

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**

**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 \_\_\_\_\_ 2012 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 212.204.11

кандидат химических наук, доцент



Н.В. 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  $\text{H}_2\text{-D}_2$  обмен (1) и орто-пара конверсия (2):

$$\text{H}_2 + \text{D}_2 \leftrightarrow 2\text{HD} \quad (1) \qquad \text{o-H}_2 \leftrightarrow \text{p-H}_2 \quad (2)$$

Реакции имеют важное прикладное значение: реакция (1) - необходимая стадия при получении  $\text{D}_2$  криогенной ректификацией водорода (один из основных методов); по реакции (2) получают 100% пара-  $\text{H}_2$ , что необходимо для хранения жидкого  $\text{H}_2$ .

**Цель работы.** Изучение влияния на каталитические свойства НЧ серебра и платины, нанесенных на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  или Сибунит, размеров НЧ, их взаимодействия с носителем и способа получения каталитических систем.

**Объекты исследований.** Исследованы четыре группы катализаторов:

1. НЧ серебра, синтезированные в обратноицеллярных растворах ( $\text{HЧ}^{\text{OMP}} \text{Ag}$ ) с различными соотношениями компонентов при радиационно-химическом либо химическом восстановлении  $\text{AgNO}_3$ .  $\text{HЧ}^{\text{OMP}} \text{Ag}$  наносились на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и Сибунит.
2. НЧ платины, синтезированные в обратноицеллярных растворах ( $\text{HЧ}^{\text{OMP}} \text{Pt}$ ) с различными соотношениями компонентов при радиационно-химическом восстановлении  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ .  $\text{HЧ}^{\text{OMP}} \text{Pt}^1$  наносились на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

<sup>1</sup> Синтез  $\text{HЧ}^{\text{OMP}}$  серебра и  $\text{HЧ}^{\text{OMP}}$  платины проводился по методикам А.А. Ревинной (Пат. РФ №№ 2322327 и 2312741)

3. НЧ платины, синтезированные традиционным методом - последовательность стадий: пропитка носителя ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) раствором предшественника ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  либо  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ ) – сушка/прокаливание – термическое восстановление платины водородом (НЧ<sup>град</sup> 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  $27 \div 0,7$  нм **УКА НЧ серебра возрастает с уменьшением их размера**.

3) Установлено, что в диапазонах размеров  $0,7 \div 4$  нм (для НЧ, полученных в обратномицеллярных растворах) и  $3 \div 15$  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  $\approx 1$  нм.

**Практическая значимость.** Показана высокая УКА НЧ Ag и НЧ Pt, синтезированных в обратномицеллярных растворах, в реакциях  $\text{H}_2\text{-D}_2$  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, 2011 г.; «Эврика-2011», Новочеркасск, 2011 г.

*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<sup>OMP</sup>.** НЧ<sup>OMP</sup> Ag и НЧ<sup>OMP</sup> Pt получены восстановлением металлов в обратномицеллярных растворах (OMP). OMP представляют собой трёхкомпонентные системы: водный раствор соли металла/ПАВ/неполярный растворитель. Используются водные растворы 0,3 М AgNO<sub>3</sub> и 0,02 М H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, ПАВ - аэрозоль OT - бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (АОТ), неполярный растворитель - изоктан.

Размер водного пула обратных мицелл и размер, образующихся в нем НЧ<sup>OMP</sup>, зависит от коэффициента солубилизации  $\omega_{OMP} = [H_2O]/[АОТ]$ . В данной работе  $\omega_{OMP} = 1,5, 3,0$  и  $5,0$  для OMP Pt;  $\omega_{OMP} = 1,0, 2,0, 4,0$  и  $8,0$  для OMP Ag. НЧ<sup>OMP</sup> наносились на  $\gamma-Al_2O_3$ , SiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sup>+</sup>. Далее происходит восстановление металлов (на примере серебра):  $Ag^+ + e_{aq}^- \rightarrow Ag^0$ . Частицы Ag<sup>0</sup> являются источником формирования НЧ. В процессе их слияния формируются наноразмерные частицы:  $Ag_2^+ \rightarrow Ag_3^{2+} \rightarrow Ag_4^{2+} \rightarrow Ag_8^{2+} \rightarrow \dots \rightarrow Ag_m^{n+}, m > n$ .

*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<sup>OMP</sup> участвуют комплексы с переносом заряда: Qr...O<sub>2</sub>...Ag<sup>+</sup>.

