

КИНЕТИЧЕСКОЕ И КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ H_2O_2 НА КЛАСТЕРАХ C_n , Pd_m и Pd_m/C_n

¹В.С. Куць, ²И.П. Герасимюк, ¹Ю.А. Тарасенко

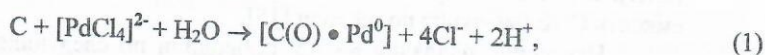
¹ Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, 03164 Киев-164, kutsvs08k@rambler.ru

² Институт сорбции и проблем эндоэкологии Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 13, 03164 Киев-164

Измерены активационные ($k_{30^\circ C}$) и термодинамические (E_a, A_0) характеристики реакции разложения H_2O_2 на угольных и Pd/C катализаторах. Установлено, что наибольшей каталитической активностью обладают катализаторы Pd/C , в которых палладий находится на внешней поверхности или в приповерхностном слое угольных гранул. Показано, что реакция разложения H_2O_2 контролируется энтропийным фактором и осуществляется в однопоточных реакционноспособных комплексах «катализатор- H_2O_2 » независимо от наличия или отсутствия палладия на угольной грануле. Квантово-химические расчеты электронного строения кластеров C_n , Pd_n и Pd_4C_{96} , моделирующих угольные, палладиевые (Pd_n , $n = 2...33$) и Pd/C катализаторы, показали, что процесс разложения H_2O на кластерах Pd_n зависит от размера кластера и осуществляется при $n \geq 9$. В кластере Pd_4C_{96} обобществляются электронные системы C_{96} и Pd_4 , что приводит к увеличению донорно-акцепторных свойств Pd_4C_{96} , а следовательно и Pd/C -катализаторов и объясняет экспериментально наблюдаемое для таких систем увеличение их каталитической активности.

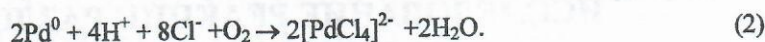
В последнее десятилетие особый интерес вызывают катализаторы на основе нанесенных на активные угли (АУ) кластеров благородных металлов, высокая эффективность которых обусловлена свойствами как носителя, так и металлической фазы [1–4]. Одним из методов приготовления таких катализаторов является восстановительная сорбция (ВС), позволяющая формировать на развитой поверхности углеродных носителей металлические частицы заданной дисперсности (размерные эффекты) и управлять распределением восстановленного металла по глубине пористых гранул АУ [2, 3]. Такие системы имеют большое значение для каталитических процессов, где необходимо создавать диффузионные ограничения их скорости, а также защиты активной фазы от отравления каталитическими ядами и абразивного износа. Практический интерес представляют палладий-угольные Pd/C -катализаторы, на основе которых разработан ряд эффективных катализаторов многих гетерогенных каталитических процессов [5–8].

При сорбции ионов $[PdCl_4]^{2-}$ из солянокислого раствора на наружной поверхности гранул АУ происходит их восстановление до металла с образованием пористой пленки (дисперсных структур Pd^0) по схеме [9, 10]:



где $[C(O) \cdot Pd^0]$ – окисленная наружная поверхность гранул АУ с нанесенным металлом. В соответствии с критерием восстановительной сорбции [10], осуществление реакции (1) возможно, когда равновесный потенциал восстановления ионов $[PdCl_4]^{2-}$ в растворе более положительный, чем электродный потенциал наружной поверхности угольной гранулы $\varphi_{[PdCl_4]^{2-}/Pd^0} > \varphi_{AB}$. В присутствии в системе кислорода воздуха, протонов и

комплексобразователя (ионов Cl^-) осуществляется растворение Pd^0 и образование анионов $[\text{PdCl}_4]^{2-}$:



Поскольку электродный потенциал внутри гранул АУ сохраняет более отрицательное, по сравнению с потенциалом ионов $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, значение, образовавшиеся по реакции (2) ионы $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ диффундируют в поры носителя, где происходит повторное их восстановление по схеме (1). При этом удается реализовать различное распределение металлического палладия по сечению гранул АУ – от «корочкового» до «желткового» (рис. 1, модели от II до V, соответственно), что подтверждено методом сканирующей электронной микроскопии [11].

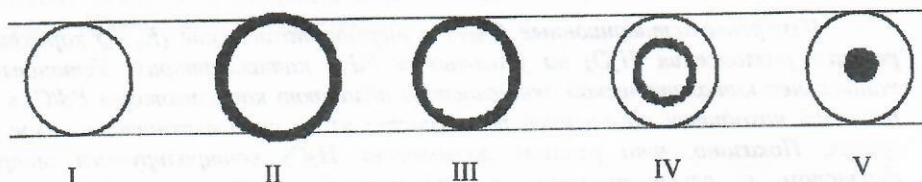


Рис. 1. Распределение металлического Pd^0 по глубине гранул АУ:

I – исходный уголь; II–V – после выдержки в растворе H_2PdCl_4 в течение 0,5, 3, 12 и 6 ч, соответственно.

Полученные палладий-угольные катализаторы (Pd/C) с различным распределением Pd^0 по глубине гранул АУ могут, по-видимому, иметь различную каталитическую активность в конкретных процессах. Поэтому целью настоящей работы является исследование кинетических и активационных термодинамических параметров каталитических процессов на образцах АУ (угольные катализаторы) разной степени окисленности поверхности, а также Pd/C -катализаторах, модели которых представлены на рис. 1. Для оценки активности исследуемых катализаторов использовали детально изученную реакцию разложения пероксида водорода на различных типах углей [12,13]. Проведено также квантовохимическое исследование электронного строения модельных кластеров угольных, палладиевых и палладий-угольных катализаторов и их взаимодействия с H_2O_2 .

Экспериментальная часть*

В качестве носителя Pd -содержащих катализаторов в работе применяли синтетический АУ сферической грануляции СКН [14], получаемый карбонизацией винилпиридиновой смолы с последующим активированием водяным паром. Используемый носитель (гранулы СКН) имел следующие характеристики: суммарный объем пор – $1,17 \text{ см}^3/\text{г}$ (объем микропор и мезопор – $0,46$ и $58 \text{ см}^3/\text{г}$, соответственно), удельная поверхность пор по аргону – $980 \text{ м}^2/\text{г}$, диаметр гранул угля $0,4 - 0,6 \text{ мм}$. Образцы АУ дополнительно активировали в токе аргона при 850°C . Окисление АУ проводили кипячением гранул в HNO_3 . В качестве меры степени окисленности использовали их статическую обменную емкость COE (мг-экв/г) по щелочи [15].

Нанесение палладия на АУ проводили по следующей методике. Навески углей (1 г) заливали $0,01\text{н}$ раствором H_2PdCl_4 в $0,1\text{н}$. HCl и выдерживали при контакте с воздухом в течение 0,5, 3, 12, 24, 36 ч с последующей промывкой дистиллированной водой и

*Авторы благодарят ст. научн. сотр. ИСПЭ НАН Украины канд.хим.наук В.Ф. Липко за помощь при проведении эксперимента.

