



Европейски съюз

ПРОЕКТ BG051PO001 –3.3.06-0050

*„Създаване на висококвалифицирани специалисти по съвременни материали  
за опазване на околната среда: от дизайн до иновации”*

*Проектът се осъществява с финансовата подкрепа на  
Оперативна програма „Развитие на човешките ресурси”,  
съфинансирана от Европейския социален фонд на Европейския съюз*



Европейски социален фонд

# Адсорбция на CO върху Ru/ZrO<sub>2</sub> Поликарбонили на рутения

Олег Лагунов

„Настоящият документ е изготвен с финансовата помощ на Европейския социален фонд.

ИОНХ - БАН носи цялата отговорност за съдържанието на настоящия документ, и при никакви обстоятелства не може да се приеме като официална позиция на Европейския съюз или Министерство на образованието, младежта и науката Оперативна програма “Развитие на човешките ресурси”

# Адсорбция на СО върху нанесени Ru катализатори

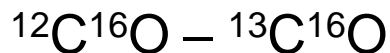
1. Високочестотни ивици ( $\text{HF}_1$ ) при около  $2140 \text{ cm}^{-1}$ .
2. Междинни ивици ( $\text{HF}_2$ ) между  $2090 - 2050 \text{ cm}^{-1}$ .
3. Нискочестотни ивици (LF) между  $2060 - 1980 \text{ cm}^{-1}$ .

I тип карбонили се проявяват при  $2040 \text{ cm}^{-1}$ .

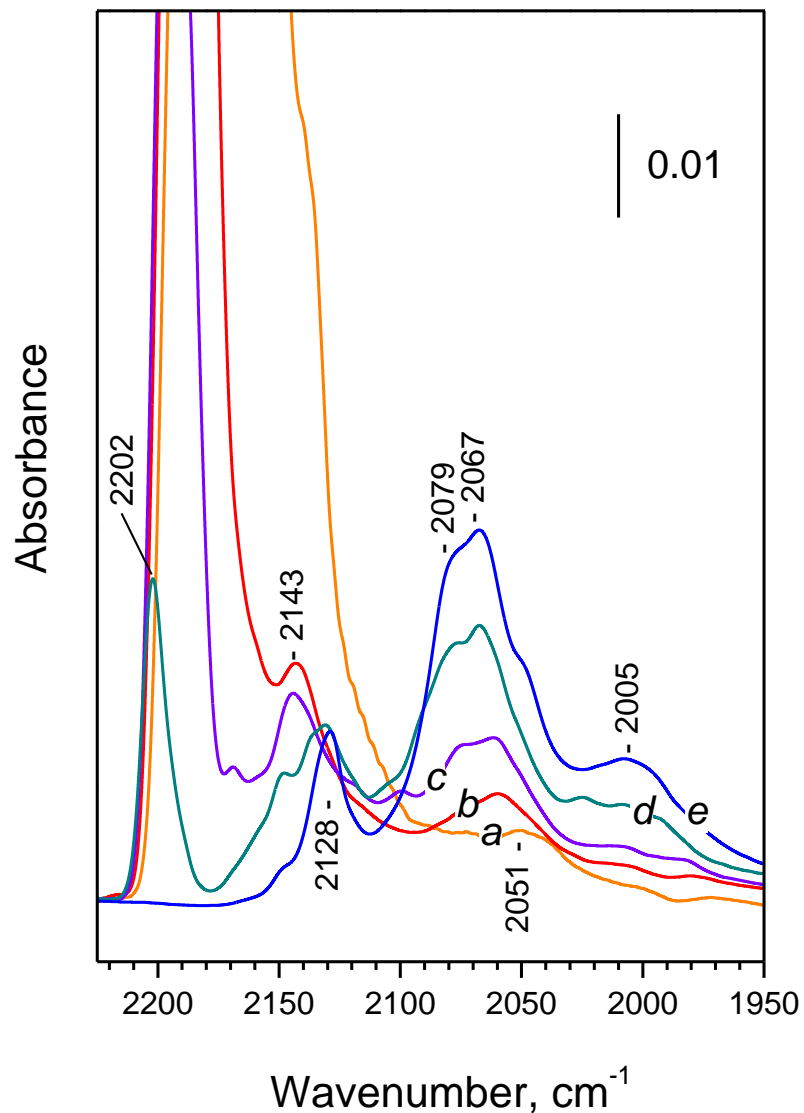
II тип карбонили се формират от  $\text{HF}_1$  и  $\text{HF}_2$  ивици.

