

УДК 541.128

Квази-1D металлы (Pd, Pt, Nb) как катализаторы окисления CO

Е. Б. Гордон¹, А. В. Карабулин¹, В. И. Матюшенко¹,
Т. Н. Ростовщикова², С. А. Николаев², Е. С. Локтева²

¹ Институт проблем химической физики РАН

просп. Академика Семенова, 1, Черноголовка 142432, Московская обл., Российская Федерация. E-mail: gordon.eb@gmail.com

² Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет
Ленинские Горы, 1, Москва 119991, Российская Федерация

Методом лазерной абляции металлических мишеней в сверхтекучем гелии получены наноплаутины палладия, платины и ниобия, состоящие из нанопроволок диаметром 3—4 нм и средней длиной около 200 нм. При тестировании наноплаутинов в реакции окисления CO кислородом заметный выход CO₂ наблюдался при 573 К для всех катализаторов. По данным ПЭМ палладиевые и платиновые нанопроволоки на воздухе при этой температуре распадаются на цепочки, состоящие из отдельных наночастиц; проволоки ниобия остаются неповрежденными. По данным РФЭС контакт проволоки ниобия с кислородом приводит к окислению ниобия в Nb₂O₅, палладиевые нанопроволоки частично окисляются, тогда как платиновые нанопроволоки остаются в металлическом состоянии. Несмотря на существенные различия в морфологии и структуре, активность исследованных нанопроволок металлов в окислении CO достаточно близка.

Ключевые слова: катализ, окисление CO, металлы, нанопроволоки, сверхтекучий гелий.

Квази-1D металлы или тонкие одномерные проволоки (НП) привлекают растущий интерес в связи с их уникальными свойствами, такими как высокое соотношение поверхность/объем, высокая кривизна поверхности, механическая эластичность, проводимость [1—3]. Эти свойства открывают новые возможности их использования, включая нанокатализ [4—7]. Кривизна поверхности активной фазы является важным параметром, определяющим эффективность работы нанокатализаторов. Поэтому при прочих равных условиях (химический состав, удельная поверхность и др.) нанопроволоки переходных металлов, также как наночастицы (НЧ) и нанопленки с наноразмерными складками, активны в катализе [8].

Окисление CO широко используется как тестовая реакция для решения фундаментальных проблем гетерогенного катализа, связанных с размерно-зависимыми свойствами наночастиц, влиянием синтетических способов, путями их стабилизации и структуризации их поверхности, ролью взаимодействия металл — носитель [9]. Конечно, удельная (отнесенная к единице поверхности) каталитическая активность НП не должна полностью совпадать с активностью НЧ с близким диаметром. Степень окисления ме-

талла, форма, шероховатость поверхности и даже электрический заряд наноструктуры могут быть различными для НП и НЧ, и влияние этих характеристик на каталитическую активность может быть существенным [10—12]. Изучение тонких проволок (квази-1D металлов), полученных методом лазерной абляции в сверхтекучем He [13], может представить особый интерес для катализа, потому что их использование позволяет, в принципе, уменьшить до минимума влияние взаимодействия металл — носитель на каталитический процесс, выделяя стадию реакции, непосредственно относящуюся к металлу в наноразмерном состоянии.

Важным достоинством метода лазерной абляции в сверхтекучем гелии является уникальная возможность выращивать тонкие проволоки любых металлов и сплавов, обладающих плотной структурой и правильной формой. Строго говоря, продуктом нашего метода является наноплаутина, представляющая собой трехмерную сетку соединенных между собой электрическими контактами нанопроволок одной и той же, но различной для различных металлов толщины. В дальнейшем НП могут быть осаждены на различные поверхности, в том числе на используе-

мые в просвечивающих электронных микроскопах покрытые углеродом металлические сетки с отверстиями микронного размера. Паутина натягивается на эти отверстия, что в принципе позволяет изучать ее каталитическую активность в отсутствие какого-либо носителя. При этом общая поверхность такой паутины достаточно велика, чтобы при ее использовании в качестве катализатора анализировать концентрацию продуктов реакции традиционными методами газовой хроматографии.

Окисление СО кислородом при стехиометрическом соотношении реагентов (СО 2 %, O₂ 1 % в He) было выбрано в настоящей работе в качестве модельной каталитической реакции. Такой выбор обусловлен главным образом тем, что мы ранее провели изучение этой реакции на нанопроволоках и наночастицах золота и меди [7] с близкими диаметрами. Показано, что при стехиометрическом содержании кислорода требовался значительный нагрев (до 550 и 600 К в случае НП и НЧ соответственно). Конечно, эти температуры значительно ниже температуры плавления T_m металлов, обычно используемых в качестве катализаторов, но они значительно выше температуры размораживания подвижности поверхностных атомов (температура Хюттига, Hüttig temperature), которая близка к $0,3T_m$ и составляет примерно 450 К для золота и меди. Для очень тонких (с диаметром менее 5 нм) НП это приводит к распаду на цепочки отдельных нанокластеров [13—15] из-за развития рэлеевской неустойчивости.

Поэтому в работе [7] мы, возможно, имели дело с НП, уже распавшимися на цепочки НЧ перед началом проведения реакции. В любом случае это исследование показало, что эффективность нанесенных на оксид алюминия Au-Cu(НП) в каталитическом окислении СО была выше, чем для Au-Cu(НЧ) с близким диаметром. В ходе последовательных циклов нагревание-охлаждение нанопроволоки Au-Cu(НП) быстро выходили на стационарный режим работы, характеризующийся необычно низкой (около 20 кДж/моль) энергией активации.

