

УДК 54.44:546.92:544.023

**НОВЫЙ МЕТОД ОЦЕНКИ ДИСПЕРСНОСТИ НАНЕСЕННЫХ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ И СТЕПЕНИ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
С МАТРИЦАМИ-НОСИТЕЛЯМИ**© 2010 **Ф.В. Тузиков^{1,2*}, И.Э. Бекк^{1,2}, Н.А. Тузикова¹, В.И. Бухтияров^{1,2}**¹Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск²Новосибирский государственный университет

Статья поступила 5 ноября 2009 г.

С доработки — 3 марта 2010 г.

Предложен новый методический подход к изучению гетерогенных катализаторов с нанесенными металлическими наночастицами активного компонента. Показано, что использование рентгенограмм малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) от порошковых образцов матриц-носителей с нанесенными наночастицами металла (Pt, Pd и др.) в различных условиях контраста плотности дает ценную информацию о структуре и дисперсности активных компонентов, а также о взаимодействии их с поверхностью носителей для интегральной оценки образования прочной химической связи нанесенного металла с матрицей-носителем. Проведено сравнение значений определяемых структурных характеристик с данными других физико-химических методов, в частности, метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Новая методика проверена на математических моделях и применена к реальному гетерогенному катализатору Pt/ γ -Al₂O₃. Новый метод анализа данных МУРР позволяет диагностировать образование активных центров гетерогенных катализаторов и оптимизировать методики их приготовления.

Ключевые слова: катализ, гетерогенные катализаторы, распределение частиц по размерам, метод малоуглового рентгеновского рассеяния — МУРР или SAXS — метод контраста плотности.

ВВЕДЕНИЕ

Давно известно, что размер частиц нанесенного металла может не только изменять его структурные характеристики и электронные свойства, но и сильно влиять на каталитическую активность и селективность структурно-чувствительных каталитических реакций. В связи с этим при разработке нанесенных гетерогенных катализаторов особое значение придается исследованиям структуры и дисперсного состава наночастиц активного компонента, его доступной поверхности, координационных и электронных свойств, а также степени взаимодействия с матрицами-носителями. Для этой цели может использоваться целый ряд физико-химических методов исследования (ПЭМ, РФА, хемосорбция, ЭСДО, ИК спектроскопия адсорбированных молекул, РФЭС, XANES, EXAFS и др.). Наиболее традиционными методами оценки средних размеров частиц нанесенного металла являются ПЭМ и рентгеновская дифракция, при этом ПЭМ позволяет построить также распределение нанесенных частиц по размерам. Однако основным недостатком этих методов является низкая чувствительность к ультрадисперсным частицам нанесенного активного компонента, а в случае ПЭМ еще и изменение размеров, формы и структуры частиц под воздействием высокоэнергетического электронного пучка.

* E-mail: tuzikov@catalysis.ru

Хемосорбция в большинстве случаев позволяет определять доступную поверхность активного компонента, но является лишь косвенным методом определения размеров его частиц как в связи с возможными изменениями стехиометрии хемосорбции при переходе к ультрадисперсным частицам, так и из-за неполной доступности поверхности вследствие сверхсильного взаимодействия с носителем. В случае металлических нанокластеров также может дать представление о размерах нанесенных частиц на основании оценок средних координационных чисел при условии высокой упорядоченности столь малых и высокодефектных объектов, но становится малоприменимым для оценки размеров нанесенных оксидных частиц. Все эти методы дают полезную информацию о дисперсности, хотя и имеют свои ограничения, но когда координационные или электронные свойства поверхностных атомов изменяются вследствие изменения размеров наночастиц, они должны дополняться методом, нечувствительным к зарядовому состоянию и локальной структуре этих нанобъектов. Таков метод малоуглового рентгеновского рассеяния, особенно чувствительный к размеру и форме нанометровых кластеров, при этом его результаты практически независимы от детальной атомарной структуры этих кластеров.

Известно, что малоугловое рассеяние (*рентгеновских лучей, электронов, нейтронов, света*) — это группа высокоинформативных дифракционных методов изучения внутренней структуры веществ и материалов, имеющих неоднородности плотности 1—200 нм [1, 2], которые можно эффективно применять в физике конденсированного состояния (пленки, пластины); в материаловедении при изучении мезоструктур в сплавах, покрытиях и наноматериалах (нанотрубки, нановолокна, композиты); в химии при анализе высокодисперсных систем (порошки, золи); в молекулярной биологии при анализе природных полимерных веществ (белки, ДНК, комплексы и вирусы, мембраны). Применение этих физических методов оказалось эффективным не только при решении фундаментальных задач в физике, химии, биологии, но и при решении *технологических задач* в химических производствах, в металлургии, в биотехнологии и медицине. Метод малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР или SAXS — small-angle scattering) — это один из методов данной группы, пригодный для анализа наноструктурных образований в образцах различных веществ и материалов [2—9].

