



**Лекция 10 из цикла «Фундаментальные  
основы нанотехнологий» (27-мар-09)**

# *Нанокатализ*

**Б.В.Романовский**

*Химический факультет МГУ*

Тел: 939-20-54, факс: 939-35-70,  
e-mail: [bvromanovsky@mail.ru](mailto:bvromanovsky@mail.ru)



# Нанокатализ: это новое или хорошо забытое старое?

- *Catalysis is the central field of nanoscience and nanotechnology*

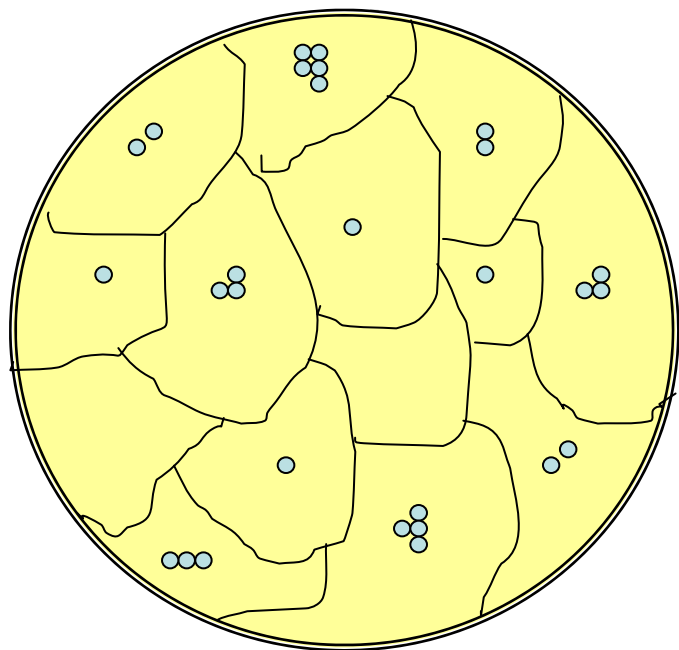
G. Somorjai, *Chem. Commun.*, 2003, 2257

- *Оказывается, я всю жизнь говорил прозой и даже не догадывался об этом...*

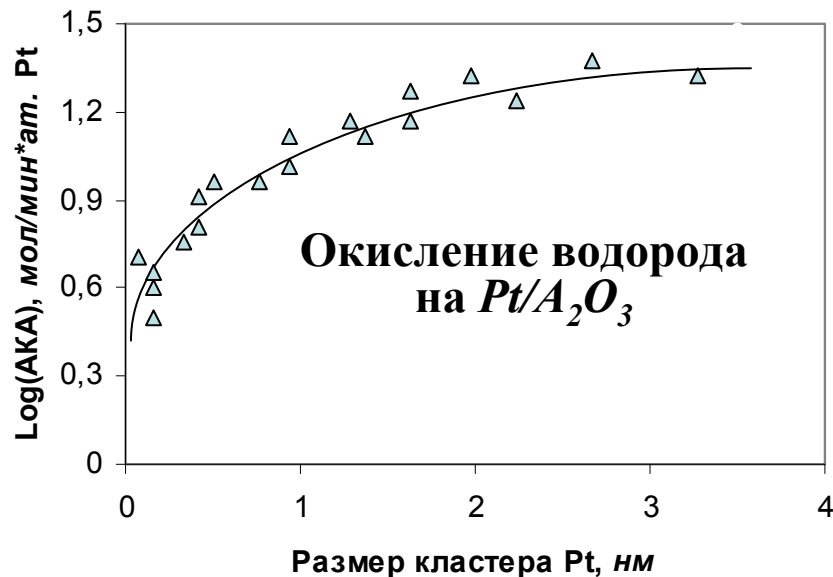
Г-н Журден (*Ж.-Б.Мольер*, «Мещанин во дворянстве»)



