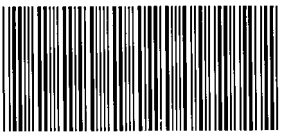


005045277

На правах рукописи

Антонов Алексей Юрьевич

Размерные эффекты в каталитических свойствах платины и серебра в отношении реакций гомомолекулярного изотопного обмена водорода

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

31 МАЙ 2012

Москва 2012

Работа выполнена в ФГУБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Научный руководитель	Доцент кафедры ТИВЭ Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева к.х.н., доцент Ольга Анатольевна Боева
Официальные оппоненты:	Профессор кафедры физической химии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева д.х.н., профессор А.В. Вишняков
	Профессор кафедры физической и коллоидной химии факультета физико-математических и естественных наук Российского университета дружбы народов д.х.н., профессор И.И. Михаленко
Ведущая организация:	Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Защита состоится 19 июня 2012 года в 15 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 212.204.11 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан 18.05 2012 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 212.204.11

кандидат химических наук, доцент Мурашова Н.М. Мурашова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Тенденцией современной науки и техники является постоянно возрастающий интерес к наноматериалам ввиду их уникальных физико-химических свойств. Применение наночастиц металлов в катализе открывает большие потенциальные возможности, поэтому использование различных методов синтеза, позволяющих получать гетерогенные катализаторы с управляемой функциональной активностью, является актуальной задачей. Современные технологии в катализе основываются на использовании наноструктурированных каталитических систем и наноразмерных эффектов. Для структурно-чувствительных реакций возможны следующие случаи влияния размерных эффектов на каталитические свойства наночастиц (НЧ) металлов: а) положительный размерный эффект – каталитическая активность возрастает с уменьшением размера НЧ; б) отрицательный размерный эффект – с уменьшением размера НЧ каталитическая активность убывает; в) экстремальный характер зависимости каталитической активности от размера НЧ – максимальной активностью обладают НЧ строго определенного размера. Изучение размерных эффектов является существенным шагом в совершенствовании катализаторов и технологии.

В качестве модельных реакций выбраны H_2–D_2 обмен (1) и орто-пара конверсия протия (2): $H_2 + D_2 \leftrightarrow 2HD$ (1) $o\text{-}H_2 \leftrightarrow p\text{-}H_2$ (2)

Реакции имеют важное прикладное значение: реакция (1) - необходимая стадия при получении D_2 криогенной ректификацией водорода (один из основных методов); по реакции (2) получают 100% пара- H_2, что необходимо для хранения жидкого H_2.

Цель работы. Изучение влияния на каталитические свойства НЧ серебра и платины, нанесенных на γ-Al_2O_3, SiO_2 или Сибунит, размеров НЧ, их взаимодействия с носителем и способа получения каталитических систем.

Объекты исследований. Исследованы четыре группы катализаторов:

1. НЧ серебра, синтезированные в обратномицеллярных растворах ($НЧ^{ОМР}$ Ag) с различными соотношениями компонентов при радиационно-химическом либо химическом восстановлении $AgNO_3$. $НЧ^{ОМР}$ Ag наносились на γ-Al_2O_3, SiO_2 и Сибунит.
2. НЧ платины, синтезированные в обратномицеллярных растворах ($НЧ^{ОМР}$ Pt) с различными соотношениями компонентов при радиационно-химическом восстановлении H_2PtCl_6. $НЧ^{ОМР}$ Pt[1] наносились на γ-Al_2O_3.

[1] **Синтез $НЧ^{ОМР}$ серебра и $НЧ^{ОМР}$ платины проводился по методикам А.А. Ревиной (Пат. РФ №№ 2322327 и 2312741)**

3. НЧ платины, синтезированные традиционным методом - последовательность стадий: пропитка носителя (γ-Al_2O_3) раствором предшественника (H_2PtCl_6 либо $Pt(NO_3)_2$) – сушка/прокаливание – термическое восстановление платины водородом ($НЧ^{трад}$ Pt).

4. Плёнки Ag.

Научная новизна. По отношению к модельным реакциям (1) и (2):

1) Впервые обнаружена ***высокая УКА НЧ серебра***, причем зависимость УКА от температуры имеет вид, характерный для переходных металлов.

2) Установлено, что в диапазоне размеров 27 ÷ 0,7 нм ***УКА НЧ серебра возрастает с уменьшением их размера.***

3) Установлено, что в диапазонах размеров 0,7÷4 нм (для НЧ, полученных в обратномицеллярных растворах) и 3÷15 нм (для НЧ, полученных пропиткой носителя растворами солей с последующим термическим восстановлением платины водородом) ***УКА НЧ платины возрастает с увеличением их размера.***

4) Установлено, что УКА НЧ серебра и платины сопоставимы при размере НЧ ≈ 1 нм.

Практическая значимость. Показана высокая УКА НЧ Ag и НЧ Pt, синтезированных в обратномицеллярных растворах, в реакциях H_2-D_2 обмена и орто-пара конверсии протия, что при практическом применении позволит: 1) снизить расход платины и, соответственно, затраты при производстве платиносодержащих катализаторов; 2) снизить стоимость производства катализаторов для реакций, требующих активации молекулярного водорода, путем замены металлов платиновой группы на серебро.

Апробация работы: Материалы диссертации докладывались и обсуждались на международных мероприятиях: «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул в лазерных, плазменных и нано-технологиях», Звенигород, 2008 – 2010 г.; МКХТ Москва, 2008-2011 г.; «Catalysis for renewable sources: fuel, energy, chemicals», Санкт-Петербург, 2010 г.; «Electrochemical Technologies and Materials for XXI Century», Москва, 2010 г.; I - III Роснанофорум, Москва, 2008 – 2010 г.; на всероссийских мероприятиях: XLVI Всероссийской конференции по проблемам математики, информатики, физики и химии, Москва, 2008 г.; «Химия под знаком «СИГМА»: исследования, инновации, технологии», Омск, 2010 г.; «Успехи синтеза и комплексообразования», Москва, 2011 г.; «Роскатализ», Москва, 2011г; «Эврика-2011», Новочеркасск, 2011г.