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

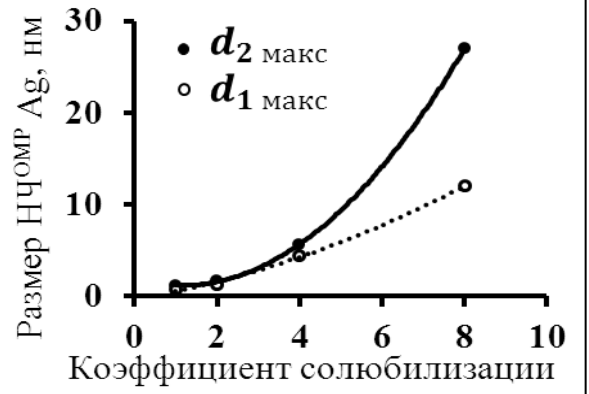
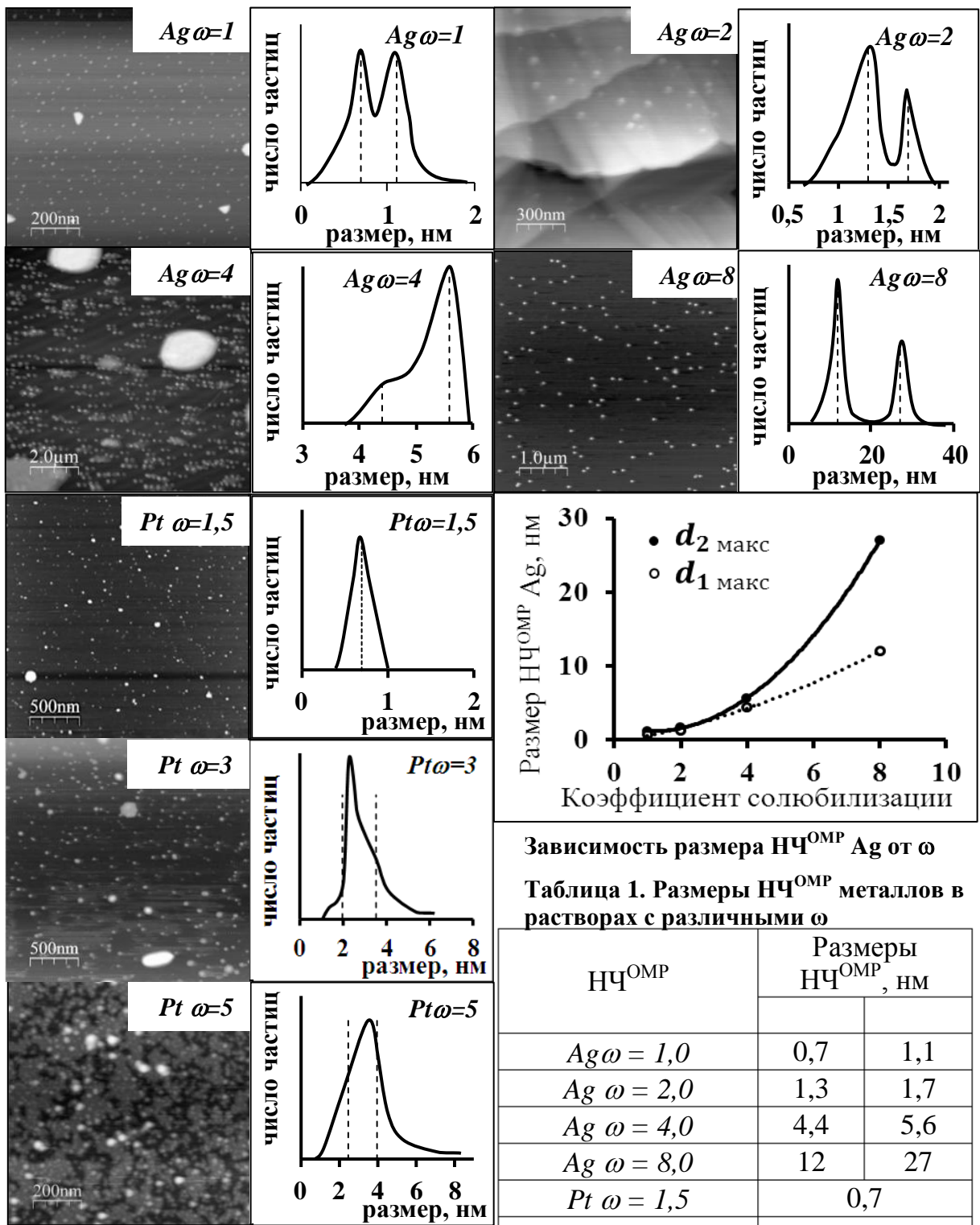
3) **Микроскопический контроль размеров синтезированных в ОМР НЧ металлов** (EnviroScope 5.30, Solver HV). НЧ металлов наносились на атомно-гладкую поверхность слюды. При нанесении уделялось внимание очистке нанесенных НЧ от следов органических компонентов ОМР. Диаметр частиц принимался равным измеренной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