III тип карбонили се формират от  $\text{HF}_2$  и LF ивици.

Изотопни смеси:

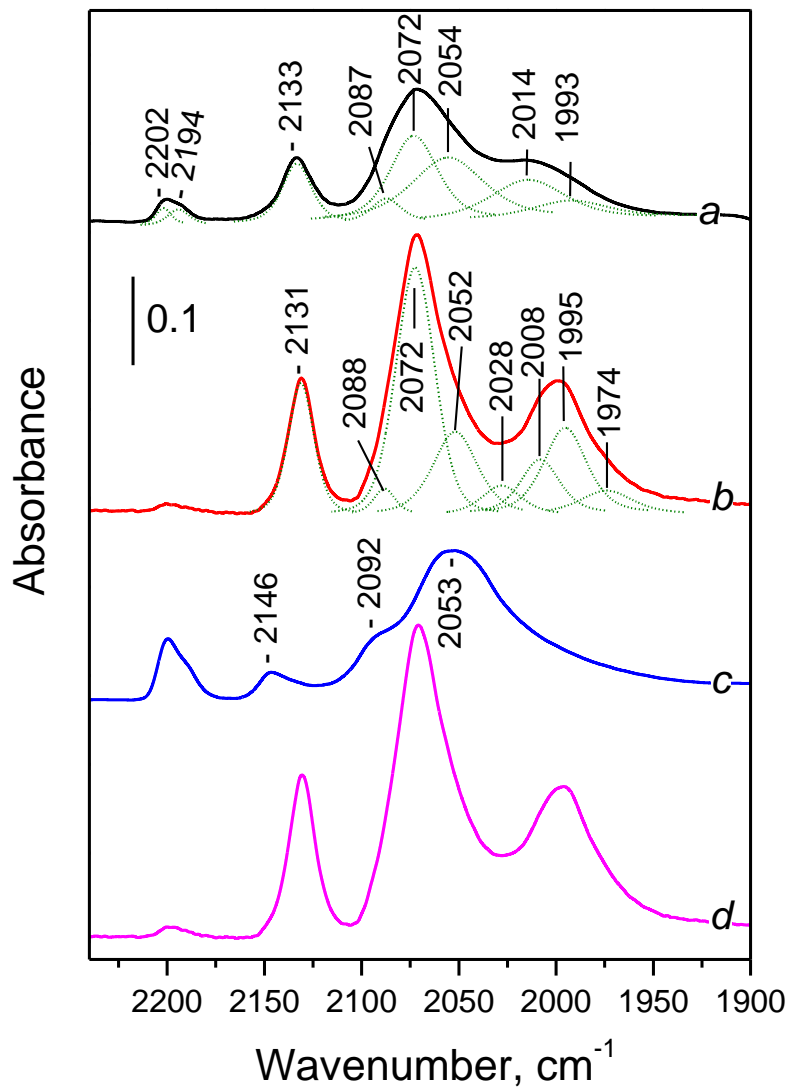


# Ниско-температурна адсорбция на СО върху Ru/ZrO<sub>2</sub>



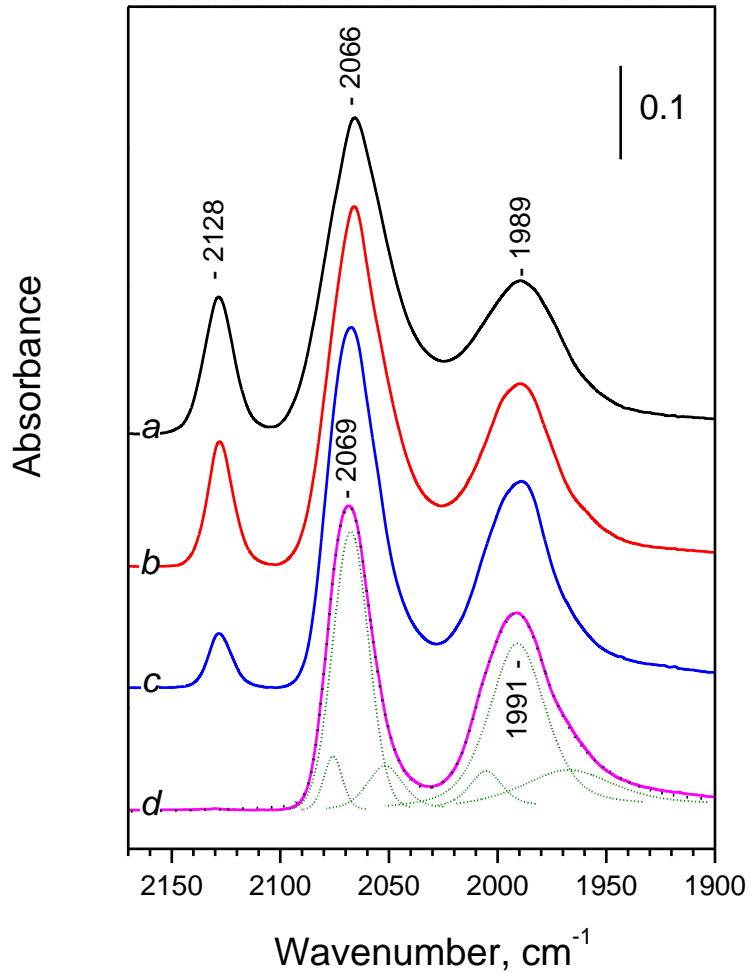
Фиг. 1. ИЧ спектър на СО адсорбиран при 100 К върху активиран Ru/ZrO<sub>2</sub>. Равновесно налягане от 400 Pa и последваща евакуация при 100 К (a-d) и при 150 К (e).