Работа имеет награды: Международной конференции «МКХТ-2010», Москва, 2010 г.; Грамота конгресса «Роскатализ», Москва, 2011 г.; Диплом лауреата II степени на Всероссийском конкурсе «Эврика-2011», Новочеркасск, 2011 г.

Публикации: по материалам диссертационной работы опубликованы 2 статьи в журналах из перечня ВАК и 9 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Общий объем работы – 165 страниц, включая 45 рисунков, 38 таблиц и библиографию из 148 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Литературный обзор. Рассмотрены причины возникновения размерных эффектов и их влияние на каталитические свойства веществ. Показанная чувствительность каталитических свойств к размеру частиц активного компонента налагает жесткое требование на объекты исследований: максимально узкое распределение частиц активного компонента по размерам. Рассмотрены методы получения систем. Выбран коллоидный метод в вариации трехкомпонентных обратномицеллярных растворов. Рассмотрены механизмы $H_2 - D_2$ обмена.

Глава 2. Методическая часть. Включает в себя описание методик:

1) синтез НЧ^{ОМР}. НЧ^{ОМР} Ag и НЧ^{ОМР} Pt получены восстановлением металлов в обратномицеллярных растворах (ОМР). ОМР представляют собой трёхкомпонентные системы: водный раствор соли металла/ПАВ/неполярный растворитель. Использованы водные растворы 0,3 М $AgNO_3$ и 0,02 М H_2PtCl_6, ПАВ - аэрозоль ОТ - бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (АОТ), неполярный растворитель - изооктан.

Размер водного пула обратных мицелл и размер, образующихся в нем НЧ^{ОМР}, зависит от коэффициента солюбилизации $\omega_{ОМР} = [H_2O]/[АОТ]$. В данной работе $\omega_{ОМР} = 1,5, 3,0$ и 5,0 для ОМР Pt; $\omega_{ОМР} = 1,0, 2,0, 4,0$ и 8,0 для ОМР Ag. НЧ^{ОМР} наносились на γ-Al_2O_3, SiO_2 и Сибунит.

Радиационно-химическое восстановление ионов металлов проводилось в анаэробных условиях, доза 15 кГр. В водном пуле обратной мицеллы генерируются активные частицы: $H_2O \xrightarrow{h\nu} e_{aq}^-$, H, OH, H_2, H_2O_2, H^+. Далее происходит восстановление металлов (на примере серебра): $Ag^+ + e_{aq}^- \rightarrow Ag^0$. Частицы Ag^0 являются источником формирования НЧ. В процессе их слияния формируются наноразмерные частицы: $Ag_2^+ \rightarrow Ag_3^{2+} \rightarrow Ag_4^{2+} \rightarrow Ag_8^{2+} \rightarrow \cdots \rightarrow Ag_m^{n+}, m > n.$

Химическое восстановление ионов серебра проводилось в аэробных условиях. В качестве восстановителя использовался кверцетин (Qr, 2-(3,4-дигидроксифенил)-3,5,7-тригидрокси-4Н-1-бензопиран-4-он дигидрат). В формировании НЧ^{ОМР} участвуют комплексы с переносом заряда: Qr…O_2…Ag^+.

2) Спектрофотометрический контроль синтеза и адсорбции НЧ^{ОМР} металлов осуществлялся по спектрам оптического поглощения (Hitachi U-3010, Cary 100 Scan). НЧ платины характеризуются пиками плазмонного поглощения на длинах волн λ~230 нм, ~260 нм и ~330 нм; НЧ серебра - λ=420-430 нм. При химическом способе восстановления формирование НЧ^{ОМР} происходит в течение 5-7 дней; при радиационно-химическом - в течение суток.

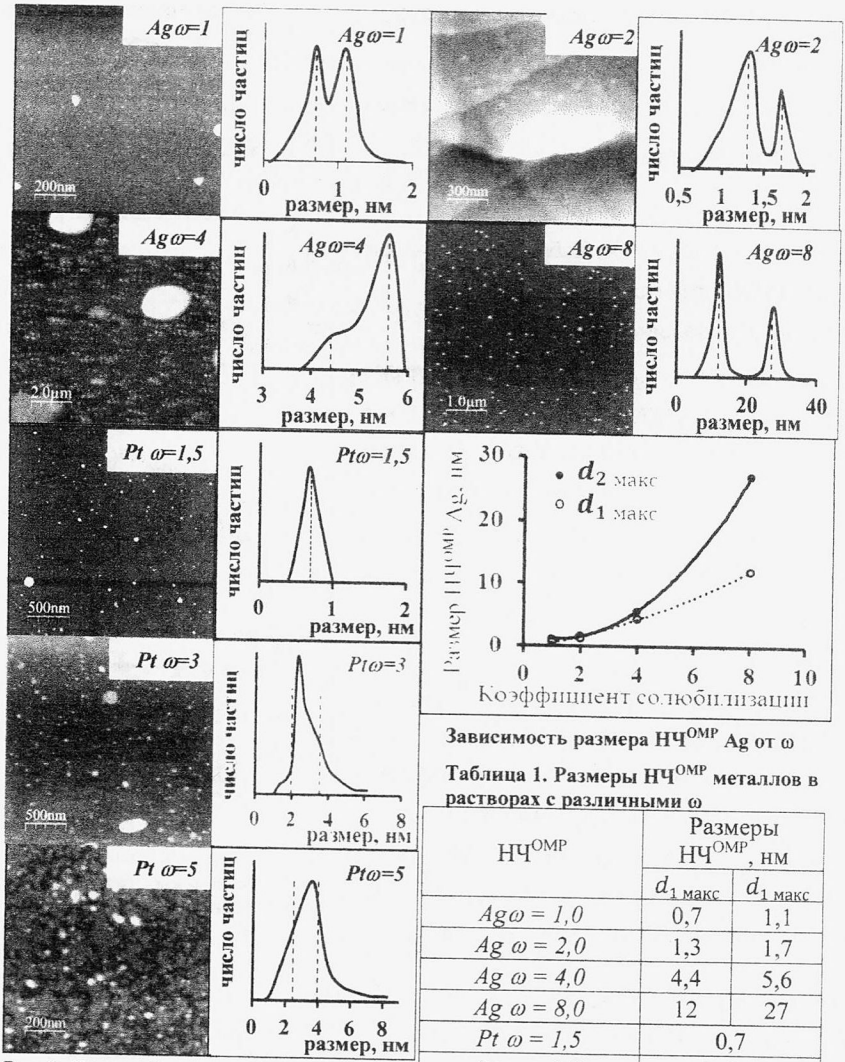
3) Микроскопический контроль размеров синтезированных в ОМР НЧ металлов (EnviroScope 5.30, Solver HV). НЧ металлов наносились на атомно-гладкую поверхность слюды. При нанесении уделялось внимание очистке нанесенных НЧ от следов органических компонентов ОМР. Диаметр частиц принимался равным измеренной высоте в предположении их сферической формы.

