

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ РУТЕНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ В ОБРАТНОМИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ



Кузнецов М.А.², Сергеев М.О.², Антонов А.Ю.², Ревина А.А.¹, Боева А.А.²
¹ИФХЭ РАН, Москва, Россия, ²РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия



Всероссийская молодежная конференция
«Успехи химической физики»
21-23 июня 2011 г., Черноголовка



Цель работы

- Получение, идентификация и характеристика наночастиц **Ru** в обратномцеллярных растворах.
- Изучение каталитических свойств нанокompозитов на их основе.

Задачи

- Провести синтез наночастиц в обратномцеллярных растворах (ОМР), контролируя его спектрофотометрически
- Определить размеры частиц металлов **Ru** методами АСМ и ПЭМ
- Исследовать влияние условий синтеза на свойства наночастиц: форма, размер, стабильность
- Получить катализаторы на основе НЧ **Ru** и исследовать их удельную каталитическую активность

Объекты исследования

- НЧ в обратномцеллярных растворах:



- **Наночастицы в ОМР растворах:**

- **Ru^{Chem} $\omega=1.0, \omega=5.0$**
- **Ru^{RadChem} $\omega=1.0, \omega=5.0$**

- **Каталитическая система:**

- **Ru^{Chem}/ γ -Al₂O₃ $\omega=5.0$**

Реакция:



$$T = 77 \quad 300 \text{ K}$$

Схема исследований

1 Сравнение различных методов восстановления Ru (Chem, RadChem)

2 Использование различных величин коэффициента солюбилизации (ω)

3 Добавление модифицирующих компонентов (NH_4OH)

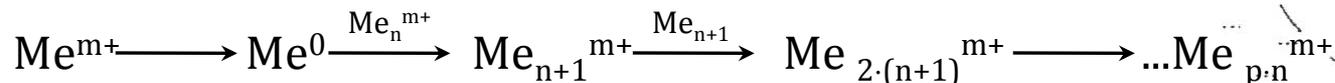
4 Исследование адсорбционных свойств НЧ Ru на поверхности носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

5 Исследование адсорбционных и каталитических свойств нанокompозита Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Синтез НЧ Ru и Rh в растворах

- Методы синтеза НЧ металлов в обратных мицеллах:

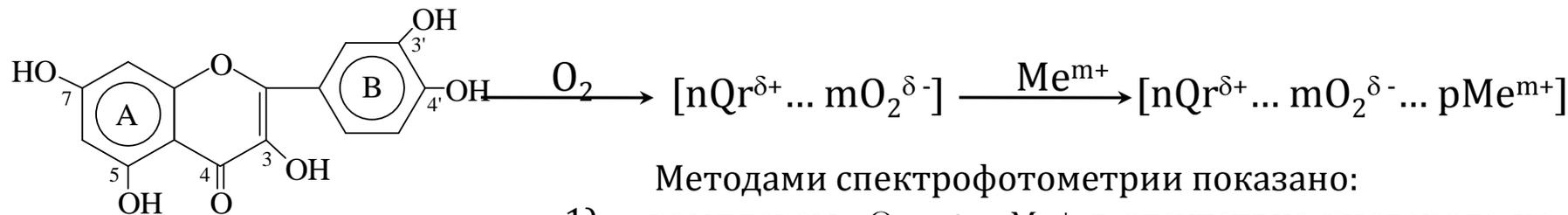
➤ Радиационно-химический (RadChem)



$\text{Me}^{m+}/\text{H}_2\text{O}/\text{AOT}/\text{изооктан} \rightarrow$ **солюбилизация** \rightarrow
удаление кислорода \rightarrow **облучение** $\rightarrow \text{Me}_n^{m+}$; Доза=10кГр

$$\omega = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{ПАВ}]}$$

➤ Химический (Chem)



3, 5, 7, 3', 4'-пентогидроксифлавоон,

кверцетин

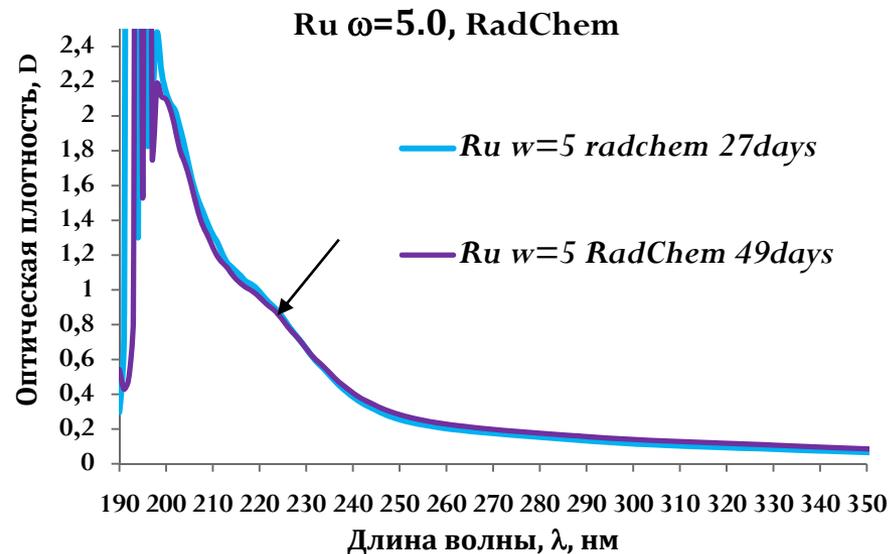
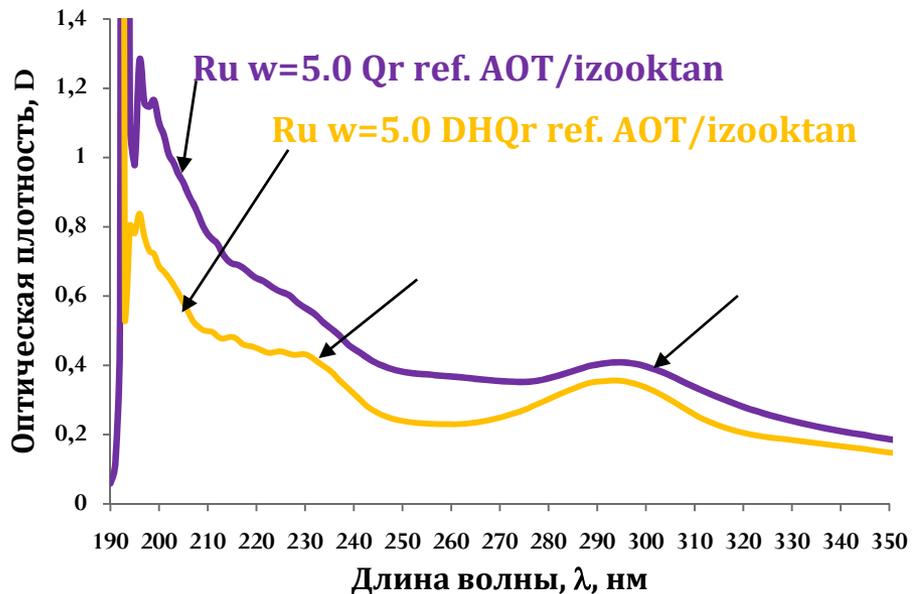
- Методами спектрофотометрии показано:
- 1) комплексы $\text{nQr} \dots + \text{pMe}^+$ в отсутствие кислорода не образуются,
 - 2) тройной комплекс $[\text{nQr}^{\delta+} \dots \text{mO}_2^{\delta-} \dots \text{pMe}^+]$ приводит к формированию наноагрегатов металлов.

