

КАТАЛИЗ НА МОНО- И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦАХ СИСТЕМЫ СЕРЕБРО–МЕДЬ Cu_nAg_m

© 2024 г. М. Б. Пшеницын^{а,*}, О. А. Боева^а, А. С. Конопацкий^б,
А. Ю. Антонов^а, К. Н. Жаворонкова^а

^аФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

^бФГАОУ ВО Национальный исследовательский технологический университет “МИСЦ”,
Ленинский просп., 4, Москва, 119049 Россия

*e-mail: pshenmichail@gmail.com

Поступила в редакцию 11.10.2023 г.

После доработки 20.11.2023 г.

Принята к публикации 22.11.2023 г.

В работе исследованы каталитические свойства моно- и биметаллических наночастиц системы медь–серебро переменного состава, нанесенные на оксид алюминия, в реакциях конверсии модификаций протия и дейтеро-водородного обмена. Из сравнения температурных зависимостей удельной каталитической активности образцов в двух изучаемых реакциях сделан вывод о различных механизмах протекания реакций. Показано, что по сравнению с массивными металлами наночастицы состава Cu_nAg_m обладают каталитическими свойствами в широком интервале температур, вплоть до -196°C . В химической реакции изотопного обмена в молекулярном водороде наблюдается синергетический эффект, что свидетельствует о взаимодействии металлов в биметаллических наночастицах.

Ключевые слова: наночастицы, медь, серебро, водород, адсорбция, катализ

DOI: 10.31857/S0453881124020086, **EDN:** DWNLOK

ВВЕДЕНИЕ

Для дальнейшего развития теории катализа требуется расширение массива экспериментальных данных о факторах, влияющих на каталитическую активность.

Металлы 1-Б группы, будучи объектами макромасштаба, не проявляют каталитические свойства в реакциях, идущих с участием водорода, при температурах $<400\text{ K}$. Как показано в наших работах [1–7], для их активации необходимо уменьшить агрегаты данных металлов до наноразмеров. В ряде более ранних исследований обнаружена каталитическая активность наночастиц металлов 1-Б группы в реакциях окисления [8–11] и восстановления [12–15].

Сокращения и обозначения: ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия; СЭМ – сканирующая электронная микроскопия; ТПВ – температурно-программируемое восстановление; ТПО – температурно-программируемое окисление; HAADF – высокоугловая кольцевая визуализация в темном поле; EDX – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия; БПФ – быстрое преобразование Фурье; E_a – энергия активации; $K_{уд}$ – удельная каталитическая активность.

Свойство катализировать реакции изотопного обмена в молекулярном водороде и *орто-пара*-конверсии протия изучается в настоящей работе, которая носит фундаментальный характер, поскольку посвящена исследованию адсорбционных и каталитических свойств наночастиц в зависимости от природы металла и соотношения компонентов в биметаллической частице. Полученные результаты можно проецировать на широкий спектр реакций с участием водорода.

Изучаемые реакции являются не только модельными. Это еще и непосредственные этапы некоторых промышленно важных процессов. К ним относятся магнитная конверсия водорода – неотъемлемая часть процессов, связанных с ожижением водорода для длительного хранения – и реакция дейтеро-водородного обмена, необходимая в процессе концентрирования дейтерия методом криогенной ректификации. В связи с этим настоящее исследование имеет потенциальное практическое применение, поскольку изученные катализаторы могут быть использованы в вышеописанных процессах.

Настоящая работа посвящена изучению влияния на каталитические свойства таких параметров, как размеры частиц активного компонента и синергетические эффекты, возникающие при образовании биметаллических наночастиц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследований представляют собой каталитические системы, состоящие из моно- и биметаллических наночастиц элементов I-B группы, нанесенных на поверхность носителя.

Синтез образцов

Методика синтеза наночастиц включает в себя следующие этапы: пропитка носителя растворами солей соответствующих металлов; сушка; термическое разложение в условиях высокого вакуума или в среде водорода непосредственно в стеклянной установке для исследований.

В качестве носителя использовали $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (РК-062, Редкинский катализаторный завод) с удельной поверхностью 200–220 м²/г. Для подготовки к синтезу носитель промывали бидистиллированной водой и прокаливали в печи при 600°C в течение 6 ч.

Прекурсорами для синтеза наночастиц металлов являлись $\text{CuNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА, ТУ-2622-003-62931140-2015) и AgNO_3 (ХЧ, ГОСТ 1277-75). Количество соли в пропиточном растворе рассчитывали, принимая за точку отсчета концентрацию меди в монометаллическом образце, составляющую 1% от суммарной массы носителя и частиц металла, то есть 0.01573 моль/г_{кат}. Все приготовленные образцы имели данную концентрацию металлов. Поскольку молярные массы серебра и меди различаются, то различаются и массовые концентрации металлов в катализаторах. Например, массовая концентрация серебра в монометаллическом образце составила 1.7 мас. %, а в $\text{Cu}_{50}\text{Ag}_{50}$ – 0.5 и 0.85 мас. % соответственно.

Через сутки после пропитки образцы помещали в сушильный шкаф, в котором они нагревались до 60–100°C с периодическим помешиванием. Далее навеску для исследований загружали в реактор экспериментальной установки, где происходило разложение солей металлов при нагреве от комнатной температуры до 350°C в течение 2 ч в условиях высокого вакуума (10^{-7} Торр) и в среде водорода. После выдерживания при пиковой температуре в течение 1–2 ч нагрев отключали и медленно охлаждали до ком-

натной температуры. После описанных процедур образец считался готовым к исследованиям.

Определение активной поверхности

Адсорбционные исследования поверхности проводили путем определения количества адсорбированного водорода в диапазоне температур от –196 до 150°C. Измерения осуществляли объемным методом в диапазоне давлений 10^{-3} – 10^{-1} Торр (1 Торр $\approx$ 133.32 Па). Давление измеряли с помощью манометра Мак-Леода. Величина площади активной поверхности (см²) рассчитывается по формуле:

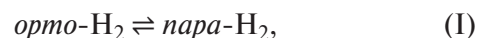
$$S_H = a n_{\text{mH}_2} N_A \sigma_{\text{Me}}, \quad (1)$$

где n_{mH_2} – количество хемосорбированного в монослой водорода, соответствующее плато на изотерме адсорбции, σ_{Me} – средняя площадь, занимаемая одним поверхностным атомом металла, на котором адсорбируется водород, N_A – число Авогадро, a – стехиометрический коэффициент адсорбции.

На основании предположения, что на одном атоме металла может сорбироваться один атом или одна молекула водорода, расчет σ_{Me} выполняли исходя из атомного радиуса металла ($r_{\text{Ag}} = 145.4 \times 10^{-10}$ см, $r_{\text{Cu}} = 128 \times 10^{-10}$ см) и расположения атомов в виде решетки. Таким образом, посадочная площадка для атомов металлов составляет: $\sigma_{\text{Ag}} = 8.5 \times 10^{-16}$ см², $\sigma_{\text{Cu}} = 6.6 \times 10^{-16}$ см² [16].

Каталитические исследования

Вторым этапом исследований являлось изучение закономерностей протекания реакций *орто-пара*- и *пара-орто*-конверсии протия (I) и дейтеро-водородного обмена (II) при давлении 0.5 Торр в широком интервале температур от –196 до 200°C с непрерывным наблюдением за ходом реакций по теплопроводности газовой смеси.



В реакции *орто-пара*-конверсии протия (I) в качестве исходного вещества взят протий, нормализованный при комнатной температуре и имеющий состав 25% *пара*-водорода и 75% *орто*-водорода. При –196°C равновесный состав соответствует 50% *пара*-водорода и 50% *орто*-водорода.

В реакции дейтеро-водородного обмена (II) использовалась эквимоллярная смесь дейтерия и

протия, продуктом реакции являлся дейтеро-водород HD.

