свойств:**
- 3) развития методов исследования наноразмерных частиц металла:**

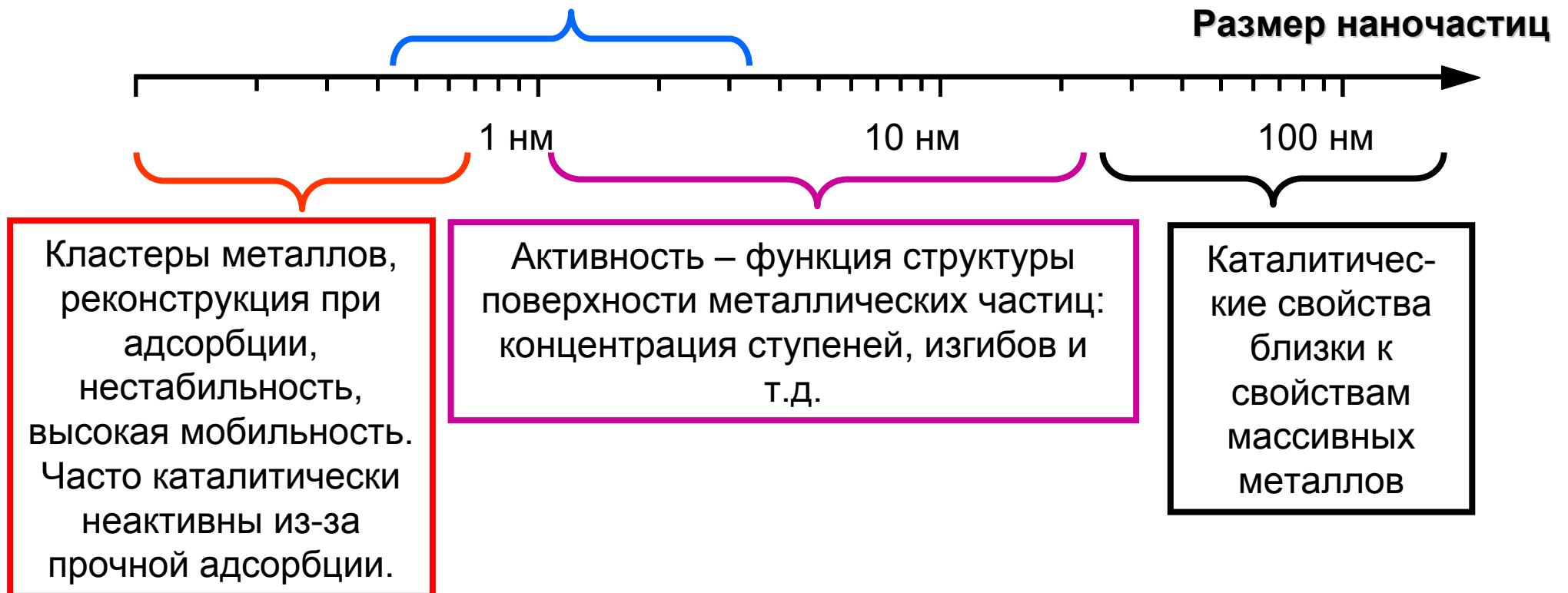


Наноматериалы и катализа (что дальше?)

Размерные эффекты в изменении электронной и геометрической структуры наночастиц Pt, Pd, Rh и взаимосвязь с катализом

Сильные изменения электронных свойств:

- 1) intrinsic (потенциал ионизации, сродство к электрону)
- 2) взаимодействие металл-носитель





Нanomатериалы и катализа (что дальше?)