Кверцетин/AOT/изооктан + $\text{Me}^{m+}/\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ перемешивание $\rightarrow \text{Me}_n^{m+}$

$[\text{Me}] = 0,04\text{M}$ в присутствии кислорода

Сравнение различных методов восстановления ионов Ru (Chem, RadChem)

1



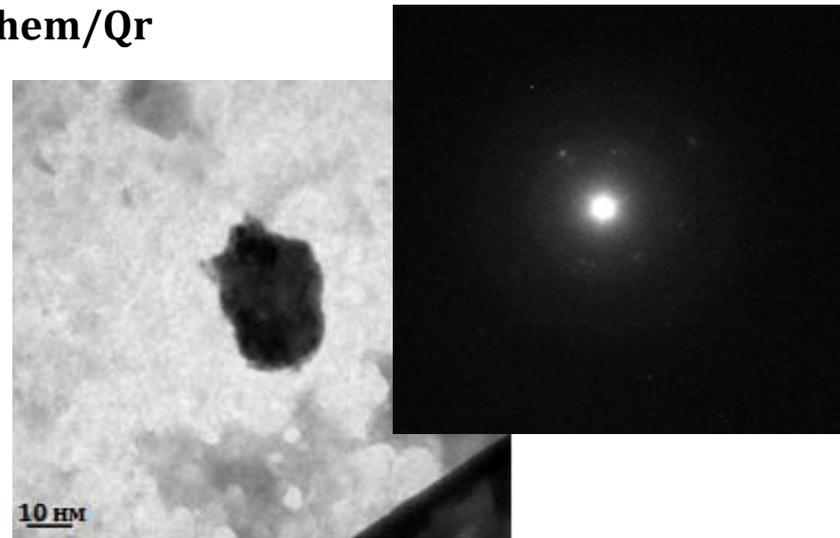
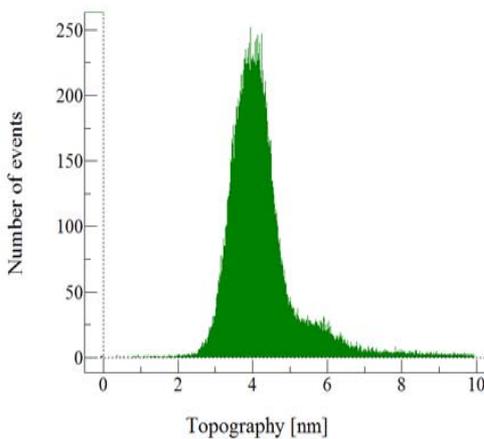
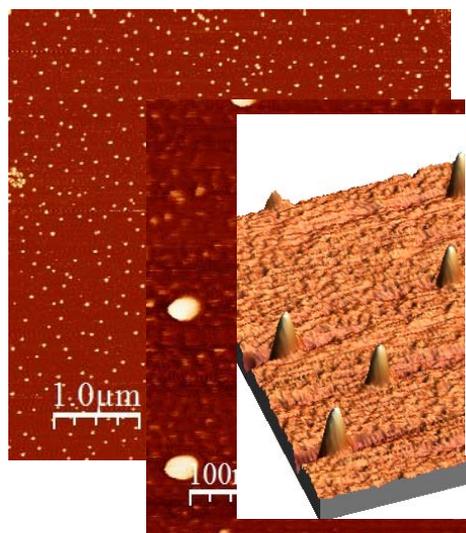
Ru Chem, Qr	Ru Chem, DHQr	Ru RadChem
λ, нм		
210-230	220-240	218-225
285-310	280-310	-