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

5) **Низкотемпературная адсорбция  $\text{H}_2$ .** Измерения проводились объемным методом при 77 К в диапазоне давлений  $10^{-3} - 10^{-1}$  Торр. Активная поверхность ( $S_{\text{H}_2}$ ) НЧ металлов рассчитана по соотношению:  $S_{\text{H}_2} = 2 \cdot n_{\text{H}_2} \cdot N_A \cdot \sigma_{\text{Me}}$ , где 2 – стерический множитель, указывающий на диссоциативную хемосорбцию;  $n_{\text{H}_2}$  – величина монослоя хемосорбированного водорода (плато на изотерме адсорбции);  $N_A$  – число Авогадро;  $\sigma_{\text{Me}}$  – средняя площадь, занимаемая одним поверхностным атомом металла ( $6,026 \text{ \AA}^2$  для Pt и  $6,551 \text{ \AA}^2$  для Ag).

Средний размер  $\text{HЧ}^{\text{рад}}$  Pt рассчитан из соотношения:  $l = \frac{5m}{\rho S_{\text{H}_2}}$ , где  $m$  – масса нанесенной платины,  $\rho$  – плотность платины, равная  $21,45 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$  (принято, что  $\rho_{\text{HЧ Pt}} \approx \rho_{\text{массивная Pt}}$ ). При выводе соотношения принята кубическая форма НЧ платины с длиной ребра  $l$ , причем одна грань куба контактирует с подложкой и не участвует в адсорбции  $\text{H}_2$ .

6) **Каталитические исследования.** Каталитические свойства НЧ металлов и пленки серебра изучены в статических условиях при давлении 0,5 Торр в диапазоне температур  $77 \div 573$  К ( $\text{H}_2\text{-D}_2$  обмен);  $77 \div 110$  К (орто - пара конверсия  $\text{H}_2$ ). 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 противя на пленках металлов и интерметаллидов: дис. д.х.н. М., 2009. С.



Зависимость размера НЧ<sup>ОМР</sup> Ag от  $\omega$

Таблица 1. Размеры НЧ<sup>ОМР</sup> металлов в растворах с различными  $\omega$

НЧ <sup>ОМР</sup>	Размеры НЧ <sup>ОМР</sup> , нм	
	$d_1$	$d_2$
Ag $\omega = 1,0$	0,7	1,1
Ag $\omega = 2,0$	1,3	1,7
Ag $\omega = 4,0$	4,4	5,6
Ag $\omega = 8,0$	12	27
Pt $\omega = 1,5$	0,7	
Pt $\omega = 3,0$	2÷3,5	
Pt $\omega = 5,0$	2,5÷4	

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

Таблица 2. Катализаторы Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, синтезированные традиционным методом пропитки

масс. % Pt	0,2	0,4	0,8	2
размер НЧ <sup>град</sup> Pt	3±1	12±3	15±3	2,8±0,3
предшественник	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	Pt(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
температура (°C) прокаливания и восстановления в токе H <sub>2</sub>	125	125	125	500

76- 78, 85-86). УКА ( $K_{уд}$ ) определена как константа скорости первого порядка ( $k_0$ )<sup>1</sup>, 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<sup>2</sup>·с)].

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

### Глава 3. Экспериментальная часть.

**3.1. Определение размеров НЧ<sup>OMP</sup> методом атомно-силовой микроскопии (АСМ).** Результаты измерений представлены на рис. 1 и сведены в таблицу 1. Для НЧ<sup>OMP</sup> Ag обнаружено бимодальное распределение по размерам. Зависимости размера НЧ<sup>OMP</sup> Ag от  $\omega$  описаны следующими уравнениями (для первого и второго максимума):

$$d_{1\text{макс}} = 0,1\omega^2 + 0,73\omega - 0,35;$$

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

**3.2. Определение средних размеров НЧ<sup>град</sup> по низкотемпературной адсорбции водорода (77 К).** Данным методом рассчитан средний размер частиц в образцах Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, синтезированных традиционным методом пропитки с содержанием платины 0,2, 0,4, 0,8 и 2 масс.%. В таблице 2 представлены размеры НЧ<sup>град</sup> Pt и характеристики процессов получения катализаторов.