## Адсорбция на CO върху Ru/ZrO<sub>2</sub>

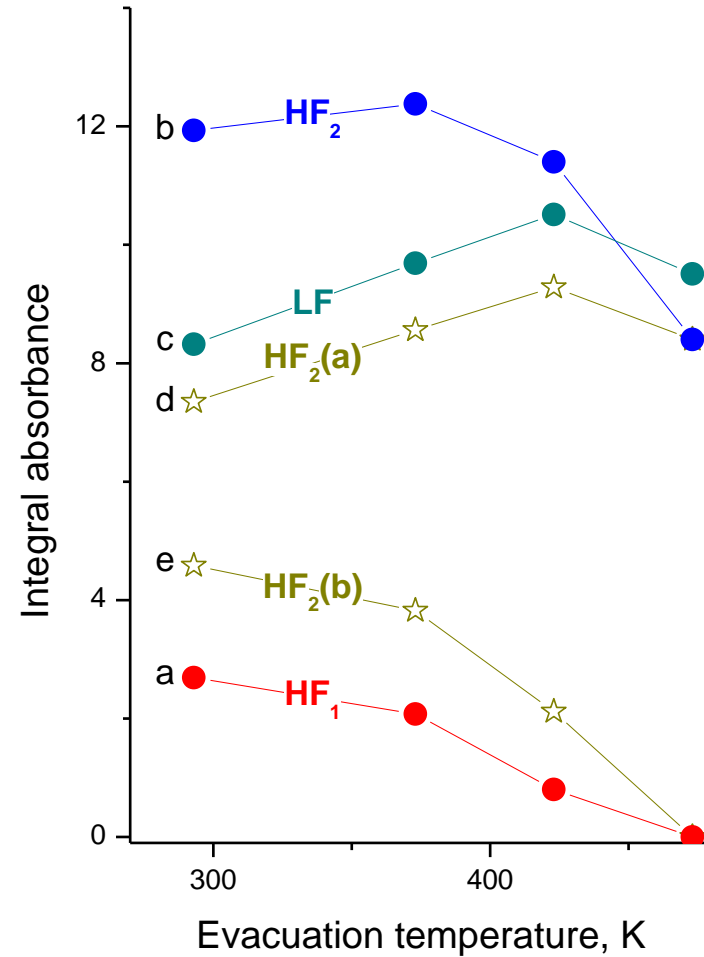


Фиг. 2. ИЧ спектър на CO (1 kPa равновесно налягане) адсорбиран върху Ru/ZrO<sub>2</sub>, след различна подготовка на пробата: активирана проба (a); активирана проба и след това редуцирана с CO при 373 K (b); проба евакуирана при 673 K след подготовка „b“ (c); проба редуцирана с CO при 373 K след повторна активация (d).

