

УДК 535.34; 535.37

## СИНТЕЗ НАНЕСЕННЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПАЛЛАДИЯ С ОСАЖДЕНИЕМ НА ОКСИД АЛЮМИНИЯ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

©2019 г. <sup>1</sup>Е. О. Епифанов, <sup>1</sup>А. Г. Шубный, <sup>1</sup>Н. В. Минаев,  
<sup>1,2</sup>А. О. Рыбалтовский, <sup>1</sup>В. И. Юсупов, <sup>3</sup>О. П. Паренаго\*

<sup>1</sup>Институт фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника»  
РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, НИИ ядерной физики  
им. Д. В. Скobelцына, Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиеva, РАН, Москва, Россия

\*parenago@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 22.08.2019 г. Прошла рецензирование 08.08.2019 г.

Принята к публикации 08.08.2019 г.

Спроектирована и изготовлена установка для получения нанесенных гетерогенных катализаторов методом лазерной абляции металлической мишени в присутствии носителей различной природы в среде сверхкритического диоксида углерода (СК-СО<sub>2</sub>). Выбраны условия импульсного лазерного воздействия (длина волны, частота, время), параметры среды СК-СО<sub>2</sub> (давление, температура) и конфигурация узлов установки (лазер, мишень, носитель и элементы визуального и оптического контроля). На этой установке при лазерной абляции металлического палладия осаждением на  $\gamma$ -оксид алюминия в среде СК-СО<sub>2</sub> получен композит, представляющий собой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с частицами Pd. При изучении синтезированного композита в качестве катализатора жидкофазного гидрирования дифенилацетиlena показана его высокая активность (TOF = 1,45  $\text{с}^{-1}$ ) и высокая селективность в гидрировании одной тройной связи.

**Ключевые слова:** сверхкритический диоксид углерода, лазерная абляция, носитель, металлическая мишень, композит, катализаторы, гидрирование.

### ВВЕДЕНИЕ

Лазерная абляция в среде СК-СО<sub>2</sub> широко используется для получения различных наночастиц и нанокомпозитов металлов и диэлектриков [1—8]. Уникальные свойства сверхкритической среды, такие как высокая диффузионная способность и возможность изменения плотности в широком диапазоне, существенным образом влияют на процесс проведения лазерной абляции [9]. Так, метод лазерной абляции успешно применен к металлической мишени титана в СК-СО<sub>2</sub> для получения наночастиц с уникальной морфологией и размерными характеристиками по сравнению с абляцией в жидкой среде [6]. Созданы уникальные алмазоподобные структуры при абляции углеродной мишени [7]. При использовании сверхкритического флюида в качестве среды получаемые в процессе абляции продукты значительно лучше и быстрее формируют изотропную гетерогенную систему среда/наночастицы по сравнению с абляцией в жидкой или газообразной фазах.

Свойство высокой диффузионной способности сверхкритического флюида дает также возможность эффективной импрегнации нарабатываемых наночастиц в различные узкие каналы, микро- и нанопористые материалы, в межмолекулярный объем полимеров, что открывает новые пути к упрощенному (одностадийному) созданию композитных наноматериалов [10].

Для получения нанесенных гетерогенных катализаторов различных процессов, используется ряд методов, включающих либо химическое испарение из газовой фазы [11, 12], либо многочисленные способы осаждения с применением органических растворителей [13–15]. В последние десятилетия активно развивается метод синтеза нанесенных наноразмерных катализаторов путем импрегнации носителей различной природы металлсодержащими соединениями в среде СК-СО<sub>2</sub> с последующим восстановлением этих соединений до металла [16–19]. Такой подход позволяет помимо создания активных гетерогенных катализаторов решать экологические проблемы при замене традиционных органических растворителей на нетоксичный и дешевый диоксид углерода [20].