Математический аппарат метода был разработан для анализа обычных двухфазных систем, отличающихся электронной плотностью [1—5]. В случае гетерогенных катализаторов ситуация осложняется тем, что здесь мы имеем дело не с двухфазной, а с более сложной системой, в которой наряду с микрокристаллитами носителя (фаза I) имеется система пор с меньшей плотностью (фаза II) и наночастицы нанесенного активного компонента с большей плотностью (фаза III), причем эти три системы не являются независимой механической смесью, а могут взаимопроникать или взаимодействовать друг с другом. Взаимодействие фаз затрудняет использование таких простых подходов как вычитание рассеяния от матриц-носителей из рассеяния нанесенного катализатора, хотя в литературе имеются единичные примеры использования этого подхода для анализа подобных систем [10]. При этом отмечается, что предложенный подход применим только для анализа фракции ультрадисперсных частиц нанесенного металла (< 1 нм), а не всего активного компонента в целом. Поэтому остается потребность в разработке нового экспрессного и прямого метода анализа компонентов гетерогенных катализаторов, позволяющего получать как информацию о структуре и дисперсности нанесенных наночастиц активного компонента, так и о степени их взаимодействия с наночастицами матриц-носителей. Очевидно, что для решения сформулированных выше методических задач необходимо научиться из рентгенограмм МУРР от порошкообразных образцов гетерогенных катализаторов "вычленять" рентгенограммы от нанесенных наночастиц активного компонента; определять их распределение по размерам и оценивать степень взаимодействия с матрицами-носителями.

Для этой цели нами предлагается использовать физический метод МУРР в сочетании с изменением контраста плотности [1] для нивелирования вклада в дифрактограммы МУРР от матриц-носителей и их пористой структуры. Метод контраста основан на изменении рассеивающей способности наночастиц (или их отдельных компонентов) по отношению к окружающей частицы среде при варьировании плотности среды (например, вакуум, воздух, жидкий

нейтральный контрастер) с последующим сравнительным анализом набора полученных при этом рентгенограмм МУРР [1, 7].

Таким образом, целью нашей работы является разработка нового методического подхода для получения прямой структурно-дисперсной информации об активных компонентах гетерогенных катализаторов и их взаимодействии с носителями при использовании метода малоугловой рентгеновской дифрактометрии в сочетании с методом контраста.

Основные задачи исследования:

- 1) разработка и развитие теории нового методического подхода для анализа порошковых гетерогенных катализаторов методом малоугловой рентгеновской дифрактометрии;
- 2) иллюстрация нового подхода на математических моделях, получение оценок эффективности использования новой методологии;
- 3) экспериментальная проверка нового подхода на образцах реальных гетерогенных катализаторов, исследование структуры и дисперсного состава активных компонентов, сравнительный анализ полученных результатов с данными ПЭМ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анализ структуры и дисперсного состава порошковых образцов носителей и гетерогенных катализаторов проводили на малоугловых рентгеновских дифрактометрах производства фирмы Siemens (Германия) и Несус (Австрия) с возможностью термостабилизации образцов от 0 до 70 °С с точностью до $\pm 0,1$ °С.

Измерения рентгенограмм МУРР от образцов проводили в интервале углов $2\theta = 0,17—1,95^\circ$. В рентгенограммы вносили поправки на поглощение рентгеновского излучения, коллимацию рентгеновского пучка и фоновое рассеяние (использовали излучение CuK_α с $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). После процедур аппаратной коррекции из полученных экспериментальных данных вычисляли значения функций распределений наночастиц по размерам ($D_v(R)$). При вычислении функций распределения частиц по размерам были использованы подходы, описанные в [1] и доработанные нами [6—9]: форм-фактор однородных сферических частиц; встроенные в форм-факторы коллимационные поправки на длину и ширину рентгеновского пучка, рассчитанные предварительно в виде соответствующих матриц; процедуры оптимизации для определения весовых множителей гистограмм распределений.

Поскольку нейтральных веществ-контрастеров с типичной для матриц-носителей плотностью ($\rho = 2—4 \text{ г/см}^3$) найти не удалось, то для подавления вклада в рентгенограммы от структуры носителя использовали несколько отличающихся плотностью жидких веществ-контрастеров с последующей экстраполяцией данных МУРР до плотности носителя и математическим моделированием. Основные требования к контрастерам: необходимый уровень электронной плотности; низкий уровень поглощения рентгеновского излучения; способность к смачиванию частиц исследуемых веществ; химическая нейтральность к исследуемым веществам; доступность, низкая стоимость, безвредность в использовании. Выбранные жидкости-контрастеры — этиловый спирт ($\rho_0 = 0,8 \text{ г/см}^3$), дистиллированная вода ($\rho_0 = 1,0 \text{ г/см}^3$) и глицерин ($\rho_0 = 1,26 \text{ г/см}^3$) — полностью соответствовали приведенным выше требованиям.

Для анализов методом МУРР растертые в порошок образцы (сухие или пропитанные соответствующими жидкостями-контрастерами) объемом 0,05—0,2 см³ помещали в плоскостенную кювету с полимерными 0,1 мм стенками и толщиной слоя образца 1,0 мм. В качестве фонового рассеяния измеряли рассеяние от пустой плоскостенной кюветы или кюветы с жидкостями-контрастерами. Пропитку образцов жидкостями-контрастерами (спиртом, водой, глицерином) проводили следующим образом: в пластмассовые пробирки объемом 1,5 см³ заливали контрастер (~0,1 мл), к нему добавляли сухой, растертый в порошок образец до образования суспензии с густотой, достаточной для заправки в кювету, но не расслаивающейся за время съемки рентгенограмм (0,5 ч); далее суспензии образцов в жидкостях-контрастерах подвергали тщательному перемешиванию на вибрационном смесителе Bio Vortex V1 (BIOSAN) в течение

1 мин, а для удаления образующихся при встряхивании пузырьков воздуха пробирки центрифугировали на лабораторной центрифуге СМ-50 (ELMI) при 500 об/мин в течение 3 мин. Образовавшиеся влажные осадки помещали в кювету для измерения рентгенограмм МУРР.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что интенсивности МУРР связаны с плотностями исследуемых образцов (ρ) и окружающей рассеивающие наночастицы среды (ρ_0) как [3—5]:

$$I(h) \sim (\rho - \rho_0)^2.$$

Это обстоятельство и используют в методе контраста. Известно, что метод контраста позволяет разделять вклады от внешней формы и от внутренних неоднородностей наночастиц в дифракционные данные МУРР [1]. Для получения точного решения задачи методами МУРР и контраста мы использовали известное разложение интенсивности МУРР по методу Штурмана [11]

$$I(h) = I_s(h) + \Delta\rho \cdot I_{cs}(h) + (\Delta\rho)^2 \cdot I_c(h). \quad (1)$$