Протекание кинетики реакций записывали в отдельный файл в виде таблицы показаний величины разбаланса моста Уитстона, соответствующей увеличивающейся концентрации продукта реакции с течением времени до состояния равновесия. Обработку кинетики проводили по уравнению первого порядка (2):

$$\ln(1 - F) = -k_0 \tau, \quad (2)$$

где F — степень приближения к равновесию ($F = \frac{C_\tau - C_0}{C_\infty - C_0}$) в момент времени τ ; C_0 , C_τ и C_∞ — концентрации продукта в исходный момент, в процессе реакции и при равновесии, соответственно, а тангенс угла наклона прямой является константой скорости первого порядка k_0 изучаемой реакции.

Расчет удельной каталитической активности ($K_{уд}$) образца при данной температуре проводили по формуле (3) и выражали в количестве молекул, реагирующих на единице поверхности (см^2) в единицу времени (с).

$$K_{уд} = \frac{k_0 N_T}{S_H}, \quad (3)$$

где N_T — число молекул водорода в реакционном объеме при температуре протекания реакции, S_H — площадь активной поверхности, рассчитанная из результатов адсорбции водорода при температуре протекания реакции.

Более подробно экспериментальная установка и методики проведения адсорбционных и каталитических исследований описаны в работах [2, 17, 18].

Определение размера и состава биметаллических наночастиц

Размеры частиц каталитических систем находили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEM-1011 (“JEOL”, Япония) с цифровой фотокамерой ORIUS SC1000W, ускоряющее напряжение — 80 кВ, разрешающая способность — 0.3 нм.

Структуру и состав металлических частиц $\text{Ag}_{50}\text{Cu}_{50}$ на поверхности носителя определяли методом сканирующей/просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ/ПЭМ) с использованием микроскопа FEI Osiris с источником электронов X-FEG 200 кВ (“FEI Company”, США), оснащенного анализатором EDX.

Методы температурно-программированного восстановления и окисления (ТПВ/ТПО)

Температурно-программируемое восстановление и температурно-программируемое окисление (ТПВ/ТПО) осуществляли в статических условиях при начальном давлении водорода или кислорода 1 Торр и скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Исследования вели циклически: снимали профиль ТПВ, газ скачивали при максимальной температуре профиля, образец охлаждали в вакууме, регистрировали профиль ТПО, газ скачивали при максимальной температуре профиля, образец охлаждали в вакууме и вновь снимали профиль ТПВ. Циклические ТПВ/ТПО исследования проводили до достижения стационарного состояния системы — до тех пор, пока профили в текущем цикле не становились идентичны профилям в предыдущем цикле. В ходе таких экспериментов анализировали эволюцию профилей и делали вывод об окончании переходных процессов при формировании частиц активного компонента. Поглощение газа, сопровождающее процессы ТПВ/ТПО, фиксировали по снижению давления (датчики давления CCR 364 (“Pfeiffer Vacuum”, Германия) и 925 Micro Pirani (“MKS Instruments”, США)). Для отделения от газовой смеси паров воды, образующейся в процессе ТПВ/ТПО, использовали U-образную ловушку, охлаждаемую жидким азотом и размещенную между исследуемым образцом и датчиками давления. Профили ТПВ/ТПО получали в результате дифференцирования зависимости давления от температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследованы поверхностные и каталитические свойства образцов системы медь—серебро (Cu—Ag) с переменным соотношением прекурсоров: Cu; $\text{Cu}_{75}\text{Ag}_{25}$; $\text{Cu}_{50}\text{Ag}_{50}$; $\text{Cu}_{25}\text{Ag}_{75}$; Ag. Числа соответствуют мольному процентному содержанию прекурсора соответствующего металла в пропиточном растворе.

Определение размера наночастиц

На рис. 1 приведены изображения, полученные методом ПЭМ, образцов на основе наночастиц Cu, Ag и Cu_nAg_m , а также соответствующие размерные фракции, доля которых достаточна для округления до 1%.

Наночастицы меди образуют скопления наподобие друз кристаллов со стержнеобразными ответвлениями, вокруг ядра из оксида алюми-

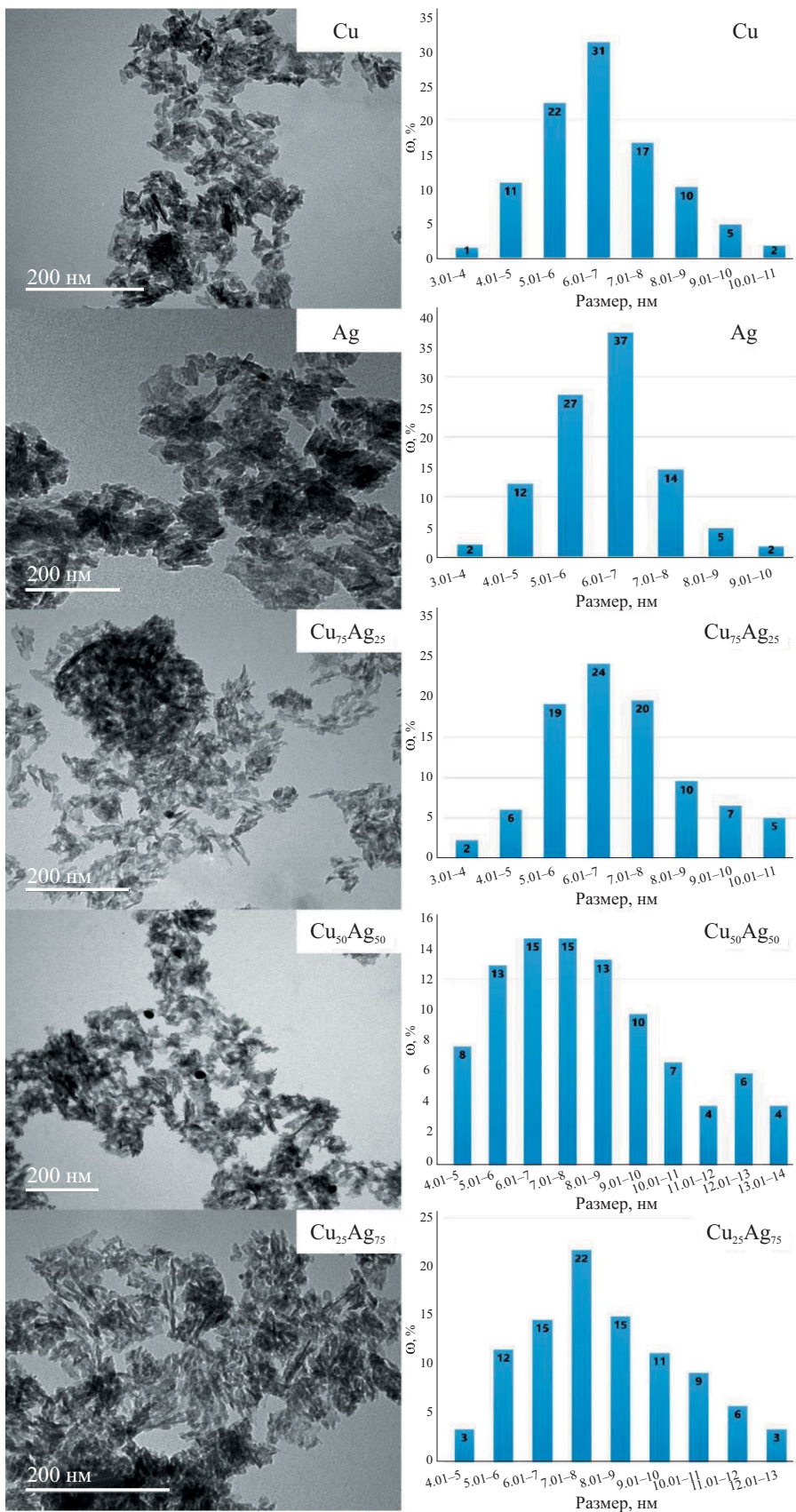
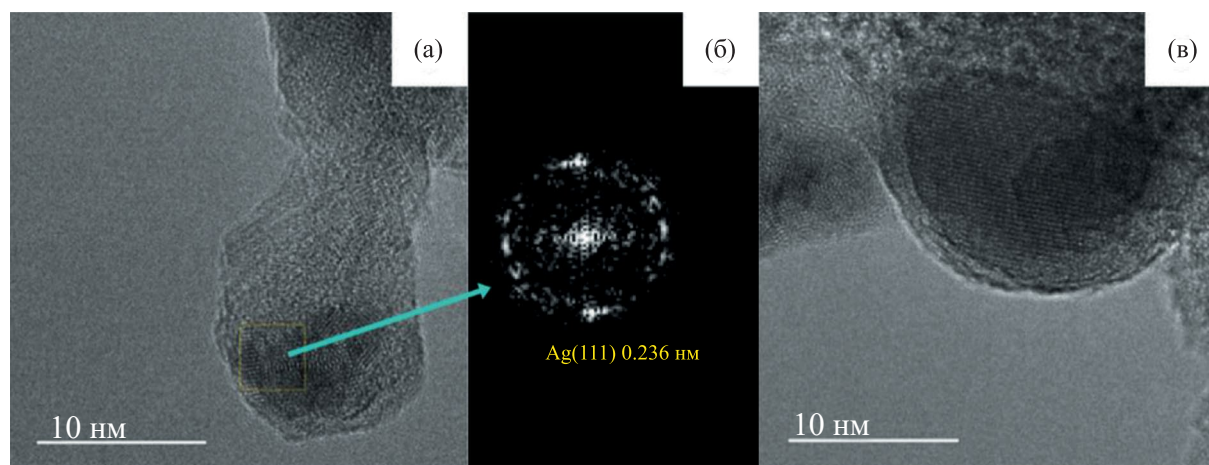


