

УДК 546.59/.57+544.478

Изучение биметаллических нанокатализаторов на основе металлов 1-Б группы методом термoprogramмируемого окисления

Ефимов Сергей Андреевич^(*)

sir10.efimov@mail.ru

SPIN-код: 4801-6687

Пшеницын Михаил Борисович

pshenmichail@gmail.com

Антонов Алексей Юрьевич

alex.yu.antonov@gmail.com

Боева Ольга Анатольевна

olga_boeva@mail.ru

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Аннотация. В работе исследованы свойства наночастиц серебра и золота с помощью метода термoprogramмируемого окисления. Получены профили окисления для моно- и биметаллических систем. Выявлено, что свойства получаемых частиц зависят от способа нанесения прекурсоров.

Ключевые слова: наночастицы, серебро, золото, биметаллические наночастицы

Study of bimetallic nanocatalysts based on metals of group 1-B by the method of temperature programmed oxidation

Efimov Sergey Andreevich^(*)

sir10.efimov@mail.ru

SPIN-code: 4801-6687

Pshenitsyn Mikhail Borisovich

pshenmichail@gmail.com

Antonov Aleksey Yurievich

alex.yu.antonov@gmail.com

Boeva Olga Anatolievna

olga_boeva@mail.ru

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Abstract. The paper studies the properties of silver and gold nanoparticles using the temperature-programmed oxidation method. Oxidation profiles for mono- and bimetallic systems are obtained. It is revealed that the properties of the obtained particles depend on the method of applying precursors.

Keywords: nanoparticles, silver, gold, bimetallic nanoparticles

Введение. Исследование катализаторов гомомолекулярного изотопного обмена занимает важное место в работе с изотопами водорода. Отдельную группу среди них составляют катализаторы, получаемые методом пропитки носителя растворами прекурсоров (солей металлов) с дальнейшим термическим разложением. В нашей лаборатории проведено изучение каталитических свойств наночастиц металлов, получаемых данной методикой из прекурсоров, в реакциях дейтеро-водородного обмена и орто-пара конверсии против [1, 2]. Целью данной работы является изучение свойств катализаторов на основе наночастиц серебра и золота методом термoprogramмируемого

окисления (ТПО). Метод термопрограммируемого окисления (ТПО) — это метод анализа, используемый для изучения характеристик поверхностных слоев каталитических систем. Он основан на последовательном нагревании образца в присутствии кислорода и наблюдении за скоростью поглощения кислорода при разных температурах.

Методы и материалы; результаты. В работе исследованы катализаторы на основе наночастиц серебра и золота, полученных методом пропитки. Синтезированы образцы монометаллических частиц серебра и золота, образцы с последовательным нанесением двух металлов Au@Ag (прекурсор золота на подготовленной серебряной подложке) и Ag@Au (прекурсор серебра на подготовленной золотой подложке), а также образцы, полученные совместным нанесением компонентов Au_mAg_n с разными молярными соотношениями металлов — $m : n = 1 : 1, 1 : 3$ и $3 : 1$.

В качестве прекурсоров использованы: $AgNO_3$ (х.ч., ЛЕНРЕАКТИВ) и $HAuCl_4$ (растворение 99,99 масс.% золота в царской водке: HNO_3 , осч 18-4, Сигма Тек, HCl , осч 20-4, Сигма Тек), в качестве носителя: $\gamma-Al_2O_3$ (РК-062, Редкинский катализаторный завод).

Исследования проведены в стеклянной высоковакуумной установке в условиях программируемого нагрева со скоростью $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. Начальное давление кислорода составляло 1 Торр и отслеживалось мембранно-емкостным датчиком (CCR 364 Pfeiffer Vacuum, Германия).

Обсуждение. На профилях ТПО образца с серебряной оболочкой (рис. 1) видно, что у него имеется свой уникальный пик на $300\text{ }^\circ\text{C}$, и отсутствует пик около $200\text{ }^\circ\text{C}$ от серебра. Такой вид линий может свидетельствовать о том, что металлы образуют смешанные биметаллические структуры с достаточно сильным взаимодействием серебра с золотом, что приводит к смещению интенсивности низкотемпературного пика к $300\text{ }^\circ\text{C}$.

На профилях ТПО образца с золотой оболочкой (рис. 2) можно отметить, что область от 200 до $300\text{ }^\circ\text{C}$ может быть результатом влияния подложки из серебра на поверхностные частицы золота, облегчающего процесс окисления последнего, из-за чего оно начинается при более низких температурах.

На профилях ТПО образца с совместным нанесением металлов (см. рис. 1, 2) видно, что положение первого и второго пиков не идентичны положению пиков монометаллических частиц серебра и золота. Исходя из этого можно предположить, что в этом образце сформированы биметаллические структуры, в которых серебро и золото образуют смешанные частицы.

При сравнении профилей ТПО (рис. 3) видно, что все три образца демонстрировали схожее поведение: на каждом из них присутствуют три пика, которые по мере увеличения доли золота сдвигаются в сторону все более высоких температур, что может говорить о формировании во всех трех случаях похожих структур, в которых серебро увеличивает реакционную способность золота.