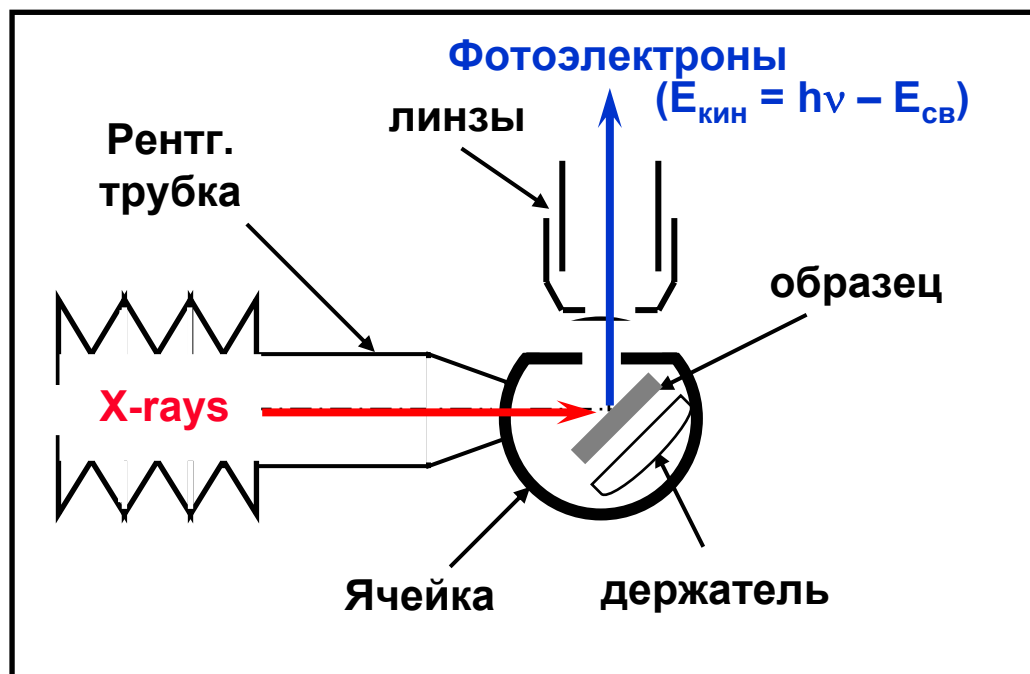
Систематическое исследование размерных эффектов в катализе и, тем более, их практическое использование требует:

- 1) развития методов синтеза наноразмерных металлических частиц, которые должны обеспечивать:**
- 2) развития методов тестирования каталитических свойств:**
- 3) развития методов исследования наноразмерных частиц металла:**
 - *методы электронной и зондовой микроскопии (ПЭМ, ПЭМ ВР, РЭМ, СТМ, АСМ)*
 - *рентгеновские методы (EXAFS, XANES, РРЭП, малоугловое рассеяние)*
 - *методы анализа поверхности катализаторов in situ (ИК, SFG, UV-Vis, РФЭС, XAS)*

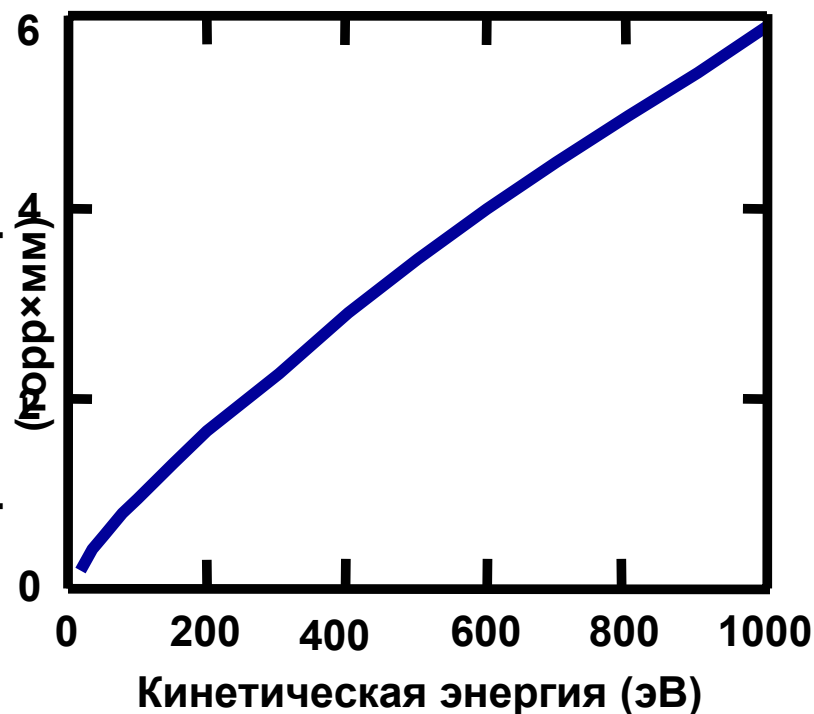


Размерные эффекты в катализе наночастицами металлов. Обнаружение и исследование

VG фотоэлектронный спектрометр для *in-situ* (*operando*) измерений в миллибарном диапазоне давлений



Средняя длина свободного пробега электронов (μ_{орр} × мм)



Проведение *in-situ* РФЭС измерений необходимо:

- уменьшить путь фотоэлектронов в зоне высокого давления;
- Организовать дифференциальную откачку рентгеновского источника и энергоанализатора.