# Влияние на температурата на евакуацията върху карбонилния спектър



Фиг. 3. ИЧ спектър на редуцирана с CO проба (373 K) с последвала евакуация при 293 (a), 423 (c), 473 K (d).



Фиг. 4. Зависимост на интензитетите на  $\text{HF}_1$ ,  $\text{HF}_2$  и  $\text{LF}$  ивиците от фиг.3 от температурата на евакуация.

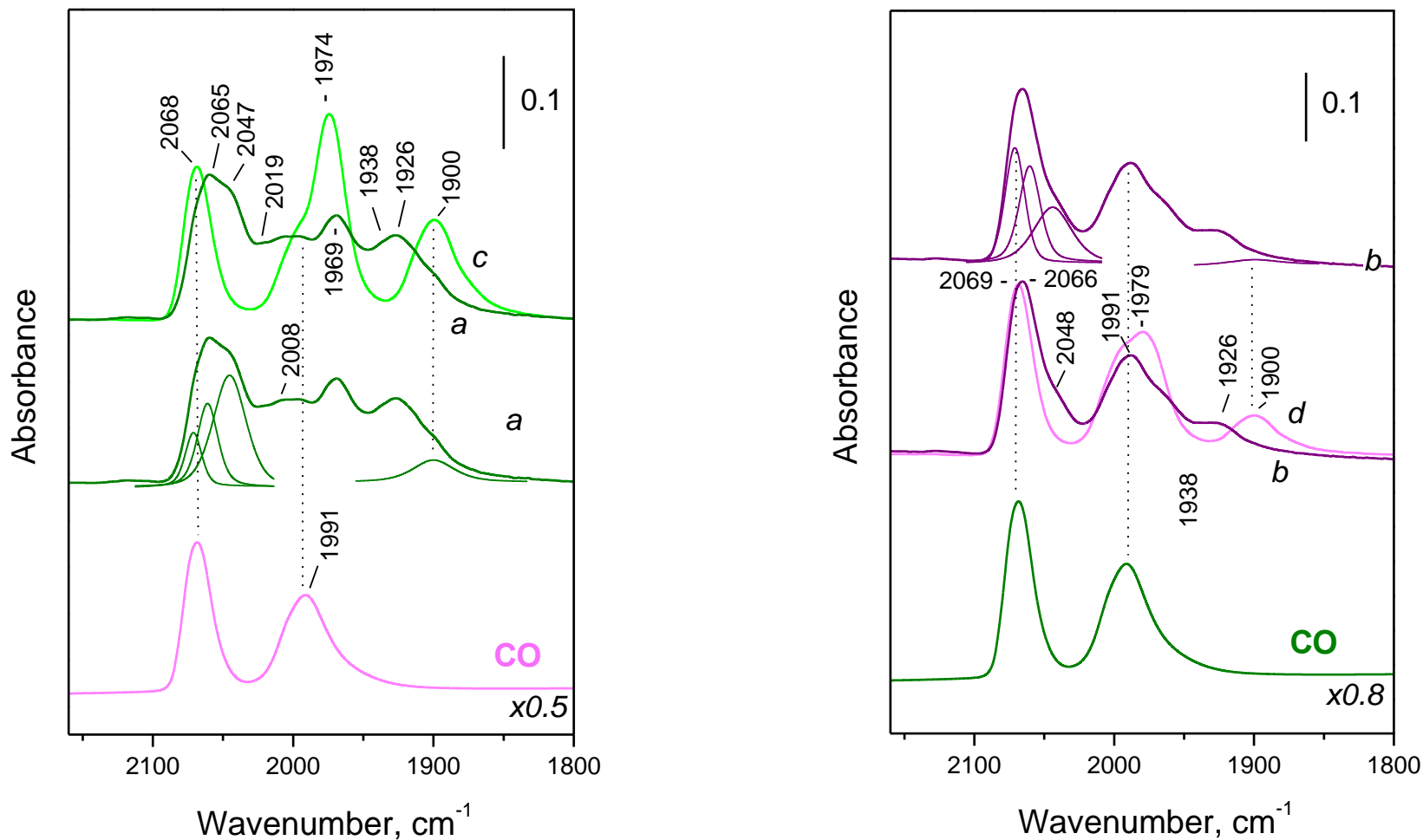
Таблица 1. Концентрация (% от общото) на дикарбонилните комплекси с различен брой белязани CO лиганди (CO\*) при две различни изотопни съотношения CO:CO\*.