Здесь $\Delta\rho = \rho - \rho_0$; $I_c(h)$ — рассеяние на частице в однородном приближении; $I_s(h)$ — рассеяние на неоднородностях частицы; $I_{cs}(h)$ — перекрестный член, который характеризует взаимодействие неоднородностей с однородными частицами и для которого по неравенству Коши—Буняковского можно записать при любом h :

$$I_{cs}(h) \leq 2 [I_c(h) \cdot I_s(h)]^{1/2}. \quad (2)$$

Введенные таким образом составляющие интенсивности МУРР ($I_c(h)$, $I_{cs}(h)$ и $I_s(h)$) называют *базисными функциями*. Однако разложение (1) было получено авторами [11] для монодисперсных систем биологических наночастиц (макромолекул и комплексов) и для нашего случая не подходит. Поэтому значения $\Delta\rho$ в (1) мы определили не как разность между средней плот-

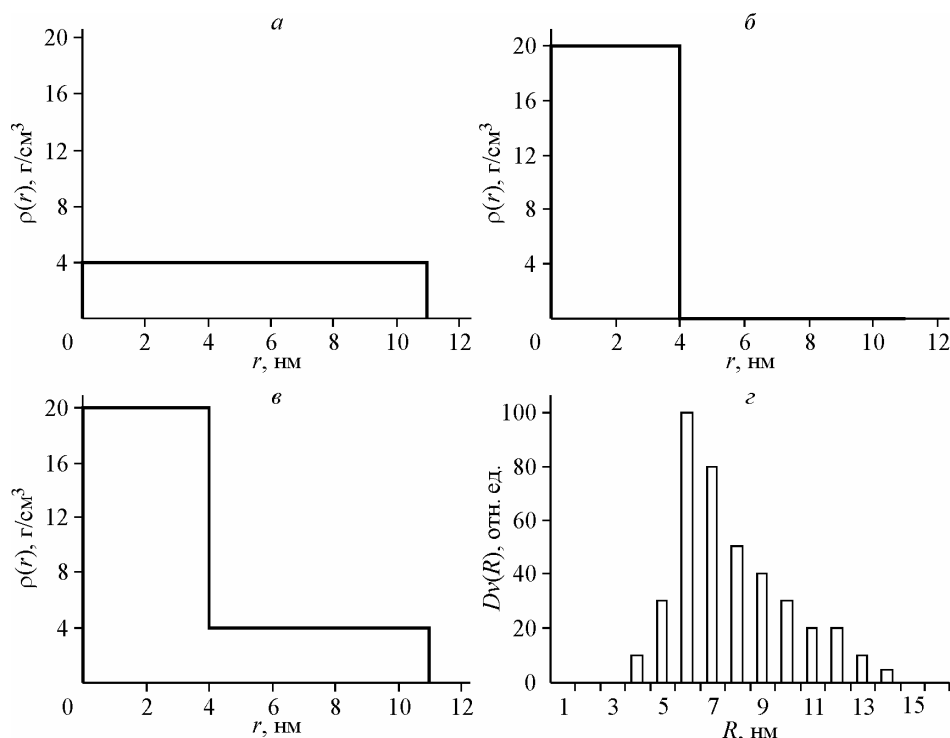


Рис. 1. Распределение плотности в модельных частицах матрицы-носителя (а), металлической платины (б) и катализатора, представляющего собой тот же носитель с нанесенными модельными частицами Pt⁰ (в), а также модельная функция распределения частиц матрицы-носителя по размерам (г)