**3.3. Низкотемпературная адсорбция H<sub>2</sub>.** Изотермы имеют вид, характерный для хемосорбции (рис. 2). Обнаружена хемосорбция H<sub>2</sub> на НЧ серебра при 77 К, которая, как показано ниже, не протекает на плёнке серебра. Изотермы адсорбции H<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> обмена указывает на диссоциативный характер хемосорбции.

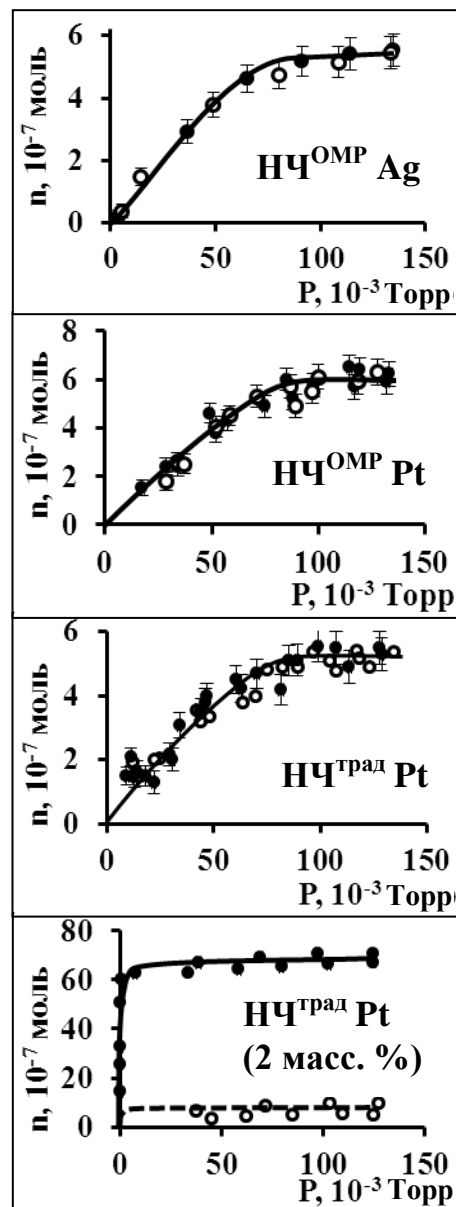


Рис. 2. Изотермы адсорбции H<sub>2</sub> (77 К) на образцах нанесенных катализаторов

<sup>1</sup> 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<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> обмена описывается уравнением первого порядка по концентрации изотопа вне зависимости от механизма его протекания.



Насыщение монослоя на образце 2 масс.% Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> достигается при давлении ~ 0,001 Торр. Слабосвязанным является 10-15% H<sub>2</sub>. 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<sub>2</sub> при 77, 298, 475 и 573 К. Поверхность определена по адсорбции Kr (77 К).

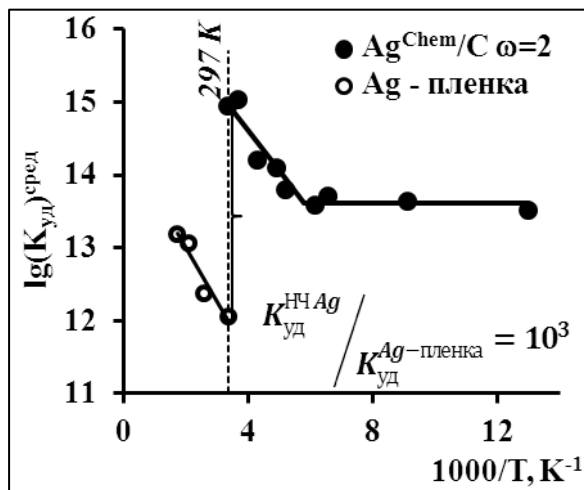


Рис. 3. Каталитические свойства H<sub>2</sub><sup>OMP</sup> и пленки серебра

### 3.4 H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> обмена и орто-пара конверсии H<sub>2</sub>

#### 3.4.1 Серебро

Пленка серебра каталитически активна при температурах выше 297 К (рис. 3). H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> 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.