CO:CO* ratio	M(CO) <sub>2</sub>	M(CO)(CO*)	M(CO*) <sub>2</sub>
1:1	25	50	25
3:1	56.25	37.5	6.25

Таблица 2. Концентрация (% от общото) на трикарбонилните комплекси с различен брой белязани CO лиганди (CO\*) при две различни изотопни съотношения CO:CO\*.

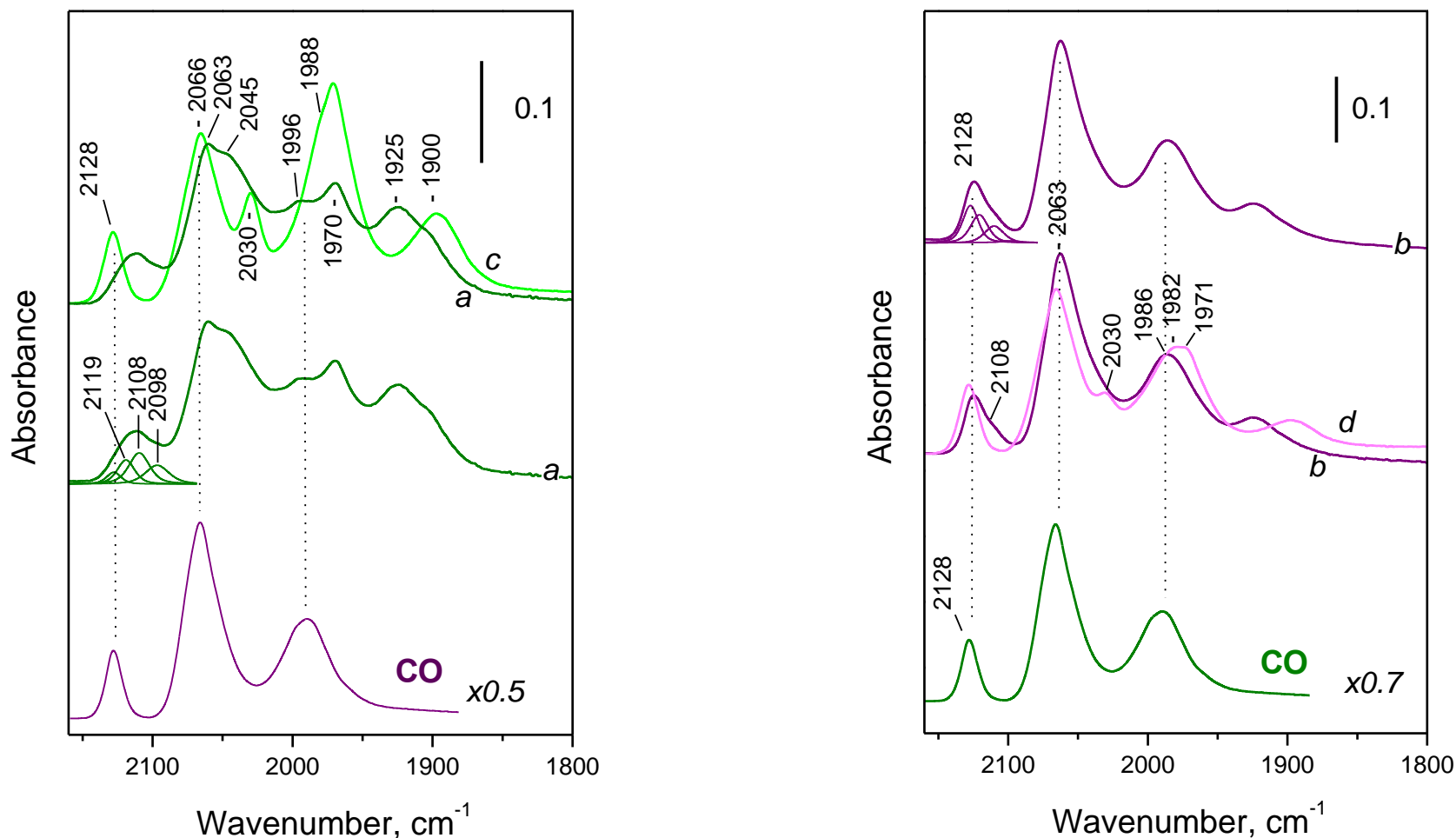
CO:CO* ratio	M(CO) <sub>3</sub>	M(CO) <sub>2</sub> (CO*)	M(CO)(CO*) <sub>2</sub>	M(CO*) <sub>3</sub>
1:1	12.5	37.5	37.5	12.5
3:1	42.2	42.2	14	1.6