Значительный интерес и перспективу представляет получение гетерогенных систем путем лазерной абляции металлических мишеней в присутствии твердых носителей. Недавно опубликованный обзор [21] охватывает работы в этой области, причем основное внимание уделяется нанесению на частицы носителей наночастиц металлов с использованием импульсного лазерного излучения в жидких средах, например в воде, в отличие от более распространенного процесса в газовой среде [22]. Можно полагать, что лазерная абляция металлов и осаждение их частиц на носителях в среде СК-СО<sub>2</sub> позволит контролировать как дрейф частиц к поверхности, так и свойства образующихся активных центров гетерогенных катализаторов.

Настоящая работа посвящена конструированию и созданию системы для лазерной абляции металлических мишеней в присутствии твердых носителей в среде СК-СО<sub>2</sub> и получению первых результатов по синтезу гетерогенных катализаторов гидрирования.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения процесса лазерной абляции была сконструирована и собрана установка, представленная на рис. 1 (см. цв.вкладку).

Источником излучения служил АИГ:Nd-лазер марки Lotis LS-2138TF (Беларусь) с длиной волны 1064 нм, частотой 50 Гц, длительностью импульса 15 нс и энергией импульсов 160 мДж. Для фокусировки излучения на поверхности мишени применяли кварцевую линзу с фокусным расстоянием 10 см. В качестве мишени использовали пластину из металлического палладия чистотой 99,96 %, размером 10×10×1 мм, установленную внутри реактора высокого давления в специальном зажиме напротив окна, через которое проходило излучение лазера. Носителем служил порошкообразный γ-оксид алюминия (фракция 0,25–0,50 мм), который помещали на дно реактора. Параметры СК-СО<sub>2</sub> следующие: температура 50 °С, давление 18 МПа. Контроль над процессом лазерной абляции осуществляли визуально (как с использованием камеры, так и без нее) через боковые и торцевые окна реактора, а также по спектрам поглощения с использованием системы из оптоволоконного спектрофотометра QE6500 (Ocean Optics), дейтериевой лампы, кварцевых оптических волокон диаметром 400 мкм и коллиматоров 74UV (Ocean Optics).

Образцы оксида алюминия с внедренными наночастицами палладия исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа марки PhenomProX с

Вкладка к статье Е.О. Епифанова, А.Г. Шубного, Н.В. Минаева, А.О. Рыбалтовского, В.И. Юсупова, О.П. Паренаго «Синтез нанесенных гетерогенных катализаторов при лазерной аблации металлического палладия с осаждением на оксид алюминия в среде сверхкритического диоксида углерода»