6

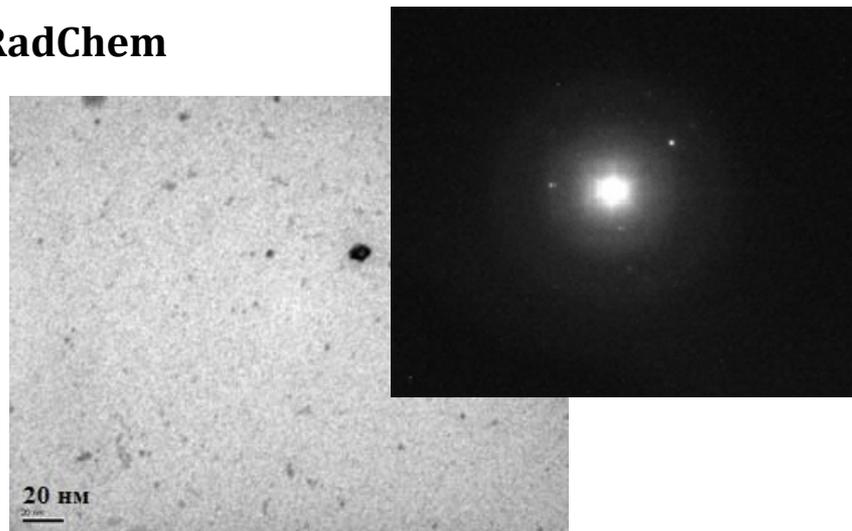
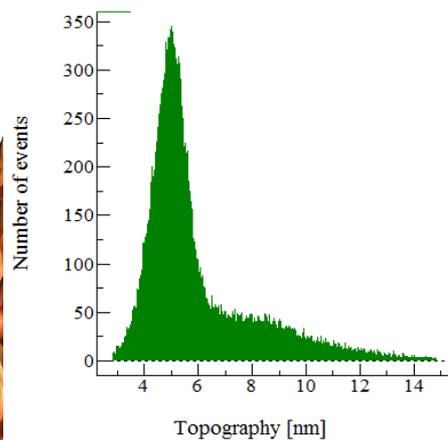
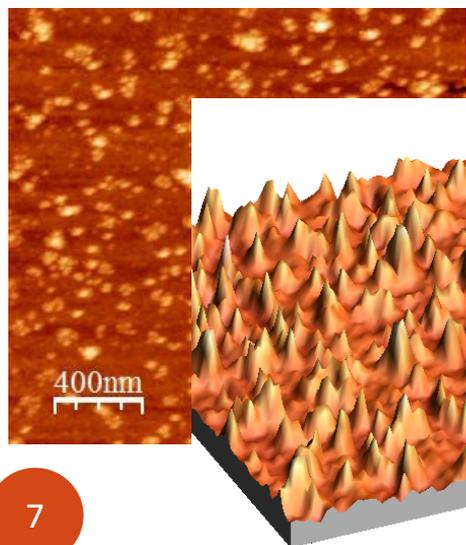
АСМ- и ПЭМ-изображения

1

Ru $\omega=5.0$ Chem/QR

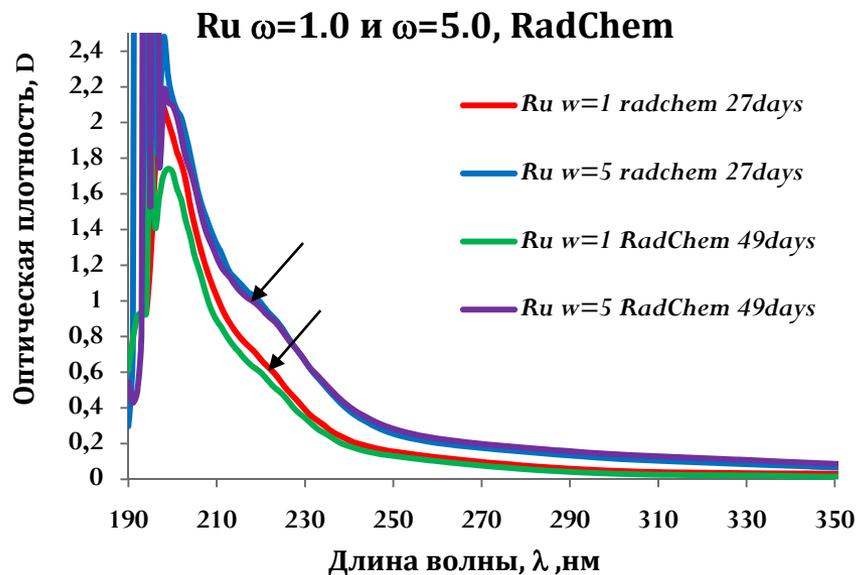


Ru $\omega=5.0$ RadChem

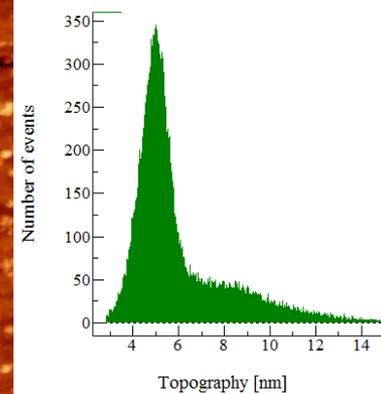
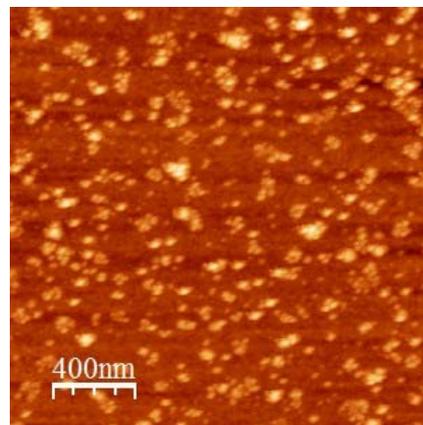
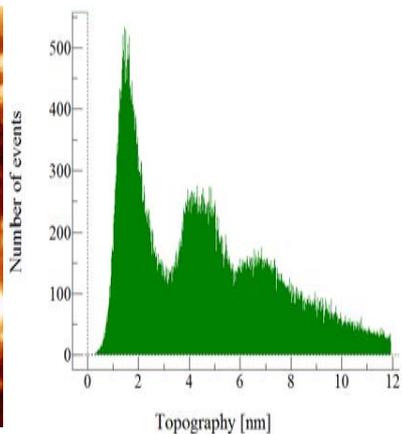
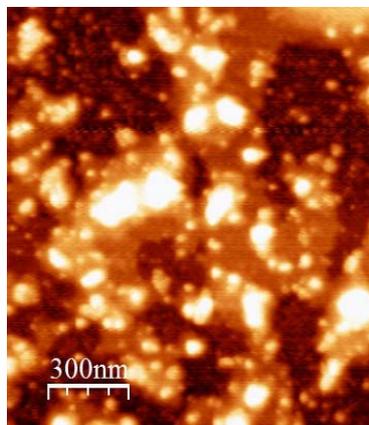