4) Подготовка полученных катализаторов к адсорбционным и каталитическим исследованиям. Образцы катализаторов прогревались при температуре 520-720 K и остаточном давлении $10^{-6} \div 10^{-7}$ Торр.

5) Низкотемпературная адсорбция H_2. Измерения проводились объемным методом при 77 K в диапазоне давлений 10^{-3} - 10^{-1} Торр. Активная поверхность (S_{H_2}) НЧ металлов рассчитана по соотношению: $S_{H_2} = 2 \cdot n_{H_2} \cdot N_A \cdot \sigma_{Me}$, где 2 – стерический множитель, указывающий на диссоциативную хемосорбцию; n_{H_2} – величина монослоя хемосорбированного водорода (плато на изотерме адсорбции); N_A – число Авогадро; σ_{Me} - средняя площадь, занимаемая одним поверхностным атомом металла (6,026 Å^2 для Pt и 6,551 Å^2 для Ag).

Средний размер НЧ^{трап} Pt рассчитан из соотношения: $l = \frac{5m}{\rho S_{H_2}}$, где m – масса нанесенной платины, ρ – плотность платины, равная 21,45 г·см$^{-3}$ (принято, что $\rho_{НЧ\ Pt} \approx \rho_{массивная\ Pt}$). При выводе соотношения принята кубическая форма НЧ платины с длиной ребра l, причем одна грань куба контактирует с подложкой и не участвует в адсорбции H_2.

6) Каталитические исследования. Каталитические свойства НЧ металлов и пленки серебра изучены в статических условиях при давлении 0,5 Торр в диапазоне температур 77÷573 K (H_2-D_2 обмен); 77÷110 K (орто - пара конверсия H_2). Контроль за протеканием реакции осуществлялся согласно методике, описанной в работе К.Н. Жаворонковой (К.Н. Жаворонкова. Низкотемпературный изотопный обмен в молекулярном водороде и орто-пара конверсия протия на пленках металлов и интерметаллидов: дис. д.х.н. М., 2009. С.



Зависимость размера НЧ^{ОМР} Ag от ω

Рис. 1. Топографические АСМ-изображения НЧ Ag и Pt и их кривые дифференциального распределения по размерам

Таблица 1. Размеры НЧ^{ОМР} металлов в растворах с различными ω

НЧ^{ОМР}	Размеры НЧ^{ОМР}, нм	
	$d_{1\ макс}$	$d_{1\ макс}$
Agω = 1,0	0,7	1,1
Ag ω = 2,0	1,3	1,7
Ag ω = 4,0	4,4	5,6
Ag ω = 8,0	12	27
Pt ω = 1,5	0,7	
Pt ω = 3,0	2÷3,5	
Pt ω = 5,0	2,5÷4	

Таблица 2. Катализаторы *Pt/γ-Al$_2$O$_3$*, синтезированные традиционным методом пропитки

масс. % Pt	0,2	0,4	0,8	2
размер НЧ^{трад} Pt	3±1	12±3	15±3	2,8±0,3
предшественник	H_2PtCl_6	H_2PtCl_6	H_2PtCl_6	$Pt(NO_3)_2$
температура (°C) прокаливания и восстановления в токе H_2	125	125	125	500

76- 78, 85-86). УКА ($K_{уд}$) определена как константа скорости первого порядка (k_0)[1], отнесенная к активной поверхности (S_{H_2}) с учетом числа молекул в реакционном объеме при данной температуре (N_T): $K_{уд} = \frac{k_0 N_T}{S_{H_2}}$, [молекул/(см^2·с)].

Зависимости $K_{уд} = f(T)$ обрабатывались в координатах уравнения Аррениуса.

Глава 3. Экспериментальная часть.

3.1. Определение размеров НЧ^{ОМР} методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Результаты измерений представлены на рис. 1 и сведены в таблицу 1. Для НЧ^{ОМР} Ag обнаружено бимодальное распределение по размерам. Зависимости размера НЧ^{ОМР} Ag от ω описаны следующими уравнениями (для первого и второго максимума): $d_{1макс}=0{,}1\omega^2+0{,}73\omega-0{,}35$;

$d_{2макс}=0{,}55\omega^2-1{,}24\omega+1{,}87$.

3.2. Определение средних размеров НЧ^{трад} по низкотемпературной адсорбции водорода (77 К). Данным методом рассчитан средний размер частиц в образцах $Pt/\gamma\text{-}Al_2O_3$, синтезированных традиционным методом пропитки с содержанием платины 0,2, 0,4, 0,8 и 2 масс.%. В таблице 2 представлены размеры НЧ^{трад} Pt и характеристики процессов получения катализаторов.