Рис. 1. Изображения ПЭМ и распределения по размерам моночастиц Cu, Ag и бинарных частиц Cu_nAg_m.

Таблица 1. Размеры наночастиц, полученные методом ПЭМ и рассчитанные из данных по адсорбции водорода

Образец	Средний размер частиц (ПЭМ), нм	Преобладающие размеры (ПЭМ), нм	Размеры частиц при расчете по адсорбции H ₂ , нм	
			до экспериментов	после экспериментов
Cu	6.6	5–8	4.8	9.7
Ag	6.2	5–7	4.5	11.2
Cu ₇₅ Ag ₂₅	7.5	5–8	5.7	5.7
Cu ₅₀ Ag ₅₀	8.6	4–9	6.3	9.5
Cu ₂₅ Ag ₇₅	8.2	6–9	6.3	9.8

**Рис. 2.** ПЭМ-изображения частиц (а, в) и результат обработки методом быстрого преобразования Фурье (БПФ) левой частицы (б).

ния. Определяющими размерами приняты диаметры данных стержней.

Средний размер частиц и преобладающие размеры наночастиц образцов Cu_nAg_m приведены в табл. 1 (столбцы 2, 3).

Образцы имеют схожие размеры наночастиц, их определяющие размеры относительно близки, в связи с чем возможно сравнение их каталитических свойств без поправки на размерный эффект.

Определение состава бинарных наночастиц

На рис. 2а и 2в представлены изображения металлических частиц Ag₅₀Cu₅₀, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения с анализатором EDX. Изображение в выделенном квадрате на рис. 2а обработано методом быстрого преобразования Фурье, результат обработки виден на рис. 2б, что свидетельствует о наличии в биметаллической частице серебра с кристаллической структурой.

На рис. 3 приведено наложение элементных карт Cu и Ag на соответствующие им HAADF-изображения. Детектор HAADF улавливает более интенсивный сигнал от атомов с большим зарядом ядра Z (Ag), в результате чего они кажутся ярче на результирующем изображении в матрице материала с меньшим Z (Cu).

При анализе рис. 2 и 3 можно видеть, что на оксиде алюминия образовались наночастицы смешанного типа и частицы структуры “core-shell” (ядро–оболочка) с серебряным ядром, а поверх него — медной оболочкой. В пользу последнего утверждения свидетельствуют:

— явно заметное на элементной карте разделение наночастиц на сферу, состоящую преимущественно из серебра, и окантовку вокруг нее, состоящую преимущественно из меди;

— на СЭМ-снимке виден ореол более легкого элемента, то есть меди, вокруг более плотного — серебра.

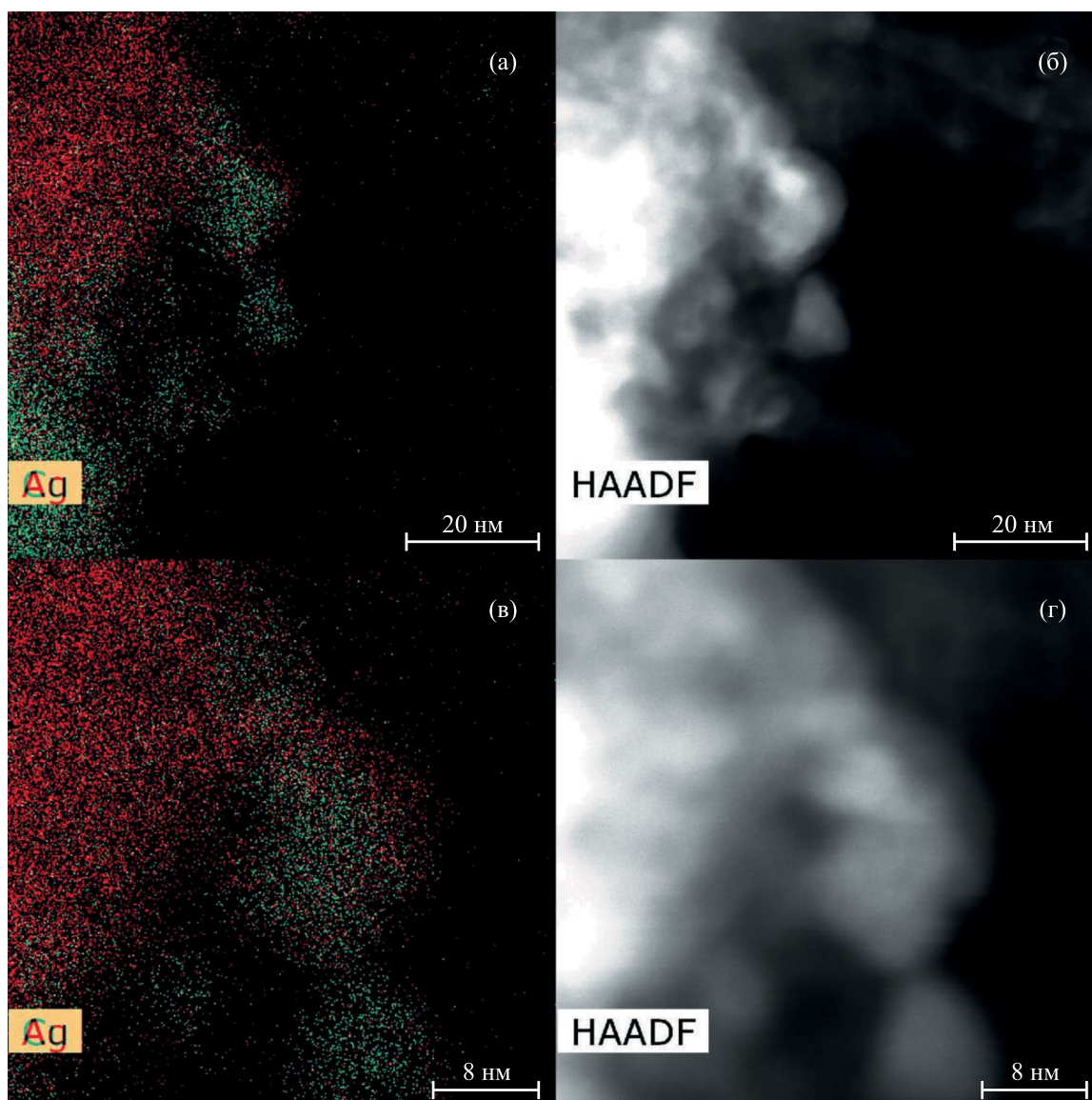


Рис. 3. Наложенные элементные карты (а, в) Cu (красные точки) и Ag (зеленые точки) с соответствующими им HAADF-изображениями (б, г).