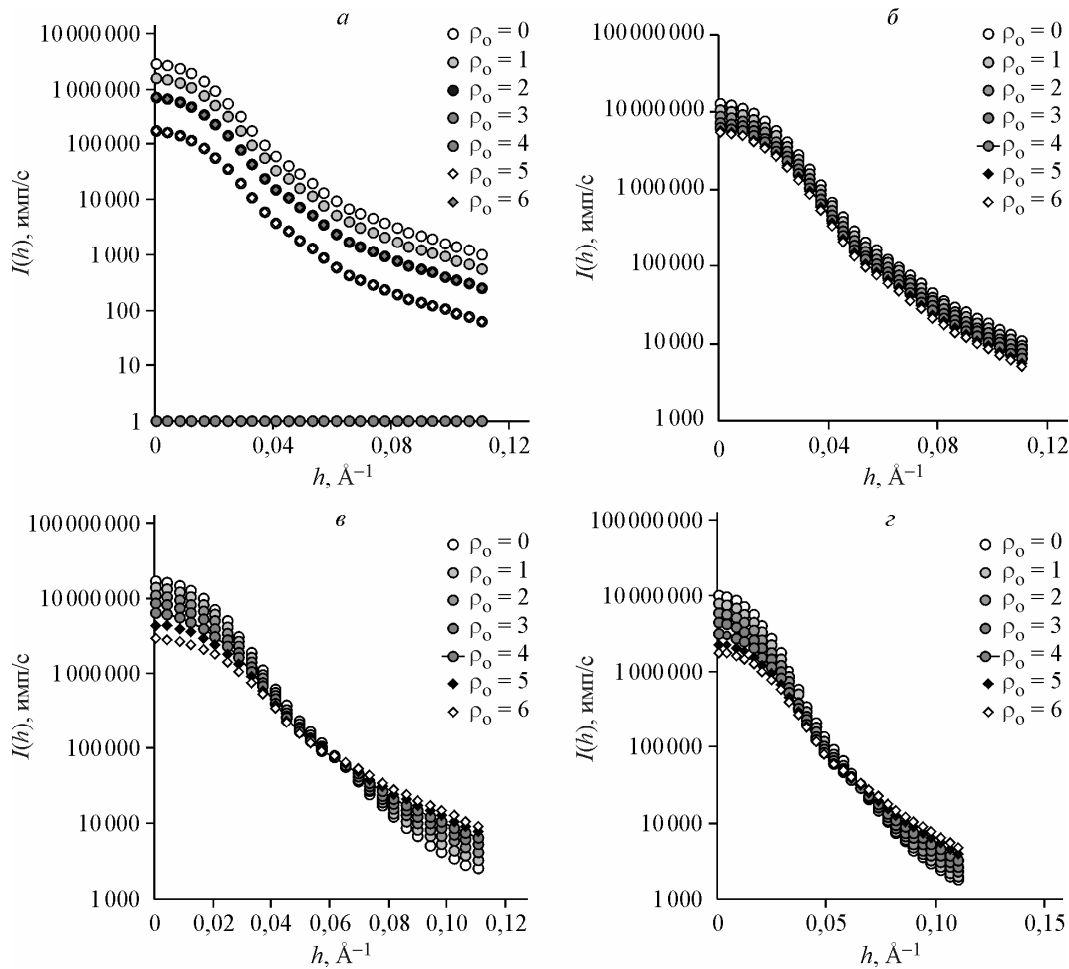


Рис. 2. Рассчитанные рентгенограммы МУРР при различных плотностях контраста для модельных двухкомпонентных систем: свободной матрицы-носителя (*а*), аддитивной механической смеси полидисперсных частиц Pt^0 с частицами носителя (*б*), катализатора с нанесенными на тот же носитель полидисперсными частицами металлической платины, прочно связанными с носителем (*в*), и того же катализатора, в котором только 50 % нанесенной платины прочно связано с носителем (*г*)

ностью наночастиц (ρ) и контрастера (ρ_0), а как разность между плотностью наночастиц матрицы-носителя (ρ) и контрастера (ρ_0). Из разложения (1) видно, что для устранения вклада структуры матриц-носителей необходимо использовать не менее трех отличающихся плотностью веществ-контрастеров с последующей аналитической экстраполяцией данных МУРР ($I(h)$ от ρ_0) до плотности порошковых матриц-носителей путем разложения рентгенограмм МУРР на базисные функции.

В качестве моделей частиц нами были использованы полидисперсные сферы, а заданные распределения плотности в модельных частицах матрицы-носителя, металлической платины и катализатора с нанесенными частицами Pt^0 , а также модельная функция распределения частиц матрицы-носителя по размерам имели вид, приведенный на рис. 1, *а–г*.

На рис. 2 показаны рассчитанные при различных плотностях контраста от 0 до 6 г/см^3 рентгенограммы МУРР от модельных систем — свободной матрицы-носителя (*а*), аддитивной механической смеси полидисперсных частиц Pt^0 с частицами носителя в отсутствие взаимодействия между ними (*б*), модельного катализатора с нанесенными на тот же носитель и прочно связанными с ним (т.е. образующими новые комплексы) полидисперсными частицами металлической платины (*в*) и (*г*) — 50 % смесь систем (*б*) и (*в*), когда половина нанесенной Pt^0 прочно связана