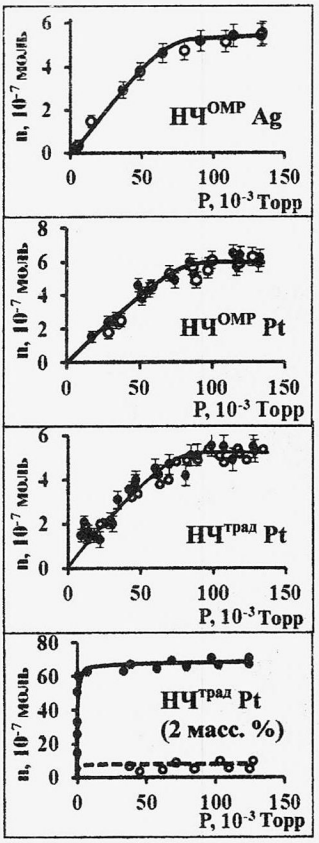


Рис. 2. Изотермы адсорбции H_2 (77 К) на образцах нанесенных катализаторов

3.3. Низкотемпературная адсорбция H_2. Изотермы имеют вид, характерный для хемосорбции (рис. 2). Обнаружена хемосорбция H_2 на НЧ серебра при 77 К, которая, как показано ниже, не протекает на плёнке серебра. Изотермы адсорбции H_2 на НЧ серебра и платины аналогичны, давления насыщения монослоя составляют ~0,1 Торр. Весь адсорбированный водород является слабосвязанным и удаляется при откачке при температуре адсорбции. Протекание реакции H_2-D_2 обмена указывает на диссоциативный характер хемосорбции.

---

[1] **Согласно (М.А. Авдеенко, Г.К. Боресков, М.Г. Слинько. Каталитическая активность металлов в отношении гомомолекулярного изотопного обмена водорода // Проблемы кинетики и катализа. 1957. Т. 9. С. 61-75) кинетика H_2-D_2 обмена описывается уравнением первого порядка по концентрации изотопа вне зависимости от механизма его протекания.**

Насыщение монослоя на образце 2 масс.% $Pt/\gamma\text{-}Al_2O_3$ достигается при давлении ~ 0,001 Торр. Слабосвязанным является 10-15% H_2. Различия в адсорбционных свойствах связывается с влиянием природы предшественника и методик синтеза образцов (см. табл. 2).

На пленке серебра (термическое испарение в вакууме) не наблюдается адсорбции H_2 при 77, 298, 475 и 573 К. Поверхность определена по адсорбции Kr (77 К).

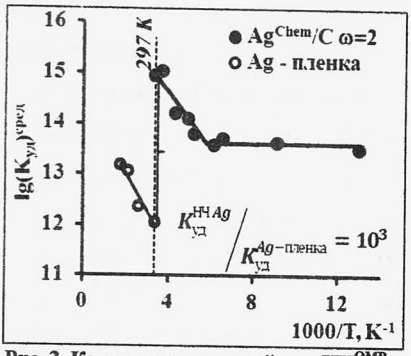


Рис. 3. Каталитические свойства НЧ^{ОМР} и пленки серебра

3.4 H_2-D_2 обмена и орто-пара конверсии H_2

3.4.1 Серебро

Пленка серебра каталитически активна при температурах выше 297 К (рис. 3). H_2-D_2 обмен протекает с энергией активации 15 кДж/моль.

Отсутствие каталитической активности в низкотемпературной области связывается с неспособностью пленки серебра хемосорбировать водород, из-за чего становится невозможным протекание модельных реакций. В отличие от пленок золота и меди адсорбция на пленке серебра предварительно атомизированного водорода (степень покрытия ~40%, атомизация на W проволоке, T≈2000 К) не привела к возникновению активности в низкотемпературной области. По-видимому, атомарный водород прочно связан с поверхностью серебра и не участвует в обмене.

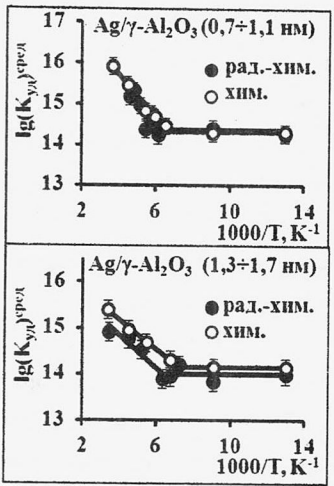


Рис. 4. Каталитические свойства НЧ^{ОМР} серебра, полученных радиационно-химическим и химическим методами

НЧ^{ОМР} серебра в отличие от пленки каталитически активны вплоть до 77 К (рис. 3), причем величины $K_{уд}$ достаточно высоки: ~10^{14} молекул/см^{2}с (77 К). В области высоких температур (выше 297 К) УКА НЧ^{ОМР} Ag превышает активность пленки на несколько порядков (при 297 К от 10^3 до 10^4 раз). Полученные при сопоставлении свойств пленки и НЧ^{ОМР} Ag результаты мотивировали дальнейшие исследования каталитических свойств НЧ Ag.

На **первом этапе** исследована зависимость УКА НЧ^{ОМР} Ag от метода восстановления (рис. 4). Показано, что метод восстановления не влияет на свойства НЧ^{ОМР} размером 0,7÷1,1 нм. Для НЧ^{ОМР} бóльшего размера 1,3÷1,7 нм наблюдается тенденция к возрастанию активности при переходе от радиационно-химического к химическому методу. Для дальнейших исследований каталитических свойств НЧ^{ОМР} Ag выбрано химическое восстановление, не требующее γ-излучения и деаэрации.

На **втором этапе** исследована зависимость свойств НЧ^{ОМР} Ag от природы носителя (рис. 5) для частиц размерами 1) 0,7÷1,1 нм и 2) 1,3÷1,7 нм. Природа носителя не сказывается на свойствах НЧ^{ОМР} размером 0,7÷1,1 нм; для НЧ^{ОМР} размером 1,3÷1,7 нм активность возрастает в ряду «Сибунит – SiO_2 – Al_2O_3». Отсутствие значимых различий свойств НЧ^{ОМР} (0,7÷1,1 нм) в зависимости от природы носителя позволяет отнести полученные данные к свойствам НЧ^{ОМР} Ag.