Учитывая наличие образований серебра с минимальными примесями меди, можно предположить, что первоначально на поверхности носителя формируются серебряные наночастицы, а затем на их поверхности восстанавливается медь, создавая оболочку. Это, в свою очередь, делает маловероятным появление расположенных отдельно от серебра медных образований.

ТПВ/ТПО-исследования

Профили ТПВ/ТПО получены для монометаллических образцов на основе меди и серебра, а также для биметаллических образцов с мольным соотношением компонентов $\text{Cu}_{50}\text{Ag}_{50}$ и $\text{Cu}_{25}\text{Ag}_{75}$. В результате исследований (рис. 4)

выявлена неаддитивность ТПВ/ТПО профилей моно- и биметаллических образцов. Профили биметаллических образцов не являются наложением профилей монометаллических образцов, что трактуется как результат образования на поверхности биметаллических частиц.

Положение максимума пика восстановления для монометаллического медного образца вполне согласуется с литературными данными [19] и приписывается восстановительному процессу $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}^0$.

Процессу восстановления $\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag}^0$ соответствуют низкотемпературные пики в профиле ТПВ с максимумами при температурах порядка

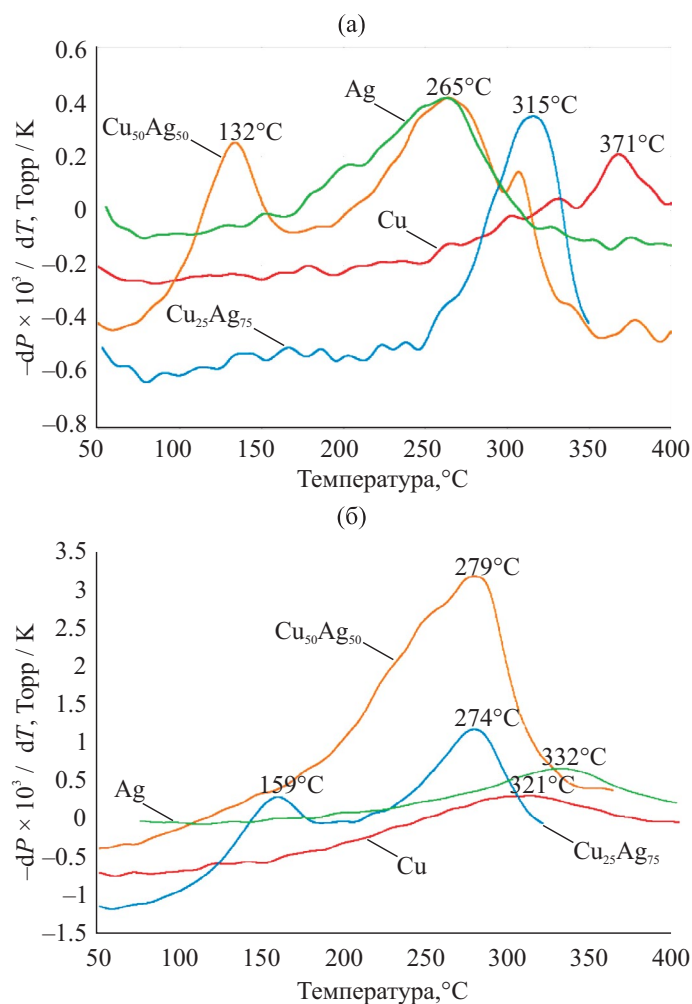


Рис. 4. Профили ТПВ (а) и ТПО (б) на образцах с частицами Cu, Ag и Cu_nAg_m .

90–170°C [20–24]. Высокотемпературный пик поглощения с максимумом при температуре 332°C (рис. 4, линия Ag), вероятно, следует отнести к результату взаимодействия водорода либо с кислородом оксида алюминия, либо с поверхностными структурами вида $\text{Al}-\text{O}-\text{Ag}$, образующимися в результате взаимодействия ионов серебра с поверхностными ОН-группами носителя [25]. Такого рода поверхностные структуры предполагают атомарное распределение серебра по поверхности носителя. Однако данные микроскопии указывают на существование серебра в виде отдельных частиц. Это объясняется следующим образом: большая часть прекурсора совершает переход $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$ в стадии прокаливания. Эта часть серебра не фиксируется в циклических ТПВ/ТПО исследованиях [20]. Вторая часть прекурсора образует с носителем поверхностные структуры типа $\text{Al}-\text{O}-\text{Ag}$, для которых в циклических ТПВ/ТПО-исследованиях

характерен профиль с максимумом поглощения при 332°C.

Профили ТПВ и ТПО для биметаллических образцов $\text{Cu}_{50}\text{Ag}_{50}$ и $\text{Cu}_{25}\text{Ag}_{75}$ содержат по 2 выраженных пика. Их форму можно трактовать как восстановление CuO в две стадии [19], однако при сопоставлении профилей $\text{Cu}_{50}\text{Ag}_{50}$ и $\text{Cu}_{25}\text{Ag}_{75}$ отмечается возрастание интенсивности низкотемпературного пика с ростом содержания серебра. Таким образом, с большей вероятностью можно объяснить появление низкотемпературного пика протеканием процесса восстановления $\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag}^0$. Высокотемпературный пик соответствует процессу $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}^0$.

На основании проведенного сопоставления профилей ТПВ для моно- и биметаллических образцов, а также отмеченного при этом синергизма окислительно-восстановительных свойств образцов $\text{Cu}_{50}\text{Ag}_{50}$ и $\text{Cu}_{25}\text{Ag}_{75}$, сделан вывод об

образовании биметаллических наночастиц типа “ядро—оболочка”. Предполагается, что частицы в окисленной форме представляют собой ядро состава $\text{Ag}_2\text{O} + \text{Ag}^{\delta+}$ и оболочку состава CuO [21], а восстановленная форма частиц – ядро Ag^0 и оболочку Cu^0 , что хорошо согласуется с вышеприведенными результатами, полученными методом просвечивающей электронной микроскопии.

Определение активной поверхности наночастиц

Поверхность образцов характеризуется количеством водорода, которое она способна адсорбировать. Активную площадь поверхности образцов измеряли несколько раз: как до начала каталитических исследований, так и во время и после проведения экспериментов в течение нескольких недель, а в ряде случаев и месяцев. Показано, что ее величина для наночастиц меди и серебра нестабильна, с течением времени она сократилась в 2 раза. В табл. 2 и на рис. 5 представлены значения удельной площади активной поверхности ($\text{см}^2/\text{г}_{\text{кат}}$) при -196°C , измеренные до экспериментов (рис. 5, оранжевые столбцы) и после достижения стабильной неизменяющейся во времени поверхности (рис. 5, синие столбцы). За время экспериментов образцы подвергали нагреву в среде водорода до температур $150\text{--}200^\circ\text{C}$, что в ряде случаев приводило к снижению этого показателя.

Из рис. 5 следует, что наибольшие значения удельной площади активной поверхности соответствуют бинарным составам наночастиц (в 1.5–2 раза выше), но главное, что формирование биметаллических частиц способствует их защите от агрегации и влияния окружающей среды. Катализатор $\text{Cu}_{75}\text{Ag}_{25}$ на всем протяжении исследований сохранил свои адсорбционные свойства, несмотря на различные воздействия.

По количеству адсорбированного водорода был оценен размер наночастиц на поверхности каталитических систем (табл. 1, столбцы 4, 5). Видно, что с течением времени при проведении экспериментов размер частиц Cu и Ag увеличивается, что хорошо согласуется с результатами измерения методом ПЭМ (рис. 1), которые показали, что частицы серебра и меди в процессе адсорбционных и каталитических исследований укрупняются и образуют цепочки и стержни.