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

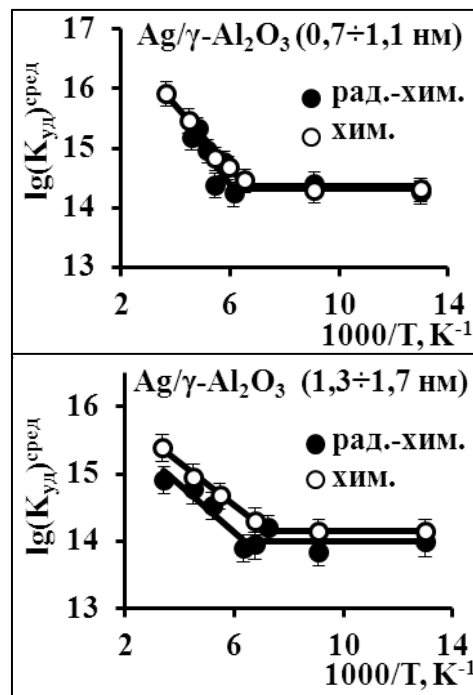


Рис. 4. Каталитические свойства H<sub>2</sub><sup>OMP</sup> серебра, полученных радиационно-химическим и химическим методами

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

На **втором этапе** исследована зависимость свойств  $\text{HЧ}^{\text{OMP}}$  Ag от природы носителя (рис. 5) для частиц размерами 1)  $0,7 \div 1,1$  нм и 2)  $1,3 \div 1,7$  нм. Природа носителя не сказывается на свойствах  $\text{HЧ}^{\text{OMP}}$  размером  $0,7 \div 1,1$  нм; для  $\text{HЧ}^{\text{OMP}}$  размером  $1,3 \div 1,7$  нм активность возрастает в ряду «Сибунит –  $\text{SiO}_2$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ». Отсутствие значимых различий свойств  $\text{HЧ}^{\text{OMP}}$  ( $0,7 \div 1,1$  нм) в зависимости от природы носителя позволяет отнести полученные данные к свойствам  $\text{HЧ}^{\text{OMP}}$  Ag.

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

### 3.4.2 Платина

На **первом этапе** исследованы каталитические свойства  $\text{HЧ}^{\text{OMP}}$  платины в зависимости от размеров частиц: 0,7 нм;  $2 \div 3,5$  нм и  $2,5 \div 4$  нм (рис. 7). Носитель:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  марок «ШН» и «Трилистник». Активность Pt **возрастает с увеличением размеров  $\text{HЧ}$  платины.**

Марка носителя не влияет на каталитические свойства  $\text{HЧ}^{\text{OMP}}$  Pt.

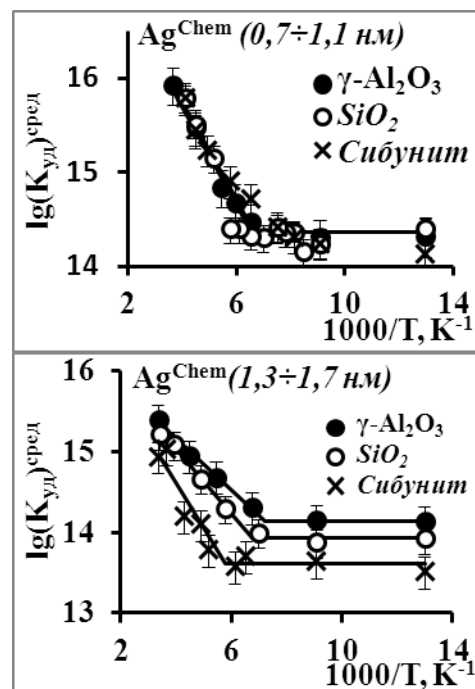


Рис. 5. Каталитические свойства  $\text{HЧ}^{\text{OMP}}$  серебра, нанесенных на различные носители

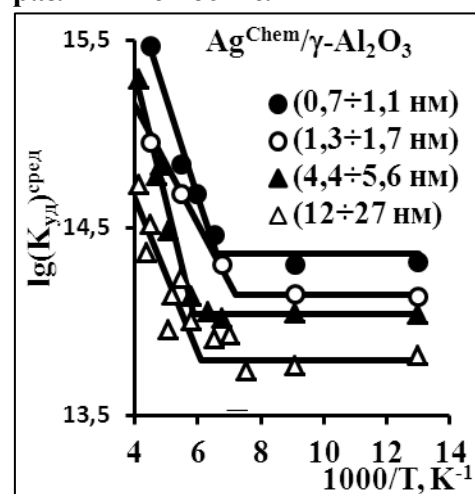


Рис. 6. Каталитические свойства  $\text{HЧ}^{\text{OMP}}$  серебра различных размеров