# Нанокатализ - хорошо забытое старое!



*Н.И.Кобозев, 1939 г.(!!)*



*Г.К.Боресков и др., 1982 г.*

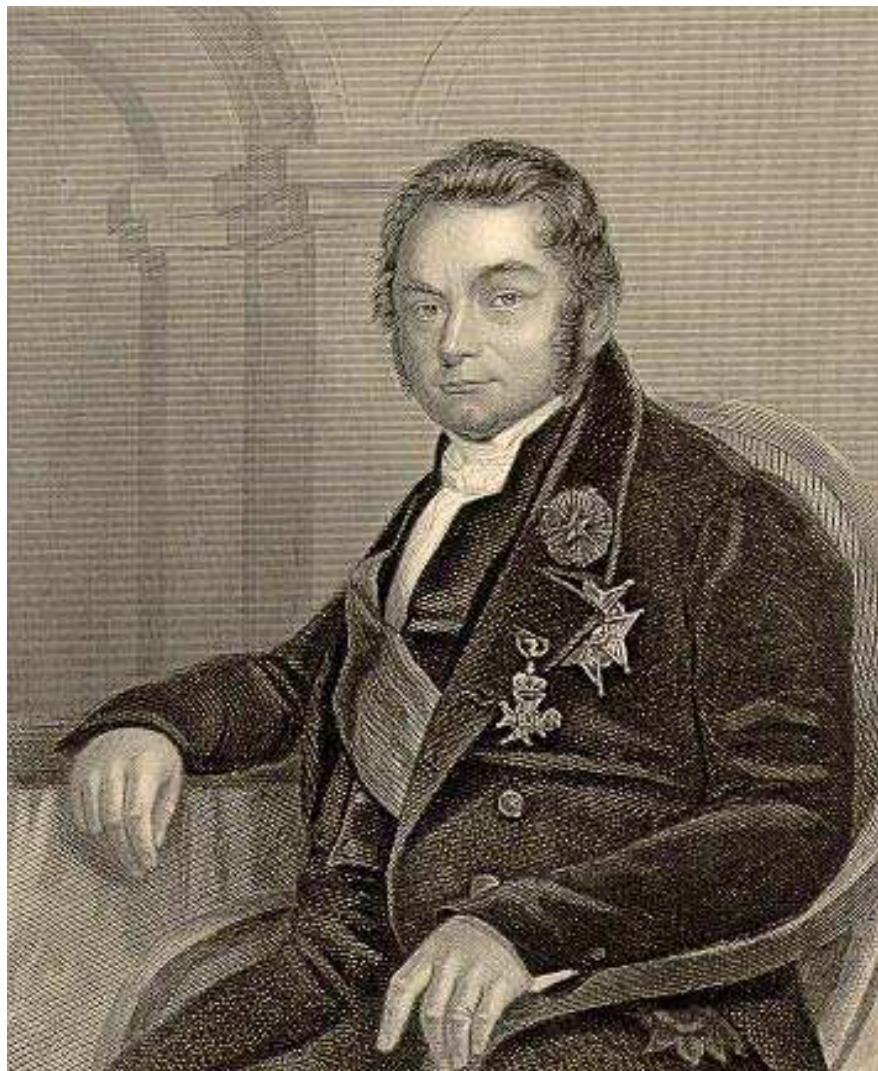


# ВВЕДЕНИЕ

*Катализ: общие сведения*



# Катализ как самостоятельный раздел химической науки



1835 год

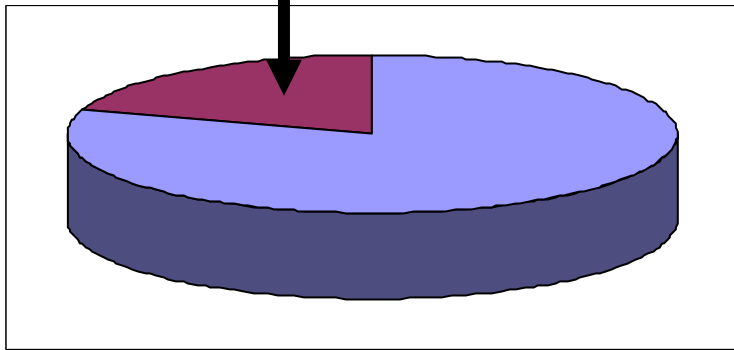
*Йёнс Якоб Берцелиус*  
*Jöns Jakob Berzelius*

(1779-1848)



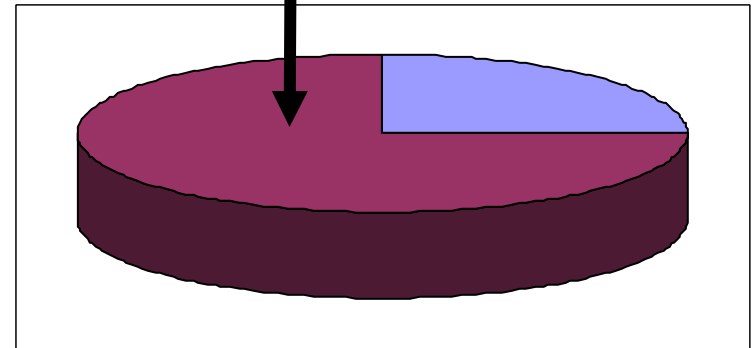
# Катализ: вклад в ВВП и продукцию химической промышленности

25%



*ВВП*

80%

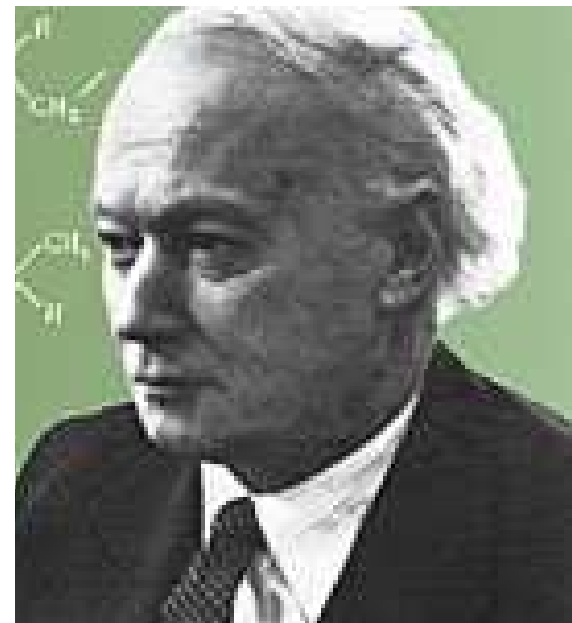


*Хим. пром.*



# Что такое «катализ»?

***«Катализ – ускорение или инициирование химических реакций в присутствии веществ (катализаторов), многократно вступающих в промежуточное химическое взаимодействие с исходными реагентами и восстанавливающих свой первоначальный состав после каждого цикла такого взаимодействия»***



**Боресков**  
Георгий Константинович



# Физико-химические основы катализа

## Три принципа катализа

- *Катализатор не смещает химическое равновесие, а только ускоряет его достижение.*
- *Катализатор всегда образует с исходными реагентами неустойчивые промежуточные соединения.*
- *В каталитических реакциях потенциальный барьер всегда ниже, чем в такой же, но некаталитической реакции.*