сушкой при 120°C образцах составл

Исследова
проводили в 2%
 50°C в термоста
опыте составлял
оценивали газом
скорость процесс
считали законче
практически полн
определяли из со
кислорода $V_{\text{с}}$, с
каталитического
 $V_{\text{т}}$) $\leftrightarrow \tau$ по метод
(предэкспоненциа
Аррениуса.

Восстанови
оценивали по раз
алом нулевого за
ванных растворах

При квант
моделировали гра
палладий Pd^0 – на
Выбор указанных
акцепторные свой
вычисления модел
ким методом РМ3
адекватно описыв
фильных, донорно
зования.

Результаты и их о

На рис. 2 в
ционные (б) зависи
поверхности уголь
для всех исследова
ные ($E_{\text{а}}$, A_0) харак
зующие восстанови
катализаторов, при
Анализ приве
миграция палладия
степени окисленн
активностью (наиб
водорода $k_{30^\circ\text{C}}$) обла
поверхности или в
увеличении времени
для внутри пор АУ
ность как угольных
чений степени окисл

сушкой при 120 °С. Количество сорбированного и восстановленного палладия во всех образцах составляло $2 \pm 0,1$ % от массы АУ.

Исследование кинетики разложения H_2O_2 на полученных Pd/C-катализаторах проводили в 2 % -ном водном растворе H_2O_2 марки "х.ч." при температурах 20, 30, 40 и 50 °С в термостатированной с точностью $\pm 0,5^\circ$ ячейке. Навеска катализатора в каждом опыте составляла 0,25 г, объем раствора 25 см³. Каталитическую активность образцов оценивали газометрическим методом согласно методике [5], позволяющим определять скорость процесса по объему выделяющегося кислорода во времени (τ). Эксперимент считали законченным, когда объем выделившегося кислорода, соответствовал практически полному разложению H_2O_2 . Степень разложения пероксида водорода (в %) определяли из соотношения объемов кислорода V_τ , выделившегося за время, и объема кислорода V_∞ , соответствующего полному разложению H_2O_2 . Константы скорости каталитического процесса $k(T)$ определяли из наклонов линейных зависимостей $\ln(V_\infty - V_\tau) \leftrightarrow \tau$ по методике [10, 12] при различных температурах. Активационные параметры (предэкспоненциальный множитель A_0 и энергию активации E_A) находили по уравнению Аррениуса.

Восстановительные (электроно-донорные) свойства исследуемых катализаторов оценивали по разности $\Delta E = E_{\text{ст}} - E_{\text{нпз}}$ между стационарным потенциалом $E_{\text{ст}}$ и потенциалом нулевого заряда $E_{\text{нпз}}$, полученных, соответственно, в аэрированных и вакуумированных растворах [16,17].

При квантовохимических исследованиях электронного строения гранулы АУ моделировали графитоподобными кластерами C_n ($n = 54 \dots 96$), нанесенный на уголь палладий Pd^0 – нанокластерами Pd_n ($n = 3 \dots 36$), а Pd/C-катализаторы – системами Pd_4C_{96} . Выбор указанных моделей углей обусловлен тем, что они адекватно отражают донорно-акцепторные свойства [18, 19] активированных и модифицированных углей СКН. Все вычисления модельных систем и их взаимодействия с H_2O_2 проводили полуэмпирическим методом РМ3 комплекса программ HyperChem7. Метод РМ3, как и методы *ab initio*, адекватно описывает вклады межмолекулярных взаимодействий (гидрофобных, гидрофильных, донорно-акцепторных, «молекула-поверхность») в энергетику кластерообразования.

Результаты и их обсуждение.

На рис. 2 в качестве примера приведены характерные кинетические (а) и активационные (б) зависимости процесса разложения H_2O_2 на образце СКН с Pd^0 на внешней поверхности угольной гранулы (позиция II, рис.1). Аналогичные зависимости получены для всех исследованных в работе образцов. Полученные кинетические (к) и активационные (E_A , A_0) характеристики процесса разложения H_2O_2 , а также параметры, характеризующие восстановительные свойства (ΔE) и степень окисленности (СОЕ) исследованных катализаторов, приведены в таблице 1.

Анализ приведенных данных показывает: а) восстановление ионов $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ и миграция палладия внутрь гранул АУ сопровождается последовательным увеличением степени окисленности поверхности угля (СОЕ); б) наибольшей каталитической активностью (наибольшей величиной константы скорости разложения пероксида водорода $k_{30^\circ\text{C}}$) обладают Pd/C-катализаторы, в которых палладий находится на внешней поверхности или в приповерхностном слое (позиции II и III, рис.1) гранул АУ; в) при увеличении времени выдержки угольных гранул в растворе H_2PdCl_4 и миграции палладия внутрь пор АУ каталитическая активность ($k_{30^\circ\text{C}}$) и электронодонорная (ΔE) способность как угольных, так и Pd/C-катализаторов уменьшается при одновременном увеличении степени окисленности поверхности гранул.

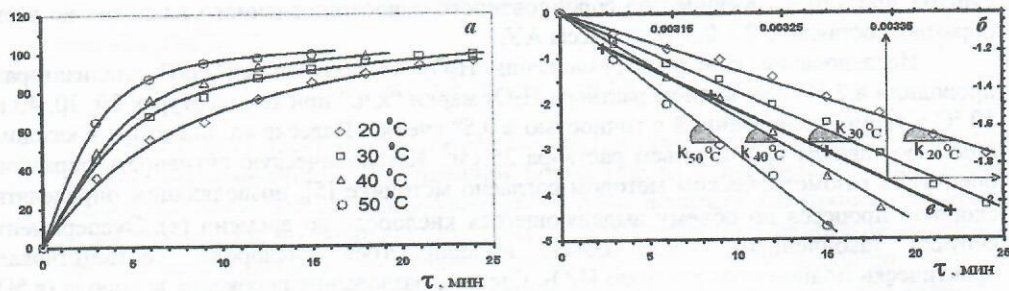


Рис. 2. Кинетические (а) и активационные (б) зависимости процесса на Pd/C-катализаторах.