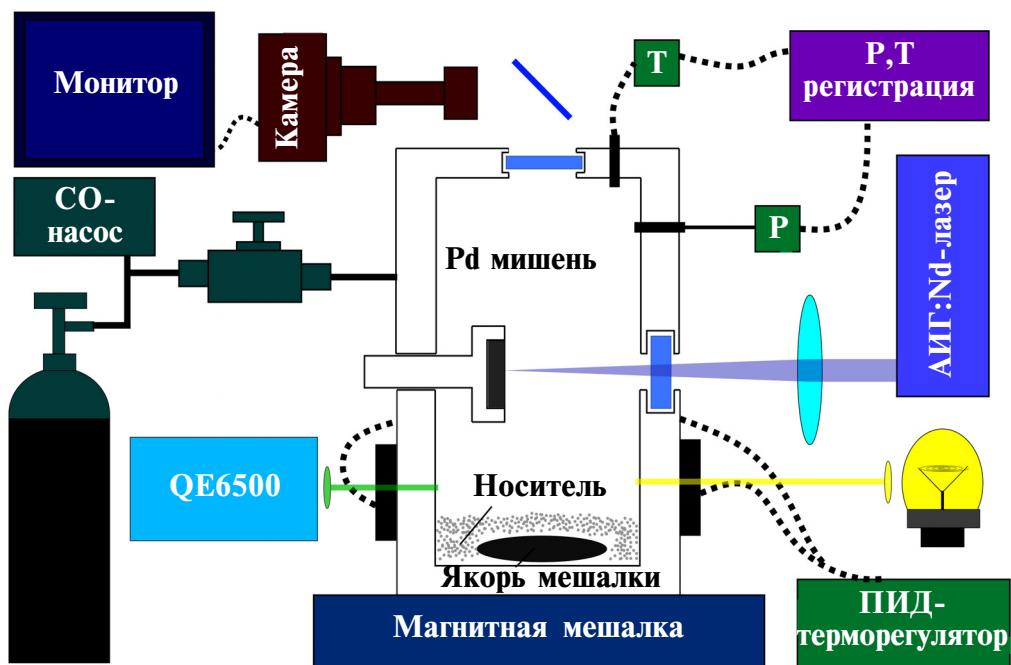
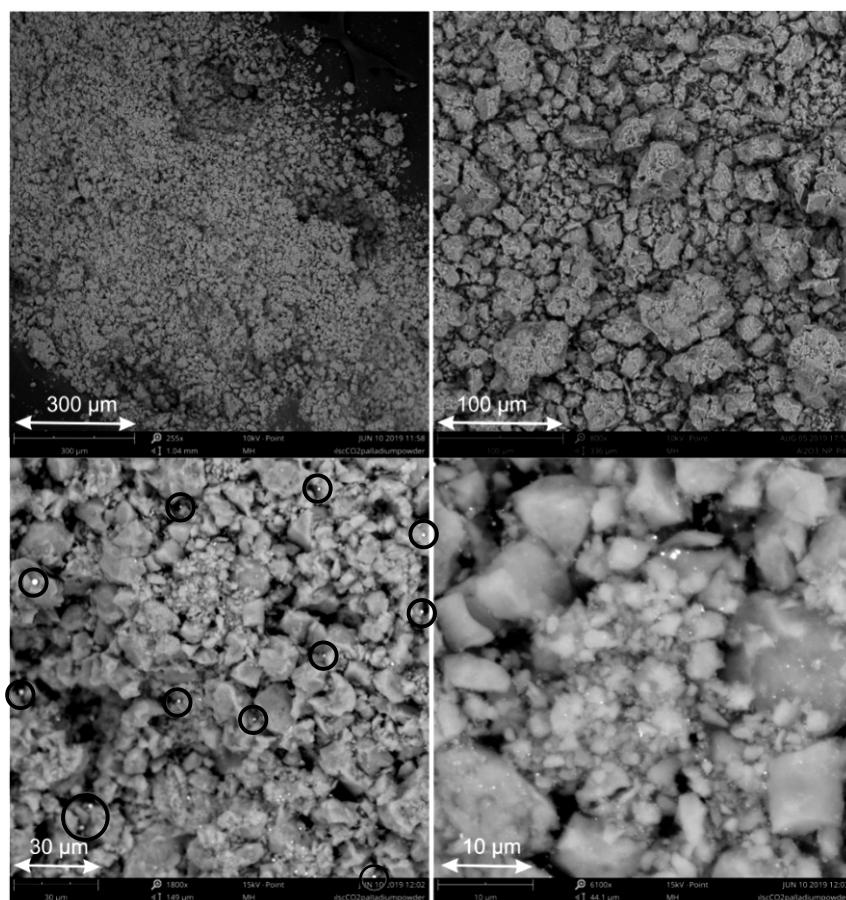