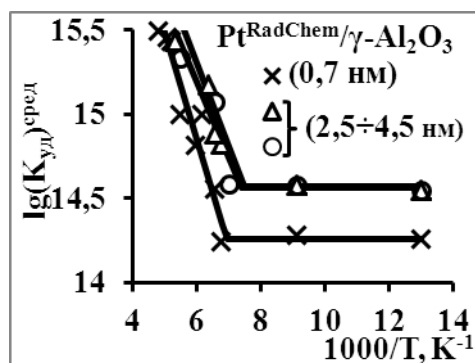


Рис. 7. Каталитические свойства  $\text{HЧ}^{\text{OMP}}$  платины различных размеров

На **втором этапе** исследована группа «пропиточных» катализаторов, содержащих ***H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>рад* платины** размерами 2,8±0,3нм; 3±1нм; 12±3нм и 15±3 нм (рис. 8). **Активность H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>рад Pt** **возрастает с увеличением их размера**, так же, как и в случае H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMP. Для образцов, содержащих H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>рад 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.

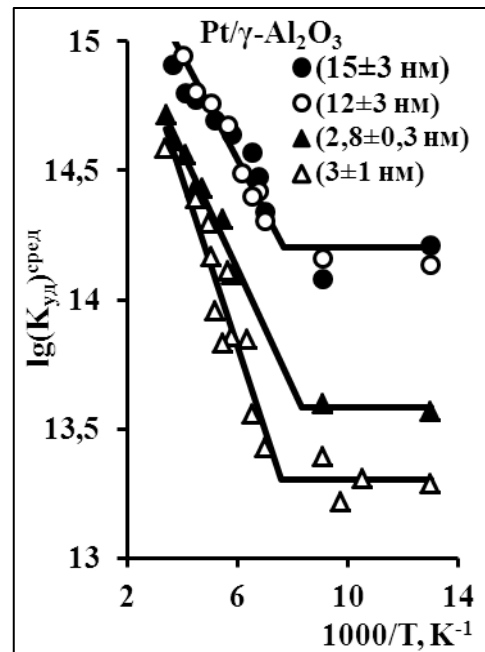


Рис. 8. Каталитические свойства H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>рад платины различных размеров

**3.4.3 Сопоставление результатов**, полученных на первом и втором этапах исследования платиносодержащих катализаторов, показывает, что H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMP в 25 раз активнее H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>рад при размере 2÷4 нм (рис. 9).

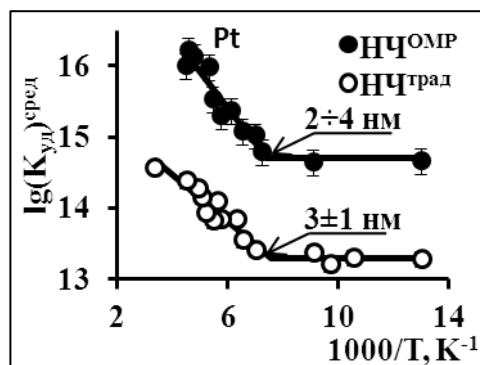


Рис. 9. Сопоставление величин УКА платиновых систем

**3.4.4 Свойства катализатора, полученного при радиационно-химическом синтезе H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMP платины в OMP в присутствии носителя («in situ»)** исследовались на **третьем этапе**. При этом преследовался ряд целей: во-первых, рассмотреть взаимодействие носителя и OMP и, во-вторых, упростить методику синтеза катализатора, совместив стадии синтеза и адсорбции H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMP платины (наиболее длительные стадии). Показано, что каталитические свойства образца *in situ* идентичны свойствам катализатора, полученного на основе OMP с тем же значением ω=5.