В настоящей работе мы решили сравнить и термическую стабильность, и каталитическую способность палладия, платины и ниобия, полученных методом лазерной абляции в сверхтекучем гелии. Эти металлы имеют температуры плавления 1828, 2041 и 2742 К соответственно. Температура Хюттига для Nb составляет около 900 К, что дает надежду на сохранение исходной морфологии НП Nb в катализе при температурах вплоть до 900 К. Температура Хюттига для Pd и Pt равна 550 и 612 К соответственно, поэтому в ходе окисления СО при температурах свыше 600 К нанопроволоки из этих металлов, скорее всего, будут распадаться на короткие

фрагменты (Pt) или даже отдельные частицы металлов (Pd). Таким образом, выбранные нами объекты исследования должны были помочь заметить различия в катализе на индивидуальных частицах палладия, несвязанных коротких фрагментах нанопластины из платины и цельной наноплаутины из ниобия.

Экспериментальная часть

Проволоки Pd, Pt и Nb получали в оптическом жидко-гелиевом криостате (Институт проблем химической физики РАН) с откачкой паров для перехода жидкого гелия при охлаждении в сверхтекучее состояние. Детали процедуры описаны ранее [1]. НП выращивались из атомов и небольших кластеров металлов, вводимых в сверхтекучий гелий при 1,7 К лазерной абляцией с поверхности погруженных в жидкий гелий металлических мишеней, как это было описано в работе [17]. Для абляции использовали твердотельный волноводный лазер Nd:LSB с диодной накачкой (длина волны 1,06 мкм, частота следования импульсов от 1 до 4 кГц, энергия и длительность импульса 10^{-4} Дж и 0,4 нс соответственно). Пластинки из Pd, Pt и Nb (99,999 % чистоты) использовали в качестве мишеней при абляции. Квантованные вихри возникали вследствие возмущающего действия лазера в его фокусе, т. е. в нужном месте в нужное время для того, чтобы являться темплатами для коагуляции металлических частиц.

Стандартные покрытые углеродом медные сетки (CCG) использовались как носители при приготовлении образцов для измерений методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Анализ морфологии поверхности образцов НП/ССГ проводили без какой-либо предварительной обработки на микроскопе JEM 2100F/UHR («JEOL») с разрешением 0,1 нм. Расшифровку структур металлов проводили с помощью энергодисперсионного анализа с применением рентгеновского спектрометра JED-2300.

Для создания НП-катализаторов наноплаутину помещали на поверхность тонкого микропористого стеклянного фильтра толщиной 0,1 см и диаметром 2,1 см. При выращивании катализатора время лазерной абляции составляло около 30 мин. За это время на стеклянный фильтр оседало около $1 \cdot 10^{-6}$ моль металла, образуя слой нанопластины толщиной 20—30 нм. Типичная микрофотография ПЭМ нанопластины представлена на рис. 1. Стеклянные фильтры, покрытые НП, использовали для анализа степени окисления нанесенных металлов методом РФЭС, проводившегося на спектрометре «Axis Ultra DLD» («Kratos Analytical Ltd») с использованием AlK_α-излучения (1486,6 эВ). Калибровку шкалы энергии связывания электронов проводили с исполь-

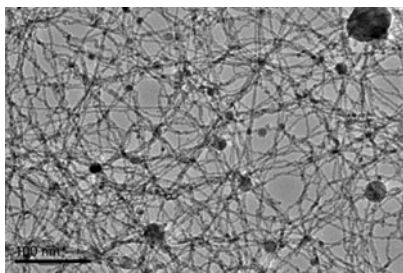


Рис. 1. Типичный вид металлических проволок, помещенных на поверхность стеклянного фильтра.

зованием внешнего стандарта (золотая фольга, $Au_{4f_{7/2}}$ 83,96 эВ).

Для изучения активности нанопроволок Pd, Pt и Nb применяли импульсный микрокаталитический метод, обычно используемый для тестирования катализаторов [7, 18, 19]. Окисление CO молекулярным кислородом проводили в трубчатом кварцевом реакторе в импульсном режиме. В типичных экспериментах образец НП/стеклянный фильтр помещали в реактор на фильтр Шотта ($S = 0,785 \text{ см}^2$). Гелий постоянно проходил через реактор при атмосферном давлении со скоростью 60 мл/мин. Когда устанавливалась требуемая температура в реакторе, импульс 1 мл газовой смеси ($\text{CO} : \text{O}_2 : \text{He} = 2 : 1 : 97 \text{ \% об.}$) при атмосферном давлении вводился в поток гелия. Количественный состав газа на выходе из реактора определяли методом газовой хроматографии на хроматографе ЛХМ-80 с детектором по теплопроводности и колонкой (длина 1 м, внутренний диаметр 2 мм), наполненной Porapak Q. Конверсию CO рассчитывали по площадям пиков CO и CO_2 с использованием калибровочных кривых. Для определения стационарной конверсии CO при заданной температуре (α) использовали от 10 до 30 импульсов реагентов. Измеренная таким образом температурная зависимость конверсии CO, далекой от ее предельного значения, отражает температурную зависимость скорости каталитической реакции.

Результаты и обсуждение

Морфология нанопроволок Pd, Pt и Nb

Чтобы понять, как меняется структура НП при температурах, типичных для тех, при которых проводилась каталитическая реакция, была исследована морфология исходных образцов НП/CCG и образцов, нагретых на воздухе до 623 К и выдержанных 1 ч при этой температуре. Результаты приведены на рис. 2. Левая часть рис. 2 иллюстрирует морфологию НП палладия, платины и ниобия сразу после их синтеза, правая часть показывает морфологию тех же НП после их отжига.

