

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МЕТАЛЛОВ ВНУТРИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Головко Л.В.^{1*}, Поважный В.А.¹, Гомза Ю.П.², Бортышевский В.А.¹,
Несин С.Д.², Каменских Д.С.¹

¹Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, ул.Мурманская 1, Киев, Украина

²Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,
Харьковское шос., 48, Киев, Украина

*Тел/Факс: 38(044)559-66-18 E-mail: lgolovko@merlin.net.ua

Введение

Фрактальный подход к анализу структуры неупорядоченных наноразмерных и наноструктурированных систем успешно используется в настоящее время [1,2]. Мы воспользовались им при анализе структуры нанокластеров никеля, сформированных внутри нанопор углеродного носителя, и сопоставили их структуру с каталитической активностью в ряде реакций.

Материалы и методы

Высокопористый наноструктурированный углеродный материал готовили темплатным методом [3,4]. Никель осаждали на подложку методом [5] из его глиоксимата с последующим восстановлением до металла в токе водорода.

Малоугловое рассеяние рентгеновского излучения (МУР) исследовали, используя камеру Кратки. Для интерпретации кривых МУР использовали уравнения Бьюкейджа [6].

Изотермы адсорбции-десорбции азота снимали на Сорбтометре "KELVIN-1042". Распределение пор рассчитывали методом ВЖН.

Активность катализаторов Ni/C тестировали в реакциях катодного восстановления гидратированных протонов по методике [7] и гидрокрекинге изопропилбензола в мембранном реакторе по методике [8].

Результаты и дискуссия

Данные адсорбционных измерений показали, что средний размер пор углеродного носителя уменьшается на 1,6 нм после нанесения никеля и мало зависит от его концентрации, т.е. эффективный размер нанокластеров Ni в порах носителя составляет примерно 0,8 нм.

По данным МУР первичные поры наноуглеродного носителя имеют шероховатую поверхность и средний диаметр порядка 6 нм. На 2^м структурном уровне они упорядочены в массово фрактальные агрегаты со средним диаметром около 30 нм. При малом содержании Ni структурная упорядоченность материала сохраняется. Однако, при определенной концентрации Ni (около 2.5% для данного носителя) размеры первичных частиц 1^{го} структурного уровня увеличиваются, а наклон кривых МУР соответствует уже

массово фрактальной упорядоченности. Нанокластеры Ni, контактируя друг с другом, образуют дендритоподобную структуру, прорастая в соседние поры носителя. При увеличении концентрации Ni происходит уплотнение дендритов без существенного изменения общего характера структурной упорядоченности.

Тестирование каталитической активности показали, что наибольшей активностью в обоих изученных реакциях обладают, как раз, системы с дендритоподобной упорядоченностью нанокластеров Ni.

Выводы

Изучены особенности структурной упорядоченности нанопористого углеродного материала с нанесенными нанокластерами Ni методами МУР и адсорбции азота. Установлено, что именно сформированные в виде дендритоподобных образований нанокластеры Ni на углеродной поверхности обладают максимальной каталитической активностью в реакциях каталитического восстановления гидратированных протонов и гидрокрекинга изопропил бензола. Таким образом, возможна предварительная оптимизация качества катализаторов данного типа на основании их структурных исследований.

Литература

1. Beaucage G., Kammler H.K., Pratsinis S.E., J.Appl. Crystallogr. 2004; 37: 523.
2. Liu X.-M. and Fu S.-Y., J. Crystal Growth 2007; 306: 428.
3. Vasiliev A.N, Golovko L.V., at al. Micropor. Mesopor. Mater. 2007; 101: 342-347.
4. Barata-Rodrigues P.M., Mays T.J., Moggridge G.D., Carbon. 2003; 41: 2231-2246.
5. Catalyst supports and supported catalysts: Theoretical and applied concepts. By A.B. Stiles, Butterworth Publishers, Stoneham, MA 1987.
6. Beaucage G. J.Appl. Crystallogr. 1995; 29: 134-146.
7. Iwahara H., Matsumoto H., Takeuchi K., Solid State Ionics. 2000; 136: 133-138.
8. Hamakawa H., Hibino T., Iwahara H., Electrochem. Soc. 1993; 140: 459-462.