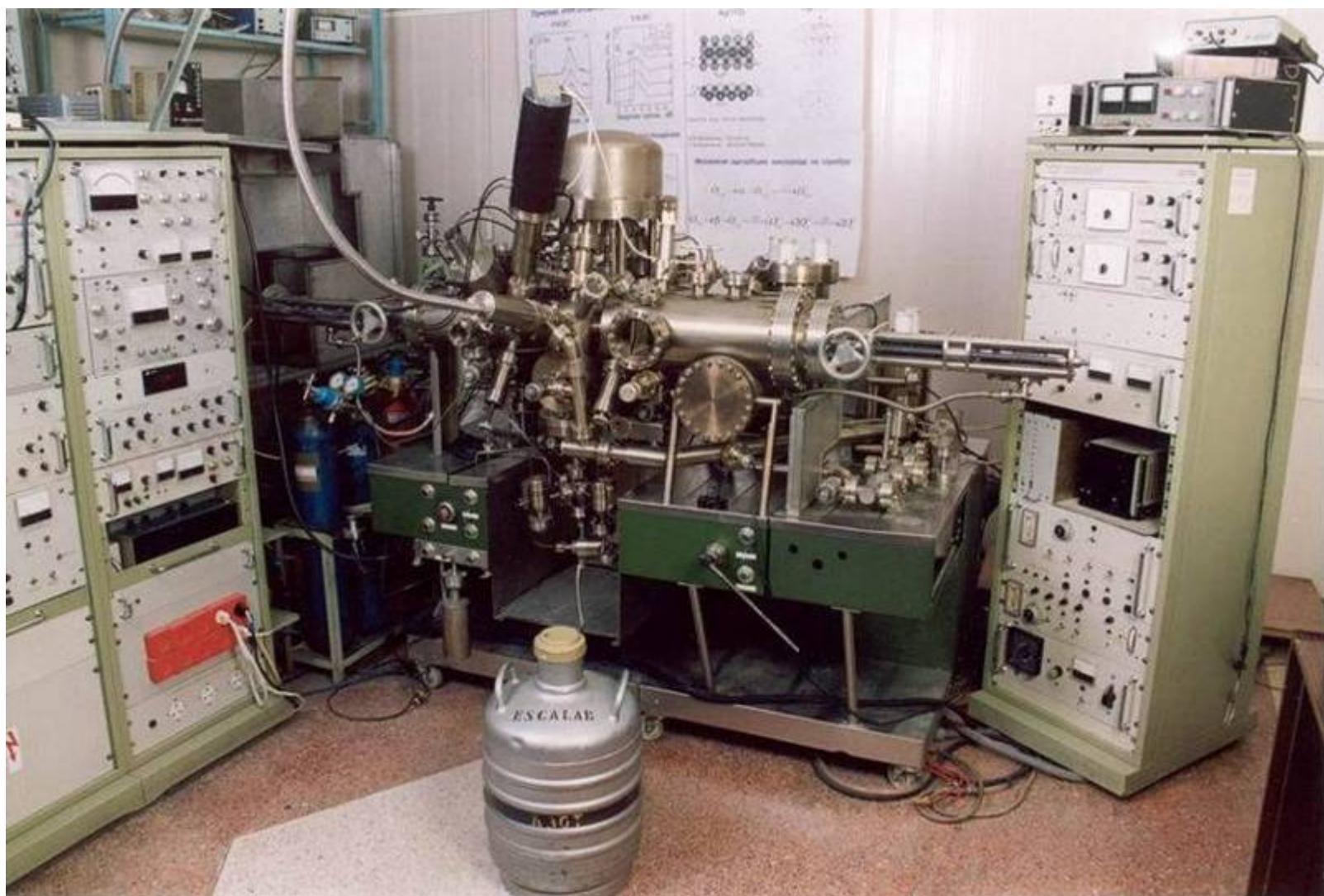
Bukhtiyarov V.I., Kaichev V.V., Prosvirin I.P.
X-ray Photoelectron Spectroscopy as a Tool for *In situ* Study of the Mechanisms of Heterogeneous Catalytic Reactions.

