

УДК 54.027+544.478-03/.723/.72.02+546.59

Влияние носителя на каталитические свойства наночастиц золота в реакции конверсии спин-изомеров молекулярного водорода

Пшеницын Михаил Борисович^(*) pshenmichail@gmail.com
SPIN-код: 1372-5606
Клейн Варвара Алексеевна varya.klein@mail.ru
Ефимов Сергей Андреевич sir10.efimov@mail.ru
Боева Ольга Анатольевна olga_boeva@mail.ru

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Аннотация. Исследованы каталитические системы Au/ γ -Al₂O₃ с различными способами подготовки носителя (марки «Трилистник» и РК-113 при температуре прокаливания 623 и 923 К) в реакции орто-пара конверсии водорода при 77–473 К. Показано, что образец на носителе «Трилистник» обладает наибольшей удельной активностью и магнитным механизмом конверсии во всем диапазоне температур, тогда как на носителе РК-113 механизм меняется на химический при температуре выше 160 К. Результаты подтверждают ключевую роль носителя в определении каталитических свойств наночастиц золота.

Ключевые слова: наночастицы золота, орто-пара конверсия, γ -Al₂O₃, магнитный механизм, энергия активации

Effect of catalyst support on the catalytic activity of gold nanoparticles in the ortho - para hydrogen conversion process

Pshenitsyn Mikhail Borisovich^(*) pshenmichail@gmail.com
SPIN-code: 1372-5606
Klein Varvara Alekseevna varya.klein@mail.ru
Efimov Sergei Andreevich sir10.efimov@mail.ru
Boeva Olga Anatolievna olga_boeva@mail.ru

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (MUCTR), Moscow, Russia

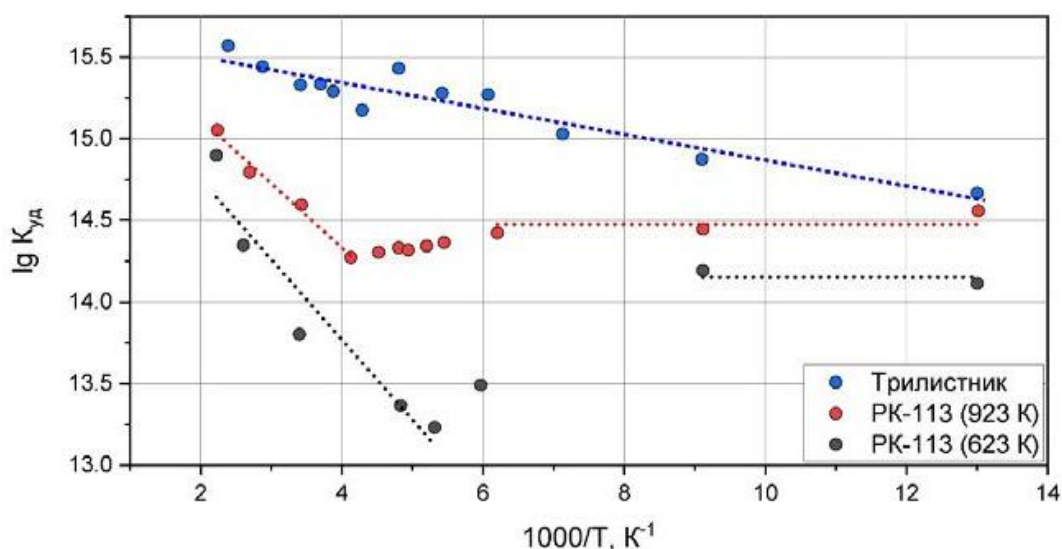
Abstract. The catalytic performance of Au/ γ -Al₂O₃ systems prepared using supports of different grades (Trilistnik and RC-113 calcined at 623 K and 923 K) was studied in the ortho-para hydrogen conversion reaction at temperatures ranging from 77 K to 473 K. The Trilistnik-supported sample demonstrated the highest specific activity and operated via a magnetic conversion mechanism across the entire temperature range. In contrast, the RC-113-supported catalyst exhibited a transition to a chemical mechanism at temperatures above 160 K. These results confirm the critical role of the support material in determining the catalytic properties of gold nanoparticles.