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

аналитической приставкой Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) для определения элементного состава. Содержание палладия на носителе находили методом атомно-абсорбционной спектроскопии (AAC). Каталитическую активность полученного композита определяли в процессе жидкофазного гидрирования модельного субстрата (дифенилацетилен) в статическом реакторе при температуре 25 °С и давлении водорода 1 МПа. Реакционную смесь анализировали хроматографически на приборе марки «Кристалл 5000» (Хроматэк, Россия).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате лазерного облучения мишени металлического палладия в присутствии  $\gamma$ -оксида алюминия в среде СК- $\text{CO}_2$  получены 3 образца композита серого цвета. Оценочный объем вынесенного вещества палладия составляет  $\sim 0,1 \text{ mm}^3$ . Оценку проводили путем построения трехмерной модели кратера мишени на оптическом микроскопе HUVITZHRM-330T-U3A с функцией послойного сканирования. Анализ содержания палладия в полученных образцах (метод AAC) дает величину 0,8 % по массе. Типичные изображения образцов композита, исследованных методом сканирующей электронной спектроскопии (СЭМ), представлены на рис. 2.



**Рис. 2.** Электронные изображения образца  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с внедренными частицами Pd при различном увеличении. Кружками отмечены некоторые наночастицы Pd

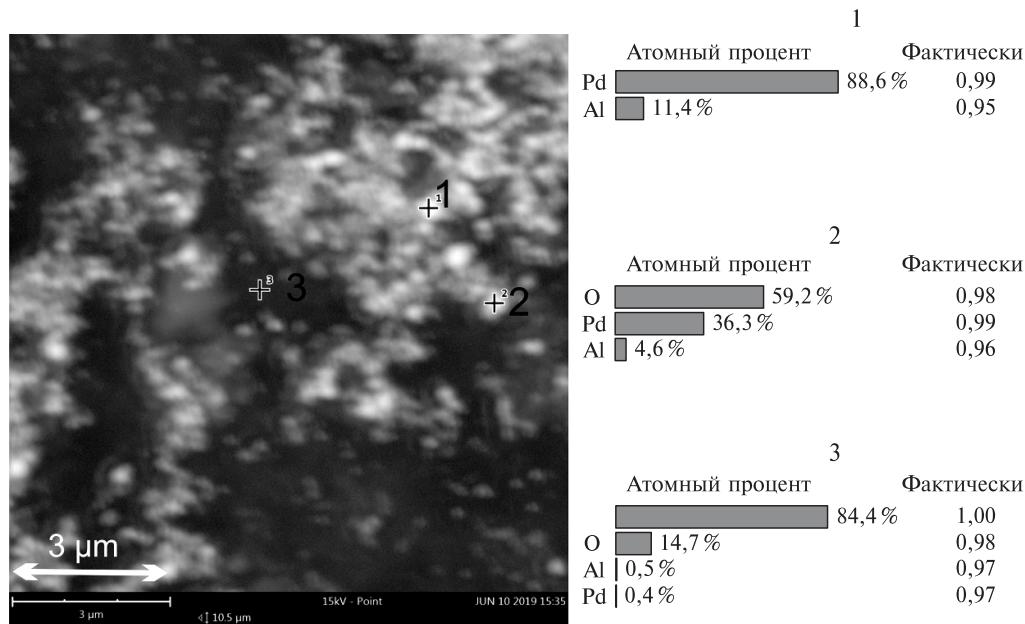
Анализ полученных изображений показывает наличие частиц палладия диаметром до 100 нм; кроме этого наблюдаются более крупные частицы палладия размером до 1 мкм, то есть имеет место достаточно широкое распределение наночастиц по размерам.

Наличие частиц палладия на носителе подтверждается анализом поверхности полученного композита методом EDX (рис. 3).