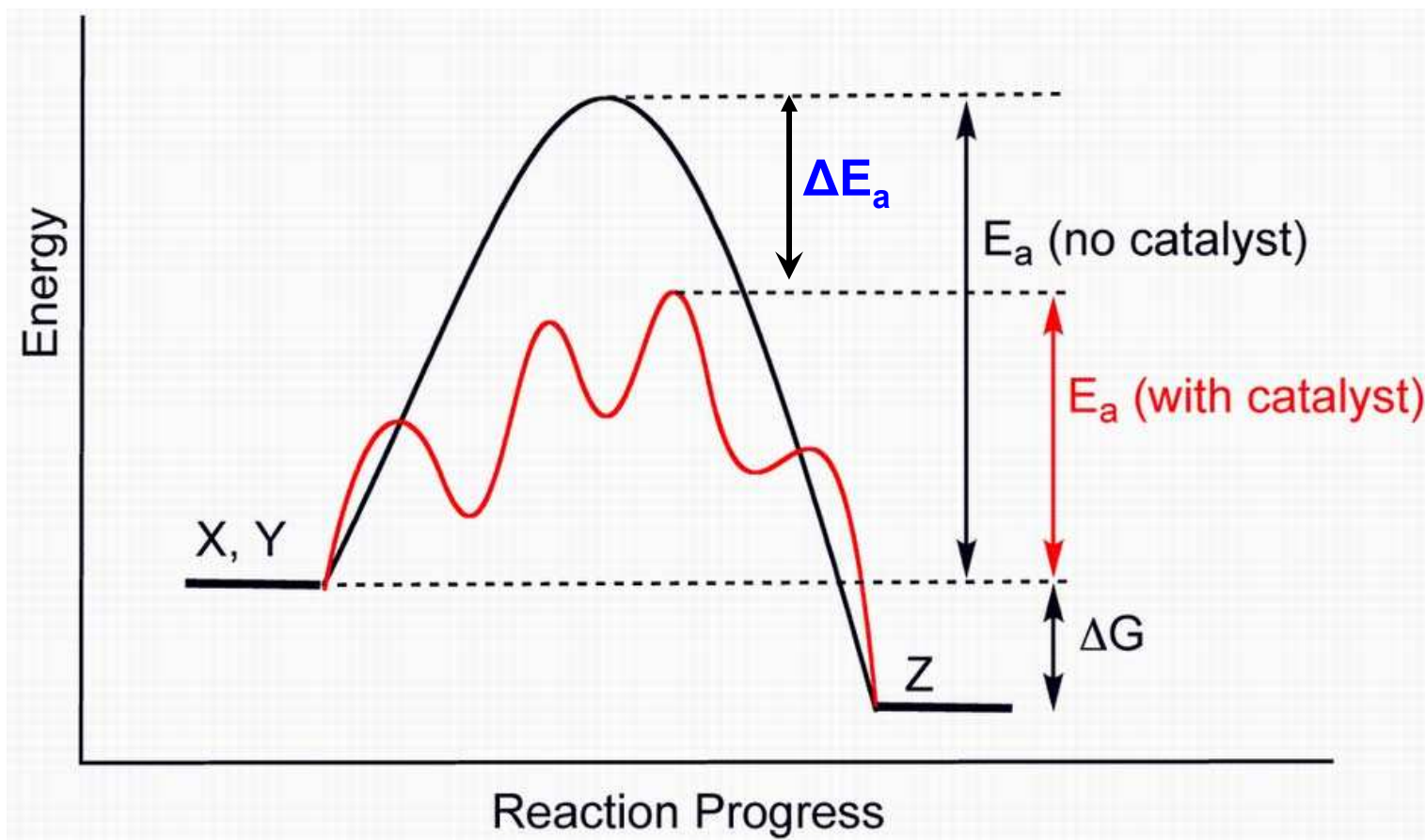




# Снижение энергии активации

*Reaction acceleration  $\sim \exp \{(E_{a(\text{no cat})} - E_{a(\text{with cat})})/RT\}$*

*When  $\Delta E_a = 50 \text{ kJ/mol}$ , then reaction acceleration  $\sim 10^5$  at 500K*





# Типы нанокаталитических систем

## *Квазигомогенный катализ*

- (а) Стабилизированные лиозоли металлов (Pt, Pd, Rh, Ni, и т.п.)**
- (б) Атмосферные золи (лёд, сажа, оксиды и т.п.)**

## *Гетерогенный катализ*

- (а) Наноструктурированные нанесенные металлы VIII группы**
- (а) Наноструктурированные нанесенные простые и смешанные оксиды**



# Основные характеристики катализаторов

## Активность

*Количество исходного реагента (моль, кг ...), которое данное количество катализатора (моль, кг ...), способно переработать в ед. времени (сек, мин ...)*

## Селективность

*Доля целевого продукта (мас.%, мол.% ...) в общем количестве всех полученных продуктов*

## Стабильность

*Время эксплуатации катализатора (час, сутки ...), в течение которого катализатор не теряет своих «хороших» свойств*