Topics in Catalysis 32 (2005) 3-15



Размерные эффекты в катализе наночастицами металлов. Обнаружение и исследование

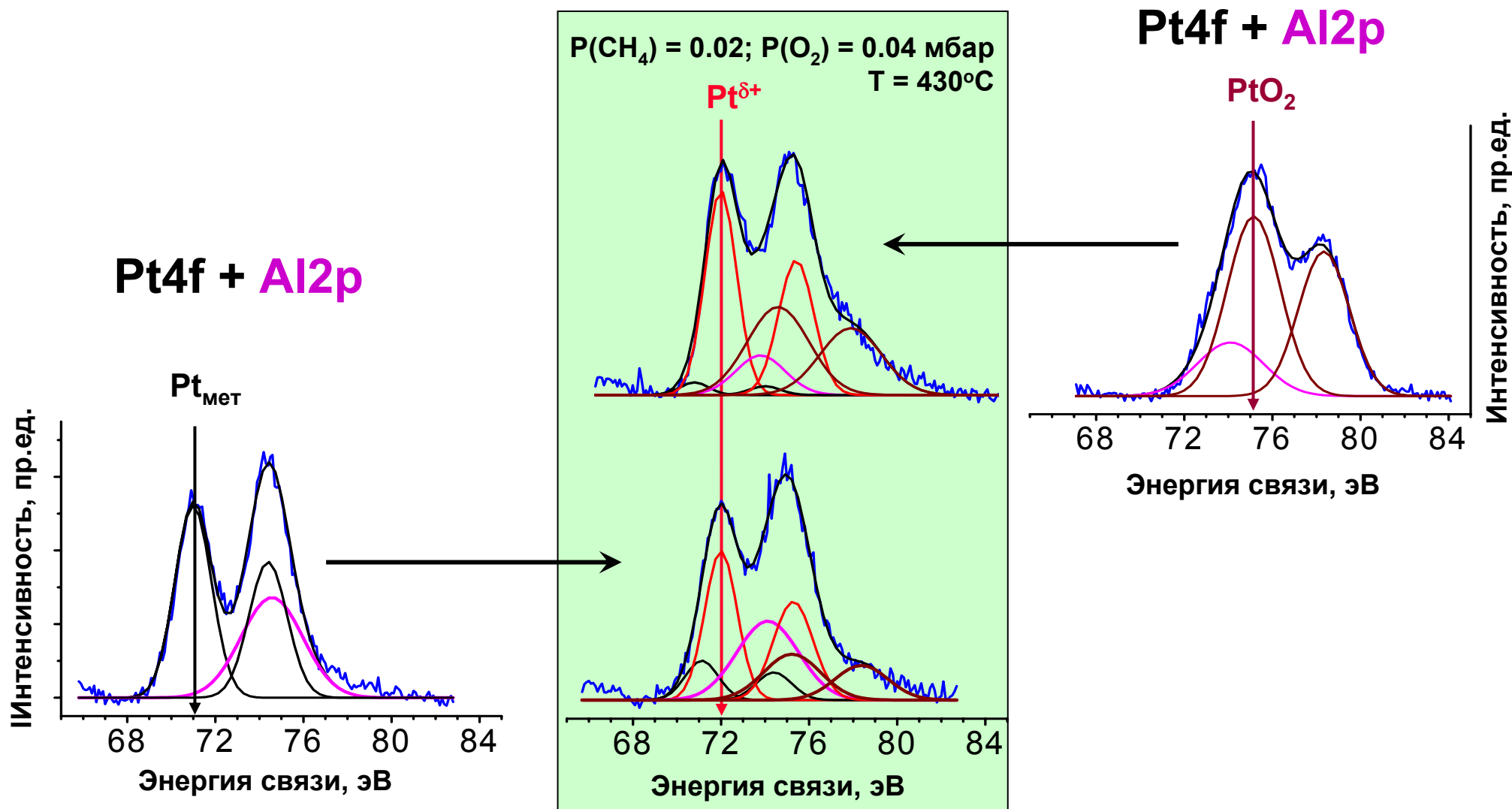
VG ESCALAB HP *in-situ* РФЭС спектрометр