Каталитические исследования

Каталитические реакции конверсии модификаций водорода и изотопного $\text{H}_2\text{--D}_2$ -обмена проведены в широком интервале температур от -196 до $150\text{--}210^\circ\text{C}$. Нижний предел определен хладагентом (жидкий азот, -196°C), верхний же ограничен температурой, выше которой наблюдается протекание побочных реакций, препятствующих дальнейшему изучению образца. Предположительно это вызвано взаимодействием реакцион-

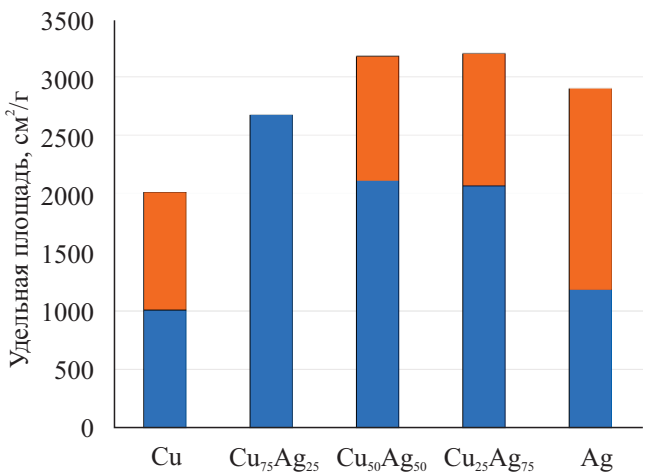


Рис. 5. Результаты адсорбционных исследований (77 К) образцов: оранжевые столбцы – первоначальная удельная площадь поверхности, синие столбцы – стабильная удельная площадь поверхности.

Таблица 2. Площади активной поверхности образцов до и после экспериментов, измеренные по адсорбции водорода при -196°C

Образец	Активная поверхность, см^2	
	до экспериментов	после экспериментов
Cu	300	150
Ag	400	170
$\text{Cu}_{75}\text{Ag}_{25}$	240	240
$\text{Cu}_{50}\text{Ag}_{50}$	250	170
$\text{Cu}_{25}\text{Ag}_{75}$	300	200

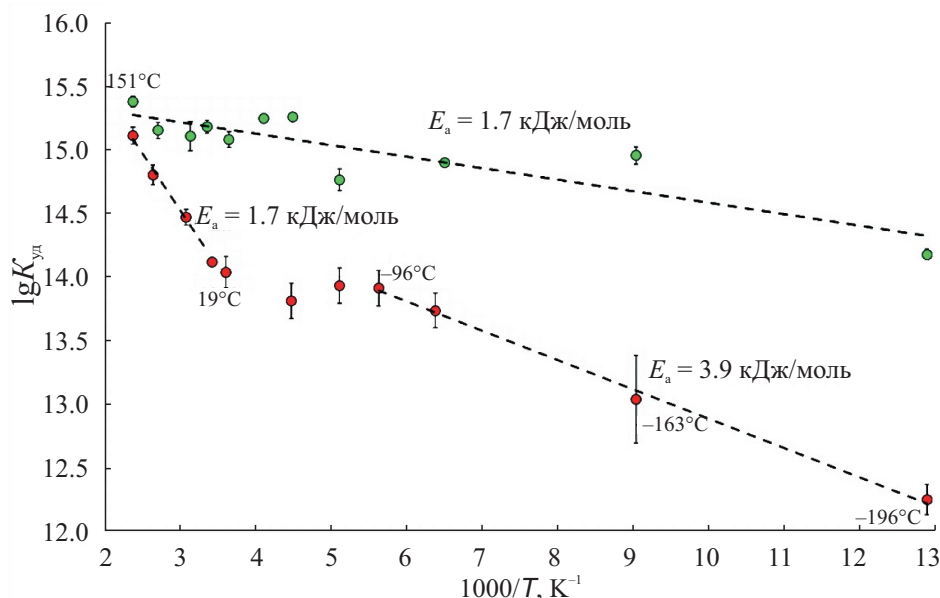


Рис. 6. Зависимость $\lg K_{уд}$ от $1000/T$ для образца с наночастицами Си: красные точки — дейтеро-водородный обмен; зеленые — магнитная конверсия протия.

ной среды с катализатором, что, в числе прочего, приводит к сокращению активной поверхности. Также это может происходить из-за спекания частиц, что подкрепляется результатами работы [26] вкупе с тем фактом, что серебряные наночастицы имеют слабую адгезию к Al_2O_3 .

В связи с большим объемом полученных экспериментальных данных результаты каталитических исследований представлены для каждого образца в отдельности. В завершении будет приведен их сводный анализ.

Результаты каталитических исследований образца Си представлены на рис. 6 в координатах уравнения Аррениуса.

Как видно из рис. 6 (нижняя кривая, красные точки), реакция гомомолекулярного изотопного обмена водорода (II) протекает по разным химическим механизмам, которые определяются температурами проведения реакции. В области низких отрицательных температур (от -196 до $-100^\circ C$) протекание дейтеро-водородного обмена описывается механизмом Или (Eley). Механизм Или [27–29] предполагает образование трехатомного комплекса из хемосорбированного атома H (D) и молекулы D_2 (H_2), налетающей из газовой фазы или физически адсорбированной поверх хемосорбционного моноатомного слоя. Обмен осуществляется за счет перегруппировки внутри комплекса, и преодоления высокого потенциального барьера не требуется. Поэтому

энергия активации изотопного обмена по этому механизму, представляющая собой энергию “недокомпенсации” [30], крайне низка и составляет $E_a \approx 4$ кДж/моль.

Механизм Ридила [28] предполагает взаимодействие адсорбированного атома H (D) с обратимо сорбированной на соседнем центре молекулой D_2 (H_2) в заполненном монослое с образованием переходного комплекса, связанного с двумя поверхностными атомами металла [31]. Необходимым условием реализации данного механизма является наличие одиночных вакансий в адсорбционном слое.

Отличие механизмов Или и Ридила заключается лишь в способе образования трехатомного комплекса. Механизмы включают аналогичные стадии и обладают близкими значениями энергии активации, из-за чего их иногда упоминают вместе, как механизм Или–Ридила.

В высокотемпературной области (0 – $200^\circ C$) реакция изотопного обмена в молекулярном водороде может протекать по адсорбционно-десорбционному механизму Бонгоффера–Фаркаса [32], включающему стадии диссоциативной адсорбции изотопных форм водорода на поверхности катализатора и десорбции продуктов обмена с образованием молекул в соответствии с константой равновесия реакции. Такой механизм имеет место в том случае, если адсорбция – десорбция протекает быстро и обратимо.

Энергия активации реакции при этом равна энергии активации десорбции и имеет значение $E_a \approx 17$ кДж/моль.

На рис. 6 приведена также зависимость удельной каталитической активности меди при различных температурах в реакции *орто-пара*-конверсии протия (верхняя кривая, зеленые точки).

Орто-пара-конверсия — процесс перехода между спиновыми изомерами — *орто*- и *пара*-модификациями молекул. Нормальный (т.е. равновесный при нормальных условиях) протий содержит 75% *орто*-модификации и 25% *пара*-модификации. При температуре ожигения (-252.6°C) равновесный протий практически полностью (99.8%) состоит из *пара*-формы [33]. В нашей работе мы ограничиваемся температурой -196°C , при которой содержания *орто*- и *пара*-модификаций составляют 50%.

Как показано ранее в наших работах [34, 35] *орто-пара*-конверсия протия на высокомагнитных редкоземельных элементах (Gd, Tb, Dy, Ho, Er и Tm) протекает не по химическому механизму с разрывом связи, а по магнитному механизму без разрыва связи в молекуле водорода. Переворот спинов ядер в молекуле протия осуществляется на магнитных центрах атомов РЗМ. По теории Вигнера скорость реакции зависит от квадрата атомного магнитного момента металла [36].

Таким образом, если на поверхности катализатора присутствуют активные центры, обладающие магнитным моментом, на них, как и в жидком водороде, будет происходить переориентация

ядерных спинов без разрыва связи. Магнитная конверсия описывается механизмом соударений, колебательным и трансляционным механизмами [30]. Чисто физическая природа каталитического действия делает реакцию *орто-пара*-превращения с точки зрения гетерогенного катализа единственной в своем роде [37]. Энергия активации реакции конверсии, протекающей по магнитному механизму, близка к нулю.