7

Использование различных ω радиационно-химический синтез



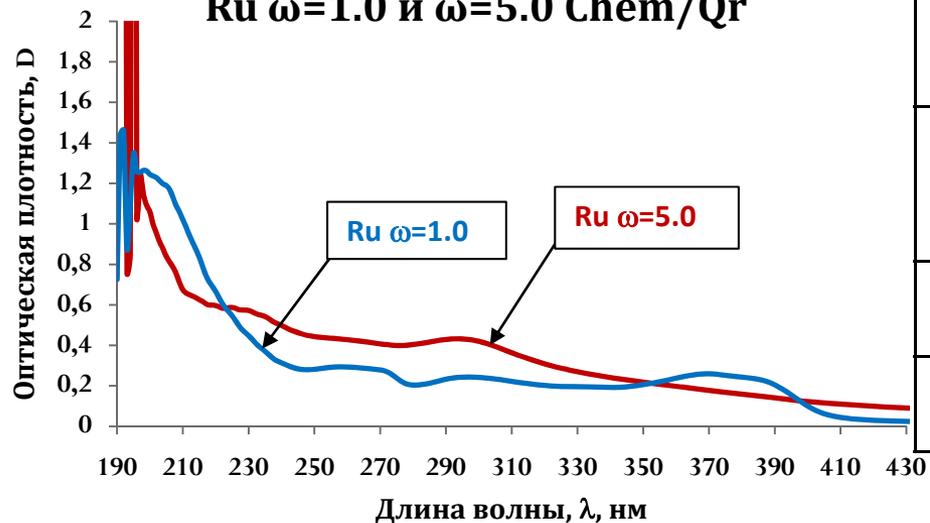
Ru	
Характеристика	Средний размер наночастиц по оси Z, нм
$\omega=1.0$ RadChem	2, 4.5, 7
$\omega=5.0$ RadChem	4 – 5.5, 8



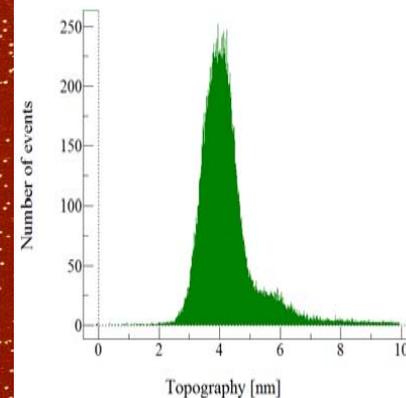
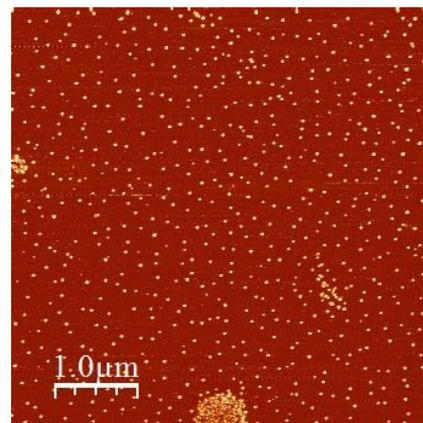
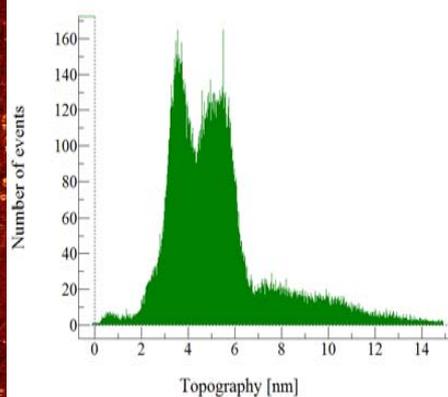
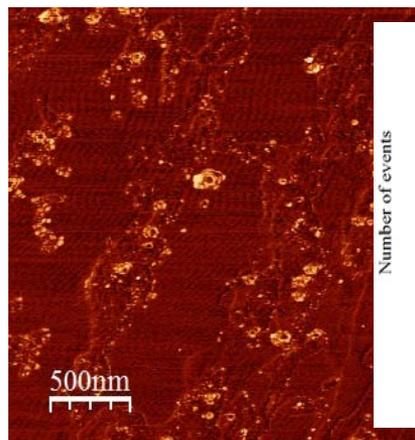
Использование различных ω

ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Ru $\omega=1.0$ и $\omega=5.0$ Chem/Qr