Таблица 1. Степени окисленности (COE), электронодонорные свойства (ΔE), кинетические (k_{30}°) и активационные (A_0 , E_A) характеристики процесса разложения H_2O_2 на угольных и палладий-угольных катализаторах

	t, мин	COE, мг-кв/г	ΔE , мВ	E_A , ккал/М	A_0	k_{30}° , мин ⁻¹
Pd=0	0	0,60	383	2500,0	503,460	0,095
		0,90		1997,2	66,029	0,090
		1,25		1812,7	34,073	0,086
		1,35	219	1652,6	14,368	0,061
		1,92		903,3	0,534	0,027
		2,60		865,0	0,329	0,019
Pd (поверхн.)	30	3,00	88	648,1	0,148	0,018
		0,70	87	2791,5	1712,140	0,176
		0,80	51	2829,8	2980,960	0,171
		420		2437,3	156,690	0,058
		540		2277,5	81,450	0,046
		720	1,23	1813,0	34,100	0,086
Pd (приповерхн.)	1080		49	1814,5	18,460	0,049
	1440	1,35	15	1745,0	22,114	0,073
Pd (желтковая)	1440	1,35	15	1745,0	22,114	0,073

Как видно из таблицы 1, активационные характеристики (E_A и A_0) реакции разложения H_2O_2 на угольных гранулах и Pd/C-катализаторах уменьшаются при увеличении степени окисленности гранул АУ. В то же время образцы Pd/C-катализаторов с Pd^0 на внешней поверхности или в приповерхностном слое гранул АУ (позиции II, III, рис. 1), обладающие значительно меньшими электронодонорными свойствами (ΔE) по сравнению с образцами АУ без Pd^0 , имеют более высокую каталитическую активность (большие значения k_{30}°). Обращает на себя внимание то, что при уменьшении энергии активации E_A , т.е. с уменьшением величины энергетического барьера протекания каталитического процесса, константа скорости k_{30}° разложения H_2O_2 также снижается. Полученный результат дает основание полагать, что электронодонорные свойства гранул АУ вероятнее всего не являются определяющими их каталитическую активность.

Напротив, величины A_0 , характеризующие энтропийную (частотную, вероятностную) составляющую каталитического процесса [20], и значения k_{30}° изменяются симбатно, причем максимальное значение A_0 наблюдаются для образцов с наибольшей каталитической активностью (наибольшее значение k_{30}°). Это дает основание полагать,

что для исследования этой стадии каталитического процесса между величиной k_{30}° и A_0 существует независимая зависимость, свидетельствующая о протекании в катализаторах «каталитического» процесса, по-видимому, протекающего в комплексе «катализатор-реагент», является, по-видимому,

Углеродные катализаторы, что при взаимодействии гранул СКН, образующихся в процессе координируется с π -системой, плотность с π -системой, в этом длина связи $O-H$ уменьшается, что приводит к положительному образованию связей, частично разрушается, что подтверждается образованием длинных углов при атомах C_{sp^2} .

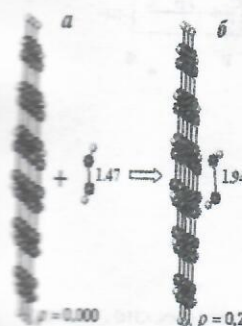


Рис. 3. Структуры π -сопряженных систем.

Следовательно, участки на π -сопряженных системах, участвующие в процессе образования реакционных комплексов, разложению H_2O_2 . С увеличением степени окисленности гранул растет количество π -систем, лактонных и достаточно стабильных, что и приводит к уменьшению степени окисленности, что и приводит к уменьшению $[A_U \dots H_2O_2]$ и, естественно, к уменьшению разложения H_2O_2 на АУ.

что для исследованных катализаторов именно энтропийный фактор является определяющей стадией каталитического процесса разложения H_2O_2 . Необходимо подчеркнуть, что между величинами $\ln A_0$ и энергиями активации E_A наблюдается линейная зависимость (3) независимо от наличия или отсутствия Pd^0 на гранулах СКН. Полученная зависимость свидетельствует [20], что реакция разложения H_2O_2 на изучаемых катализаторах протекает через формирование однотипных переходных реакционноспособных комплексов «катализатор-пероксид водорода», образование и количество которых и является, по-видимому, лимитирующей стадией каталитического разложения H_2O_2 .

$$E_A = 0,042 \ln A_0 - 4,475; \quad r=0,982; \quad n=15. \quad (3)$$

Углеродные кластеры C_n . Проведенные квантовохимические расчеты показали, что при взаимодействии H_2O_2 с кластером C_{54} (рис. 3, а), моделирующим поверхность гранул СКН, образуются активированные π -комплексы, в которых молекула H_2O_2 координируется с π -сопряженной системой C_{54} и осуществляется перенос электронной плотности с π -системы кластера C_{54} на молекулу пероксида водорода (рис. 3, б). При этом длина связи O—O увеличивается от 1,47 до 1,94 Å, а на угольной матрице появляется положительный заряд. Конечным результатом такого взаимодействия является образование связей C—OH, что указывает на окисление угольной матрицы и приводит к частичному разрушению π -системы кластера (уменьшается область π -сопряжения), что подтверждается образованием участков sp^3 -гибридизованных атомов углерода с соответствующими длинами химических связей ($\alpha, \beta, \gamma, \delta, \lambda$, рис. 3, в) и величинами сумм углов при атомах $C_{\alpha\beta\gamma}$ и $C_{\gamma\delta\lambda}$ ($341,15^\circ$ и $340,23^\circ$ соответственно).

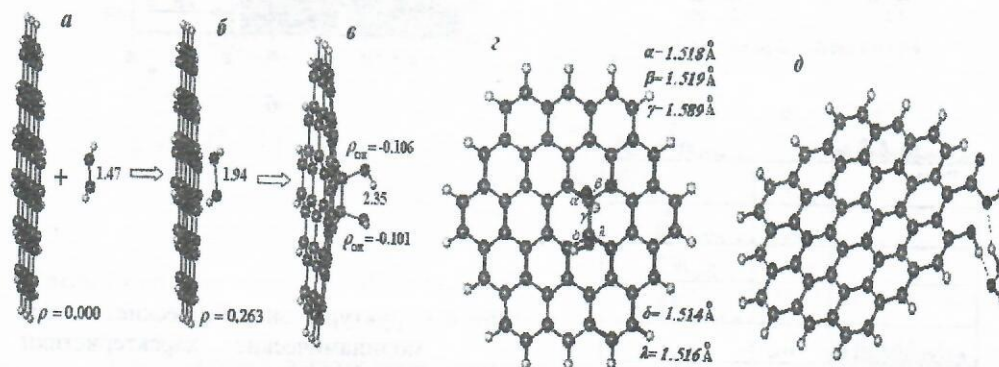


Рис. 3. Структуры π -комплекса $[C_{54} \dots H_2O_2]$ и Н-комплекса $C_{54}COOH_OH \dots H_2O_2$.