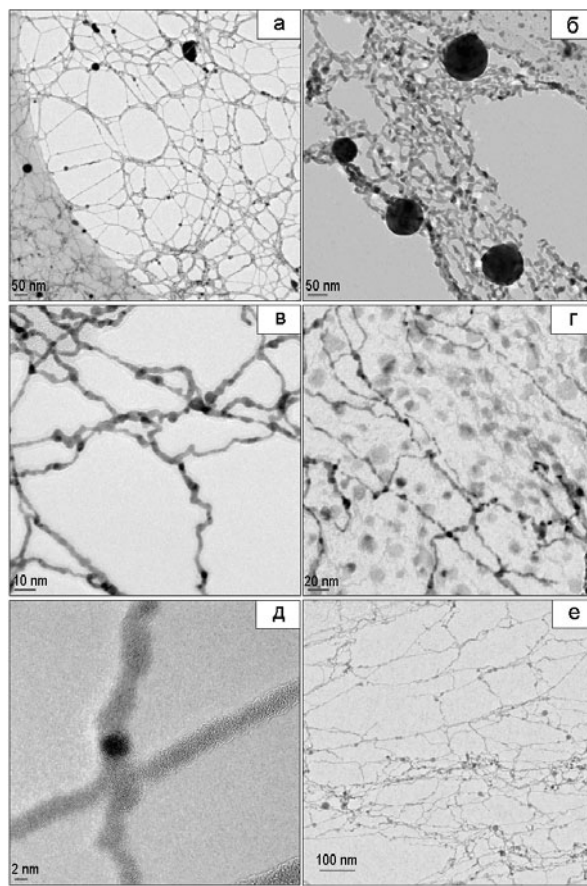


Рис. 2. Микрофотографии ПЭМ проволок Pd (а, б), Pt (в, г) и Nb (д, е): а, в, д — проволоки при комнатной температуре; б, г, е — предварительно нагретые до 623 К в атмосфере воздуха.

Как видно из рис. 2, а, НП Pd представляет собой трехмерную паутину, сшитую из отдельных нанопроволок. Согласно измерениям ПЭМ проволоки палладия имеют диаметр 4 нм. Средняя длина нанопроволок составляет около 200 нм. В образце также присутствует небольшое число сферических частиц размером 30—60 нм (около пяти частиц на площади $1000 \times 1000 \text{ нм}$). Одновременное образование проволок и частиц представляет собой обычное явление при лазерной абляции металлов [20]. Нагревание НП Pd приводит к распаду проволок металла и агрегации продуктов распада в частицы размером 13—25 нм (рис. 2, б). При этом некоторые частицы спекаются в «огромные» агломераты размером 100—200 нм (рис. 2, б). Диаметр исходных проволок платины равен 3 нм, размер сферических частиц в НП составляет 8—20 нм (рис. 2, в). Нагревание НП Pt приводит к распаду проволок длиной 200 нм на короткие фрагменты с последующей агрегацией отдельных фрагментов в кластеры размером 10—16 нм (рис. 2, г).

Проволоки из ниобия имеют диаметр 3 нм. Размер сферических частиц в НП Nb равен 11—25 нм (рис. 2, *д*). В отличие от палладия и платины, нагревание нанопутины из тугоплавкого ниобия не приводит к заметным изменениям ее морфологии. Этот вывод следует из рис. 2, *е*. Видно, что нагрев не приводит ни к распаду нанопроволок, ни к их агломерации.

Таким образом, изученные в настоящей работе нанопроволоки металлов после их нагревания в воздухе имеют различную морфологию. При температуре 623 К, которая, как будет показано далее, является характеристической температурой для каталитической реакции окисления СО кислородом, нанопутина палладия полностью распадается на цепочки кластеров, нанопутина платины распадается на цепочки коротких изолированных фрагментов, а нанопутина ниобия не подвергается каким-либо видимым изменениям.

Эти результаты вполне понятны, поскольку температура Хьюттига для Pd ниже, чем характеристическая температура реакции 623 К, для Pt она лишь немного превышает 623 К, а для Nb она выше характеристической температуры почти на 300 К. Поэтому можно ожидать, что, в отличие от Pt и особенно от Pd, деструкция нанопутины Nb не должна происходить. Правда, для анализа с помощью электронного микроскопа нагревание образца проводилось на воздухе, что существенно отличалось от нагревания в каталитических тестах, проводимых в смеси, содержащей всего 1 % O₂, который к тому же быстро расходовался на окисление СО. Однако, по нашему мнению, эти отличия не могут быть кардинальными.