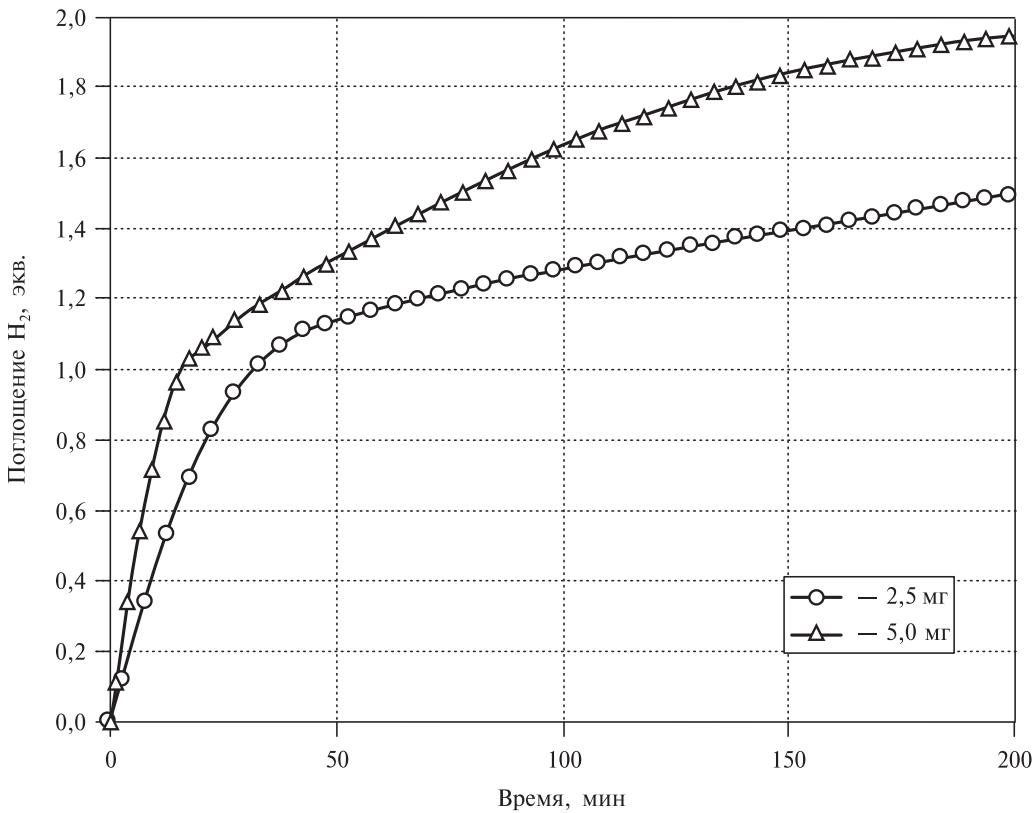
Образец палладийсодержащего нанокомпозита был изучен в качестве катализатора гидрирования дифенилацетилена (ДФА) в жидкой фазе (*n*-гексан) при мольном отношении субстрат/палладий в пределах 1250–2500. Кинетические кривые поглощения водорода при гидрировании ДФА представлена на рис. 4.

Как следует из приведенных данных, гидрирование протекает с высокой скоростью. Хорошо известно, что такое свойство характерно для палладиевых катализаторов, начиная от классического катализатора Линдлара [23], до систем на основе комплексов палладия с фосфор- и азотсодержащими лигандами [24, 25] и, наконец, до современных нанесенных нанокатализаторов гидрирования [26–28]. Все эти катализаторы характеризуются высокой удельной скоростью реакции (TOF,  $\text{с}^{-1}$ ), т. е. числом молей прореагированного субстрата к числу г-ат. палладия в секунду. В нашем случае скорость реакции присоединения одного г-экв. водорода, т. е. при гидрировании одной тройной связи ацетиленового углеводорода, составляет  $3,2 \cdot 10^{-2}$  моль/мин, что соответствует величине TOF =  $1,45 \text{ с}^{-1}$ . В работе [26] для различных палладийсодержащих катализаторов значение TOF при гидрировании одной тройной связи ДФА находилось в пределах 0,16–5,77  $\text{с}^{-1}$ .