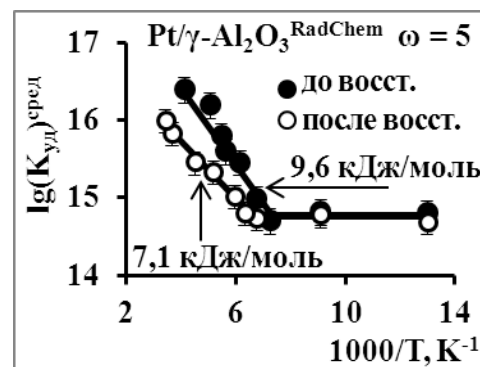


Рис. 10. УКА для образца, полученного при радиационно-химическом восстановлении H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> в OMP ω=5, находящегося в контакте с носителем γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Таким образом, присутствие носителя не оказывает влияния на формирование H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMP в объеме раствора. Далее образец прогрет в H<sub>2</sub>. 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  $\text{HCl}^{\text{OMP}}$  платины, так и мицеллы, содержащие  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . При этом мицеллы разрушаются. Платина на поверхности содержится, как в виде  $\text{HCl}^{\text{OMP}}$ , так и в виде  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (радиационно-химического восстановления платины вне мицеллы не происходит). В результате прогрева  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  в водороде восстанавливается Pt, и формируются  $\text{HCl}^{\text{град}}$  платины, что приводит к возрастанию количества адсорбированного  $\text{H}_2$ . Как показано выше,  $\text{HCl}^{\text{OMP}}$  и  $\text{HCl}^{\text{град}}$  обладают различными каталитическими свойствами. В частности различаются энергии активации в высокотемпературной области: 8÷14 кДж/моль для  $\text{HCl}^{\text{OMP}}$  и 3÷6 кДж/моль для  $\text{HCl}^{\text{град}}$ . Энергия активации для образца *in situ* характеризуется величиной, характерной для  $\text{HCl}^{\text{OMP}}$  (9,6 кДж/моль), а после прогреве в  $\text{H}_2$  приближается к величинам, характерным для образцов  $\text{HCl}^{\text{град}}$  (7 кДж/моль). Это обстоятельство, а также возрастание величины адсорбции после прогрева в  $\text{H}_2$ , позволяют заключить, что на образце «*in situ*» до прогрева в  $\text{H}_2$  платина содержится в двух формах:  $\text{HCl}^{\text{OMP}}$  платины и  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ; после восстановления в  $\text{H}_2$  появляется третья форма -  $\text{HCl}^{\text{град}}$ . 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  $\text{HCl}$  серебра и платины.** Для всех нанесенных катализаторов в реакции (1) на зависимости  $\lg K_{y0}$  от  $1/T$  наблюдаются две температурные области (рис. 3-10): 1) низкотемпературная от 77 до 130÷170 К с энергией активации  $E^{\text{HT}} \sim 0$  кДж/моль (механизм Или); 2) высокотемпературная – выше 130÷170 К с энергиями активации  $E^{\text{BT}}$ , представленными в таблице 3 (механизм Ридила); 3) излом на температурной зависимости  $K_{y0}$ , связанный с изменением механизма протекания реакции, происходит при одних и тех же температурах (130÷170 К).

Следует особо отметить, что при размере  $\text{HCl}^{\text{OMP}}$  Ag и  $\text{HCl}^{\text{OMP}}$  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 T перелома на зависимости  $\lg K_{y0} = f(1/T)$**

Катализаторы на основе:	$E^{\text{BT}}$ , кДж/моль	$E^{\text{HT}}$ , кДж/моль	$T_{\text{перелома}}$ , К
$\text{HCl}^{\text{OMP}}$ Ag	6÷15	~0	130÷170
$\text{HCl}^{\text{OMP}}$ Pt	8÷14	~0	120÷160
$\text{HCl}^{\text{OMP}}$ Pt ( <i>in situ</i> )	9,6→7,1*	~0	150
$\text{HCl}^{\text{град}}$ Pt	3÷6	~0	120÷160

\* $E^{\text{BT}}$  снизилась после прогрева в  $\text{H}_2$

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  $E^{HT}$  о-п конверсии также  $\sim 0$  кДж/моль. Следовательно о-п конверсия и  $H_2-D_2$  обмен протекают по одному механизму – химическому механизму Или.

#### Глава 4. Обсуждение результатов

##### 4.1. Размерный эффект при переходе от массивного серебра к НЧ

В данной работе обнаружена адсорбция водорода при 77 К на  $H_2^{OMP}$  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 К. Идентичность изотерм адсорбции водорода (77 К), 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.