Сравним экспериментальные значения каталитической активности наночастиц меди в двух реакциях (рис. 6). В области средних и низких температур (от -196 до 20°C) разница в значениях $K_{\text{уд}}$ образца в реакциях конверсии и изотопного обмена составляет 1–2 порядка, что свидетельствует о различном их механизме. Изотопный обмен в молекулярном водороде протекает по химическому механизму, в то время как *орто-пара*-конверсия протия идет по магнитному, следовательно, у наночастиц меди, в отличие от массивного металла, появляется еще одно новое физическое свойство — наличие магнитного момента. Важно отметить, что магнитный механизм конверсии наблюдается в широком интервале температур с энергией активации $E_a \approx 1.5$ кДж/моль. При температуре выше $\sim 100^\circ\text{C}$ предположительно магнитный механизм конверсии переходит в химический, на это указывает точка при 151°C .

Иной характер зависимостей $K_{\text{уд}}$ от температуры в реакциях конверсии и изотопном обмене водорода наблюдается для наночастиц серебра (рис. 7). В достаточно узком низкотемператур-

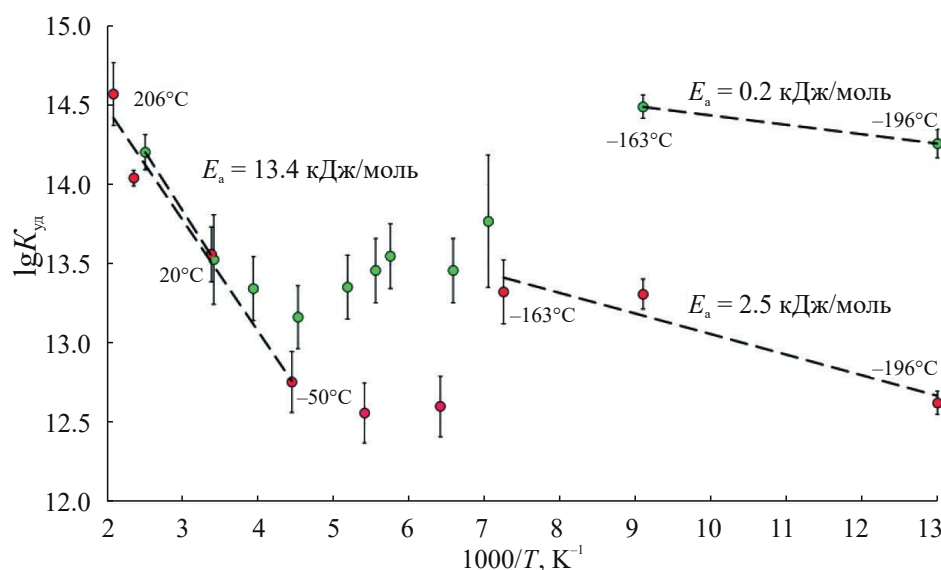


Рис. 7. Зависимость $\lg K_{\text{уд}}$ от $1000/T$ для образца с наночастицами Ag: красные точки — дейтеро-водородный обмен; зеленые — магнитная конверсия протия.

ном интервале (от -196 до -163°C) *орто-пара*-конверсия протия идет по магнитному механизму, далее с ростом температуры наблюдается переходная область, а начиная с температуры -50°C и выше механизмы протекания конверсии и дейтеро-водородного обмена совпадают. Наблюдаются практически одинаковые значения $K_{\text{уд}}$ в высокотемпературной области, энергия активации составляет ~ 13 кДж/моль, что соответствует химическому механизму Бонгоффера–Фаркаса, который включает диссоциативную адсорбцию и ассоциативную десорбцию обоих реагентов. Исследования каталитических свойств наночастиц серебра показали, что магнетизм частиц наблюдается только при низких температурах.

Далее рассмотрим результаты исследования биметаллических систем Cu_nAg_m (рис. 8).

Образцы с разным соотношением серебра и меди в прекурсорах проявили близкие каталитические свойства в реакциях *орто-пара*- и *пара-орто*-конверсии протия (рис. 9). Во всем интервале температур от -196 до $+150^\circ\text{C}$ смешанные частицы Cu_nAg_m обладают магнитными свойствами, реакция конверсии идет по магнитному механизму с энергией активации близкой к 1 кДж/моль. Соотношение металлов в частицах практически не сказывается как на абсолютных значениях $K_{\text{уд}}$, так и на зависимости $\lg K_{\text{уд}}$ от температуры.

Следует отметить, что биметаллические частицы Cu_nAg_m катализируют данную реакцию с высокой скоростью, сопоставимой с таковой для самых активных высокомагнитных редкоземельных металлов (Gd, Dy, Ho, Er, Tm) [38, 39], что значительно превышает активность железных и никелевых катализаторов, а также катализаторов на основе платины и палладия.

При рассмотрении каталитических свойств биметаллических частиц в реакции дейтеро-водородного обмена можно также отметить сходство температурных зависимостей $\lg K_{\text{уд}}$ и близкие значения энергии активации $\text{H}_2\text{-D}_2$ -обмена: $E_a = 3.1\text{--}3.8$ кДж/моль в области низких температур и $E_a = 20\text{--}28$ кДж/моль в области высоких температур. Для всех образцов наблюдается переходная область, обусловленная сменой механизма реакции обмена.

Главное, на что следует обратить внимание — это проявление синергизма каталитического действия при формировании биметаллических частиц Cu_nAg_m .

Для реакции *орто-пара*-конверсии протия при -196°C зависимость $K_{\text{уд}}$ от состава представлена на рис. 10а. Частицы смешанного типа или частицы со структурой “ядро–оболочка” Cu@Ag катализируют реакцию на $1\text{--}1.5$ порядка лучше, чем моночастицы серебра и меди, а образец состава $\text{Cu}_{50}\text{Ag}_{50}$ имеет максимальное значение удельной каталитической активности ($\sim 10^{15}$ молекул $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$).

Для реакции дейтеро-водородного обмена при 196°C также наблюдается зависимость $K_{\text{уд}}$ от состава наночастиц (рис. 10б). Все образцы с биметаллическими частицами Cu_nAg_m проявляют более высокую каталитическую активность по сравнению с таковой для монометаллических частиц серебра и меди, а система $\text{Cu}_{50}\text{Ag}_{50}$ демонстрирует максимальную удельную каталитическую активность ($\sim 10^{13}$ молекул $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Каталитические свойства, которые проявляют биметаллические системы Cu_nAg_m , не являются суммой свойств отдельных частиц Cu и Ag. Наблюдается взаимодействие металлических частиц между собой, что приводит к возникновению синергизма, который обусловлен появлением неоднородной электронной плотности [40]. Наносистемы, устроенные по принципу “ядро–оболочка”, в которых внутреннее содержимое по составу отличается от того, что находится на поверхности, становятся многофункциональными, так как их ядро и оболочка обладают разными свойствами [41]. При образовании смешанных биметаллических частиц или частиц со структурой “ядро–оболочка” происходит взаимодействие между медью и серебром, которое приводит к изменению поверхностной электронной плотности частиц и, как следствие, к увеличению каталитической активности. Авторы публикации [42] подчеркивают, что перенос электронной плотности между нанокластерами может играть главную роль в повышении каталитической активности наносистем. Объяснить причину выявленного синергизма каталитического действия биметаллических частиц действительно трудно, данный фактор требует дополнительных знаний и исследований.