На **третьем этапе** исследовалась зависимость свойств НЧ^{ОМР} серебра от их размера (рис. 6). В интервале размеров от 0,7 до 27 нм **активность НЧ^{ОМР} Ag возрастает с уменьшением размера** в ~10 раз.

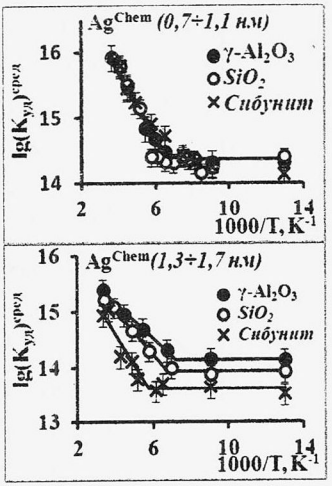


Рис. 5. Каталитические свойства НЧ^{ОМР} серебра, нанесенных на различные носители

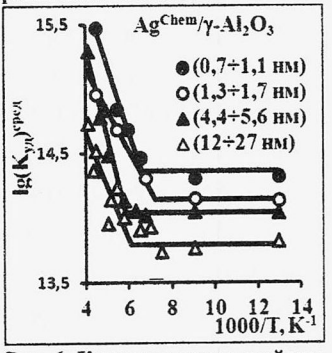


Рис. 6. Каталитические свойства НЧ^{ОМР} серебра различных размеров

3.4.2 Платина

На **первом этапе** исследованы каталитические свойства ***НЧ^{ОМР} платины*** в зависимости от размеров частиц: 0,7 нм; 2÷3,5 нм и 2,5÷4 нм (рис. 7). Носитель: γ-Al_2O_3 марок «ШН» и «Трилистник». Активность Pt ***возрастает с увеличением размеров НЧ платины.***

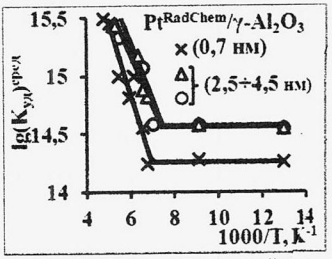


Рис. 7. Каталитические свойства НЧ^{ОМР} платины различных размеров

Марка носителя не влияет на каталитические свойства НЧ^{ОМР} Pt.

На **втором этапе** исследована группа «пропиточных» катализаторов, содержащих ***НЧ^{трад} платины*** размерами 2,8±0,3нм; 3±1нм; 12±3нм и 15±3 нм (рис. 8). **Активность НЧ^{трад} Pt возрастает с увеличением их размера**, так же, как и в случае НЧ^{ОМР}. Для образцов, содержащих НЧ^{трад} платины одного размера 3±1нм (0,2 масс. %) и 2,8±0,3 нм (2 масс. %), различия в каталитических свойствах, как и при рассмотрении адсорбционных свойств, связаны с различиями в природе предшественника и методике приготовления.

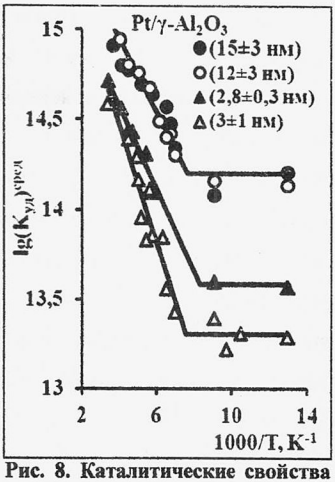


Рис. 8. Каталитические свойства НЧ^{трад} платины различных размеров

3.4.3 Сопоставление результатов, полученных на первом и втором этапах исследования платиносодержащих катализаторов, показывает, что НЧ^{ОМР} в 25 раз активнее НЧ^{трад} при размере 2÷4 нм (рис. 9).

Рис. 9. Сопоставление величин УКА платиновых систем

3.4.4 Свойства катализатора, полученного при радиационно-химическом синтезе НЧ^{ОМР} платины в ОМР в присутствии носителя («in situ») исследовались на **третьем этапе**. При этом преследовался ряд целей: во-первых, рассмотреть взаимодействие носителя и ОМР и, во-вторых, упростить методику синтеза катализатора, совместив стадии синтеза и адсорбции НЧ^{ОМР} платины (наиболее длительные стадии). Показано, что каталитические свойства образца *in situ* идентичны свойствам катализатора, полученного на основе ОМР с тем же значением ω=5.

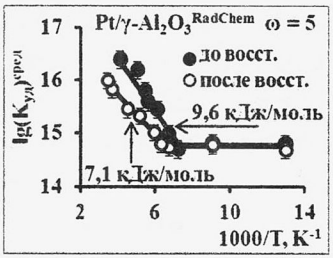


Рис. 10. УКА для образца, полученного при радиационно-химическом восстановлении H_2PtCl_6 в ОМР ω=5, находящегося в контакте с носителем γ-Al_2O_3

Таким образом, присутствие носителя не оказывает влияния на формирование НЧ^{ОМР} в объеме раствора. Далее образец прогрет в H_2. В результате прогрева: 1) каталитические свойства в низкотемпературной области не изменились, а в высокотемпературной области произошло сниже-