Электронные свойства нанопроволок Pd, Pt и Nb

При низких температурах в отсутствие контакта с кислородом нанопроволоки любых металлов обладают сквозной электрической проводимостью [13]. Чтобы убедиться в том, что пребывание нанопутины на воздухе не уничтожает электрические контакты между индивидуальными проволоками, между двумя позолоченными электродами была выращена нанопутина из платины. После синтеза криостат нагревался до комнатной температуры и газообразный гелий в нем аккуратно заменялся неосушенным воздухом. После выдерживания в этих условиях в течение трех месяцев сопротивление платиновой паутины электрическому току осталось практически неизменным. Аналогичному тесту была подвержена паутинка ниобия. Как показано на рис. 3, электрическое сопротивление нанопутины из ниобия при нагревании в гелии до комнатной температуры было конечным и небольшим по величине; замена гелия в

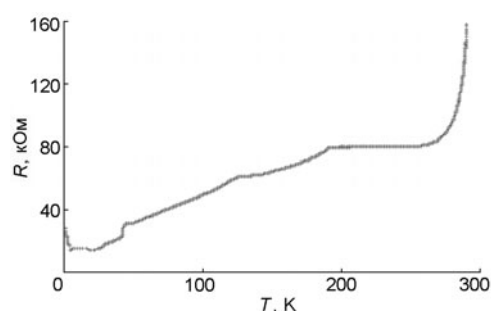


Рис. 3. Зависимость электрического сопротивления проволоки Nb от температуры.

криостате на воздух сразу привела к полному исчезновению проводимости, что, очевидно, связано с окислением ниобия.

Строго говоря, каталитическая активность может зависеть от степени окисления нанесенного на поверхность катализатора металла [8—11]. Отметим, что после нагревания до комнатной температуры и извлечения из криостата для анализов и/или дальнейшего использования как катализаторов нанопроволоки относительно длительное время контактировали с воздухом. Кроме того, в условиях каталитических экспериментов реактор нагревался до довольно высоких температур, а реакционная смесь содержала кислород. Поэтому степень окисления металла в исходных проволоках и проволоках, имевших контакт с кислородом, могла отличаться. Для проверки этой гипотезы нанопроволоки металлов после их длительного пребывания на воздухе при комнатной температуре и после проведения каталитической реакции были изучены с помощью РФЭС.

РФЭС-спектры образцов Pd, Pt и Nb после их контакта с воздухом при комнатной температуре представлены на рис. 4, *а*, *б*, *в* соответственно. Заметим, что наиболее стабильными оксидами палладия являются PdO и PdO₂. Таким образом, три формы палладия (PdO, PdO₂ и Pd⁰) или их комбинации могут существовать в НП Pd, вынесенных на воздух. Согласно [21—23] энергия связывания электронов (E_b) Pd3d_{5/2} равна 335,1—335,4 эВ для Pd⁰, 336,8—337,2 эВ для PdO и 337,8—339,3 эВ для PdO₂. E_b Pd3d_{5/2} НП Pd равна 335,7 эВ (рис. 4, *а*), что наиболее вероятно указывает на присутствие Pd⁰ и оксида PdO в НП Pd. Согласно [23—25] E_b Pt4f_{7/2} равна 71,2—71,5 эВ для Pt, 72,3—73,9 эВ для PtO и 74,1—74,9 эВ для PtO₂. Величина E_b Pt4f_{7/2} для НП Pt оказалась равной 71,2 эВ (рис. 4, *б*), поэтому есть основания полагать, что НП Pt содержит нульвалентную платину. E_b Nb3d_{5/2} для НП Nb равна 207,1 эВ (рис. 4, *в*), что близко к величине 207,2 эВ для Nb₂O₅ [23]. Особенно важно отметить, что ниобий не окисляется в NbO, обладающий металлической про-

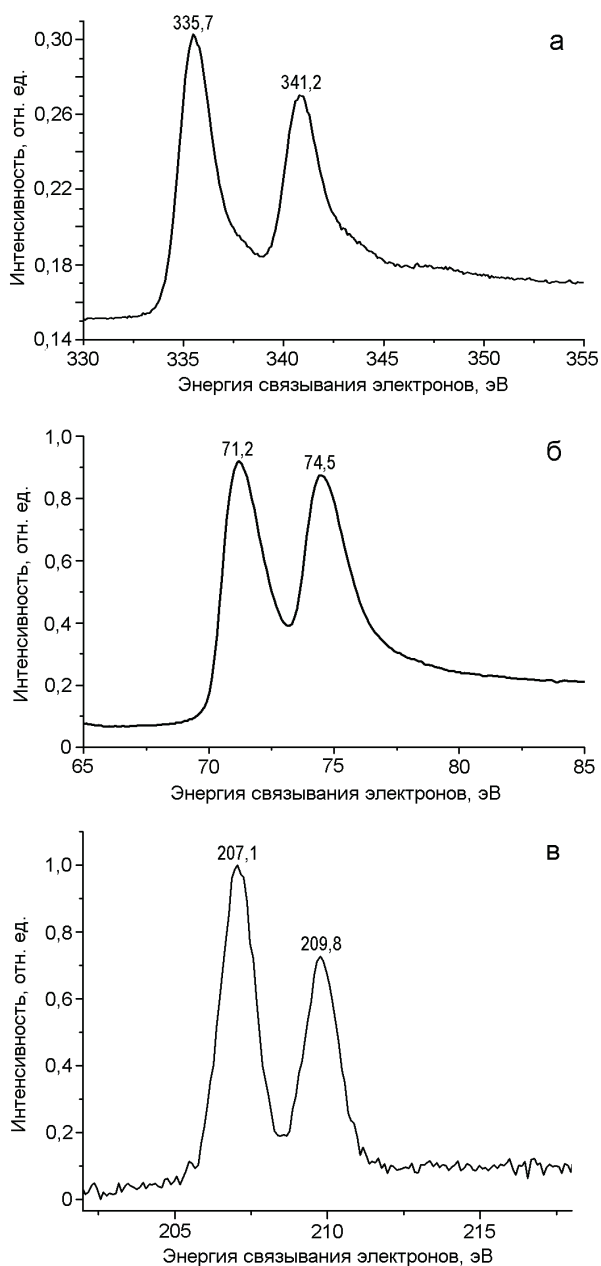


Рис. 4. РФЭ-спектры проволок Pd_{3d} (а), Pt_{4f} (б) и Nb_{3d} (в) перед катализом.