Сопоставление данных каталитических свойств наночастиц в реакциях *орто-пара*-конверсии протия и дейтеро-водородного обмена позволяет сделать вывод о наличии магнитных центров [43, 44] на поверхности образцов, со-

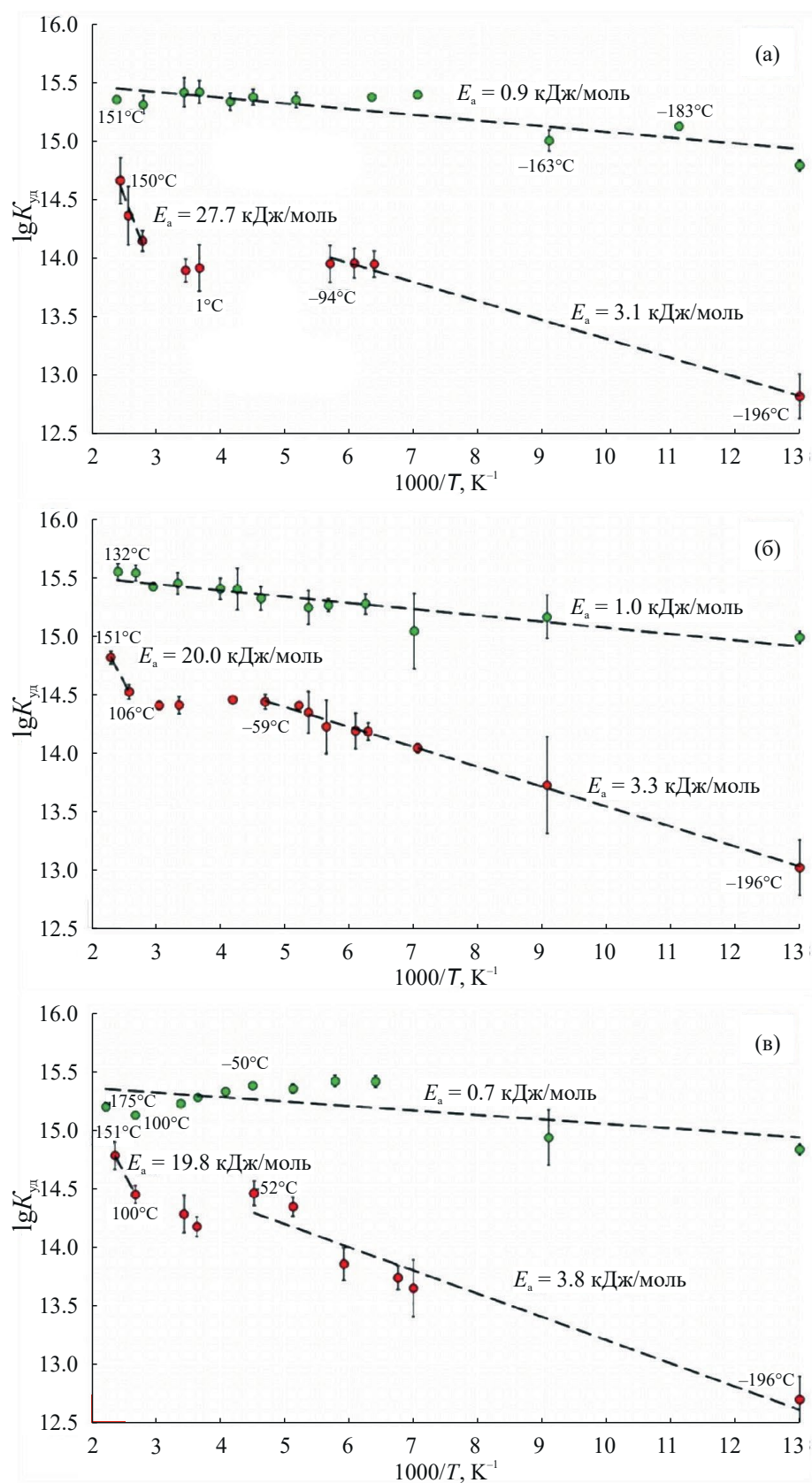


Рис. 8. Зависимости $\lg K_{уд}$ от $1000/T$ для образцов с наночастицами: а – $Cu_{75}Ag_{25}$, б – $Cu_{50}Ag_{50}$, в – $Cu_{25}Ag_{75}$; красные точки – дейтеро-водородный обмен; зеленые – магнитная конверсия.

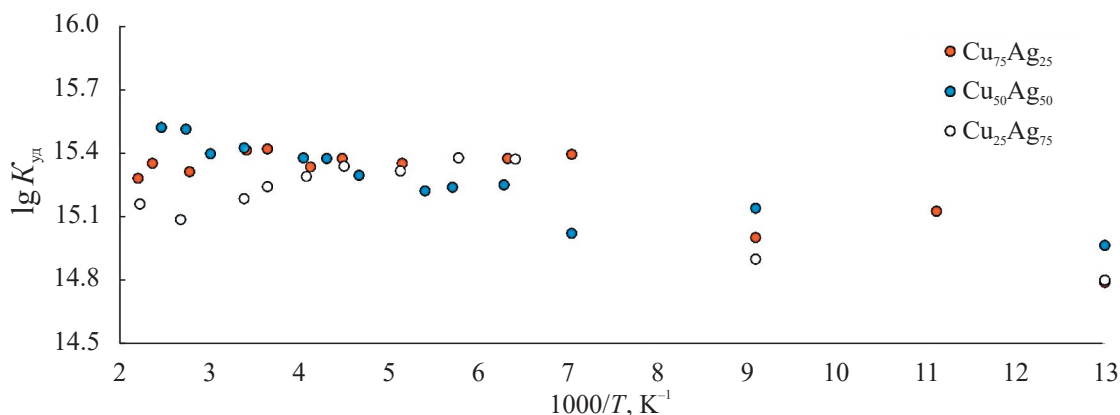


Рис. 9. Каталитическая активность биметаллических наночастиц в реакции конверсии модификаций водорода.

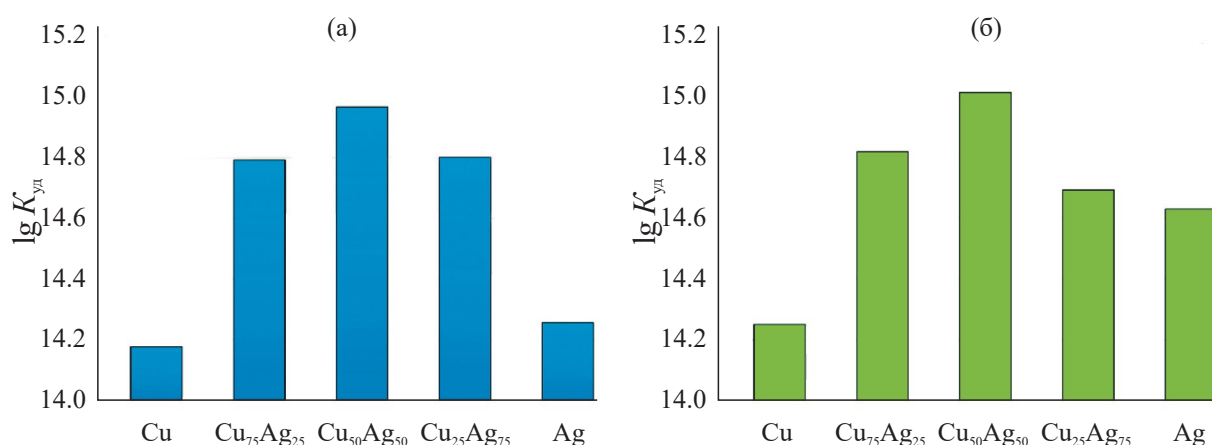


Рис. 10. Зависимость удельной каталитической активности при -196°C от состава моно- и биметаллических наночастиц в реакциях: а — орто-пара-конверсии протия, б — дейтеро-водородного обмена.

державших моно- и биметаллические частицы переменного состава Cu_nAg_m . Покрытие медью серебра приводит к протеканию реакции конверсии по магнитному механизму не только в области низких температур, но и в области высоких, вплоть до 150°C . Варьирование количества меди в биметаллической частице Cu_nAg_m мало сказывается на величине удельной каталитической активности.