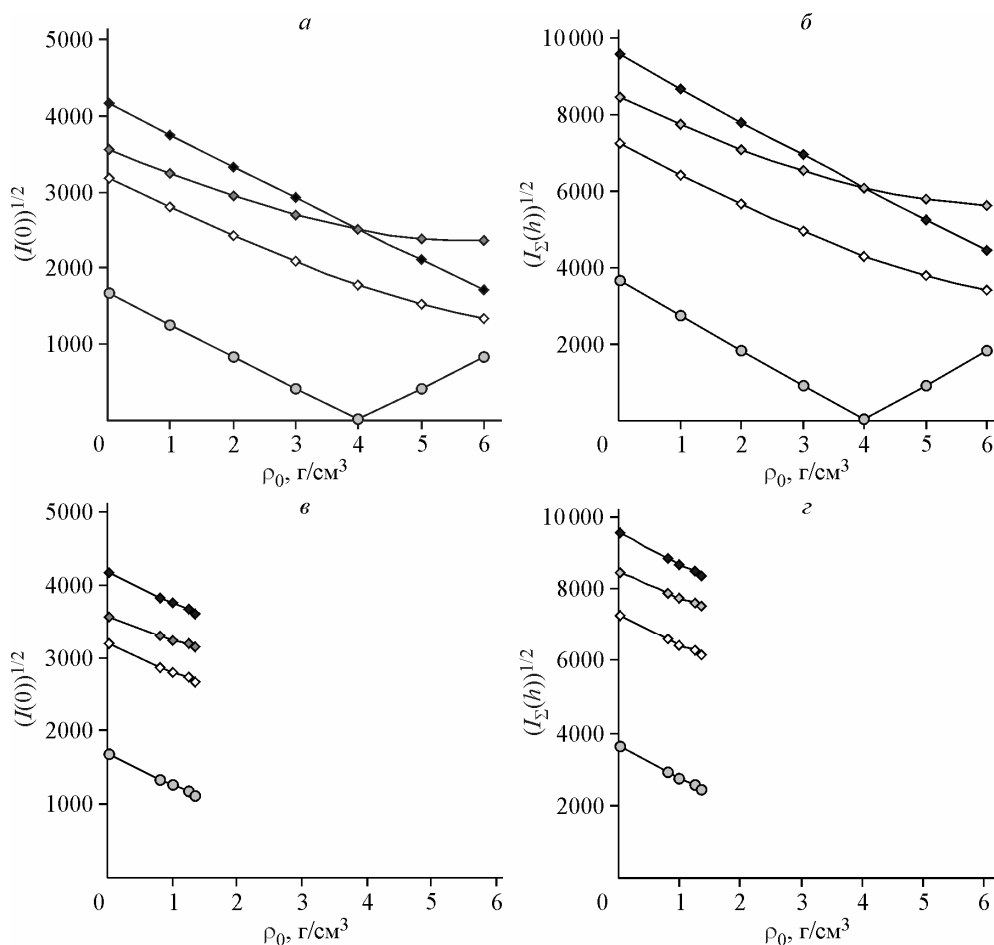


Рис. 3. Зависимости интенсивностей рассчитанных рентгенограмм МУРР $\sqrt{I(0)}$ (а, в) и $\sqrt{I_{\Sigma}(h)}$ (б, г) от плотности контраста (ρ_0) для модельных систем (см. рис. 2) от свободной матрицы-носителя (\bullet), аддитивной механической смеси полидисперсных частиц Pt^0 с частицами носителя (\diamond), катализаторов с нанесенными на тот же носитель полидисперсными частицами металлической платины, 100 % (\blacklozenge) или 50 % (\blacklozenge) из которых прочно связано с носителем

с носителем, а половина — слабо и не образует новых комплексов. Из модельных рентгенограмм МУРР видно, что при различных плотностях контраста для свободной матрицы-носителя (а) и аддитивной механической смеси частиц Pt^0 с носителем (б) рентгенограммы отличаются только множителями, а рентгенограммы МУРР для модельных катализаторов с нанесенными на тот же носитель частицами металлической платины (в, г) связаны между собой нелинейными зависимостями, что указывает на наличие взаимодействия между частицами Pt^0 и носителя и образование совместных комплексов.

На рис. 3 приведены графические зависимости $\sqrt{I(0)}$ и $\sqrt{I_{\Sigma}(h)}$ от ρ_0 (здесь $I(0)$ — интенсивность рассеяния в нулевой угол; $I_{\Sigma}(h)$ — суммарная интенсивность от данных МУРР, $h = 4\pi\sin(\theta)/\lambda$; 2θ — угол рассеяния; λ — длина волны излучения). Видно, что зависимости (а) и (б) от модельных систем близки к линейным вплоть до плотности модельной матрицы-носителя (4 г/см^3), причем графики от свободной матрицы-носителя пересекают ось ρ_0 при плотности, соответствующей матрице. На рис. 3, в, г приведены те же графические зависимости $\sqrt{I(0)}$ и $\sqrt{I_{\Sigma}(h)}$ от ρ_0 , но при плотностях предлагаемых в работе веществ-контрастеров (воздух, этиловый спирт, вода, глицерин).