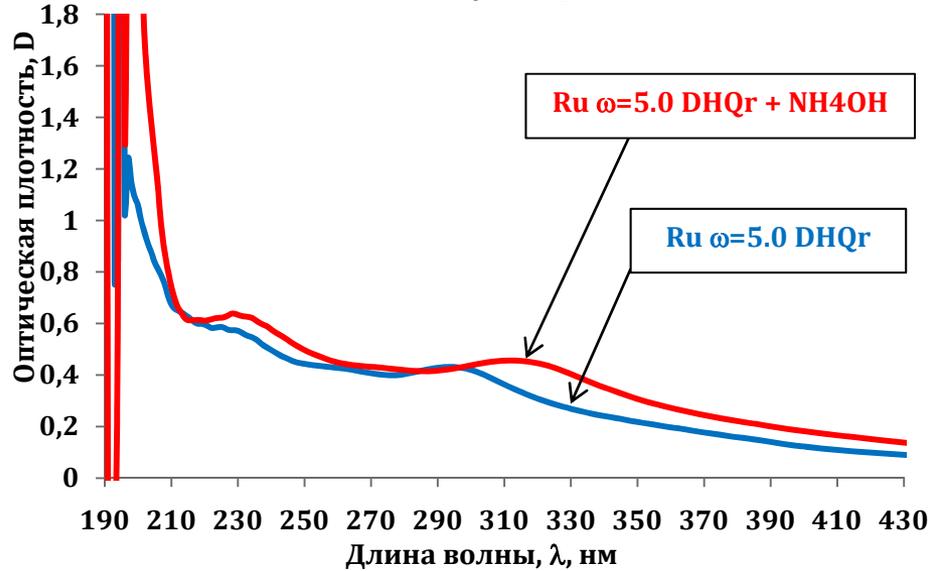


Ru	
Характеристика	Средний размер наночастиц по оси Z, нм
$\omega=1.0$ Qr	3 – 5
$\omega=5.0$ Qr	4 – 5

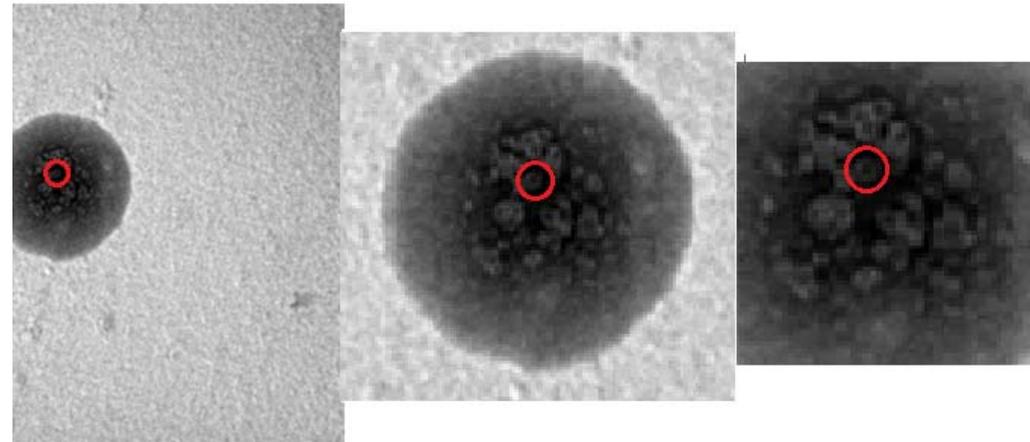
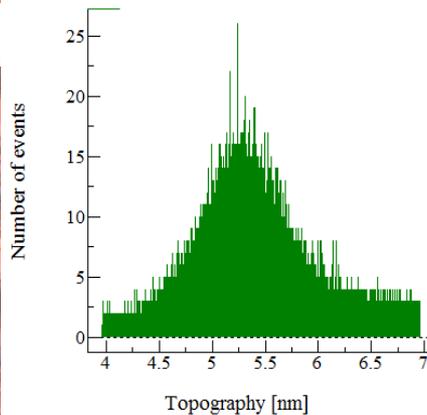
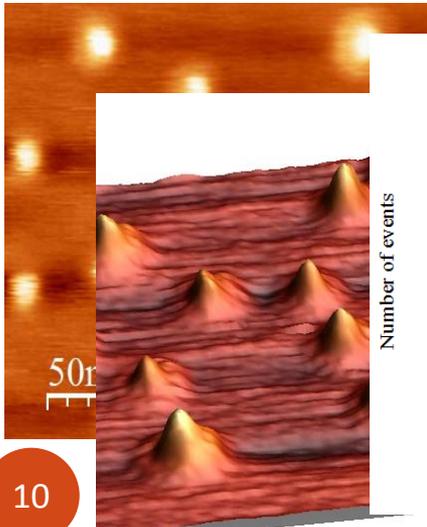


Добавление модифицирующих компонентов (NH_4OH)

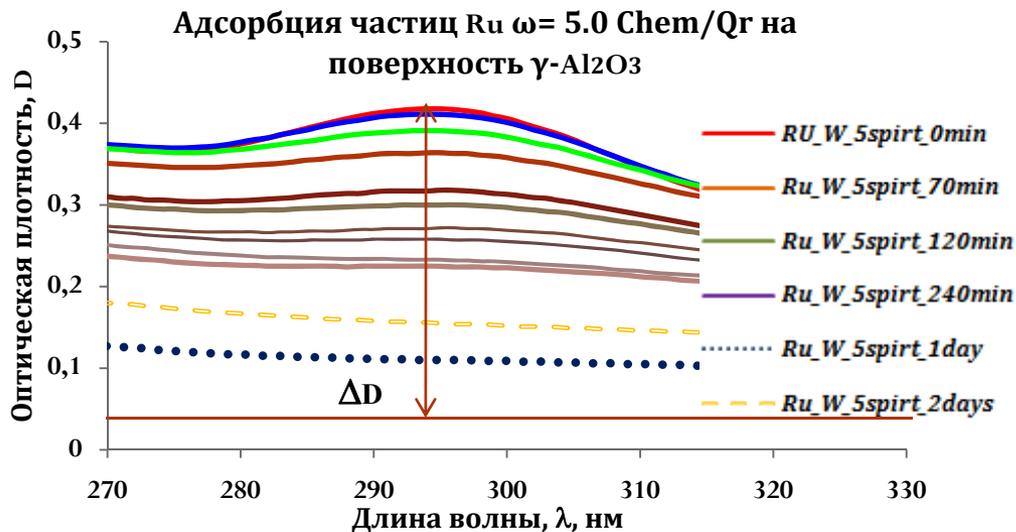
Ru $\omega=5.0$ Chem/DHQR + NH_4OH



Ru	
Характеристика	Средний размер наночастиц по оси Z, нм
$\omega=5.0$, модиф. NH_4OH	5.5