водимостью (и даже сверхпроводимостью при низких температурах). Вместо этого при окислении образуется являющийся изолятором Nb₂O₅.

К нашему удивлению РФЭ-спектры образцов Pd, Pt и Nb после катализа оказались идентичны РФЭ-спектрам, снятым для образцов перед катализом (см. рис. 4). По нашему мнению, этот результат свидетельствует в пользу обратимости редокс-процессов при контакте НП с реагентами (O₂ и CO). В этом случае, когда НП удаляются из реактора для

записи РФЭ-спектров, электронное состояние металлов в НП возвращается к начальному.

Каталитическое окисление CO в присутствии нанопроволок Pd, Pt и Nb

На рис. 5 представлены температурные зависимости конверсии CO в присутствии НП палладия, платины и ниобия от числа импульсов, введенных в реакционную смесь. Рис. 5, а, в и д соответствует последовательному повышению температуры реактора, рис. 5, б, г и е демонстрирует результаты, полученные при последующем снижении температуры.

Видно, что для всех металлов заметная каталитическая активность их НП проявляется только после нагревания до 523 К. В области 573—623 К при фиксированной температуре конверсия CO в случае палладия возрастает от импульса к импульсу, достигая 95 ± 5 % после 7—15 импульсов (рис. 5, а). Аналогичная разработка имеет место и для нанопроволок из Pt и Nb (рис. 5, в и д). Чтобы понять причины такого необычного поведения, требуются более детальные исследования. Сейчас мы можем только перечислить несколько возможных причин. Учитывая данные ПЭМ для НП Pd и Pt, их разработка при нагреве может быть связана с распадом исходных НП при 623 К (рис. 2, а—г). Однако, как следует из рис. 2, д и е, разработка устойчивых к распаду проволок ниобия уже не может быть объяснена в рамках этой гипотезы. Из работ [8—10, 21] известно, что на активность катализаторов окисления CO сильно влияет отношение M(0)/M(+n). Соответственно, причина разработки НП может быть связана с различными скоростями окисления Pd, Pt и Nb кислородом и восстановления их оксидов с помощью CO. Нельзя также исключить, что особенности поверхности различных НП, которые определяют силу адсорбции и активации субстратов реакции и, следовательно, каталитические свойства НП, могут быть модифицированы при контакте с молекулами реагентов и продуктов. Такого типа явления обсуждаются в работах [8—10].

Стационарная конверсия CO, равная 95 ± 5 %, реализуется уже после первого импульса для каждой из исследованных нами НП, нагретых свыше 623 К. Она, по сути, отвечает полному превращению и, как видно из рис. 5, а, в, д и рис. 6, а, не зависит ни от природы металла, ни от дальнейшего нагрева катализаторов до 723 К. При понижении температуры от 723 до 673 К предельная конверсия CO достигается также после первого ввода реагентов (рис. 5, б, г, е). Дальнейшее понижение температуры от 673 до 498 К приводит к уменьшению стационарной конверсии CO (рис. 6, б). Стоит отметить, что при охлаждении нанопутин всех металлов наблюдается рост их ка-

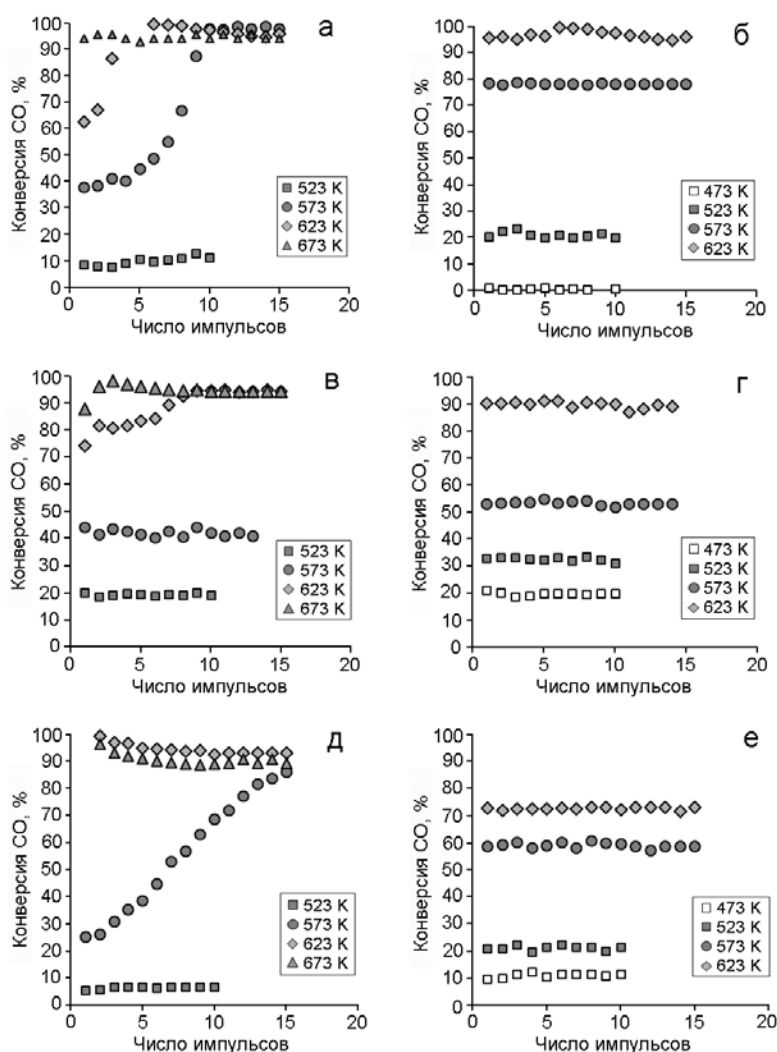


Рис. 5. Конверсия СО на проволоках Pd (*a, б*), Pt (*в, г*) и Nb (*д, е*) как функция числа реакционных импульсов: *a, в, д* — режим нагревания; *б, г, е* — режим охлаждения.