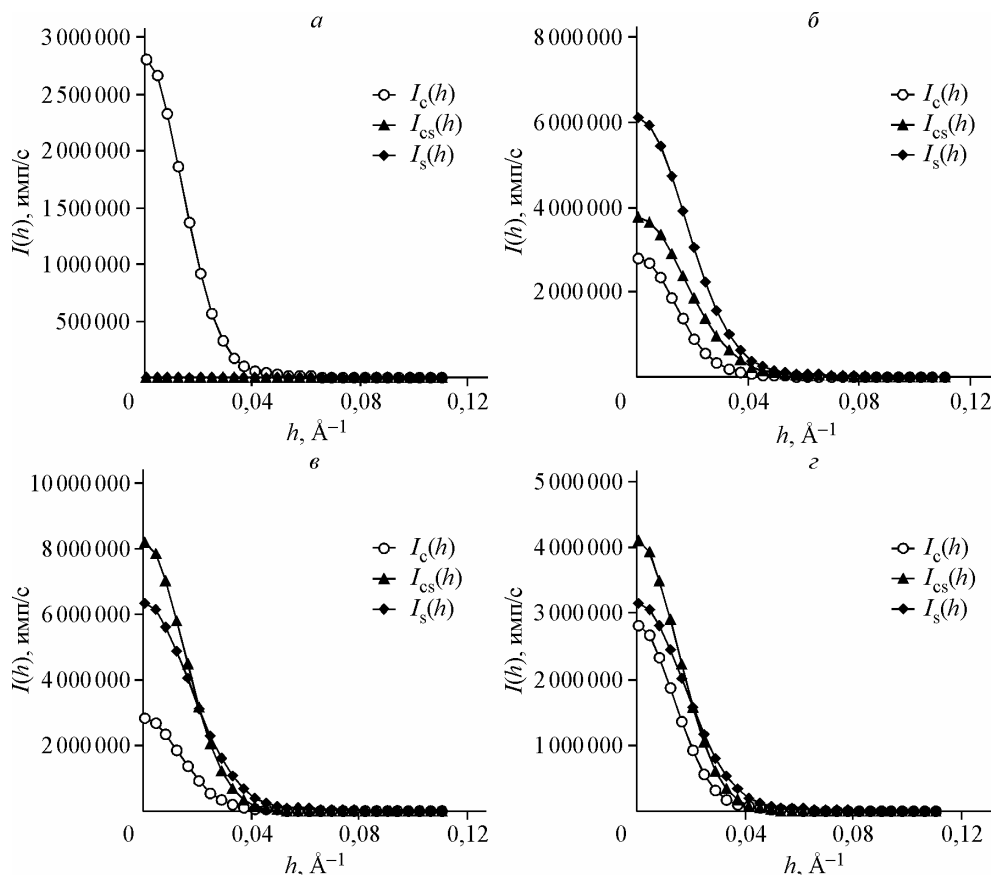


Рис. 4. Базисные функции ($I_c(h)$, $I_{cs}(h)$ и $I_s(h)$), восстановленные из модельных данных МУРР (см. рис. 2), рассчитанных при различных плотностях контраста для модельных двухкомпонентных систем: свободной матрицы-носителя (а), катализаторов с нанесенными на тот же носитель полидисперсными частицами металлической платины, 100 % (б) или 50 % (в) из которых прочно связано с носителем, а также для аддитивной механической смеси полидисперсных частиц Pt⁰ с частицами носителя (г)

На рис. 4 приведены базисные функции ($I_c(h)$, $I_{cs}(h)$ и $I_s(h)$), восстановленные из модельных рентгенограмм МУРР (см. рис. 2), рассчитанных при различных уровнях контраста, которые практически точно совпадают с ожидаемыми значениями.

Предложенный подход и разработанный метод анализа был применен для исследования реальных образцов матриц-носителей — силикагеля марки Таркосил и γ -Al₂O₃, а также образца экспериментального катализатора 1 % Pt/ γ -Al₂O₃. На рис. 5 приведены экспериментальные данные МУРР от исследованных образцов и зависимости интенсивностей МУРР от плотности контраста, а на рис. 6 — восстановленные из данных МУРР базисные функции ($I_c(h)$, $I_{cs}(h)$ и $I_s(h)$) и полученные из базисных функций $I_c(h)$ и $I_s(h)$ гистограммы распределений наночастиц матрицы-носителя (γ -Al₂O₃) и нанесенной на него металлической платины по размерам. Из полученных результатов видно, что аппроксимация данных МУРР (см. рис. 5) хорошо соответствует значениям плотности матриц-носителей — SiO₂ (2,5 г/см³) и γ -Al₂O₃ (3,9 г/см³), а значения восстановленных базисных функций $I_s(h)$ (см. рис. 6) для образцов матриц-носителей, как и ожидалось, близки к нулю, что свидетельствует об отсутствии в них нанесенного металла. Гистограмма распределения по размерам наночастиц матрицы-носителя γ -Al₂O₃ была вычислена из $I_c(h)$. В образце нанесенного на γ -Al₂O₃ платинового катализатора значения восстановленной базисной функции $I_s(h)$ позволили получить распределение наночастиц нанесенной металлической платины по размерам, а по базисной функции $I_{cs}(h)$ можно интегрально оценить степень