Keywords: gold nanoparticles, ortho-para hydrogen conversion, γ -Al₂O₃, magnetic mechanism, activation energy

Введение. Актуальность работы обусловлена необходимостью повышения эффективности каталитических систем в реакции орто-пара конверсии водорода, необходимой в процессе ожижения, хранения и транспортировки жидкого водорода [1]. Каталитическая стадия в процессе ожижения обеспечивает снижение потерь продукта и повышает безопасность.

Цель исследования — выявить влияние носителя на каталитические свойства нанесенных наночастиц золота в реакции орто-пара конверсии против. В качестве носителя взяты 3 образца гамма-оксида алюминия, которые имеют одинаковую химическую формулу — $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, но разные методы приготовления и подготовки перед нанесением прекурсора золота.

Методы и материалы; результаты. Синтез образцов выполнен методом пропитки раствором HAuCl_4 с последующим термическим разложением в вакууме и восстановлением в H_2 при 623 К. Удельная каталитическая активность ($K_{\text{уд}}$) определена как константа скорости первого порядка с учетом количества прореагировавших молекул на единице активной поверхности катализатора (см. рисунок).



Зависимость логарифма удельной каталитической активности образцов от обратной температуры в реакциях орто-пара и пара-орто конверсии молекулярного водорода

На зависимости $\lg K_{\text{уд}}$ от $1/T$ на образце $\text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ («Трилистник») наблюдается постоянное значение энергии активации ($E_{\text{акт}} = 1,5$ кДж/моль) в широком диапазоне температур. На образцах РК-113 наблюдаются две температурные области с разными значениями энергии активации ($E_{\text{акт}} \approx 0$ кДж/моль при 77–160 К и 7–8 кДж/моль при ~220–473 К).

Обсуждение. Наибольшей активностью при всех температурах обладает образец $\text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ марки «Трилистник», далее по активности идет образец $\text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (РК-113, Т прокали 350 °С) и наименьшее значение $K_{\text{уд}}$ у образца $\text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (РК-113, Т прокали 650 °С). Различие в удельных каталитических активностях сильнее всего проявляется при средних температурах и слабее всего — при температуре жидкого азота.

В предыдущих работах показано, что орто-пара конверсия противя при низких температурах протекает по магнитному механизму на наночастицах золота с небольшим значением энергии активации. Следовательно, эти частицы обладают магнитным моментом [2, 3].

У образцов РК-113 наблюдается изменение механизма реакции конверсии в области высоких температур, реакция протекает по химическому механизму Ридила или адсорбционно-десорбционному механизму Бонгоффера — Фаркаса.

Заключение. Полученные данные указывают на зависимость каталитической активности образцов $\text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ от структуры и подготовки носителя. Среди трех исследованных систем наибольшую каталитическую активность демонстрируют наночастицы золота на носителе марки «Трилистник», которые сохраняют магнитные свойства в широком диапазоне температур. На носителе РК-113 наночастицы золота теряют магнитные свойства при температурах выше 160 К, механизм реакции меняется на химический.

Список источников

- [1] Жужгов А.В., Криворучко О.П., Исупова Л.А. Низкотемпературная конверсия орто-водорода в пара-водород на нанесенных катализаторах $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. *Химическая кинетика и катализ*, 2020, т. 94, № 1, с. 50–59.
- [2] Боева О.А., Ершов Б.Г., Жаворонкова К.Н., Одинцов А.А., Соловов Р.Д., Абхалимов Е.В., Евдокименко Н.Д. Каталитические свойства наночастиц золота в реакциях $\text{H}_2\text{-D}_2$ обмена и орто-пара конверсии противя. *Физическая химия*, 2015, т. 463, № 4, с. 427–429.
- [3] Кудинова Е.С., Вораксо И.А., Кривчикова А.А., Зачес О.С., Боева О.А. Исследование влияния магнитного поля на каталитические свойства наночастиц золота и серебра в реакции орто-пара конверсии противя. *Успехи в химии и химической технологии*, 2018, т. 23, № 9, с. 77–79.