Следовательно, чем больше окислен уголь, тем меньше площадь неокисленных участков на π -сопряженной поверхности угольной матрицы и тем менее вероятен процесс образования реакционноспособных π -комплексов $[AU \dots H_2O_2]$, приводящих к разложению H_2O_2 . С увеличением степени окисленности на поверхности угольных гранул растет количество кислородсодержащих групп (хинонных, фенольных, карбоксильных, лактонных и др.) [13, 16, 17], с которыми молекулы H_2O_2 могут образовывать достаточно стабильные Н-комплексы (рис. 3д). Как показано нами в [16–19], с увеличением степени окисленности поверхности АУ уменьшаются их электронодонорные свойства, что и приводит к уменьшению способности образовывать π -комплексы $[AU \dots H_2O_2]$ и, естественно, к усилению ингибирования процесса каталитического разложения H_2O_2 на АУ, что и подтверждается экспериментом (см. таблицу 1).

Палладиевые кластеры Pd_n . Известно [21], что реакция разложения пероксида водорода эффективно протекает при использовании в качестве катализатора палладиевой черни. Такая субстанция мы моделировалась нанокластерами Pd_n ($n=2...33$). Структуры некоторых нанокластеров Pd_n представлены на рис. 4, а. Проведенные вычисления показывают, что в нанокластерах Pd_n при $n \geq 4$ элементарной единицей является тетраэдрический кластер с характерными структурными параметрами. Вычисленные нами методом РМЗ межатомные расстояния $Pd-Pd$ в кластерах Pd_2 , Pd_3 и Pd_4 равны, соответственно, 2,52; 2,56 и 2,59 Å, что хорошо согласуется с величинами 2,56; 2,66 и 2,68 Å, полученными методами *ab initio* и теории функционала плотности (DFT) [22–24]. Согласно данным, выполненным методом DFT, и проведенными нами полуэмпирическим методом РМЗ расчетами электронного строения установлено, что нанокластеры Pd_n ($n \leq 4$) содержат только атомы Pd^0 , тогда как в кластерах с $n \geq 5$ наблюдаются атомы палладия с положительными и отрицательными зарядами.

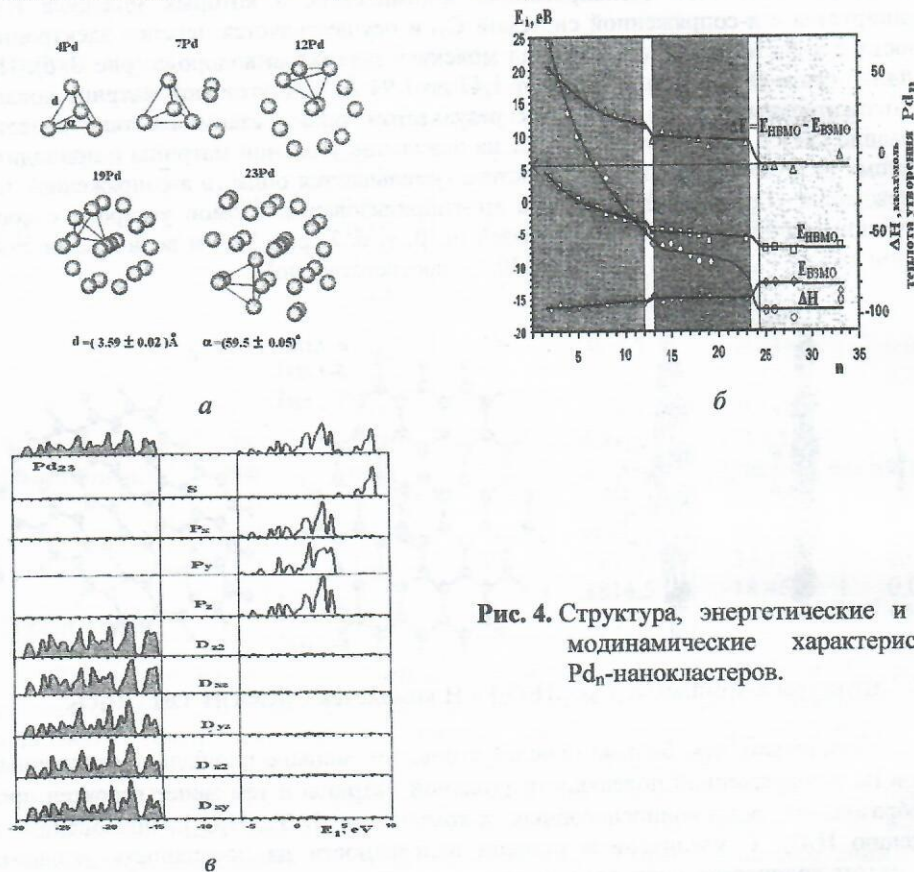


Рис. 4. Структура, энергетические и термодинамические характеристики Pd_n -нанокластеров.

Полученные энергетические (значение величин энергий граничных молекулярных орбиталей E_{HMO} и E_{VMO} , характеризующих, соответственно, электроноакцепторные и электронодонорные свойства) и термодинамические характеристики ($\Delta H/n$) (теплота образования, приходящаяся на один атом палладия) нанокластеров Pd_n ($n = 2...33$) приведены на рис. 4, б. Из этого рисунка следует, что размер палладиевых нанокластеров существенно влияет как на величины энергий граничных молекулярных орбиталей (E_{VMO} , E_{HMO}), так и на устойчивость ($\Delta H/n$) нанокластеров Pd_n . Следует подчеркнуть, что для нанокластеров Pd_n в области $n = 12...13$ и $n = 23...24$ наблюдается скачко-

образное изменение ($\Delta E = E_{HMO} - E_{VMO}$) орбиталей 5s, 5p [25, 26] нанокластера показывает, что акцепторными. Приведенные нанокластеры. Действительно, термами Pd_n ($n \leq 8$) кластеры $Pd_4H_2O_2$ является, а происходит битали атомов пал-



Рис. 5. Структура и теплоты об-

Такой пер- акцепторных ком- 1,48Å в H_2O_2 до- осуществляется (может служить комплексов -120 с нанокластером $Pd_{13}H_2O_2$ и Pd_2 гидроксил и ато- плотности от H_2O достигает величин превышает такову $Pd_8H_2O_2$) на -100 $Pd_{23}H_2O_2$. Выясне- системах $Pd_nH_2O_2$

образное изменение всех характеристик при уменьшении ширины запрещенной зоны ($\Delta E = E_{\text{нвмо}} - E_{\text{взмо}}$) и увеличении стабильности нанокластеров. Анализ локальных (по орбиталям $5s$, $5p_x$, $5p_y$, $5p_z$, $4d_{z^2}$, $4d_{xz}$, $4d_{yz}$, $4d_{x^2-y^2}$, $4d_{xy}$) функций плотности состояний [25, 26] нанокластеров Pd_n (на рис.4а в качестве примера приведен нанокластер Pd_{23}) показывает, что электрондонорными орбиталями являются $4d$ -орбитали, а электрон-акцепторными – $5p$ -орбитали палладиевых нанокластеров.