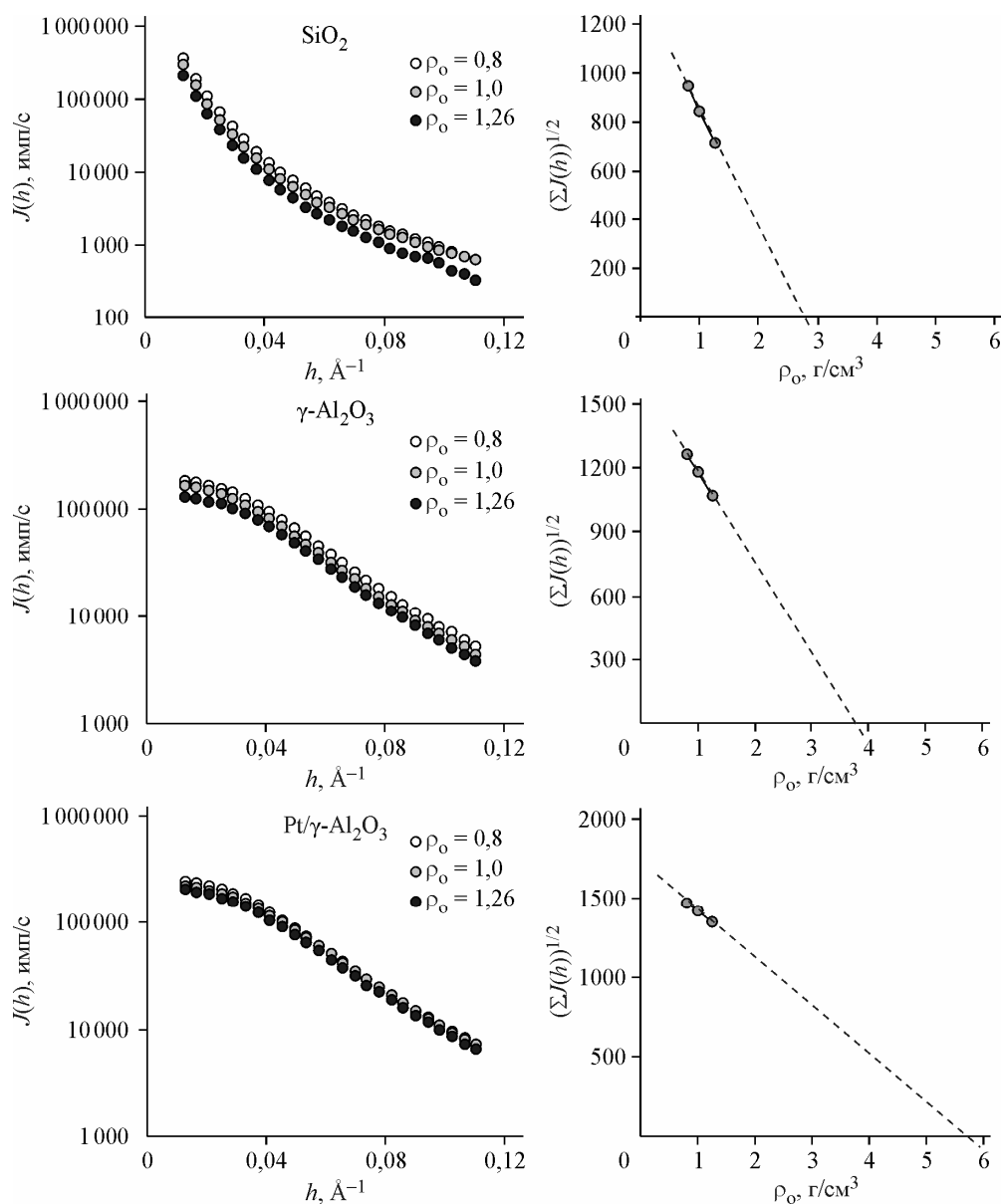


Рис. 5. Экспериментальные рентгенограммы МУРР (слева) от реальных образцов матриц-носителей (силикагеля-таркосила, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) и катализатора 1 % $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при различных плотностях контраста, а также зависимости суммарных интенсивностей МУРР от плотности контраста (справа)

взаимодействия активного компонента (Pt^0) с частицами матрицы-носителя (50—70 %). Оценку степени взаимодействия мы определяли из значений восстановленной базисной функции $I_{cs}(h)$ с учетом $I_c(h)$ и $I_s(h)$, как долю области "пересечения" инвариантов Порода [1—8], а также из $I_s(h)$ и $I_c(h)$ полученных распределений частиц по размерам активного компонента и носителя соответственно.

На рис. 7 приведена электронная микрофотография исследованного образца катализатора 1 % $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а) и результаты сравнения дисперсного состава нанесенных наночастиц металла (Pt) в этом катализаторе, определенных методами ПЭМ (б) и МУРР (в). Видно, что полученные результаты хорошо совпадают.

Рис. 6. Восстановленные из экспериментальных данных МУРР базисные функции ($I_c(h)$, $I_{cs}(h)$ и $I_s(h)$) (слева) и функции распределения наночастиц матриц-носителей и нанесенной металлической платины по размерам (справа)

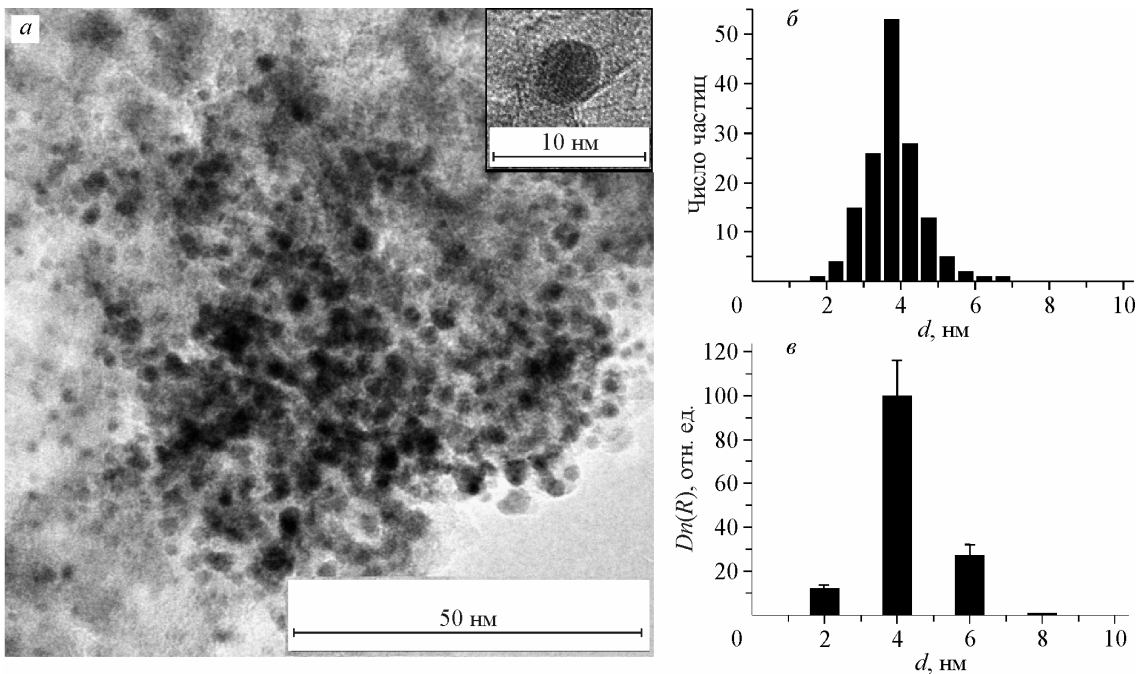
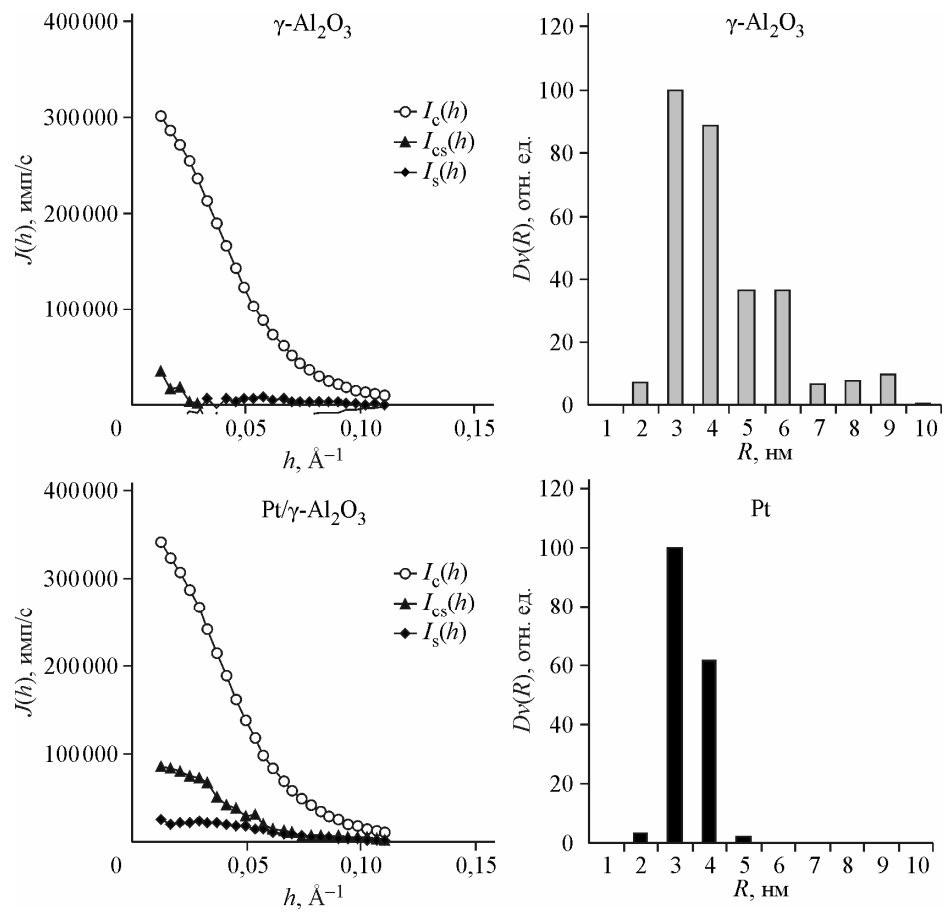