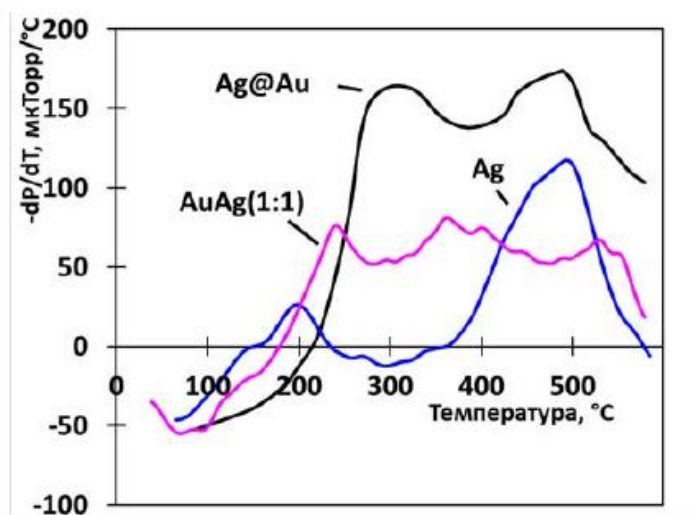


Рис. 1. Профили ТПО образцов: Ag; Ag@Au; AuAg

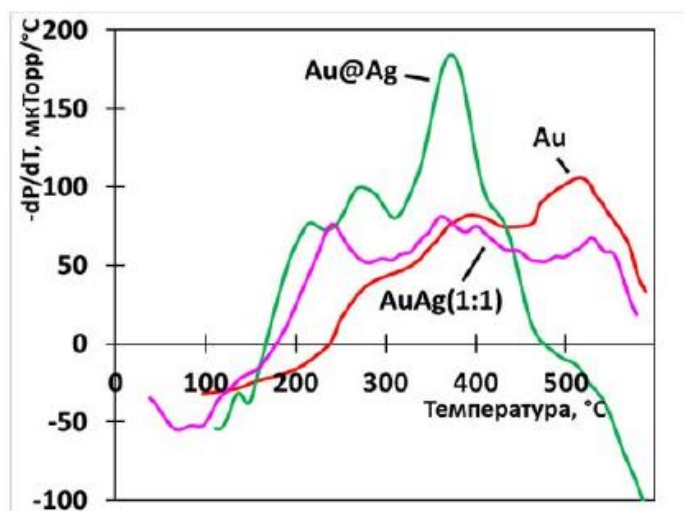


Рис. 2. Профили ТПО образцов: Au; Au@Ag; AuAg

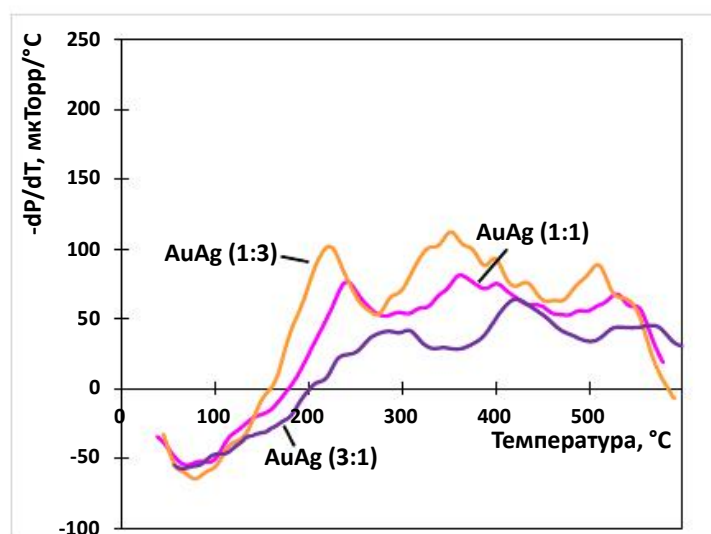


Рис. 3. Профили ТПО образцов: AuAg(1:1); AuAg(1:3); AuAg(3:1)

Заключение. В результате проведенных экспериментов можно сделать вывод, что структура биметаллических наночастиц зависит от способа нанесения прекурсоров, и уникальна для каждого из них; при этом последовательное нанесение металлов приводит к наиболее существенным изменениям в структуре частиц, что сказывается на каталитических исследованиях [1, 2].

Список источников

- [1] Леонова М.В., Пшеницын М.Б., Боева О.А. Исследование каталитических свойств наночастиц серебра в реакции дейтеро-водородного обмена. *Успехи в химии и химической технологии*, 2021, т. 35, № 9 (244), с. 140–142.
- [2] Pshenitsyn M.B., Boeva O.A. The Use of Isotopic Exchange in Molecular Hydrogen to Study the Physicochemical Properties of Bimetallic Nanoparticles. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2024, vol. 98, no. 12, pp. 2888–2890.