Размерные эффекты в катализе наночастицами металлов. Обнаружение и исследование

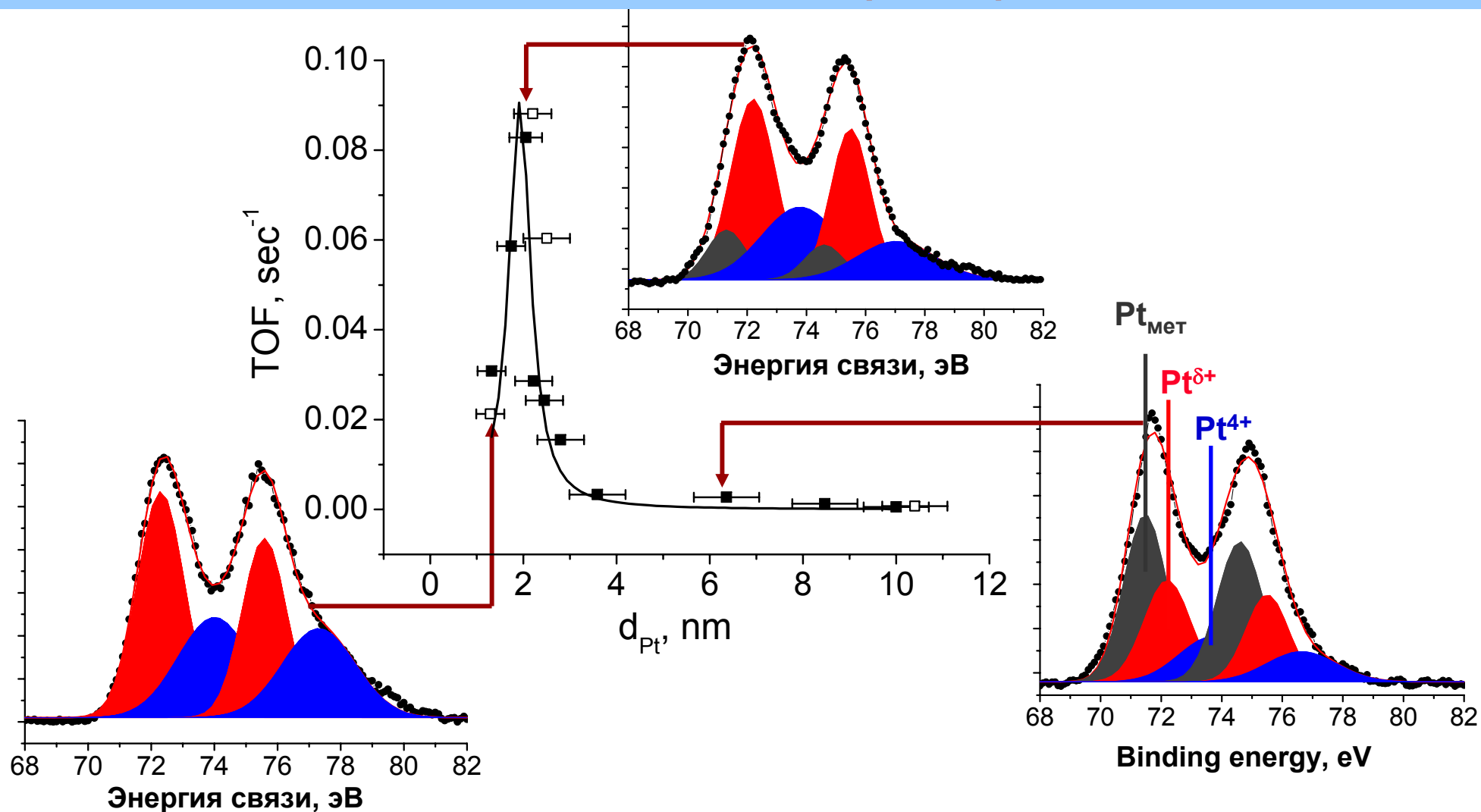
Изучено химическое состояние платиновых наночастиц в Pt/Al₂O₃ катализаторов полного окисления метана





Размерные эффекты в катализе наночастицами металлов. Обнаружение и исследование

Показано, что химическое состояние платины в Pt/Al₂O₃ катализаторах окисления метана зависит от размера частиц





Наноматериалы и катализа (что дальше?)

Систематическое исследование размерных эффектов в катализе и, тем более, их практическое использование требует:

- 1) развития методов синтеза наноразмерных металлических частиц, которые должны обеспечивать:**
- 2) развития методов тестирования каталитических свойств:**
- 3) развития методов исследования наноразмерных частиц металла:**
- 4) выяснения причин уникальных каталитических свойств наночастиц и поиск путей их практического использования , что потребует совместных усилий:**
 - теоретиков и экспериментов;**
 - химиков и физиков;**
 - специалистов в области науки о поверхности и катализа;**
 - представителей академической науки и производства.**



Лаборатория исследования поверхности Института катализа СО РАН





БЛАГОДАРНОСТЬ ЗА ФИНАНСОВУЮ ПОДДЕРЖКУ

СО РАН:

междисциплинарный проект №79

6-ая Рамочная Программа Евросоюза:

IPHE-GENIE (International Partnership for a Hydrogen Economy for GENERation of New Ionomer membranEs) contract

Министерство образования и науки РФ:

государственный контракт 2007-3-1.3-28-03-127

Российский Фонд Фундаментальных Исследований

проект № 07-03-92117-GFEN

Российский Фонд Фундаментальных Исследований

проект # 08-03-01016

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