талитической активности в области низких температур (рис. 6, *a* и *б*). Так, конверсия СО на НП Pd, Pt и Nb при 523 К в режиме охлаждения равна 15, 15 и 23 % соответственно, а в режиме нагрева конверсия составляет 5, 6 и 13 % соответственно. Для выяснения причин такого необычного поведения необходимы дальнейшие исследования.

Наиболее важный практический результат настоящей работы состоит в том, что количества наноплаутины, полученной экзотическим низкотемпературным методом, достаточно для их тестирования как нанокатализаторов в стандартных условиях и с применением обычных методов аналитической химии. С научной точки зрения главный и неожиданный результат заключается в том, что каталитическая активность нанопроволок Pd, Pt и Nb в окислении СО кислородом близка по величине и регистрируется в одинаковом температурном диапазоне. Необходимо

отметить, что металлы, выбранные объектами исследования в настоящей работе, интересны тем, что их работа выхода электрона значительно различается, составляя для Nb, Pd и Pt величины 4,37; 4,98 и 5,42 эВ соответственно. Однако мы не обнаружили большой разницы в каталитической активности металлических Pt и Pd. Кроме того, Nb не может рассматриваться в этом ряду, потому что в условиях реакции согласно данным РФЭС ниобий полностью окисляется до Nb_2O_5 . Следовательно, механизм окисления СО на Pt и Pd должен отличаться от механизма для Nb_2O_5 [26].

Если принять к сведению приведенные соображения, то представляется удивительным, что поведение НП в окислении СО столь близко и для цепочек наночастиц на поверхности стеклянного фильтра, возникающих при распаде палладиевой проволоки, и для цепочек отдельных фрагментов нитей — продуктов

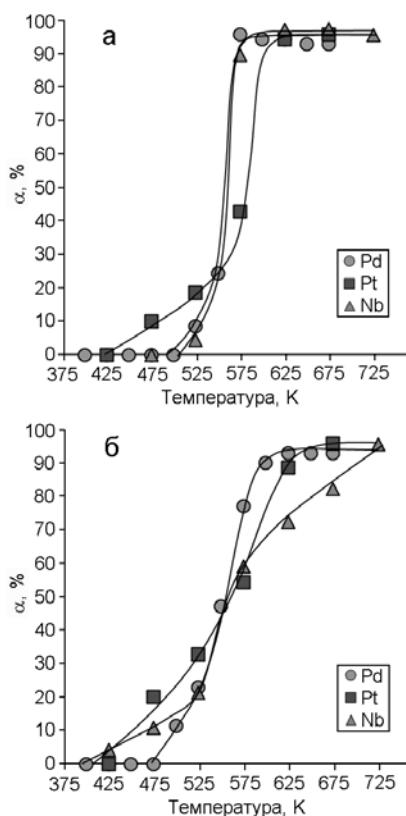


Рис. 6. Стационарная конверсия CO (α) на проволоках Pd, Pt и Nb как функция температуры реакции (T): *a* — режим нагревания; *b* — режим охлаждения.

деструкции платиновой проволоки, и для стабильных длинных проволок оксида ниобия. Такое поведение было настолько неожиданным, что мы регулярно повторяли холостые опыты, которые показывали, что в отсутствие нанопаутины на фильтре в реакторе окисления CO в CO₂ не происходило во всем доступном температурном диапазоне. Таким образом, каталитическая неспецифичность, найденная в настоящей работе, не является артефактом. Возможно, за нее ответственны фундаментальные причины, которые нам еще предстоит обнаружить в будущих исследованиях.

Тем не менее некоторые существенные выводы, касающиеся природы высокой каталитической активности наноструктурированных металлов, могут быть сделаны уже сейчас. В частности, эффект близости, обсуждаемый в работе [27], не может играть существенную роль в эффективности нанокатализаторов. Действительно, в отличие от стохастического распределения отдельных наночастиц, иммобилизованных на носителе, в случае распавшихся нанопроволок всегда имеется два очень близких соседа, содержащих катализатор. Тем не менее характеристики окисления стохастически расположенными наночастицами и упо-

рядоченными цепочками наночастиц — продуктами распада нанопроволок — практически не отличаются.

Наиболее интересным дальнейшим применением НП в катализе представляется возможность контроля каталитического процесса во внешнем электрическом поле при использовании электрически связанных НП вместо индивидуальных НЧ. Поскольку редокс-процессы содержат стадии обмена электронами между катализатором и реагентами, эффект влияния электрического поля может быть значительным. Теоретические обоснования этого эффекта приведены в работе [28]. Однако мы не нашли работ, в которых такой эффект был бы обнаружен экспериментально. Наиболее близкая теоретическая работа посвящена *ab initio* расчетам влияния электрического поля на каталитическое окисление CO на наночастицах золота, иммобилизованных на графене [29]. В частности, в этой работе показано, что электрическое поле имеет различное по знаку влияние на адсорбцию реагентов и десорбцию продукта реакции. Это означает, что для данной каталитической реакции и данного переходного металла должны существовать величина и знак приложенного поля, отвечающие максимальной скорости процесса в целом.