Рис. 7. Электронная микрофотография образца исследованного катализатора 1 % Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а) и гистограммы распределения наночастиц Pt по размерам, построенные по данным ПЭМ (б) и МУРР (в)

ВЫВОДЫ

Разработана новая методика получения прямой структурно-дисперсной информации об активных компонентах гетерогенных катализаторов с использованием метода малоугловой рентгеновской дифрактометрии в сочетании с методом контраста плотности и теоретическое обоснование для нее. Новый подход проиллюстрирован на математических моделях, описывающих дисперсный состав и строение компонентов гетерогенных катализаторов.

Эффективность нового подхода показана на примере образца реального гетерогенного катализатора Pt/Al₂O₃, для которого была экспериментально установлена структура и дисперсный состав активного компонента. Проведен сравнительный анализ полученных результатов с данными ПЭМ, показана хорошая сходимость данных обоих методов. Получены интегральные оценки степени взаимодействия наночастиц нанесенной Pt с матрицей-носителем Al₂O₃.

В перспективе для гетерогенных катализаторов наряду с исследованием структурно-дисперсного состава наночастиц активного компонента предполагается определять характер изменений в структуре наночастиц матриц-носителей, вызванных взаимодействием с активным компонентом, а также выявлять корреляцию между размерами наночастиц активного компонента и прочностью их связи с носителем.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям РФ (Гос. контракт № 02.518.11.7128) и Рособразования (Гос. контракт № П 252 от 23.07.2009), Президиума РАН (проекты № 27.17, № 27.51) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 07-03-92-117-ГФЕН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Свергун Д.И., Фейгин Л.А.* Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. – М.: Наука, 1986.
2. *Kratky O., Lagginger P.* X-ray small-angle scattering // Encyclopedia of Physical Science and Technology. – Elsevier Science, 2004. – P. 939 – 988.
3. *Small-angle X-ray scattering* / Ed. O. Glatter, O. Kratky. – L.: Acad. Press, 1982.
4. *Guinier A., Fournet G.* Small-angle scattering of X-rays. – N. Y.: Wiley, 1955.
5. *Бекренев А.Н., Терминасов Ю.С.* Рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами. Основы теории и эксперимента. – Куйбышев: КППИ, 1979.
6. *Тузиков Ф.В., Зайцев К.В., Тузикова Н.А. и др.* Малоугловая рентгеновская дифрактометрия: Учебно-методическое пособие. – Новосибирск: Редакционно-издательский центр НГУ, 2009.
7. *Тузиков Ф.В.* Анализ биологических наноструктур в системах метаболизма белков и липидов: строение, дисперсный состав и механизмы равновесных взаимодействий макромолекул: Дисс. ... д.б.н. – Новосибирск, 2005.
8. *Стрижак П.Е., Трипольский А.И., Гурник Т.Н. и др.* // Теорет. и эксперим. химия. – 2008. – 44. – С. 138.
9. *Бекк И.Э., Коневец Д.А., Зайковский В.И. и др.* Способ получения растворов нитратов платины и платиновых катализаторов на их основе // Патент РФ № 2352391. Заявлено 12.12.2007 г. Опубликовано 20.04.2009 г. Бюлл. изобретений № 11.
10. *Ramallo-López J.M., Requejo F.G., Craievich A.F. et al.* // J. Mol. Catal. A: Chemical. – 2005. – 228. – P. 299.
11. *Stuhrmann H.B., Kirste R.G.* // Z. Phys. Chem. Frankfurt. – 1965. – 46. – P. 247.