Приведенные результаты дают основание полагать, что каталитические свойства нанокластеров в реакции разложения H_2O_2 также могут зависеть от их размера. Действительно, нами показано, что при взаимодействии молекулы H_2O_2 с нанокластерами Pd_n ($n \leq 8$) образуются донорно-акцепторные комплексы $[\text{Pd}_n \dots \text{H}_2\text{O}_2]$ (рис. 5, а, кластеры $\text{Pd}_4\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Pd}_8\text{H}_2\text{O}_2$). В таких комплексах реакция разложения H_2O_2 не осуществляется, а происходит только перенос электронной плотности от молекулы H_2O_2 на p -орбитали атомов палладия, величина которого не превышает $-0,5$ а.е. (рис. 5, б).

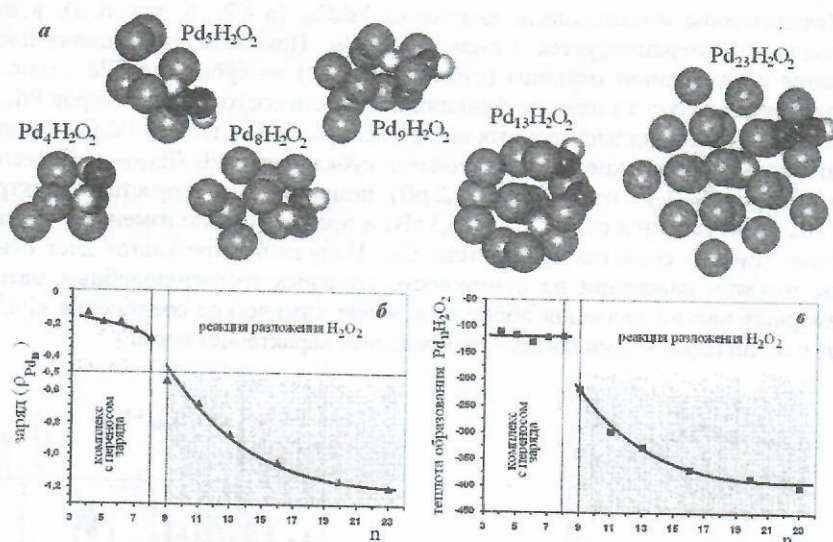


Рис.5. Структура кластеров $\text{Pd}_n\text{H}_2\text{O}_2$ (а), изменение заряда на субкластере Pd_n (б) и теплоты образования кластеров $\text{Pd}_n\text{H}_2\text{O}_2$ (в).

Такой перенос электронной плотности характерен для молекулярных донорно-акцепторных комплексов [20]. При этом несколько увеличивается расстояние $\text{O}-\text{O}$ (от $1,48\text{\AA}$ в H_2O_2 до $1,68\text{\AA}$ в $\text{Pd}_8\text{H}_2\text{O}_2$). Мы полагаем, что на поверхности кластеров Pd_{4-8} осуществляется физическая адсорбция пероксида водорода. Подтверждением этого может служить практически постоянная величина теплоты образования таких комплексов -120 ± 7 ккал/моль (рис. 5, в). Напротив, при взаимодействии молекулы H_2O_2 с нанокластером Pd_n с $n \geq 9$ реакция разложения H_2O_2 (рис. 5, а, кластеры $\text{Pd}_9\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Pd}_{13}\text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{Pd}_{23}\text{H}_2\text{O}_2$) осуществляется. При этом молекула H_2O_2 распадается на гидроксил и атомы водорода и кислорода. В таких системах перенос электронной плотности от H_2O_2 до Pd_n превышает значение $-0,5$ а.е. и для нанокластеров Pd_n с $n \geq 16$ достигает величины порядка $-1,0$ а.е. (рис. 5, б). Теплота образования системы $\text{Pd}_9\text{H}_2\text{O}_2$ превышает таковую для систем с физической адсорбцией (рис. 5, а, кластеры $\text{Pd}_4\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Pd}_8\text{H}_2\text{O}_2$) на -100 ккал/моль и монотонно изменяется до величины $-401,5$ ккал/моль для $\text{Pd}_{23}\text{H}_2\text{O}_2$. Выяснение закономерностей изменений заряда на Pd_n и теплот образования в системах $\text{Pd}_n\text{H}_2\text{O}_2$ с $n \geq 9$ требует более детального исследования.

Палладий-углеродные кластеры Pd_nC_{96} . Как уже отмечалось, наиболее эффективно процесс разложения H_2O_2 протекает на катализаторах Pd/C с Pd^0 на внешней поверхности гранул АУ или в их приповерхностном слое (позиции II и III, рис. 1). Как видно из таблицы, после миграции Pd^0 внутрь гранул АУ каталитическая активность их уменьшается и происходит увеличение степени окисленности поверхности АУ. В таких системах Pd/C по-видимому могут образовываться как комплексы $[Pd/C...H_2O_2]$, так и (на свободных от Pd^0 неокисленных участках АУ) π -комплексы $[AU...H_2O_2]$. В «желтковых» гранулах Pd/C в образовании реакционноспособных комплексов может принимать участие только π -сопряженная система неокисленной поверхности гранул АУ. Подтверждением этого может служить то, что каталитическая активность Pd/C катализатора «желткового» типа (позиция V, рис. 1; COE= 1,35 мг-экв/г, табл.1) близка к каталитической активности слабоокисленных угольных гранул с величинами COE=1,25...1,35 мг-экв/г (табл. 1).

Катализаторы моделировали кластером Pd_nC_{96} ($n < 2...6$, рис. 6, а), в которых субкластеры Pd_n координируются с π -системой C_{96} . При этом электронная плотность переносится с углеродной матрицы (субкластер C_{96}) на субкластер Pd_n (рис. 6, а) и происходит, как следует из анализа функций плотности состояний кластеров Pd_4 , Pd_4C_{96} и C_{96} , обобществление их электронных систем (рис. 6, б). В кластере Pd_4C_{96} значительно увеличиваются донорно-акцепторные свойства субкластера Pd_4 ($E_{ВЗМО}$ изменяется от -15,8 до -7,2 эВ, $E_{НВМО}$ — от +0,8 до -2,2 эВ), незначительно возрастают электронодонорные ($E_{ВЗМО}$ изменяется от -6,8 до -6,3 эВ) и практически не изменяется электроноакцепторные ($E_{НВМО}$) свойства субкластера C_{96} . Полученный результат дает основание полагать, что при нанесении на поверхность угольных графитоподобных материалов наноразмерных частиц палладия образуется новое химическое соединение «Pd/C-катализатор» с индивидуальными физико-химическими характеристиками.