Заметим, что в любом случае, чтобы повлиять на химическую реакцию, электрическое поле должно быть слишком большим для его использования в обычных химических реакторах. Только в нанокатализе вследствие малого размера наночастиц большая величина силы электрического поля E может быть создана вблизи поверхности при умеренном приложенном напряжении U . Уже в первых экспериментах [7] показано, что полученная нашим методом нанопаутина позволяет в принципе создавать большие электрические поля при проведении каталитической реакции. Действительно, вследствие ее сквозной проводимости, подтвержденной прямыми измерениями [2, 30], электрическое напряжение, приложенное к краям нанопаутины, должно появиться в ее центре даже в отсутствие проводящей основы. Это важно, так как проводящий носитель на порядки величины ослабляет поле вблизи поверхности лежащей на носителе паутины. К тому же, используя свободно висящую паутину как катод, мы наблюдали значительную полевую эмиссию электронов при приложении к отстоящему от нее на расстоянии в 4 мм аноду напряжения всего 30 В [2].

Таким образом, лазерной абляцией металлических мишеней в сверхтекучем гелии при 1,7 К получены нанопаутины, состоящие из электрически соединенных нанопроволок из Pd, Pt и Nb. Из данных ПЭМ следует, что диаметр всех нанопроволок равен 3–4 нм, при этом средняя длина отдельных нанопроволок в нанопаутине составляет около 200 нм.

Паутины, полученные из Pd и Pt, распадаются при нагревании до 623 К на воздухе с образованием цепочек наночастиц или фрагментов нитей длиной 10—40 нм. Структура паутины Nb остается неизменной при нагревании от 1,7 до 573 К. Согласно данным РФЭС нанопроволоки Pd состоят из металла, покрытого тонким слоем оксида. Нанопроволоки Pt целиком состоят из металлической платины. При нагревании ниобиевых нанопроволок металл полностью окисляется до Nb₂O₅ (во время каталитической реакции ввиду малого парциального давления кислорода в реакционной смеси может происходить частичное восстановление).

Катализаторы на основе Pd, Pt и Nb проявляют заметную активность в окислении СО начиная с 523 К. В режиме нагрева наблюдается разработка всех трех катализаторов в зависимости от числа импульсов смеси СО + О₂. Так, в области 573—623 К при фиксированной температуре конверсия СО возрастает от импульса к импульсу, достигая стационарной величины 95 ± 5 %. Дальнейший нагрев до 723 К не приводит к снижению предельной конверсии СО, которая реализуется сразу же после 1-го впрыска реагентов. В режиме последующего охлаждения все катализаторы приобретают повышенную активность при низких температурах.

Важной целью настоящей работы было определение направления будущих исследований. Как оказалось, основным препятствием для использования нанопутин переходных металлов в катализе является их недостаточная термическая стабильность. Поэтому представляется перспективным использование нанопроволок из высокоактивной платины, но при не очень высоких температурах, например в каталитической реакции окисления СО воздухом. В этом случае, как показано в работе [5], активность полученных обычными методами коротких проволок Pt высока уже при комнатной температуре. Альтернативный путь состоит в использовании нанопроволок из очень тугоплавких металлов, таких как рений или сплав рений-вольфрам [17].

Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 14-13-00574). Каталитические исследования проведены на оборудовании Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова (Программа развития МГУ). Авторы благодарят К. И. Маслакова и А. В. Егорова за анализы методами РФЭС и ПЭМ.