ние каталитической активности и уменьшение энергии активации (9,6→7,1 кДж/моль), 2) в ~2,5 раза возросло количество водорода, адсорбированного в монослое. Эти явления объясняются тем, что на носитель осаждаются как мицеллы, содержащие НЧ^{ОМР} платины, так и мицеллы, содержащие H_2PtCl_6. При этом мицеллы разрушаются. Платина на поверхности содержится, как в виде НЧ^{ОМР}, так и в виде H_2PtCl_6 (радиационно-химического восстановления платины вне мицеллы не происходит). В результате прогрева H_2PtCl_6в водороде восстанавливается Pt, и формируются НЧ^{трад} платины, что приводит к возрастанию количества адсорбированного H_2. Как показано выше, НЧ^{ОМР} и НЧ^{трад} обладают различными каталитическими свойствами. В частности различаются энергии активации в высокотемпературной области: 8÷14 кДж/моль для НЧ^{ОМР} и 3÷6 кДж/моль для НЧ^{трад}. Энергия активации для образца *in situ* характеризуется величиной, характерной для НЧ^{ОМР} (9,6 кДж/моль), а после прогреве в H_2 приближается к величинам, характерным для образцов НЧ^{трад} (7 кДж/моль). Это обстоятельство, а также возрастание величины адсорбции после прогрева в H_2, позволяют заключить, что на образце «*in situ*» до прогрева в H_2 платина содержится в двух формах: НЧ^{ОМР} платины и H_2PtCl_6; после восстановления в H_2 появляется третья форма - НЧ^{трад}. Важным результатом является также то, что обратные мицеллы разрушаются в момент адсорбции, а не на стадиях синтеза и исследования катализаторов.

3.4.5 Общее в каталитических свойствах НЧ серебра и платины. Для всех нанесенных катализаторов в реакции (1) на зависимости $LgK_{уд}$ от $1/T$ наблюдаются две температурные области (рис. 3-10): 1) низкотемпературная от 77 до 130÷170 К с энергией активации $E^{нт}$ ~0 кДж/моль (механизм Или); 2) высокотемпературная – выше 130÷170 К с энергиями активации $E^{вт}$, представленными в таблице 3 (механизм Ридила); 3) излом на температурной зависимости $K_{уд}$, связанный с изменением механизма протекания реакции, происходит при одних и тех же температурах (130÷170 К).

Следует особо отметить, что при размере НЧ^{ОМР} Ag и НЧ^{ОМР} Pt ~1 нм их каталитические свойства в отношении модельных реакций практически идентичны (см. рис. 11 и рис. 13 - пересечение линий 1 и 3).

Таблица 3. Энергии активации и Т перелома на зависимости $lgK_{уд}=f(1/T)$

Катализаторы на основе:	$E^{вт}$, кДж/моль	$E^{нт}$, кДж/моль	$T_{перелома}$, К
НЧ^{ОМР} Ag	6÷15	~0	130÷170
НЧ^{ОМР} Pt	8÷14	~0	120÷160
НЧ^{ОМР} Pt (*in situ*)	9,6→7,1*	~0	150
НЧ^{трад} Pt	3÷6	~0	120÷160

***$E^{вт}$ снизилась после прогрева в H_2**

Сопоставление УКА в реакциях H_2-D_2 обмена и о-п конверсии протия показало их близость, при этом в случае о-п конверсии величины УКА больше в 1,2÷4,4 раза по сравнению с УКА по отношению к H_2-D_2 обмену для тех же катализаторов при тех же температурах, что объясняется кинетическим изотопным эффектом. Энергии активации $E^{ит}$ о-п конверсии также ~0 кДж/моль. Следовательно о-п конверсия и H_2-D_2 обмен протекают по одному механизму – химическому механизму Или.

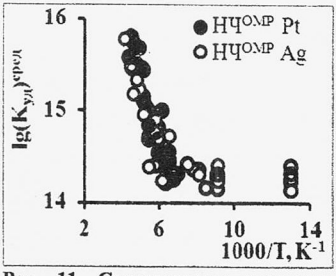


Рис. 11. Сопоставимая удельная активность НЧ Ag и НЧ Pt

Глава 4. Обсуждение результатов

4.1. Размерный эффект при переходе от массивного серебра к НЧ

В данной работе обнаружена адсорбция водорода при 77 K на $НЧ^{ОМР}$ Ag. Из литературы (Ю.Г. Птушинский. Низкотемпературная адсорбция газов на поверхности металлов (обзор) // Физика низких температур. 2004. Т. 30. № 1. С. 3-37) известно, что на поверхности переходных металлов диссоциативная адсорбция водорода протекает даже при низких температурах, в частности на W(100) наблюдается диссоциативная адсорбция водорода при 4 K. Идентичность изотерм адсорбции водорода (77 K), полученных на поверхности НЧ Ag и НЧ Pt, косвенно указывает на диссоциативный характер адсорбции водорода на НЧ Ag. Более веским доказательством способности НЧ Ag диссоциативно хемосорбировать водород является тот факт, что они обладают высокой каталитической активностью в отношении H_2-D_2 обмена, необходимой стадией которого при любом механизме обмена является диссоциативная адсорбция водорода.

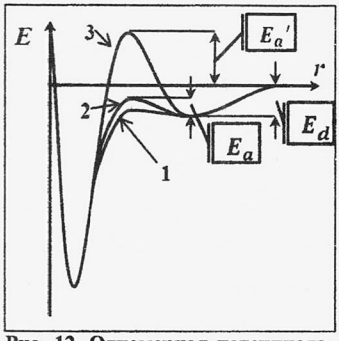


Рис. 12. Одномерная потенциальная диаграмма. Хемосорбция: 1 – прямая; 2 – через предсостояние; 3 – активированная. E_a – энергия активации перехода из предсостояния в состояние хемосорбции, E_d – энергия активации десорбции, E_a' – энергия активации адсорбции

Взаимодействие водорода с поверхностью металлов можно представить с помощью одномерной потенциальной диаграммы Леннарда-Джонса (рис. 12). В случае взаимодействия водорода с поверхностью благородных металлов (в частности серебра) потенциальная энергия молекулы при сближении с поверхностью изменяется по кривой 3 (рис. 12), и для диссоциативной адсорбции необходимо преодоление значительного потенциального барьера, величина ко-

торого при низких температурах (77 *K*) велика и адсорбция водорода на поверхности массивного серебра не происходит.