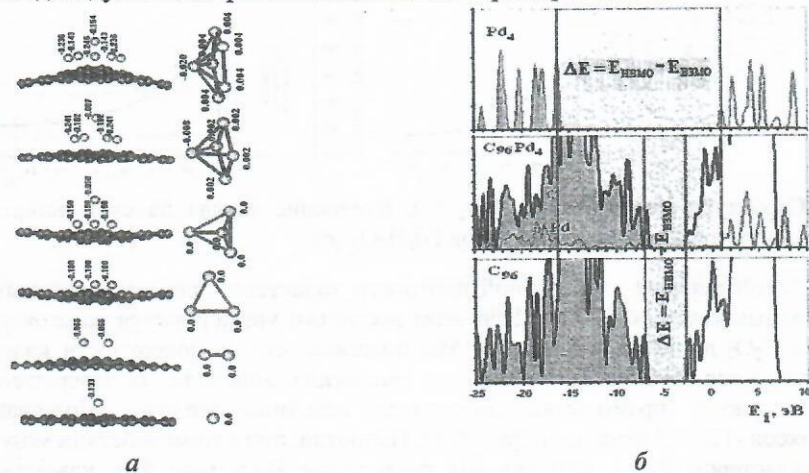


Рис. 6. Структура кластеров Pd_nC_{96} ($n = 1...6$) и Pd_n ($n = 2...6$)(а) и функции плотности состояний субкластеров C_{96} , Pd_4 и палладий-углеродного нанокластера Pd_4C_{96} , моделирующего катализатор Pd/C (б).

При взаимодействии Pd_4C_{96} с H_2O_2 образуются, по-видимому, реакционноспособные комплексы $H_2O_2...Pd_4C_{96}$ (рис. 7, а), в которых молекула H_2O_2 координируется вблизи субкластера Pd_4 , и π -комплексы $[Pd_4C_{96}...H_2O_2]$, в которых молекула H_2O_2 координируется с π -системой субкластера C_{96} (рис. 7, б). Проведенные расчеты показали, что начальной стадией реакции разложения H_2O_2 на угольных (рис. 3, б) и Pd/C

(рис. 7, а*, б*) катализаторов комплексов «катализатор-...» которых электронная плотность...

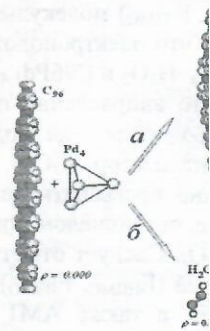


Рис. 7. Моделирование реакций разложения H_2O_2 на катализаторах комплексов $[C_{96}Pd_4...H_2O_2]$.

Таблица 2. Энергетические характеристики кластеров Pd_nC_{96} .

Объект	$E_{НВМО}, \text{эВ}$	$E_{ВЗМО}, \text{эВ}$
H_2O_2	-1,278	-11,602
Pd_2	4,021	-15,853
Pd_3	2,493	-15,680
Pd_4	1,103	-15,512
Pd_6	-0,785	-15,123
Pd_7	-1,318	-14,953
Pd_8	-1,695	-14,836
Pd_9	-2,323	-14,653
Pd_{11}	-2,810	-14,532
Pd_{13}	-3,514	-14,253
Pd_{19}	-5,191	-14,123
Pd_{23}	-6,593	-14,100
C_{24}	-1,063	-8,290
C_{54}	-1,853	-7,617
C_{96}	-2,330	-7,240
PdC_{96}	-2,334	-6,995
Pd_2C_{96}	-2,276	-7,208
Pd_3C_{96}	-2,168	-6,842
Pd_4C_{96}	-2,212	-6,848

(рис. 7, а*,б*) катализаторах является образование однотипных донорно-акцепторных комплексов “катализатор- H_2O_2 ” ($[\text{C}_{96}\dots\text{H}_2\text{O}_2]$, $[\text{H}_2\text{O}_2\dots\text{Pd}_4\text{C}_{96}]$ и $[\text{Pd}_4\text{C}_{96}\dots\text{H}_2\text{O}_2]$), в которых электронная плотность переносится от катализатора на молекулу H_2O_2 .

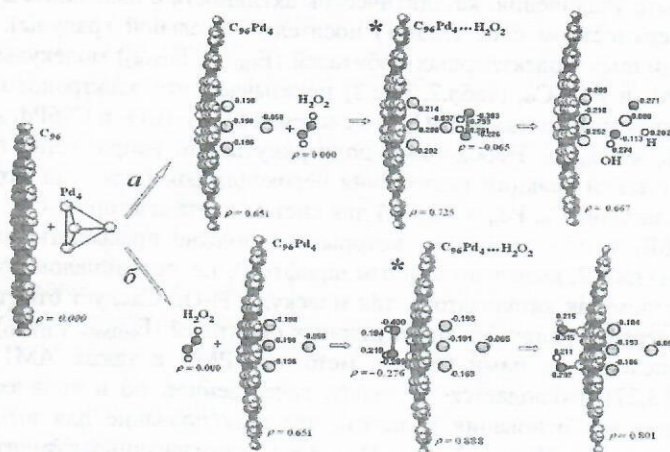


Рис. 7. Моделирование реакции разложения H_2O_2 с участием донорно-акцепторных комплексов $[\text{C}_{96}\text{Pd}_4\dots\text{H}_2\text{O}_2]$ и $[\text{H}_2\text{O}_2\dots\text{C}_{96}\text{Pd}_4]$.

Таблица 2. Энергетические характеристики ($E_{\text{НВМО}}$, $E_{\text{ВЗМО}}$, ΔE_1 , ΔE_2) молекулы H_2O_2 , кластеров Pd_{4-23} , C_{24-96} и $\text{Pd}_{1-4}\text{C}_{96}$

объект	$E_{\text{НВМО}}, \text{эВ}$	$E_{\text{ВЗМО}}, \text{эВ}$	$\Delta E_1 = E_{\text{НВМО}} - E_{\text{ВЗМО}}(\text{H}_2\text{O}_2)$	$\Delta E_2 = E_{\text{НВМО}}(\text{H}_2\text{O}_2) - E_{\text{ВЗМО}}$
H_2O_2	-1,278	-11,602		
Pd_2	4,021	-15,853	15,623	14,575
Pd_3	2,493	-15,680	14,095	14,402
Pd_4	1,103	-15,512	12,705	14,234
Pd_6	-0,785	-15,123	10,817	13,845
Pd_7	-1,318	-14,953	10,284	13,675
Pd_8	-1,695	-14,836	9,907	13,558
Pd_9	-2,323	-14,65	9,279	13,372
Pd_{11}	-2,810	-14,532	8,792	13,254
Pd_{13}	-3,514	-14,255	8,088	12,977
Pd_{19}	-5,191	-14,123	6,411	12,845
Pd_{23}	-6,593	-14,100	5,009	12,822
C_{24}	-1,063	-8,290	10,539	7,012
C_{54}	-1,853	-7,617	9,749	6,339
C_{96}	-2,330	-7,240	9,272	5,962
PdC_{96}	-2,334	-6,995	9,268	5,717
Pd_2C_{96}	-2,276	-7,208	9,326	5,930
Pd_3C_{96}	-2,168	-6,842	9,434	5,564
Pd_4C_{96}	-2,212	-6,848	9,390	5,570

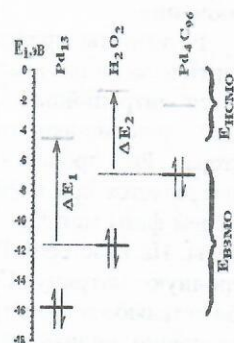


Рис. 8. Граничные молекулярные орбитали молекулы H_2O_2 и кластеров Pd_{13} и Pd_4C_{96} .