Литература

- Gordon E. B., Karabulin A. V., Matyushenko V. I. et al. // J. Exp. Theor. Phys. — 2010. — **112**. — P. 1061—1070.
- Gordon E. B., Karabulin A. V., Matyushenko V. I. et al. // Appl. Phys. Lett. — 2012. — **101**. — P. 052605-1—052605-5.
- Loubat A., Lacroix L.-M., Robert A. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2015. — **119**. — P. 4422—4430.
- Alia S. M., Duong K., Liu T. et al. // ChemSusChem. — 2012. — **5**. — P. 1619—1624.
- Zhu H., Wu Z., Su D. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 2015. — **137**. — P. 10156—10159.
- Guo Sh., Li D., Zhu H. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2013. — **52**. — P. 3465—3468.
- Gordon E. B., Karabulin A. V., Matyushenko V. I. et al. // Gold Bull. — 2015. — **48**. — P. 119—125.
- Chen M. S., Goodman D. W. // Science. — 2004. — **306**. — P. 252—255.
- Freund H.-J., Meijer G., Scheffler M. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2011. — **50**. — P. 10064—10094.
- Cuenya B. R. // Thin Solid Films. — 2010. — **518**. — P. 3127—3150.
- Ellert O. G., Tsodikov M. V., Nikolaev S. A., Novotortsev V. M. // Russ. Chem. Rev. — 2014. — **83**. — P. 718—732.
- Ростовщикова Т. Н., Локтева Е. С., Кавалерская Н. Е. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2013. — **49**, № 1. — С. 37—42. — [Theor. Exp. Chem. — 2013. — **49**, N 1. — P. 40—45 (English translation)].
- Gordon E. B., Karabulin A. V., Morozov A. A. et al. // J. Phys. Chem. Lett. — 2014. — **5**. — P. 1072—1076.
- Gordon E. B., Karabulin A. V., Matyushenko V. I. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2014. — **16**. — P. 25229—25233.
- Gordon E. B., Karabulin A. V., Matyushenko V. I. et al. // J. Phys. Chem. A. — 2015. — **119**. — P. 2490—2501.
- Volk A., Knez D., Thaler P. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2015. — **17**. — P. 24570—24575.
- Gordon E. B., Karabulin A. V., Matyushenko V. I. et al. // Laser Phys. Lett. — 2015. — **12**. — P. 096002-1—096002-7.
- Nikolaev S. A., Golubina E. V., Kustov L. M. et al. // Kinet. Catal. — 2014. — **55**. — P. 311—318.
- Nikolaev S. A., Golubina E. V., Krotova I. N. et al. // Appl. Catal. B. — 2015. — **168/169**. — P. 303—312.
- Gordon E. B., Karabulin A. V., Matyushenko V. I. et al. // High Energ. Chem. — 2014. — **48**. — P. 206—212.
- Ivanova A. S., Slavinskaya E. M., Gulyaev R. V. et al. // Appl. Catal. B. — 2010. — **97**. — P. 57—71.
- Brun M., Berthet A., Bertolini J. C. // J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. — 1999. — **104**. — P. 55—60.
- Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy / Eds. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol. — Eden Prairie, MN : Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 1992.
- Parkinson C. R., Walker M., McConville C. F. // Surface Sci. — 2003. — **545**. — P. 19—33.
- Ono L. K., Croy J. R., Heinrich H., Cuenya B. R. // J. Phys. Chem. C. — 2011. — **115**. — P. 16856—16866.
- Royer S., Duprez D. // ChemCatChem. — 2011. — **3**. — P. 24—65.
- Nesselberger M., Roefzaad M., Hamou R. F. et al. // Nat. Mater. — 2013. — **12**. — P. 919—924.

28. *Catalysis and electrocatalysis at nanoparticle surfaces* / Eds. A. Wieckowski, E. R. Savinova, C. G. Vayenas. — New York : Marcel Dekker, 2003. DOI: 10.1201/9780203912713.
29. Lu Y. H., Feng Y. P. // *Sci. China. Phys. Mech. and Astron.* — 2011. — **54**. — P. 804—808.
30. Gordon E. B., Karabulin A. V., Matyushenko V. I. et al. // *Low Temp. Phys.* — 2010. — **36**. — P. 590—595.

Поступила в редакцию 28 марта 2016 г.

Квази-1D метали (Pd, Pt, Nb) як каталізатори окиснення CO

Є. Б. Гордон¹, А. В. Карабулін¹, В. І. Матюшенко¹, Т. Н. Ростовщикова², С. А. Ніколаєв², Є. С. Локтєва²

¹ Институт проблем химической физики РАН

просп. Академика Семенова, 1, Черноголовка 142432, Московская обл., Российская Федерация. E-mail: gordon.eb@gmail.com

² Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет

Ленинские Горы, 1, Москва 119991, Российская Федерация

Методом лазерної абляції металічних мішеней у надтекучому гелії одержано нанопавутини паладію, платини і ніобію, що складаються з нанодротів діаметром 3–4 нм і середньою довжиною близько 200 нм. При тестуванні нанопавутин в реакції окиснення CO киснем помітний вихід CO₂ спостерігався при 573 K для всіх каталізаторів. За даними ПЕМ паладієві і платинові нанодроти на повітрі при цій температурі розпадаються на ланцюжки, що складаються з окремих наночастинок; дроти ніобію залишаються неушкодженими. За даними РФЕС контакт дротів ніобію з киснем призводить до окиснення ніобію в Nb₂O₅, паладієві нанодроти частково окиснюються, тоді як платинові нанодроти залишаються в металічному стані. Незважаючи на істотні відмінності в морфології і структурі, активність досліджуваних нанодротів металів в окисненні CO досить близька.

Ключові слова: каталіз, окиснення CO, метали, нанодроти, надтекучий гелій.

Quasi-1D Metals (Pd, Pt, Nb) as Catalysts of CO Oxidation

E. B. Gordon¹, A. V. Karabulin¹, V. I. Matyushenko¹, T. N. Rostovshchikova², S. A. Nikolaev², E. S. Lokteva²

¹ Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

Prosp. Akademika Semenova, 1, Chernogolovka 142432, Moscow Region, Russian Federation. E-mail: gordon.eb@gmail.com

² Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry

Leninskie Gory, 1, Moscow 119991, Russian Federation

The nanowires of palladium, platinum, and niobium were produced by the method based on laser ablation of metal targets in superfluid helium. These nanowires consisted of nanowires with diameter of 3–4 nm and an average length of about 200 nm. When the nanowires were tested in CO oxidation with oxygen, a significant CO₂ output was observed at 573 K for all the catalysts. TEM analysis showed that the palladium and platinum nanowires in air already disintegrated at these temperatures into chains of separate nanoclusters. At the same time the wires of a refractory niobium remained intact. XPS analysis indicated that the contact with oxygen resulted in the niobium metal nanowire complete transformation into Nb₂O₅, the palladium nanowires was partly oxidized, while the platinum nanowire remained metal. Despite such strong differences in morphology and structure the activity of studied metal nanowires in CO oxidation is close enough.

Key words: catalysis, cooxidation, metals, nanowires, superfluid helium.