

Изучение кинетики и механизма реакции окисления воды церийаммонийнитратом в координационной сфере трехъядерного комплекса рутения

Добрыгин В.В.¹, Джабиева З.М.², Джабиев Т.С.²

¹Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва

²ФГБУ науки Институт проблем химической физики РАН

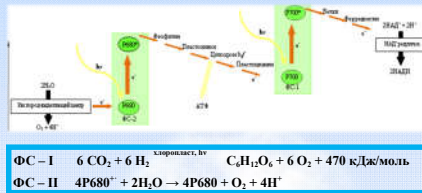
e-mail: mr_phosgene@mail.ru

e-mail: timur@cat.icp.ac.ru

В последнее время все более острой становится проблема загрязнения окружающей среды CO₂. Это сказывается на увеличении концентрации его в атмосфере, что вызывает парниковый эффект, а это чревато перегревом Земли. Поэтому во всем мире ведутся исследования, направленные на получение экологически чистой энергии. Одним из альтернативных путей получения такой энергии является Солнце.

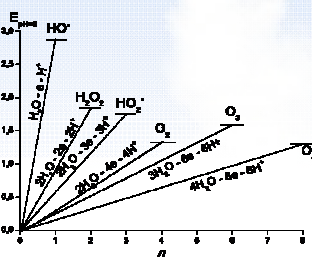
Полиядерные комплексы рутения представляют интерес как перспективные высокоэффективные катализаторы окисления воды в ИФ для создания фотокаталитических преобразователей СЭ в энергию химических топлив.

Цель работы: изучение кинетики и механизма формирования O₂ при окислении воды односторонним окислителем (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ (Ce(IV)) в координационной сфере трехъядерного комплекса [(NH₃)₅Ru-O-Ru(NH₃)₄-O-Ru(NH₃)₅]Cl₆ (Ru-red).

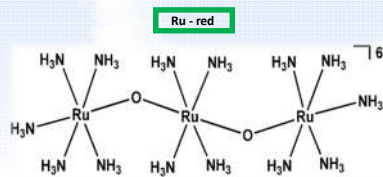


В координационной сфере Mn-co формируется молекула O₂ при окислении двух молекул воды

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы для реакций окисления воды



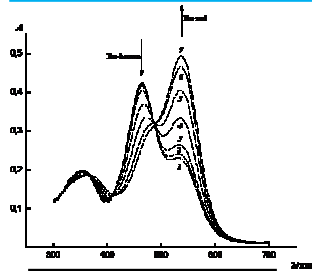
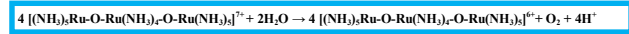
Строение и электронный спектр поглощения трехъядерного комплекса рутения



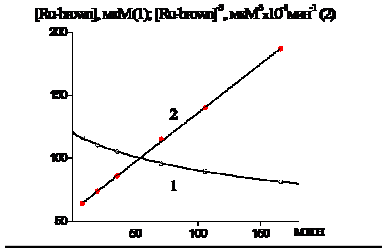
Цикловольтамперограмма трехъядерного комплекса Ru - red



Реакции восстановления Ru - brown в Ru - red



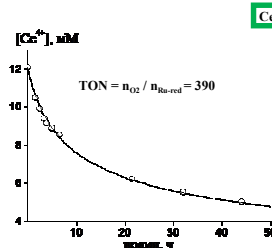
Изменение спектра поглощения при восстановлении Ru-brown в Ru-red



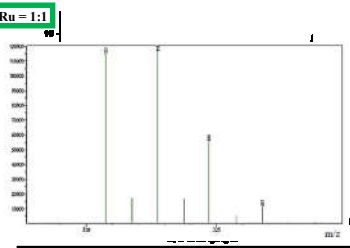
Кинетика исчезновения Ru - brown при восстановлении и ее линейная анаморфа в координатах ([Ru - brown]², t)

E_{ox} - E_{red} = 59 мВ
Обратимый односторонний процесс Ru - brown/Ru - red

Окисление воды ионами Ce⁴⁺, катализируемое комплексами Ru - red

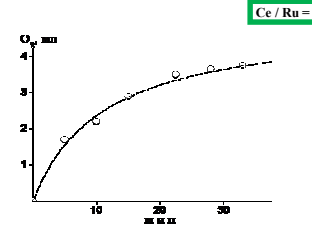


$4 \text{Ce}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{кат}} 4 \text{Ce}^{3+} + \text{O}_2 + 4\text{H}^{+}$

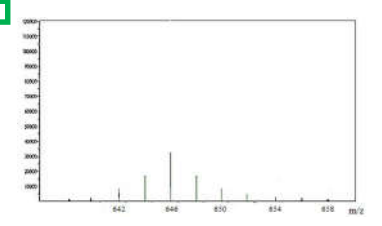
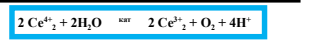


Масс - спектр моноиона церия Ce³⁺ (Ce(OCl)₂ • HCN)
m/z = 321, 323, 325, 327, 329
Эксперимент 0.90 : 2.5 : 4.4 : 17
T₀ = 0.93 : 3.4 : 4.6 : 15

Кинетика образования O₂ при окислении воды соединением Ce⁴⁺ в присутствии Ru - red

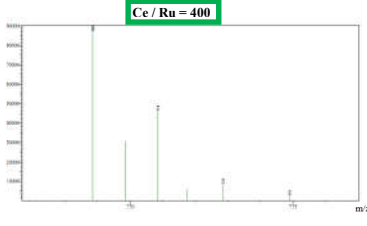


Кинетика образования O₂ при окислении воды соединением Ce⁴⁺ в присутствии Ru - red



Хромато - масс - спектр бивалентного иона Ce²⁺ (Ce(OCl)₂ • HCN)₂
m/z = 642, 646, 650, 654, 658

Хромато - масс - спектры тетраядерного (Ce⁴⁺) иона церия



Хромато - масс - спектр тетраядерного иона церия Ce⁴⁺
m/z = 769, 771, 773, 775, 777



Выводы:

1. Кинетика восстановления Ru - brown в Ru - red координированными молекулами воды показывает IV порядок по концентрации катализатора
2. Каталитическое окисление воды в зависимости от концентрации окислителя (Ce⁴⁺) может осуществляться по I, II и IV порядкам реакции