Данные рис. 4 показывают также, что гидрирование одной тройной связи проходит по нулевому порядку (прямая линия), а далее после некоторого излома наблюдается кривая с насыщением. Нулевой порядок по субстрату свидетельствует о том, что адсорбция алкина на активных центрах является настолько сильной, что все они заняты молекулами ДФА. Отсюда следует, что селективность



**Рис. 3.** Результаты элементного анализа поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  методом EDX



**Рис. 4.** Кинетически кривые поглощения водорода при гидрировании дифенилацетилена;  $P(H_2) = 1$  МПа,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $[C \equiv] = 0,160$  моль  $\text{л}^{-1}$ ,  $m_{\text{кат}} = 2,5/5$  мг,  $V = 6$  мл

при гидрировании одной тройной связи определяется, скорее всего, термодинамическим, а не кинетическим фактором, хотя скорость гидрирования на второй стадии существенно меньше. Хроматографический анализ показывает, что к моменту присоединения одного г-экв.  $H_2$  в реакционной смеси, кроме субстрата, находится только дифенилэтилен, а дифенилэтан отсутствует.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе впервые путем лазерной абляции металлического палладия в присутствии порошкообразного оксида алюминия в среде СК- $\text{CO}_2$  получен наноразмерный композит в виде микрочастиц оксида алюминия, покрытых наночастицами палладия. Полученный материал проявляет высокую катализическую активность и селективность при гидрировании непредельного углеводорода — дифенилацетилена.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-06032) и Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ

«Кристаллография и фотоника» РАН в части развития лазерных и сверхкритических технологий.

Авторы выражают благодарность к.х.н. Г. О. Брагиной (ИОХ РАН) за проведение опытов по катализу.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tomasko D.L., Han X., Liu D., Gao W. // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2003. Vol. 7. P. 407.
2. Bagratashvili V.N., Dorofeev S.G., Ischenko A.A., Koltashev V.V., Kononov N.N., Krutikova A.A., Rybaltovskii A.O., Fetisov G.V. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2010. Vol. 4. P. 1164.
3. Rybaltovskii A.O., Zavorotnyi Y.S., Sviridov A.P., Feklichev E.D., Ishchenko A.A., Bagratashvili V.N. // Nanotechnologies Russ. 2015. Vol. 10. P. 802.
4. Rybaltovskii A.O., Zavorotnyi Y.S., Minaev N.V., Popov V.K., Rubashnaya D.S., Timashev P.S. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2016. Vol. 10. P. 1033.
5. Popov V.K., Bagratashvili V.N., Krotova L.I., Rybaltovskii A.O., Smith D.C., Timashev P.S., Yang J., Zavorotnyi Y.S., Howdle S.M. // Green Chem. 2011. Vol. 13. P. 2696.
6. Singh A., Salminen T., Honkanen M., Vihinen J., Hyvarinen L., Levänen E. // Appl. Surf. Sci. Elsevier. 2019. Vol. 476. P. 822.
7. Nakahara S., Stauss S., Kato T., Sasaki T., Terashima K. // J. Appl. Phys. 2011. Vol. 109. P. 123304.
8. Баграташвили В.Н., Вакштейн М.С., Заворотный Ю.С., Кротова Л.И., Маняшин А.О., Попов В.К., Рыбалтовский А.О., Тараксина И.И., Тимашев П.С. // Полимерные материалы. 2010. № 2. Р. 39.
9. Machmudah S., Wahyudiono, Takada N., Kanda H., Sasaki K., Goto M. // Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol. 2013. Vol. 4. P. 045011.
10. Rybaltovskii A.O., Buznik V.M., Zavorotnyi Y.S., Minaev N.V., Timashev P.S. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2018. Vol. 12. P. 1160.
11. Chu H.P., Lei L., Hu X., Yue P.-L. // Energy & Fuels. American Chemical Society. 1998. Vol. 12. P. 1108.
12. Serp P., Kalck P., Feurer R. // Chem. Rev. 2002. Vol. 102. P. 3085.
13. Claus P., Bruckner A., Mohr C., Hofmeister H. // J. Am. Chem. Soc. 2000. Vol. 122. P. 11430.
14. Maldonado-Hódar F.J., Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J., Ferro-García M.A. // Stud. Surf. Sci. Catal. 2000. Vol. 130. P. 1007.
15. Christensen S.T., Feng H., Libera J.L., Guo N., Miller J.T., Stair P.C., Elam J.W. // Nano Lett. 2010. Vol. 10. P. 3047.
16. Zhang Y., Erkey C. // J. Supercrit. Fluids. 2006. Vol. 38. P. 252.
17. Ahmadi M., Rajaei H., Esmaeilzadeh F., Lashkarbolooki M. // J. Supercrit. Fluids. 2012. Vol. 72. P. 191.
18. Yılmaz Baran N., Baran T., Menteş A. // Carbohydr. Polym. 2018. Vol. 181. P. 596.
19. Parenago O.P., Timashev P.S., Karakhanov E.A., Maximov A.L., Lazhko A.E., Zolotukhina A.V., Bagratashvili V.N. // J. Supercrit. Fluids. 2018. Vol. 140. P. 387.
20. Solhy A., Elmakssoudi A., Tahir R., Karkouri M., Larzek M., Bousmina M., Zahouily M. // Green Chem. 2010. Vol. 12. P. 2261.
21. Stauss S., Urabe K., Muneoka H., Terashima K. BoD—Books on Demand. 2016. P. 221.
22. Zhang J., Chaker M., Ma D. // J. Colloid Interface Sci. 2017. Vol. 489. P. 138.
23. Lindlar H. // Helv. Chim. Acta. 1952. Vol 35. P. 446.
24. Беренблюм А.С., Книжник А.Г., Мунд С.Л., Мусеев И.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. № 9. С. 2157.
25. Фролов В.М., Паренаго О.П., Ковалева Л.С., Мирская Е.Я., Эльнатанова А.И. // Нефтехимия. 1984. Т. 24. № 6. С. 783.
26. Марков П.В., Брагина Г.О., Баева Г.Н., Ткаченко О.П., Машковский И.С., Якушев И.А., Козицына Н.Ю., Варгафтик М.Н., Стамеев А.Ю. // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. С. 599.
27. Karakhanov E., Maximov A., Zolotukhina A., Mamadlia A., Vutolkina A., Ivanov A. // Catalysts. 2017. Vol. 7. P. 86.
28. Maximov A., Karakhanov E., Zolotukhina A. // Molec. Catal. 2019. Vol. 469. P. 98.