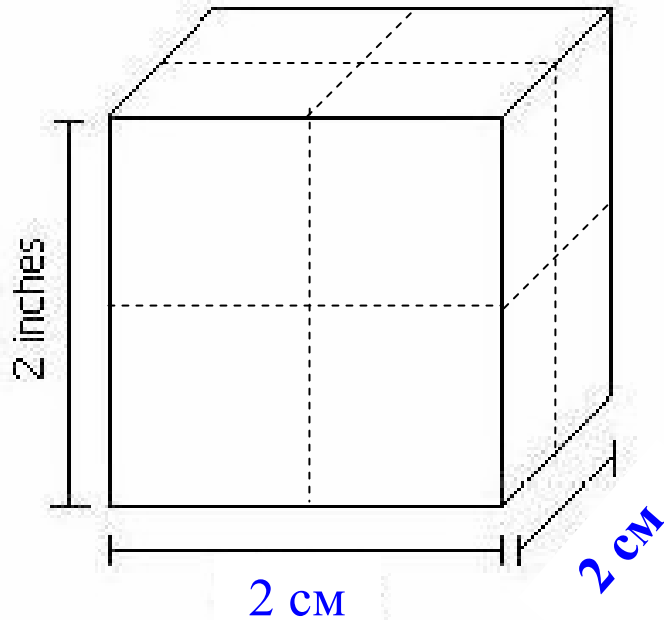


# ЧАСТЬ I

*Активность: размерный эффект*



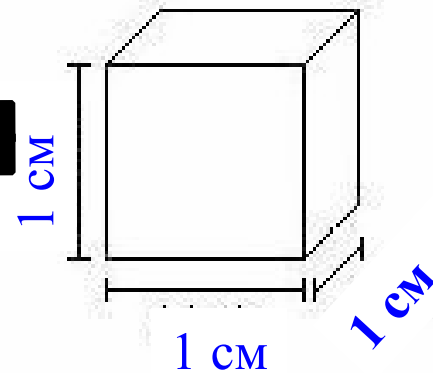
# Дисперсность = поверхность/объем



*Объем =  $8 \text{ см}^3$*

*Поверхность =  $24 \text{ см}^2$*

8



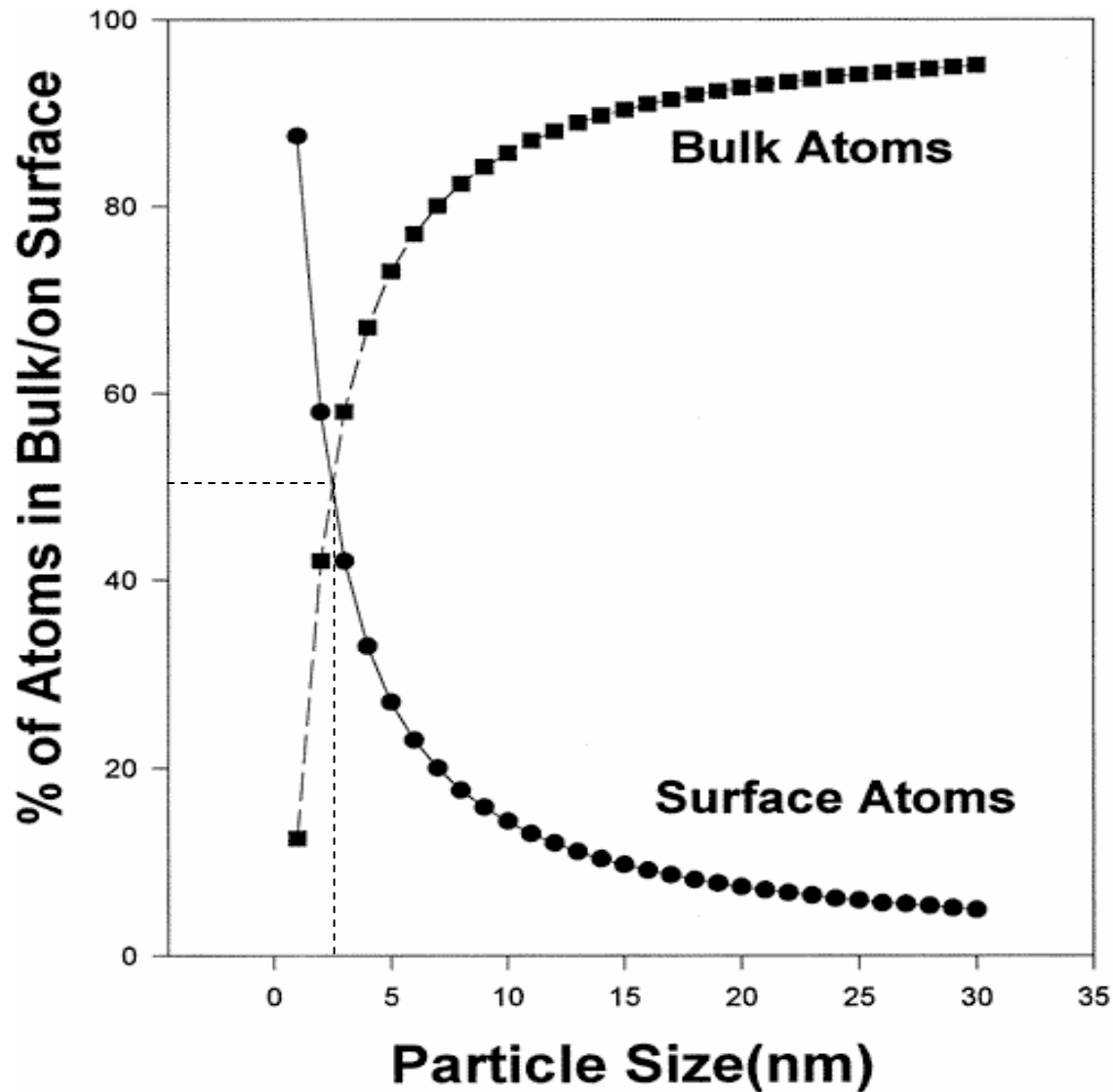
*Объем =  $1 \cdot 1 \cdot 1 = 1 \text{ см}^3$*

*Поверхность =  $6 \cdot 1 \cdot 1 = 6 \text{ см}^2$*



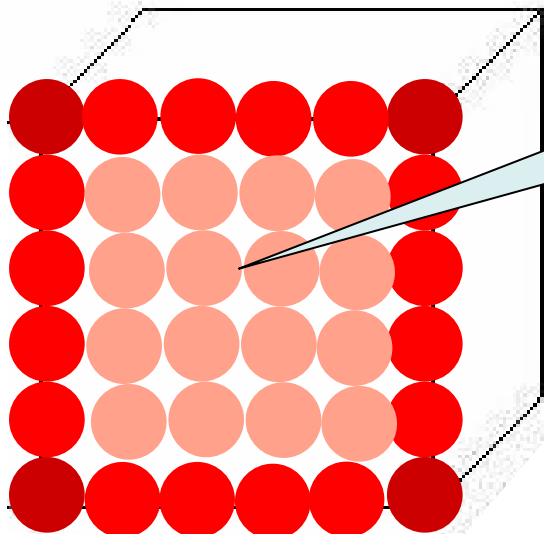


# Соотношение атомов в объеме и на поверхности



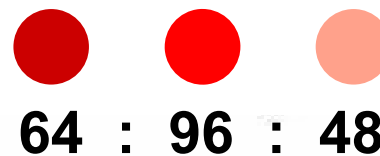
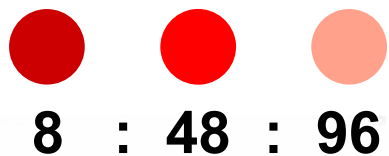
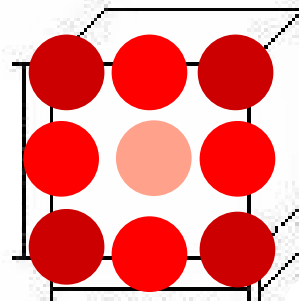