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-

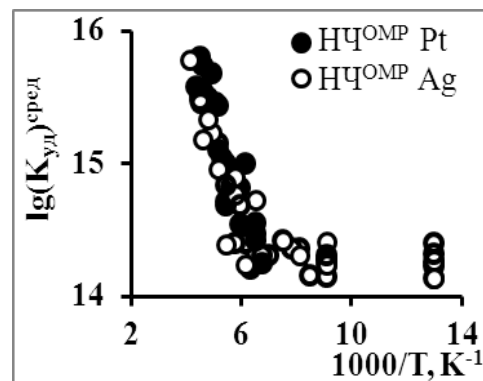


Рис. 11. Сопоставимая удельная активность НЧ Ag и НЧ Pt

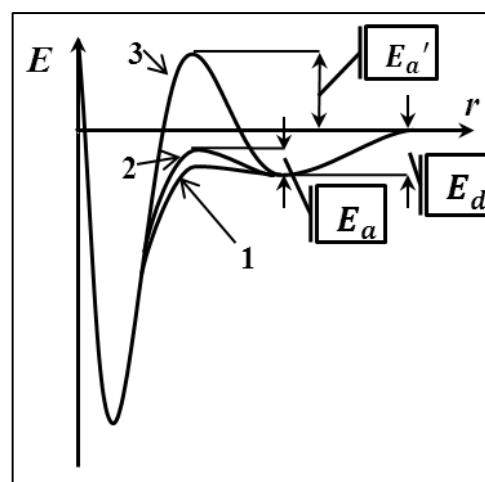


Рис. 12. Одномерная потенциальная диаграмма. Хемосорбция: 1 – прямая; 2 – через предсостояние; 3 – активированная.  $E_a$  – энергия активации перехода из предсостояния в состояние хемосорбции,  $E_d$  – энергия активации десорбции,  $E_a'$  – энергия активации адсорбции

того 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  $\sim 0$  кДж/моль, поэтому проводилось сравнение величин

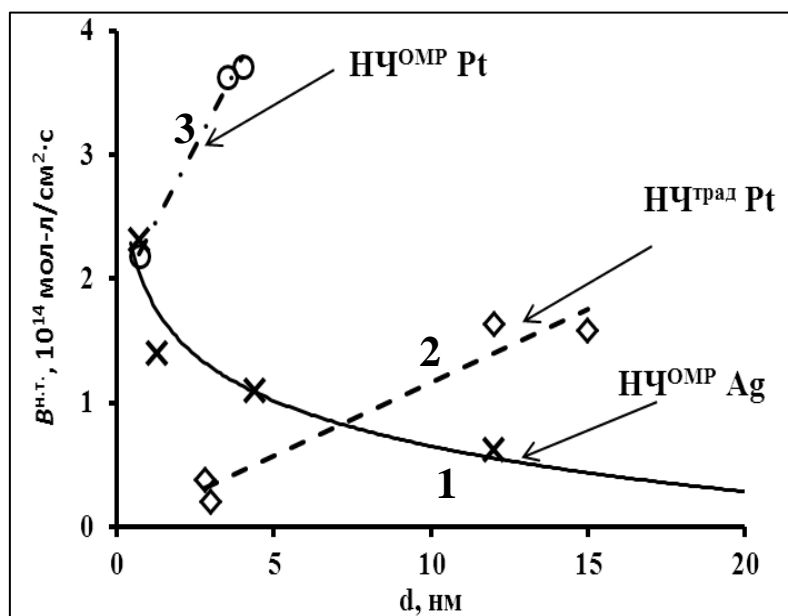


Рис. 13. Зависимость  $B^{нт}$  от размера НЧ серебра

предэкспоненциальных множителей  $B^m$ , 2) активность возрастает с уменьшением размера частиц, поэтому активность частиц с бимодальным распределением обусловлена активностью частиц с меньшими размерами.

Полученная зависимость имеет вид:  $B^{нт} = -0,5 \cdot 10^{14} \ln d + 1,8 \cdot 10^{14}$ , где  $d$  – размер НЧ<sup>омп</sup>, 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  $T \approx 10$  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](http://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 увеличении 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<sup>OMP</sup>, полученных в объеме раствора и высаженных на носитель, взаимодействие с носителем обусловлено физическими силами, носящими неспецифический характер. Поэтому наблюдаются: 1) Независимость УКА НЧ<sup>OMP</sup> Ag (0,7-1,1 нм) от природы носителя:  $\gamma$ - $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , Сибунит. 2) Независимость УКА НЧ<sup>OMP</sup> Pt от марки носителя  $\gamma$ - $Al_2O_3$  («ШН», «трилистник»).

При формировании НЧ<sup>град</sup> 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<sup>OMP</sup> и НЧ<sup>град</sup> размером 2÷4 нм, отличающихся более чем в 10 раз; б) изменению УКА образца «*in situ*» при прогреве в Н<sub>2</sub>.

### **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<sup>OMP</sup> 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<sup>OMP</sup> платины превышает активность НЧ<sup>град</sup>, что при практическом использовании приведет к снижению расхода платины при изготовлении катализаторов заданной активности.



5. Получены катализаторы на основе НЧ<sup>OMP</sup> серебра с активностью, близкой к активности катализаторов на основе НЧ<sup>OMP</sup> 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<sup>OMP</sup> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 обратномиецеллярных 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 // 9<sup>th</sup> 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 обратномиицеллярных 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 нанокompозитных 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.