В случае взаимодействия водорода с поверхностью переходных металлов потенциальная энергия молекулы при сближении с поверхностью изменяется по кривой 1 или 2 (рис. 12) и для диссоциативной адсорбции не требуется преодоления значительного потенциального барьера. Близость адсорбционных и каталитических свойств НЧ Ag и НЧ Pt позволяет предположить, что при приближении к поверхности НЧ Ag потенциальная энергия молекулы H_2 изменяется по кривой 1 или 2. Таким образом, можно заключить, что при переходе от массивного образца к наноразмерным частицам происходит снижение активационного барьера хемосорбции водорода, который, по-видимому, является функцией размера частиц серебра.

4.2. Зависимость УКА от размера НЧ серебра и НЧ платины

Каталитическая активность НЧ серебра увеличивается при переходе от частиц размером 12-27 нм к частицам 0,7-1,1 нм («положительный» размерный эффект). Экспериментальные данные описаны эмпирической зависимостью (рис. 13 линия 1), при построении которой учитывалось: 1) в низкотемпературной области энергия активации ~0 кДж/моль, поэтому проводилось сравнение величин предэкспоненциальных множителей B^m, 2) активность возрастает с уменьшением размера частиц, поэтому активность частиц с бимодальным распределением обусловлена активностью частиц с меньшими размерами.

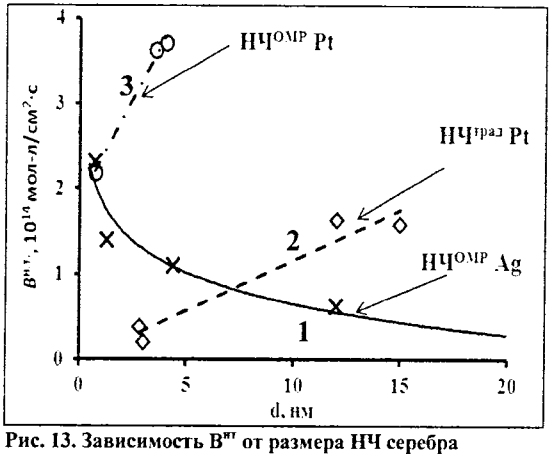


Рис. 13. Зависимость $B^{нт}$ от размера НЧ серебра

Полученная зависимость имеет вид: $B^{нт} = -0{,}5\cdot10^{14} ln d + 1{,}8\cdot10^{14}$, где d – размер $НЧ^{ОМР}$, первый пик (рис. 1), нм.

При экстраполяции полученной зависимости (рис. 13, линия 1) в сторону возрастания размера частиц получаем величину 35 нм, при которой $B^{нт} = 0$. Согласно обзору (В. И. Бухтияров, М. Г. Слинько. Металлические наносистемы в катализе //Успехи химии. 2001. Т. 70. №2. С.167-181), поверхность металлических частиц, размером более 30 нм, не

отличается от свойств массивного образца. В свете вышесказанного разумно объяснить падение каталитической активности серебра с ростом размера частиц снижением доли поверхностных атомов, находящихся на ребрах и вершинах. На определяющее влияние низкокоординированных поверхностных атомов косвенно указывают следующие литературные данные:

В работе (L. Bengtsson, K. Svensson, M. Hassel, J. Bellman, M. Persson, S. Andersson. H_2 adsorbed in a two-dimensional quantum rotor state on a stepped copper surface // Physical Review B. 2000. V. 64 Issue 24. P. 16921-16932) показано, что при адсорбции на поверхности Cu (грань 510) при T≈ 10 *K* в молекуле водорода, занимающей место над атомом меди на краю ступеньки, наблюдается возмущение внутримолекулярной связи, как при хемосорбции. Также отмечено, что длина связи Cu–H_2 значительно укорочена, а длина связи H–H в молекуле увеличена. Однако энергия адсорбции H_2 составляет <100 мэВ, что характерно для физадсорбции.

В работе (Б. Волбек, Т. Джансенс, Б. Клаусен, Х. Фальсиг, К. Кристенсен. Каталитическая активность наночастиц золота [Электронный ресурс] // Новые химические технологии: аналитический портал химической промышленности: [сайт]. [2006]. URL: www.newchemistry.ru/printletter.php (дата обращения 12.05.2012)) указывается определяющая роль низкокоординированных атомов в каталитической активности золота при переходе в наноразмерное состояние. Каталитическая активность наночастиц золота проявляется только для частиц размером <5 нм. Энергия связи O_2, O и CO с атомом золота уменьшается практически линейно с уменьшением координационного числа.

В свою очередь из возрастания активности при увеличения размера НЧ платины (линии 2 и 3 на рис. 13) следует, что на платиновых частицах активными центрами реакции являются группировки из нескольких атомов, находящихся на гранях кристаллов, доля которых убывает с уменьшением размера частиц.

4.3 Взаимодействие НЧ серебра и платины с носителем

В случае $НЧ^{ОМР}$, полученных в объеме раствора и высаженных на носитель, взаимодействие с носителем обусловлено физическими силами, носящими неспецифический характер. Поэтому наблюдаются: 1) Независимость УКА $НЧ^{ОМР}$ Ag (0,7-1,1нм) от природы носителя: γ-Al_2O_3, SiO_2, Сибунит. 2) Независимость УКА $НЧ^{ОМР}$ Pt от марки носителя γ-Al_2O_3 («ШН», «трилистник»).

При формировании $НЧ^{трад}$ Pt на границе «прекурсор-носитель» происходит прочный контакт между поверхностью подложки и наночастицей металла. Кроме

того, при термическом разложении прекурсора возможно образование химических соединений металла с носителем. Такое взаимодействие приводит к: а) различию в УКА $НЧ^{ОМР}$ и $НЧ^{трад}$ размером 2÷4 нм, отличающихся более чем в 10 раз; б) изменению УКА образца «*in situ*» при прогреве в H_2.

Заключение

При переходе от массивного металла серебра к наночастицам наблюдается так называемый наноэффект, заключающийся в том, что при уменьшении размеров частиц меняются структурные и электронные свойства, что и приводит к появлению каталитической активности наночастиц.