Исследование адсорбционных свойств НЧ Ru на поверхности носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

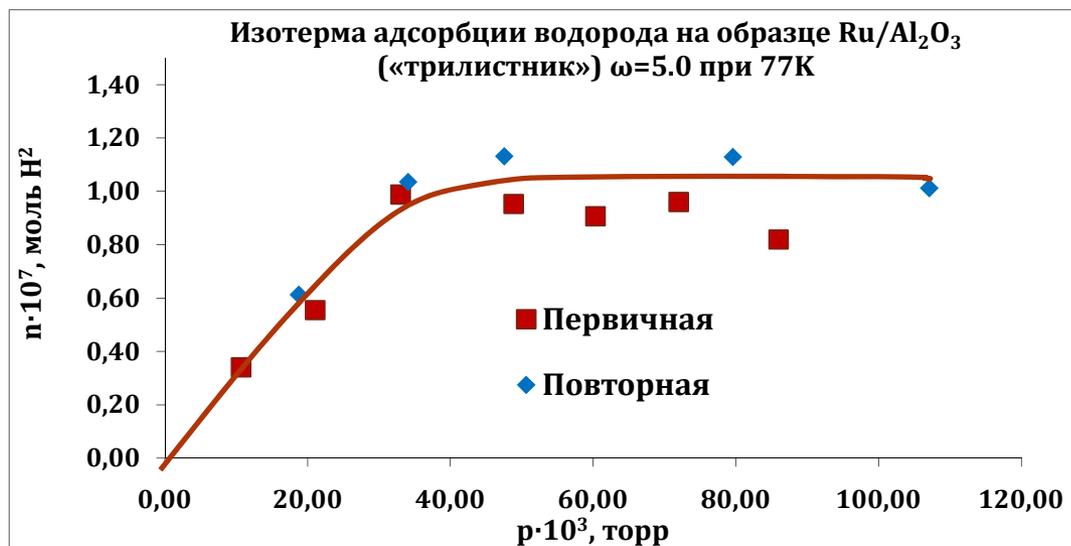


Образец Ru	Приблизительный % севшего Ru
$\omega = 1.0$	80
$\omega = 5.0$	70

Адсорбционные свойства нанокompозита

Ru/ γ -Al₂O₃ по отношению к H₂

5



Величина активной
поверхности:

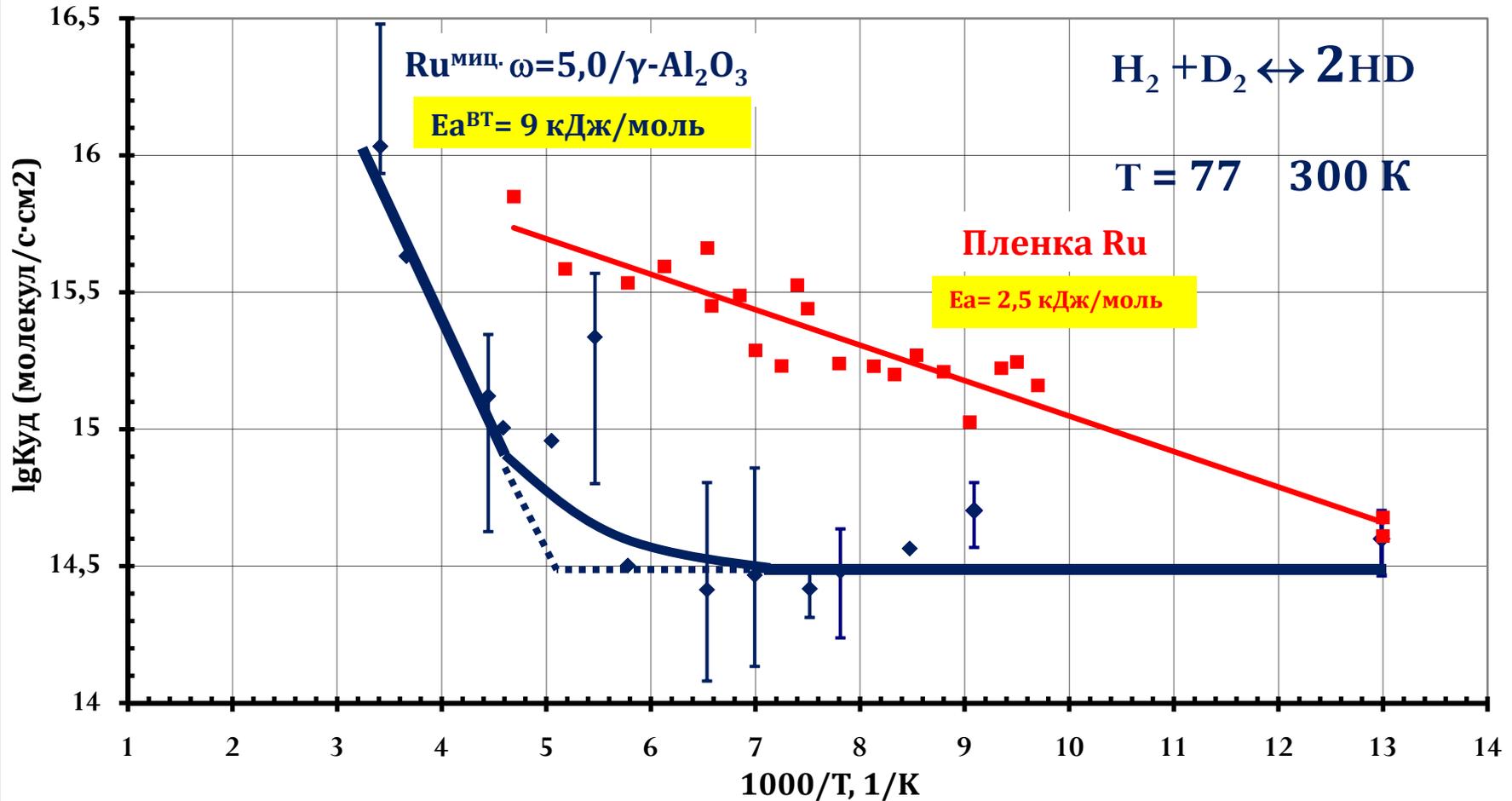
$$S_{H_2} = 2 * n m * N_a * \sigma_{Me}$$