# Соотношение атомов в вершинах, на ребрах и на гранях куба



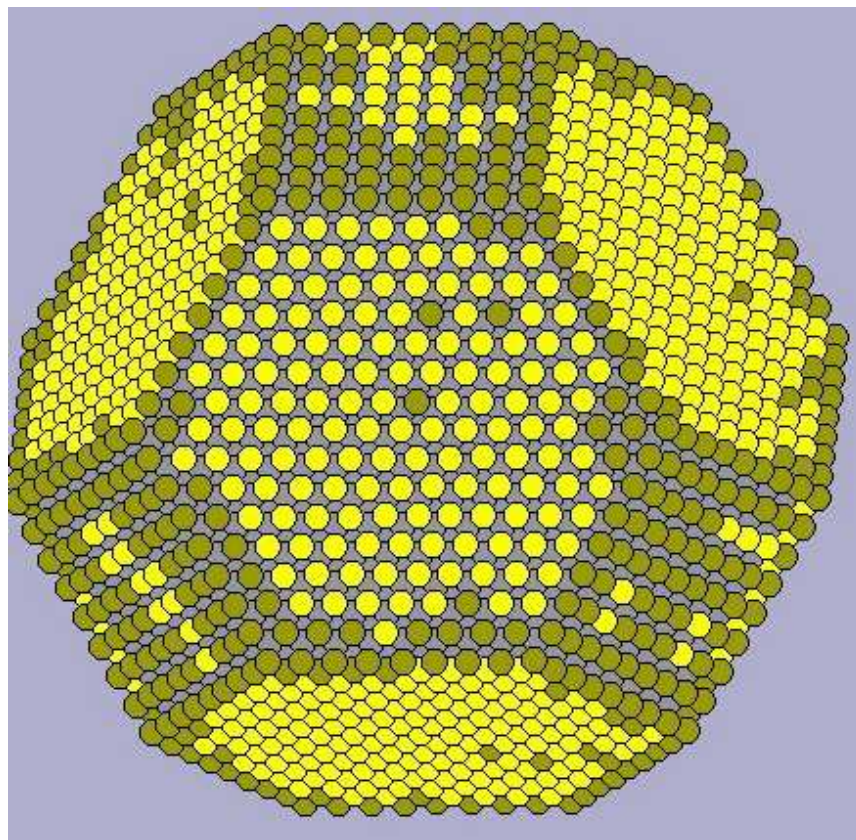
*Показана только одна грань*

8 ■





# Окисление наночастиц Co (модель)

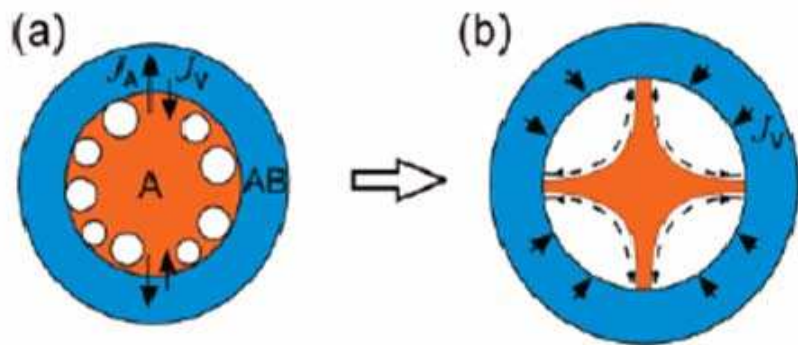


Темные кружки - окисленные атомы Co

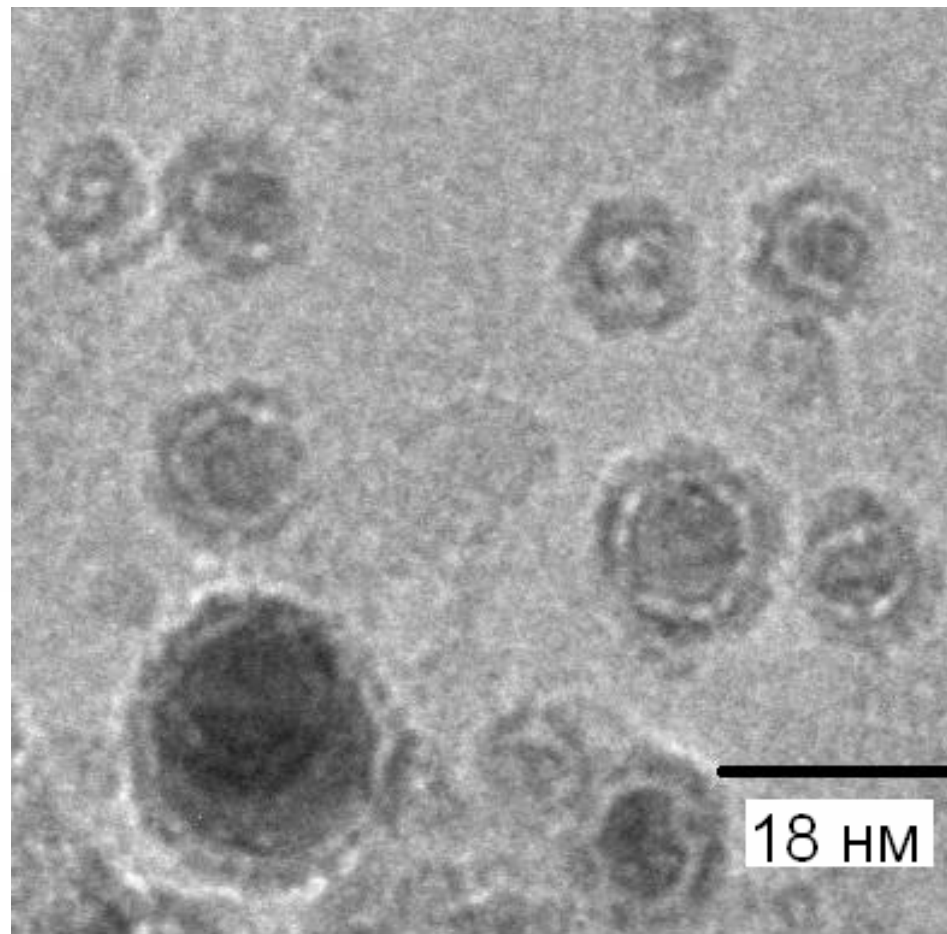