# Използване на изотопни смеси за доказване на трикарбонилни структури от тип III



Фиг. 5. ИЧ спектри на изотопни смеси  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  -  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ , адсорбирани върху  $\text{Ru/ZrO}_2$ , редуциран в изотопната смес при 373 K и евакуиран при 473 K. Моларното съотношение между  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  и  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$  е 1:1 (a) и 3:1 (b). Спектрите (c) и (d) са симулирани спектри с моларни съотношения съответно от 1:1 и 3:1.

# Използване на изотопни смеси за доказване на трикарбонилни структури от тип II



Фиг. 6. ИЧ спектър на изотопни смеси  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  -  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$  адсорбировани върху  $\text{Ru}/\text{ZrO}_2$  редуциран в изотопна смес при 373 K, след което евакуиран при стайна температура. Моларното съотношение между  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  и  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$  е съответно 1:1 (а) и 3:1 (б). Спектри (с) и (д) са симулирани спектри при моларни съотношения съответно от 1:1 и 1:3.





Европейски съюз

ПРОЕКТ BG051PO001 –3.3.06-0050

*„Създаване на висококвалифицирани специалисти по съвременни материали  
за опазване на околната среда: от дизайн до иновации”*

*Проектът се осъществява с финансовата подкрепа на  
Оперативна програма „Развитие на човешките ресурси”,  
съфинансирана от Европейския социален фонд на Европейския съюз*



Европейски социален фонд

## Изводи:

- (a) Карбонили, формиращи се след CO адсорбция върху Ru/ZrO<sub>2</sub> образци силно зависят от предварителната подготовка на пробата.
- (b) За създаване на адсорбционни центрове за CO е необходима мека редукция с помоща на CO
- (c) След взаимодействие с CO при 373 K върху образеца се формират два вида поликарбонили. Тъй наречените II тип поликарбонили най-вероятно са Ru<sup>3+</sup>(CO)<sub>3</sub> и се характеризират с ивицата при 2130 cm<sup>-1</sup> и вероятно с две ивици при около 2070 cm<sup>-1</sup>. Тъй наречените III тип поликарбонили са трикарбонили, най-вероятно на Ru<sup>2+</sup> и се проявяват чрез ивиците при 2069 и 1991 cm<sup>-1</sup>.
- (d) При температури по-високи от 373 K се наблюдава конверсия на II тип карбонили в III.



Европейски съюз

ПРОЕКТ BG051PO001 –3.3.06-0050

*„Създаване на висококвалифицирани специалисти по съвременни материали  
за опазване на околната среда: от дизайн до иновации”*

*Проектът се осъществява с финансовата подкрепа на  
Оперативна програма „Развитие на човешките ресурси”,  
съфинансирана от Европейския социален фонд на Европейския съюз*



Европейски социален фонд

**Благодаря за вниманието!**