$$S_{уд} = S_{H_2} / m$$

m, г	Содерж. Ru	S , см ²	$S_{уд}$, см ² /г
0,07	0,1 масс. %	75	1070

Изучение каталитических свойств нанокompозита Ru/ γ -Al₂O₃

Катализаторы на основе рутения в реакции ГМИО водорода



Изучение каталитических свойств нанокompозита Ru/ γ -Al₂O₃

Сравнительная таблица для катализаторов

Образец	E ^{BT} , кДж/моль	E ^{HT} , кДж/моль	B ^{BT} , мол-л/(см ² ·с)	lgB ^{BT}	B ^{HT} , мол-л/см ² ·с	lgB ^{HT}	ΔH_s , кДж/ моль	S _{уд} м ² /г _{нос.}
Ru								
Ru ^{мицелл.} / γ -Al ₂ O ₃ $\omega=5.0$	9,1±3,1	~0	2,63*10 ¹⁷	17,42	3,2*10 ¹⁴	14,51	444	0,11
Пленка Ru	2,5±1,2		2,14*10 ¹⁶	16,33	2,14*10 ¹⁶	16,33	704	-

Выводы

Получены высокоактивные каталитические системы на основе наночастиц рутения в реакции изотопного обмена водорода:

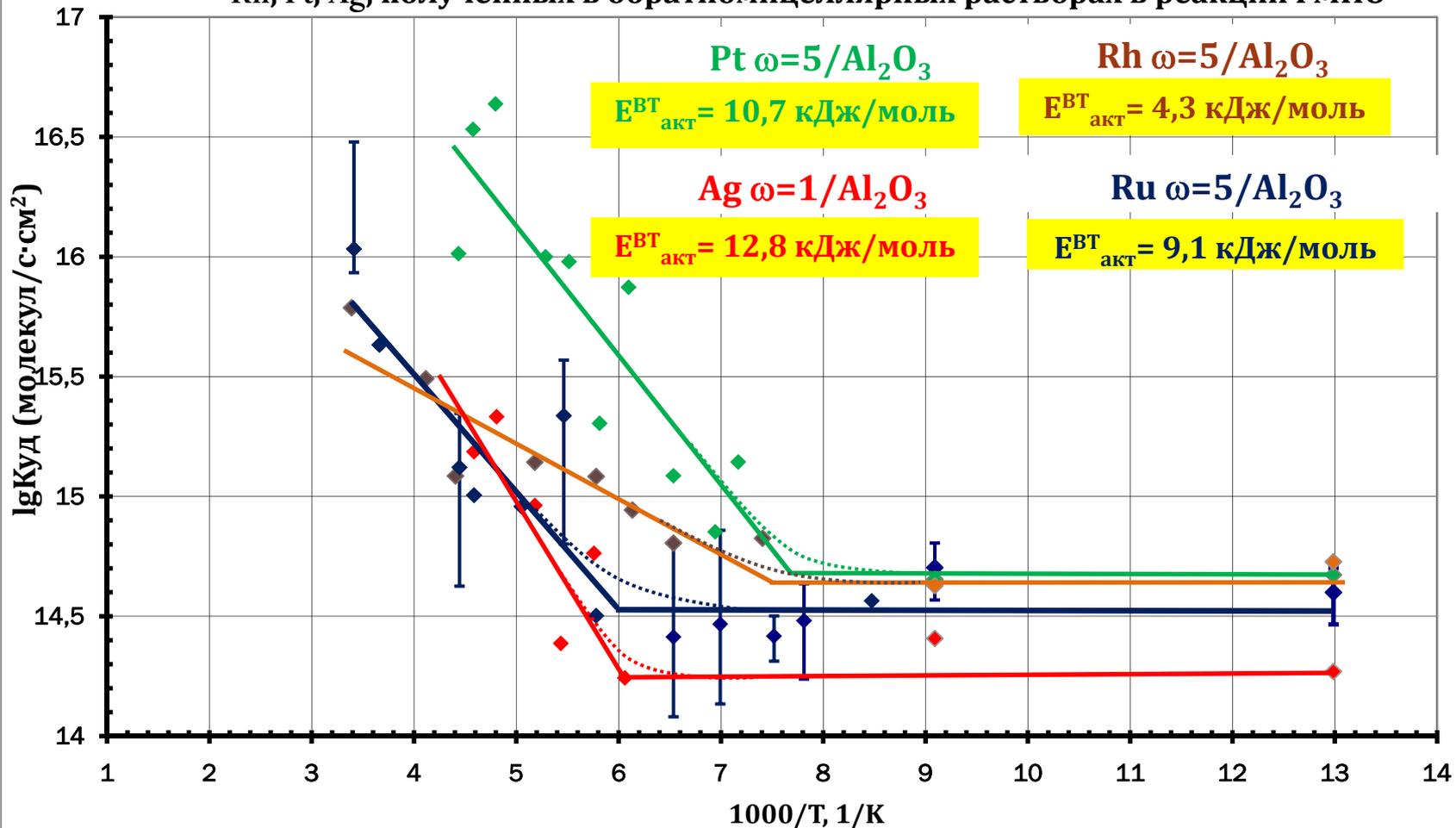
- Проведен синтез НЧ рутения в обратномицеллярных растворах при использовании радиационно-химического (в анаэробных условиях) и химического восстановления ионов металлов - в присутствии кислорода воздуха
- НЧ рутения охарактеризованы соответствующими спектрами оптического поглощения
- Определены размеры НЧ рутения методами атомно-силовой (АСМ) и просвечивающей электронной (ПЭМ) микроскопии
- Проведена адсорбция НЧ рутения на поверхность носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ марки «трилистник»
- Изучена каталитическая активность полученных наноконпозитов $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в реакции изотопного обмена в молекулярном водороде
- Показано, что наноконпозиты $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обладают высокой каталитической активностью в широком диапазоне температур от 77К до 300К