# Окисление наночастиц Co (ТЭМ)



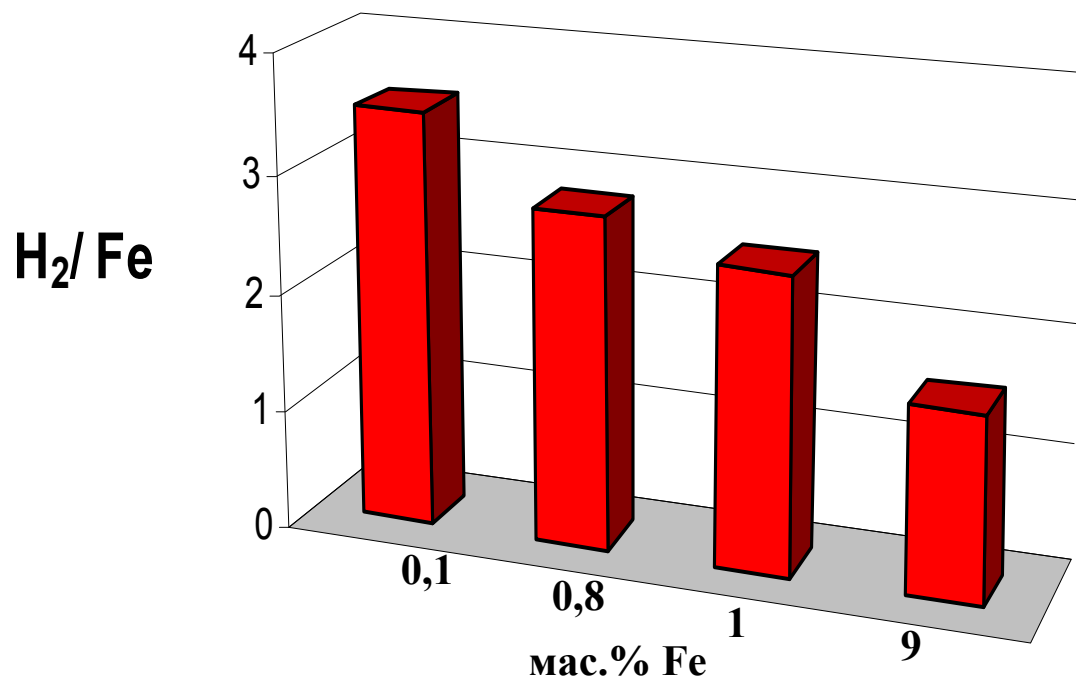
Эффект Киркендалла



Микрофотография частично окисленных наночастиц Co



# Поглощение $H_2$ нанокластерами Fe(0)

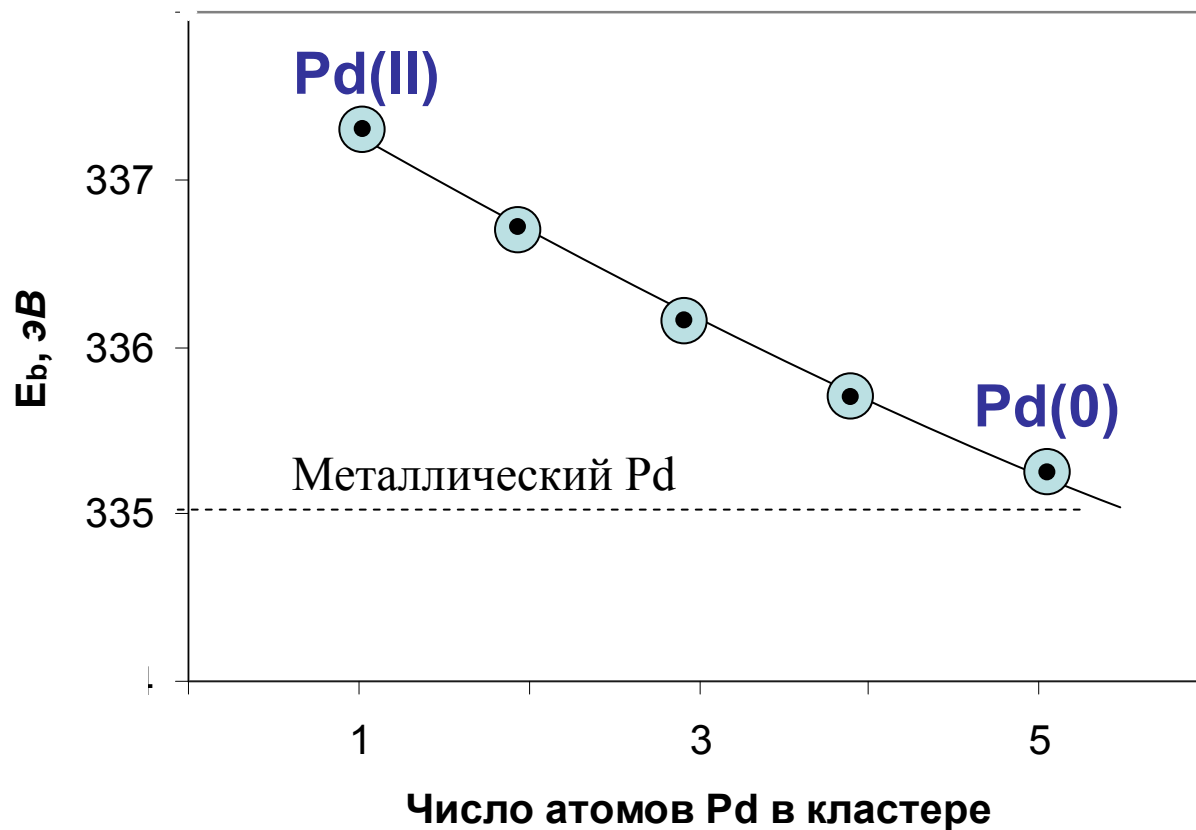


$H_2 / Fe = 1,5$  (теоретич.)