**SYNTHESIS OF HETEROGENEOUS CATALYSTS BY LASER ABLATION  
OF METALLIC PALLADIUM WITH DEPOSITION ON ALUMINA  
IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE**

**<sup>1</sup>E.O. Epifanov, <sup>1</sup>A.G. Shubnyi, <sup>1</sup>N.V. Minayev, <sup>1,2</sup>A.O. Rybaltovskiy,  
<sup>1</sup>V.I. Yusupov, <sup>3</sup>O.P. Parenago**

<sup>1</sup>*Institute of Photonic Technology FNIC "Crystallography and Photonics" RAS,  
Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*Science Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University,  
Moscow, Russia*

<sup>3</sup>*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow, Russia*

An experimental setup was created to produce deposited heterogeneous catalysts by laser ablation of a metal target in the presence of various carriers in supercritical carbon dioxide (SC-CO<sub>2</sub>). The conditions of pulsed laser exposure (wavelength, frequency, and time), SC-CO<sub>2</sub> medium parameters (pressure, temperature) and the configuration of experimental setup (laser, target, carrier and visual and optical control elements) were worked out. A composite consisting of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with Pd particles was obtained by laser ablation of metal palladium with deposition onto γ-alumina in a SC-CO<sub>2</sub> medium. The synthesized composite has been studied as a catalyst for liquid-phase hydrogenation of diphenylacetylene and its high activity (TOF = 1.45 s<sup>-1</sup>) and high selectivity in hydrogenation of one triple bond has been shown.

**Key words:** supercritical carbon dioxide, laser ablation, carrier, metal target, composite, catalysts, hydrogenation.

---