С рис.7 следует: в системе $\text{Pd}_4\text{C}_{96}-\text{H}_2\text{O}_2$, в отличие от систем $\text{C}_n \geq 24-\text{H}_2\text{O}_2$ (рис.3) и $-\text{H}_2\text{O}_2$ (рис.5), могут осуществляться два канала протекания реакции разложения H_2O_2 через образование комплексов $[\text{C}_{96}\text{Pd}_4 \dots \text{H}_2\text{O}_2]$ и $[\text{H}_2\text{O}_2 \dots \text{C}_{96}\text{Pd}_4]$, что и приводит к наблюдаемому на опыте увеличению каталитической активности с палладием в поверхностном или приповерхностном слое (табл.1) носителя (угольной гранулы). Анализ величин энергий граничных молекулярных орбиталей ($E_{\text{НВМО}}$, $E_{\text{ВЗМО}}$) молекулы H_2O_2 и нанокластеров C_n , Pd_n и $\text{Pd}_4-\text{C}_{96}$ (табл.2, рис.8) показывает, что электронодонором в системе $\text{Pd}_{n \geq 9}-\text{H}_2\text{O}_2$ является молекула H_2O_2 , а в системах $\text{C}_n \geq 24-\text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{C}_{96}\text{Pd}_{4-4}-\text{H}_2\text{O}_2$ — нанокластеры C_n , Pd_n и Pd_4C_{96} . Необходимо подчеркнуть, что направление переноса электрона в каталитической реакции разложения пероксида водорода на модельных катализаторах (нанокластеры C_n , Pd_n и Pd_4C_{96}) для систем «катализатор- H_2O_2 », определяется величинами ΔE_1 и ΔE_2 , значение которых не должно превышать некоторой предельной величины (табл.2, выделено жирным шрифтом), т.е. потенциалом ионизации и электронным сродством как катализатора, так молекулы H_2O_2 . Следует отметить, что между величинами энергий граничных молекулярных орбиталей ($E_{\text{НВМО}}$, $E_{\text{ВЗМО}}$) кластеров C_n и Pd_{2-13} вычисленными нами (табл.2, методами РМЗ, а также АМ1 [22]) и методами *ab initio* [18,27] наблюдается не только качественное, но и количественное соответствие. Это дает все основания полагать, что использование для вычисления энергетических характеристик ($E_{\text{НСМО}}$, $E_{\text{ВЗМО}}$, ΔE_1 , ΔE_2) исследованных каталитических систем других программных продуктов может влиять на численные значения искомых величин, но не на качественные соотношения между ними. Кроме того, полученные в нашей работе закономерности по влиянию размеров нанокластеров Pd_n и нанесенных на угольную гранулу наночастиц палладия (Pd/C катализаторы) на их каталитическую активность в реакции разложения пероксида водорода качественно согласуются с каталитическими свойствами нанесенных наночастиц палладия в гетерогенно-каталитических реакциях [28].

Заключение

Результаты проведенных исследований показали, что определяющим фактором каталитического разложения пероксида водорода на углеродных и Pd/C катализаторах является энтропийный фактор, которым лимитируется образование реакционноспособных донорно-акцепторных комплексов «катализатор- H_2O_2 ». Показано, что на кластерах Pd_n процесс разложения пероксида водорода зависит от его размера и осуществляется при $n \geq 9$. Каталитическая активность катализаторов Pd/C определяется наличием фазы металла на внешней поверхности или приповерхностном слое угольной гранулы. На кластерах Pd_4C_{96} разложение H_2O_2 осуществляется уже при нанесении на углеродную матрицу C_{96} нанокластера Pd_4 . В образованных нанокластерах Pd_4C_{96} обобществляются электронные системы субкластеров C_{96} и Pd_4 , что приводит к образованию индивидуального соединения (катализатора Pd/C) с лучшими донорно-акцепторными, а значит и каталитическими свойствами. Каталитическая активность Pd/C -катализаторов с Pd внутри угольной гранулы определяется физико-химическими свойствами поверхностных функциональных групп.

Литература

1. The Chemistry of Nanostructured Materials //Editor Peidong Yang, — University of California, Berkeley, USA, 2003, -P. 386.
2. Зажигалов В.А. Перспективы использования углеродсодержащих катализаторов в экологических процессах охраны воздушного бассейна // Экотехнологии и ресурсосбережение. — 2002. — № 2. — С. 64 — 76.

3. Стайлз Э.Б. Н. 1991, — С. 236
4. Семиколенов «палладий на
5. Синтез и исследованной реакции симюк, В.Ф. С. 51 — 55.
6. Heal G.R., Mk I: Selection an
7. Heal G.R., Mk II:Deposition « —P. 815 — 823.
8. Симонов П.А. Исследования тика и катали
9. Tarasenko Yu palladiumdy a Electrochemis.
10. Восстановите растворов / Н хим. —1993. —
11. Распределени / Тарасенко //Укр. хим. жу
12. Электроката восстановлен Облаватная С 37.
13. Кублановский азотсодержащ — 2000. — Т. 6
14. А.С. 820160 углеродного а дев, Ю.А. Тар нюк, В.Г. Ник 05.12.80.
15. Тарковская И
16. Копыл С.А., I держащих акт
17. Копыл С.А., I родсодержаще № 6. — С. 37 —
18. Куць В.С., К Селективная с 64.
19. Куць В.С., К ного угля и поверхности.