# Сильное взаимодействие «металл-носитель» (SIMS)

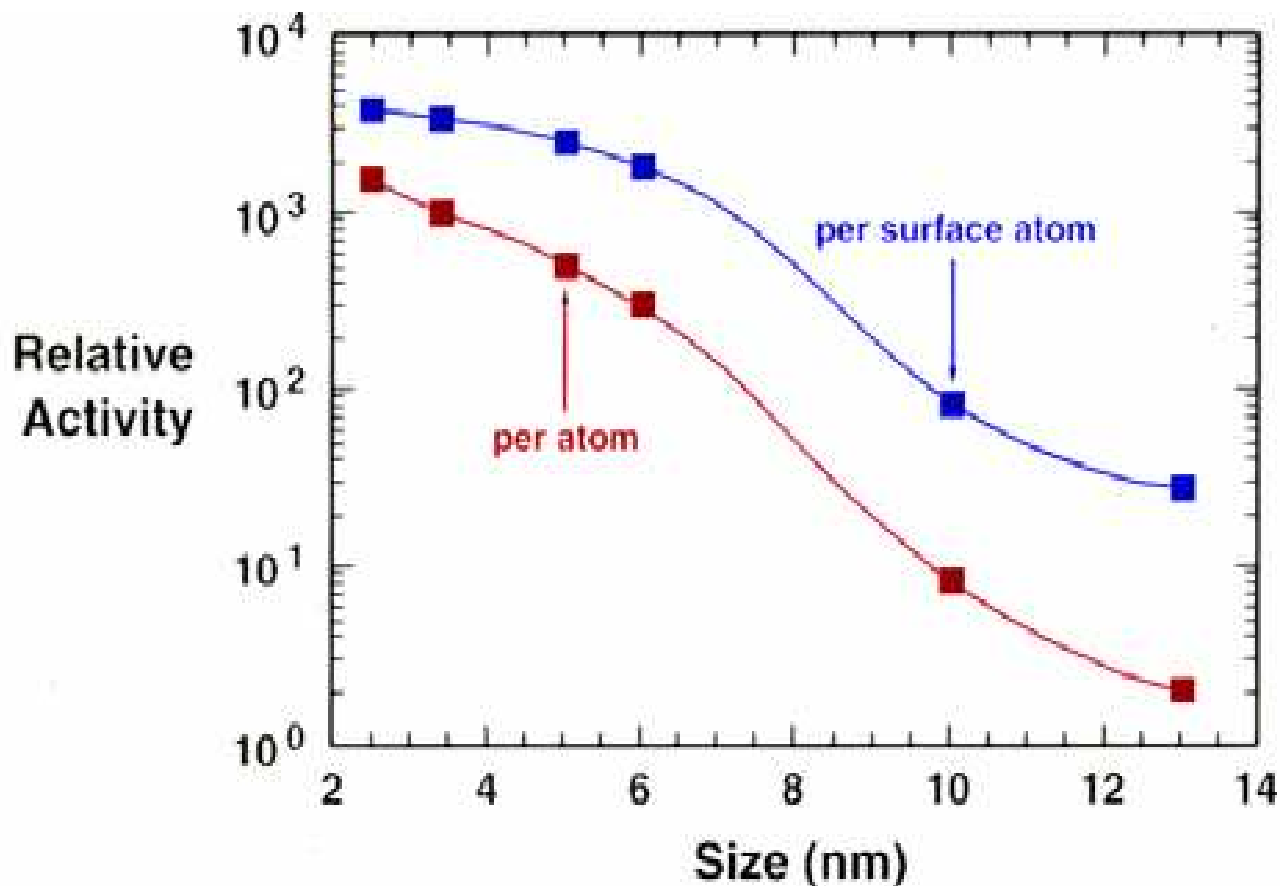
*Энергия связи Pd 3d<sub>5/2</sub> (ЭСХА)  
для катализатора Pd/SiO<sub>2</sub>*