Спасибо за внимание!

В добрый путь!

Сравнение каталитических свойств НЧ Ru, Rh, Pt, Ag

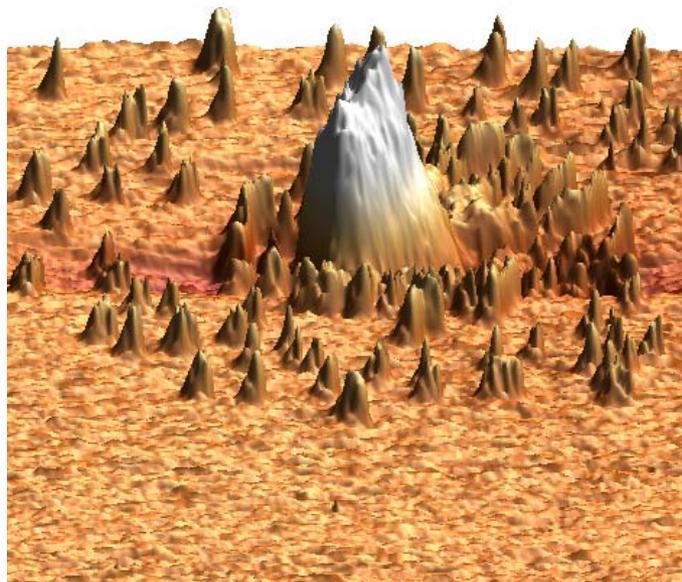
Сравнение каталитической активности нанокompозитов на основе НЧ Ru, Rh, Pt, Ag, полученных в обратномицеллярных растворах в реакции ГМИО



Образец	E_{BT} , кДж/моль	E_{HT} , кДж/моль	B_{BT} , мол- л/(см ² ·с)	lgB_{BT}	B_{HT} , мол- л/см ² ·с	lgB_{HT}	кДж/ моль	$S_{уд}$ м ² /г _{нос.}
Ru								
$Ru_{мицелл.} / \gamma-Al_2O_3$ $\omega=5.0$	9,1±3,1	~0	2,63*10 ¹⁷	17,42	3,2*10 ¹⁴	14,51	444	0,12
0,5% $Ru_{проп.} / Al_2O_3$	0,6±0,2		0,83*10 ¹⁵	14,92	8,3*10 ¹⁴	14,92	503	
Пленка Ru	2,5±1,2		2,14*10 ¹⁶	16,33	2,14*10 ¹⁶	16,33	704	
Rh								
$Rh_{мицелл.} / \gamma-Al_2O_3$ $\omega=5.0$	4,3±1,4	~0	2,29*10 ¹⁶	16,36	3,3*10 ¹⁴	14,52	446	0,12
0,5% $Rh_{проп.} / Al_2O_3$	3,9±1,3	1,6±0,51	3,39*10 ¹⁵	15,53	1,2*10 ¹⁵	15,08	526	
Пленка Rh	1,3±0,5		3,39*10 ¹⁵	15,53	3,39*10 ¹⁵	15,53	590	
Pt								
$Pt_{мицелл.} / Al_2O_3$ $\omega=5.0$	10,7±3,7	~0	8,51·10 ¹⁸	18,93	6,25·10 ¹⁴	14,8	485	0,18
Ag								
$Ag_{мицелл.} / Al_2O_3$ $\omega=1.0$	12,8±4,5	~0	2,34·10 ¹⁸	18,37	2,04·10 ¹⁴	14,3	416	0,1

Величина энергии связи атомов в кристалле рассчитывается по формуле:

$$\Delta H_s = \frac{\lg B^{\text{HT}} - 11,4}{0,007}$$



Каталитические исследования в отношении реакции ГМИО водорода

Расчетные формулы

Степень превращения: $F = \frac{c_\tau - c_0}{c_\infty - c_0}$

$$-\ln(1-F) = k_0 * \tau$$

Расчетные формулы

Величина активной поверхности:

График зависимости $S_{H_2} = 2 * n_m * N_a * \sigma_{Ag}$,
 $S_{уд} = S_{H_2}/m$

$$E = 2,3 \cdot 8,314 \cdot \operatorname{tg} \beta \quad k_0 = \operatorname{tg} \beta \quad \ln \frac{1}{1-F} - \tau$$

Удельная каталитическая активность:

$$K_{уд} = \frac{k_0 \cdot N_T}{S_H}$$

Уравнение Аррениуса: $\lg K_{уд} = B \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$