Важно еще раз подчеркнуть, что биметаллические частицы состава Cu_nAg_m не только более активны в орто-пара-конверсии протия и изотопном обмене водорода, но и стабильны, в отличие от моночастиц меди и серебра.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева “Приоритет-2030”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boeva O.A., Odintsov A.A., Solovov R.D., Abkhalimov E.V., Zhavoronkova K.N., Ershov B.G. // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 36. P. 22897.
2. Abkhalimov E., Boeva O., Odintsov A., Solovov R., Zhavoronkova K., Ershov B. // NANOCON2017 – Conference Proceedings, 9th International Conference on Nanomaterials – Research and Application: 9. 2018. V. 2017. P. 308.
3. Boeva O.A., Odintsov A.A., Zhavoronkova K.N. // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 1099. № 012027.
4. Abkhalimov E.V., Boeva O.A., Odintsov A.A., Solovov R.D., Zhavoronkova K.N., Ershov B.G. // Catal. Commun. 2020. V. 133. P. 1058402021.

5. Boeva O.A., Kudinova E.S., Panyukova N.S., Nestorova N.I., Zhavoronkova K.N. // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1696. P. 012015.
6. Boeva O.A., Antonov A.Y., Zhavoronkova K.N. // Catal. Commun. 2021. V. 148. P. 106173.
7. Boeva O., Kudinova E., Vorakso I., Zhavoronkova K., Antonov A. // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. № 4. P. 4759.
8. Haruta M., Yamada N., Kobayashi T., Iijima S. // J. Catal. 1989. P. 175.
9. Hutchings G.J. // Gold Bull. 1996. № 29. P. 123.
10. Prati L., Martra G. // Gold Bull. 1999. № 32. P. 96.
11. Fu Q., Weber A., Flytzani-Stephanopoulos M. // Catal. Lett. 2001. V. 77. № 1. P. 87.
12. Wang D., Yang G., Ma Q., Wu M., Tan Y., Yoneyama Y., Tsubaki N. // ACS Catal. 2012. V. 2. № 9. P. 1958.
13. Kaur R., Mehta S.K., Grdzielski M., Giordano C. // Chemistry – An Asian Journal. 2014. V. 9. № 1. P. 189.
14. Бухтияров А.В., Стахеев А.Ю., Мытарева А.И., Просвирун И.П., Бухтияров В.И. // Изв. АН. Сер. хим. 2015. № 12. С. 2780.
15. Naseem K., Begum R., Farooqi Z.H., Wu W., Irfan A. // Appl. Organomet. Chem. 2020. V. 34. № 9. P. 5742.
16. Андерсен Дж.Р. Структура металлических катализаторов. Москва: Мир, 1978. 482 с. (Anderson J.R. Structure of metallic catalysts. Academic Press. 1975. 469 p.)
17. Sergeev M.O., Revina A.A., Busev S.A., Zolotarevskiy V.I., Zhavoronkova K.N., Boeva O.A. // Nanotechnol. Rev. 2014. V. 3. № 5. P. 515.
18. Bystrova O.S., Boeva O.A. // Theor. Found. Chem. Eng. 2008. V. 42. № 5. P. 627.
19. Chen Y., Fan S., Chen J., Deng L., Xiao Z. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2022. V. 14. № 7. P. 9106.
20. Bond G.C., Namijo S.N., Wakeman J.S. // J. Mol. Catal. 1991. V. 64. № 3. P. 305.
21. Zhu B.O., Chen P., Luo M., Yuan X., Wu H., Lu G. // Acta Chimica Sinica. 1997. V. 55. № 1. P. 42.
22. Lee J.H., Lee B.J., Lee D.W., Choung J.W., Kim C.H., Lee K.Y. // Fuel. 2020. V. 275. P. 117930.
23. Czaplinska J., Sobczak I., Ziolk M. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. № 24. P. 12796.
24. Aboukaïs A., Skaf M., Hany S., Cousin R., Aouad S., Labaki M., Abi-Aad E. // Mater. Chem. Phys. 2016. V. 177. P. 570.
25. Zhang R., Kaliaguine S. // Appl. Catal. B: Environ. 2008. V. 78. № 3–4. P. 275.
26. Бухтияров А.В., Просвирун И.П., Четырин И.А., Сараев А.А., Каичев В.В., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 5. С. 711.
27. Eley D.D., Norton P.R. // Discuss. Faraday Soc. 1966. V. 41. P. 135.
28. Ридил Э. Развитие представлений в области катализа. Пер. с англ. Москва: Мир, 1971. 251 с. (Eric K. Rideal. Concepts in Catalysis. Academic P. 1968. 194 p.)
29. Breakspere R.J., Eley D.D., Norton P.R. // J. Catal. 1972. V. 27. № 2. P. 215.
30. Жаворонкова К.Н. Низкотемпературный изотопный обмен в молекулярном водороде и орто-пара конверсия против на пленках металлов и интерметаллидов. Дисс. ... д.х.н. Москва: Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 2009.
31. Rideal E.K. // Journal of the Research Institute for Catalysis Hokkaido University. 1968. V. 16. № 1. P. 45.
32. Scholten J.J.F., Konvalinka J.A. // J. Catal. 1966. V. 5. № 1. P. 1.
33. Рожков И.В., Алмазов О.А., Ильинский А.А. Получение жидкого водорода. Москва: Химия, 1967. 198 с.
34. Жаворонкова К.Н., Боева О.А., Теракова А.С. // Химическая промышленность. 1999. № 4. С. 66.
35. Zhavoronkova K.N., Boeva O.A. // React. Kinet. Catal. Lett. 1989. V. 40. № 2. P. 285.
36. Cunningham C.M., Johnston H.L. // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. № 10. P. 2377.
37. Буянов Р.А., Пармон В.Н. // Катализ в промышленности. 2017. Т. 17. № 5. С. 390.
38. Жаворонкова К.Н., Боева О.А., Теракова А.С. // Химическая промышленность. 1999. № 4. С. 66.
39. Zhavoronkova K.N. Boeva O.A. // React. Kinet. Catal. Lett. 1989. V. 40. № 2. P. 285.
40. Элерт О.Г., Цодиков М.В., Николаев С.А., Новоторцев В.М. // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 8. С. 718.
41. Lukashin A., Eliseev A., Zhuravleva N., Vertegel A., Tretyakov Y., Lebedev O., Tendeloo G. // Mendelev Commun. 2004. V. 14. № 4. P. 174.
42. Ростовщикова Т.Н., Смирнов В.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гуревич С.А. // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 1–2. С. 47.
43. Одинцов А.А., Боева О.А., Сергеев М.О., Ревина А.А. // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. № 9–10. С. 38. (Odintsov A.A., Boeva O.A., Sergeev M.O., Revina A.A. // Nanotechnologies in Russia. 2013. V. 8. P. 612.)
44. Сергеев М.О., Антонов А.Ю., Одинцов А.А., Жаворонкова К.Н., Ревина А.А., Боева О.А. // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. 26. № 7 (136). С. 28.

Catalysis on Mono- and Bimetallic Nanoparticles of the Silver–Copper System Cu_nAg_m

M. B. Pshenitsyn^{1, *}, O. A. Boeva¹, A. S. Konopatsky²,
A. Y. Antonov¹, K. N. Zhavoronkova¹

¹*Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Miusskaya square, 9, Moscow, 125047 Russia*

²*National University of Science and Technology “MISiS”, Leninskiy prosp., 4, Moscow, 119049 Russia*

**e-mail: pshenmichail@gmail.com*

The purpose of this work is to study the catalytic properties of mono- and bimetallic nanoparticles of the copper-silver system of variable composition supported on aluminum oxide in the conversion reactions of protium modifications and deuterium-hydrogen exchange. From a comparison of the temperature dependences of the specific catalytic activity of the samples in the two reactions under study, a conclusion was drawn about different reaction mechanisms. It has been shown that, compared to bulk metals, nanoparticles of the Cu_nAg_m composition have catalytic properties in a wide temperature range, up to 77 K. In the chemical reaction of isotope exchange in molecular hydrogen, a synergistic effect is observed, which indicates the interaction of metals in biparticles.

Keywords: nanoparticles, copper, silver, hydrogen, adsorption, catalysis