Структурные изменения заключаются в том, что с уменьшением размером частиц резко увеличивается доля поверхностных атомов по сравнению с общим количеством атомов металла. При размерах частиц около 1 нм процент поверхностных атомов составляет 100%, при этом число низкокоординированных атомов также возрастает.

Электронные изменения могут заключаться в том, что с уменьшением размера частицы может изменяться энергия связи атомов металла и межатомное расстояние.

Таким образом, высокая каталитическая активность малых частиц объясняется как электронным, так и геометрическим эффектами, хотя такое деление весьма условно, так как оба эффекта имеют один источник — малый размер частицы.

Выводы:

1. Впервые обнаружена каталитическая активность НЧ серебра размером менее ~30 нм в реакциях дейтеро-водородного обмена и орто-пара конверсии протия.
2. Установлено, что удельная каталитическая активность НЧ серебра возрастает с уменьшением размера частиц («положительный» наноэффект).
3. Обнаружено отсутствие влияния природы носителя и способа восстановления на каталитические свойства $НЧ^{ОМР}$ серебра размером 0,7-1,1 нм.
4. Установлено, что удельная каталитическая активность НЧ платины возрастает с увеличением размера частиц («отрицательный» наноэффект). Показано, что удельная каталитическая активность $НЧ^{ОМР}$ платины превышает активность $НЧ^{трад}$, что при практическом использовании приведет к снижению расхода платины при изготовлении катализаторов заданной активности.

5. Получены катализаторы на основе НЧ^{ОМР} серебра с активностью, близкой к активности катализаторов на основе НЧ^{ОМР} платины. Это открывает перспективы замены платины на серебро, что может значительно снизить себестоимость катализаторов.

6. Проведенные исследования открывают возможность создания высокоактивных катализаторов на основе НЧ^{ОМР} серебра и платины в реакциях, протекающих с участием водорода.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. А.Ю. Антонов, О.А. Боева, А.А. Ревина, М.О. Сергеев, М.А. Кузнецов, К.Ф. Нуртдинова, К.Н. Жаворонкова. Влияние размерных эффектов нанесённых металлических частиц на каталитическую активность систем в реакциях гомомолекулярного изотопного обмена водорода // Перспективные материалы, Т. 10. 2011. С. 268-274.

2. О.А. Боева, А.Ю. Антонов, А.А. Ревина, М.О. Сергеев, Г.Р. Шаймухаметова, К.Н. Жаворонкова. Наночастицы платины в качестве катализатора изотопного обмена в молекулярном водороде // Перспективные материалы. 2010. Т. 8. С. 288-293.

3. А.Ю. Антонов, О.А. Боева, К.Н. Жаворонкова. Каталитические и адсорбционные свойства 2% Pt/Al_2O_3 в реакции гомомолекулярного изотопного обмена водорода // XLVI Всероссийская конференция по проблемам математики, информатики, физики и химии: Сб. тез. докл. 2008. С. 119.

4. Alexey Yu. Antonov, Olga A. Boeva, Olga S. Bystrova, Ksenia N. Zhavoronkova. Catalytic properties of supported transition metals in the reaction of molecular hydrogen isotope exchange // "Механизмы каталитических реакций-2009", Сб. докл. VIII Междунар. конф. 2009. Т. 2. С. 9.

5. А.Ю. Антонов, О.А. Боева, А.А. Ревина, Г.Р. Шаймухаметова. Наночастицы платины, нанесенные из обратномицеллярных растворов, как катализаторы реакции изотопного обмена в молекулярном водороде // Второй Международный форум по нанотехнологиям: Сб. докл, 2009. С. 269-271.

6. Antonov A.Yu., Boeva O.A., Revina A.A., Shaymukhametova G.R., Sergeyev M.O., Zhavoronkova K.N. The ortho – para conversion of protium on the nanoparticles of platinum as the catalyst // International conference «Catalysis for renewable sources: fuel, energy, chemicals»: Сб. тез. 2010. С. 88.

7. Antonov A.Yu., Boeva O.A., Revina A.A., Sergeev M.O., Shaymukhametova G.R., Zhavoronkova K.N. Catalytic properties of platinum nanoparticles obtained by deposition from reverse micelle solutions // 9th International Frumkin Symposium "Electrochemical Technologies and Materials for XXI Century": Сб. тез. 2010, с. 9.

8. М.О. Сергеев, А.Ю. Антонов, А.А. Ревина, О.А. Боева. Зависимость размеров наночастиц серебра, полученных в обратномицеллярных растворах, от коэффициента солюбилизации // «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества»: Сб. труд. второй всерос. школы-семинара. 2011. С. 127-131.

9. А.Ю. Антонов, М.О. Сергеев, К.Н. Жаворонкова, А.А. Ревина, О.А. Боева. Размерные эффекты в каталитических свойствах серебра в отношении реакции гомомолекулярного изотопного обмена водорода // Всероссийский конкурс научно-исследовательских работ студентов, аспирантов и молодых ученых по нескольким междисциплинарным направлениям: Сб. труд. победителей отборочного тура, 2011, С.53-55.

10. Сергеев М.О., Антонов А.Ю., Боева О.А. Сравнение каталитических свойств платиновых нанокомпозитных систем, полученных различными способами, в реакции гомомолекулярного изотопного обмена водорода. Успехи в химии и химической технологии: сб. научн. тр. Том XXV, №7 (123), М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011, с.55-60.

11. Боева О.А., Антонов А.Ю., Сергеев М.О., Кузнецов М.А., Нуртдинова К.Ф., Жаворонкова К.Н., Ревина А.А. Влияние размерных эффектов на каталитические свойства наночастиц Pt, Rh, Ru и Ag в реакции гомомолекулярного изотопного обмена водорода // «РОСКАТАЛИЗ»: Сб. тез. 2011. Т. 2. С. 22.

Заказ № 238. Объем 1 п.л. Тираж 100 экз.
Отпечатано в ООО «Петроруш».
г.Москва, ул.Палиха 2а.тел.(499)250-92-06
www.postator.ru