3. Стайлз Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика // – М.: Химия, 1991, – С. 236.
4. Семиколенов В.А. Современные подходы к приготовлению катализаторов «палладий на угле» // Успехи химии. – 1992. – Т. 61. – С. 320.
5. Синтез и исследование нанесенных на активные угли Pd/C-катализаторов в модельной реакции окисления водорода / Ю.А. Тарасенко, Н.А. Болдырева, И.П. Герасимюк, В.Ф. Лапко, В.К. Яцимирский // Катализ и нефтехимия. – 2003. – № 11. – С. 51 – 55.
6. Heal G.R., Mkyayula L.L. The preparatuion of palladium metal catalyst suppoted on carbon I: Selection and treatment of the carbons // Carbon. – 1988. – V. 26, № 6. – P. 803 – 813.
7. Heal G.R., Mkyayula L.L. The preparatuion of palladium metal catalyst suppoted on carbon II: Deposition of palladium and metal area measurements // Carbon. – 1988. – V. 26, № 6. – P. 815 – 823.
8. Симонов П.А., Троицкий С.Ю., Лихолобов В.А. Приготовление катализаторов Pd/C: Исследование процессов фьюрмирования центров на молекулярном уровне // Кинетика и катализ. – 2000. – Т. 41, № 2. – С. 281 – 297.
9. Tarasenko Yu.A., Kopyl S.A., Lapko V.F. Roly of chemisorbed oxygen in fixation of palladiumdy an activated carbon, SCN-3M, from aqueous solution of its complex ion // Electrochemis.– 2002. – V. 70, № 5. – P. 316 – 321.
10. Восстановительная сорбция как метод разделенного выделения металлов из растворов / Ю.А. Тарасенко, Г.В. Резник, А.А. Багреев, А.А. Лысенко // Журн. физ. хим. – 1993. – Т. 67, № 11. – С. 2333 – 2335.
11. Распределение палладия в гранулах активных углей при восстановительной сорбции / Тарасенко Ю.А., Багреев А.А., Горбань С.А., Г.В.Резник, Ю.А.Солодовников. //Укр. хим. журн. – 1989. – Т. 55, № 12. – С. 1269 – 1272.
12. Электрокаталитическая активность азотсодержащих углей в реакции восстановления кислорода / Глушак Т.С., Белинский В.Н., Картель Н.Т., Облаватная С.Я., Клименко Л.А. //Докл. АН УССР. Сер. Б. – 1988. – № 5. – С. 35 – 37.
13. Кублановский В.С., Обловатная С.Я. Каталитическая активность синтетических азотсодержащих углей в реакциях разложения перекиси водорода // Укр. хим. журн. – 2000. – Т. 66, № 1-2. – С. 18 – 20.
14. А.С. 820160 СССР, МКИЗ С 01 В 31/16. Способ получения азотсодержащего углеродного адсорбента / В.В. Стрелко, В.И. Галинская, В.И. Давыдов, С.Л. Медведев, Ю.А. Тарасенко, В.И. Дорошенко, К.Е. Махорин, Ю.Ф. Коровин, А.М. Глухомянюк, В.Г. Николаев, Н.Т. Картель // – № 2564395/23-26; Заявл.05.01.78; Дата регистр. 05.12.80.
15. Тарковская И.А., Окисленный уголь. – Киев: Наук. думка, 1981. – 200 с.
16. Копыл С.А., Куць В.С., Тарасенко Ю.А. Кинетическая потенциометрия кислородсодержащих активных углей // Укр. хим. журн. – 2003. – Т. 69, № 3-4. – С. 49 – 53.
17. Копыл С.А., Куць В.С., Тарасенко Ю.А. Физико-химические характеристики кислородсодержащего активного угля СКН // Коррозия: материалы, защита. – 2005. – № 6. – С. 37 – 43.
18. Куць В.С., Клименко В.Е., Стрелко В.В. Кластерные модели активного угля. Селективная сорбция и катализ на активных углях. – К: Наук. думка, 2008. – С. 45 – 64.
19. Куць В.С., Копыл С.А., Тарасенко Ю.А. Кластерные модели поверхности окисленного угля и их электрохимические свойства // Химия, физика и технология поверхности. – 2008. – Вып. 14. – С. 156 – 175.

20. Энтеллис С.Г., Тигер Р.П. Кинетика реакций в жидкой фазе. – М.: Химия, –1973. 416 с.
21. Коровин Н.В. Коррозионные и электрохимические свойства палладия. – М.: Металлургия, 1976. – 239 с.
22. Efremenko I., Sheintuch M. Qua chemical study of small palladium cluster // Surface Sci. – V. 19098, № 414. – P. 146 – 158.
23. Small Pd clasters: A comprarison of phenomenological and *ab initio* approaches / J.Pogan, G.Garcia, J.A. Valdivia, W.Orellana, A.H.Romero, R.Rammirez and M.Kiwi // Phys.Rev.B. –2005. – V. 72. – P. 421-5.
24. First principles study of small palladium cluster growth and isomerzation / Ch.Luo, Ch.Zhou, J. Wu at el. // Intern. J. Quant. Chem. – 2007. – V. 107. – P. 1632-41.
25. Hoffmann R. Solids and Surfaces a Chemistry view of Bonding in Extended Structures // VCH Publisher. – 1988. – P.209
26. Лобанов В.В., Горлов Ю.И., Чуйко А.А. Роль электростатических взаимодействий в адсорбции на поверхности твердых оксидов // – К.ТОО «БЕК+». – 1999. –228с.
27. Moran D., Sthal E., Bettinger H.F., Towards graphite: Magnetic properties of large polybenzenoid hydrocarbons // J.Am.Chem.Soc. 2003. –V.125. – P.6746-6752.
28. Стахеев Ф.Ю., Машковский И.С., Баева Г.Н., Телегина Н.С. Специфика каталитических свойств нанесенных наночастиц палладия в гетерогенно-каталитических реакциях // Рос.хим.ж.(Рос.хим. об-ва им. Д.И.Менделеева).– 2009. – Т.9. – №53. –С.68-78.

A KINETIC AND QUANTUM CHEMICAL STUDY ON HYDROGEN PEROXIDE DECOMPOSITION OVER CARBON, PALLADIUM, AND PALLADIUM-CARBON CLUSTERS

V. Kuts¹, I.Gerasymyuk², Yu.Tarasenko¹

¹Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov Str. 17, 03164 Kyiv-164, kutsvs08k@rambler.ru

²Institutes for Sorption and Endoecology Problems
of National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov Str. 13, 03164 Kyiv-164

Activation (k_{30}^0) and thermodynamic (E_a , A_0) characteristics been measured of the H_2O_2 decomposition reaction over coal and Pd/C-catalysts have been found to here the greed catalytic activity, palladium being situated on outer surface or within subsurface layers of coal granular The H_2O_2 decomposition reaction has been shown to k controlled by an entropy factor and to occur in similar type reactive complexes it "catalyst - H_2O_2 ", as independent on palladium presence or absence on coal granule. Quantum chemical calculations on the electronic structures of C_n , Pd_n ($n=2-33$), and Pd_nC_{96} clusters simulated for coal, palladium, and Pd/C-catalysts have shown the decomposition process to depend on cluster sizes and to take place at $n \geq 9$. In Pd_4C_{96} cluster, electronic systems of C_{96} and Pd_4 are joint what results in increasing donor-acceptor properties of Pd_4C_{96} and those of Pd/C-catalysts what explains experimentally observed for such systems increasing their catalytical activity.