# Размерный эффект: активность

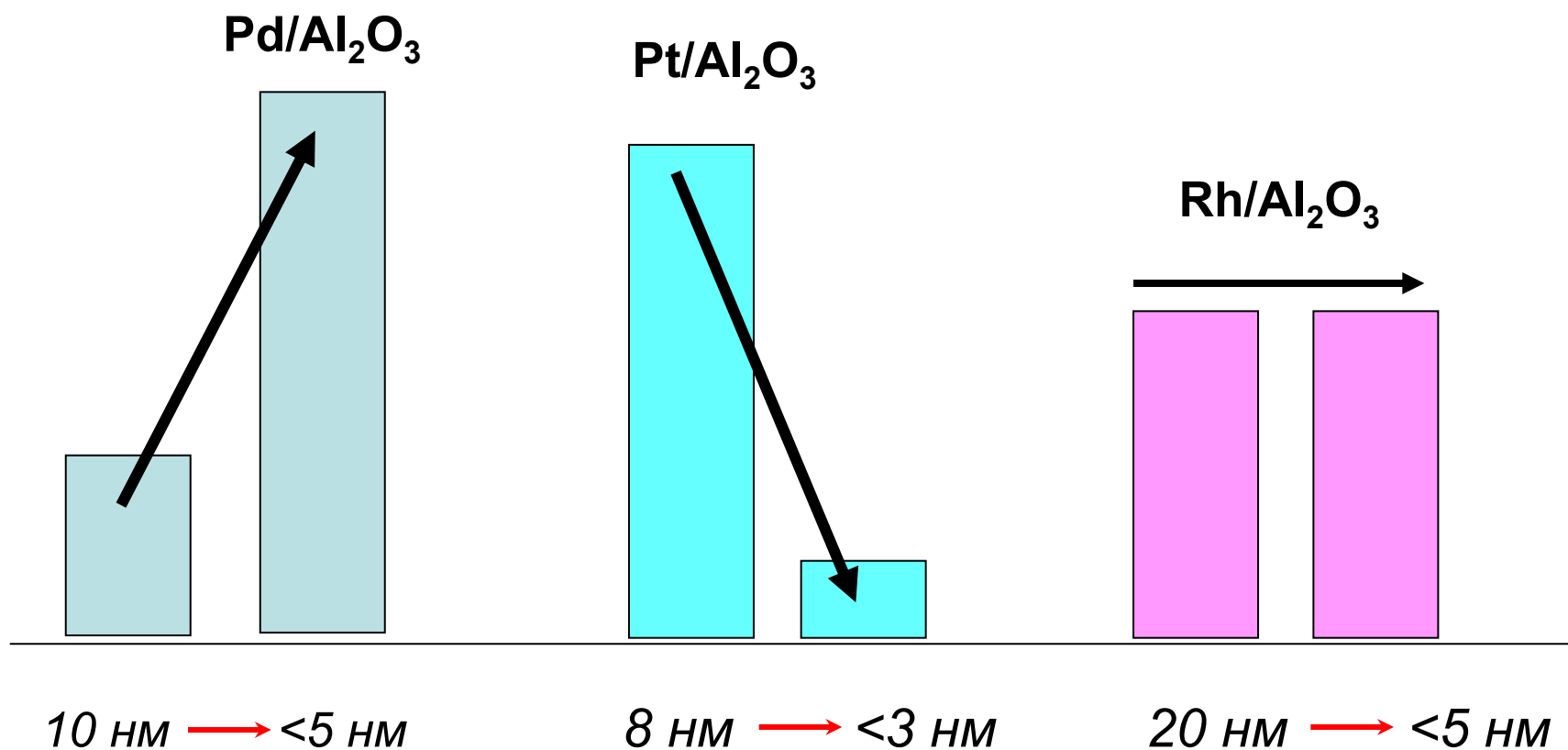
## *Гидрирование пиррола на нанокластерах Pd*





# Размерный эффект: (+), (-) и (o)

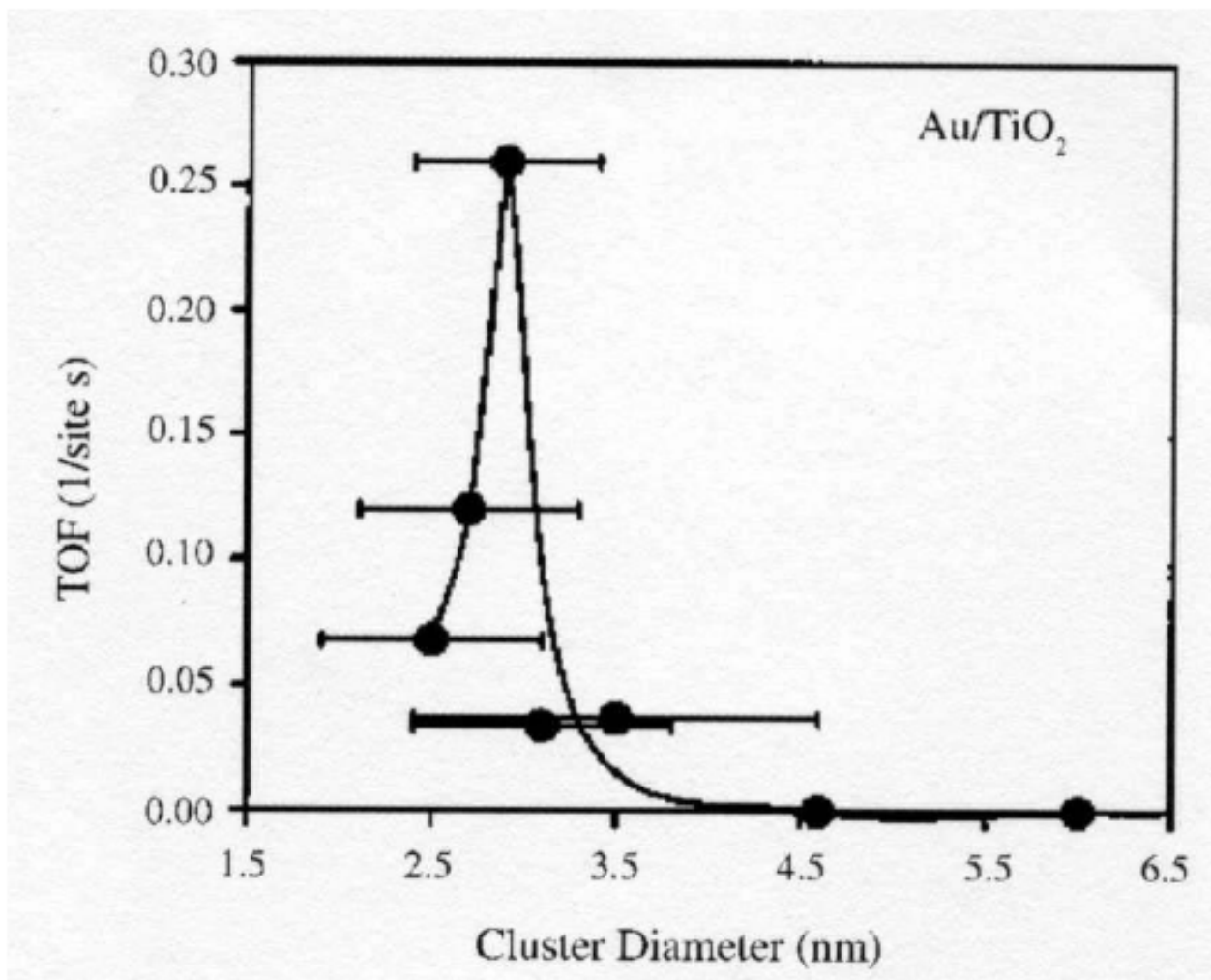
## Окисление CO на металлах VIII группы





# Размерный эффект: активность

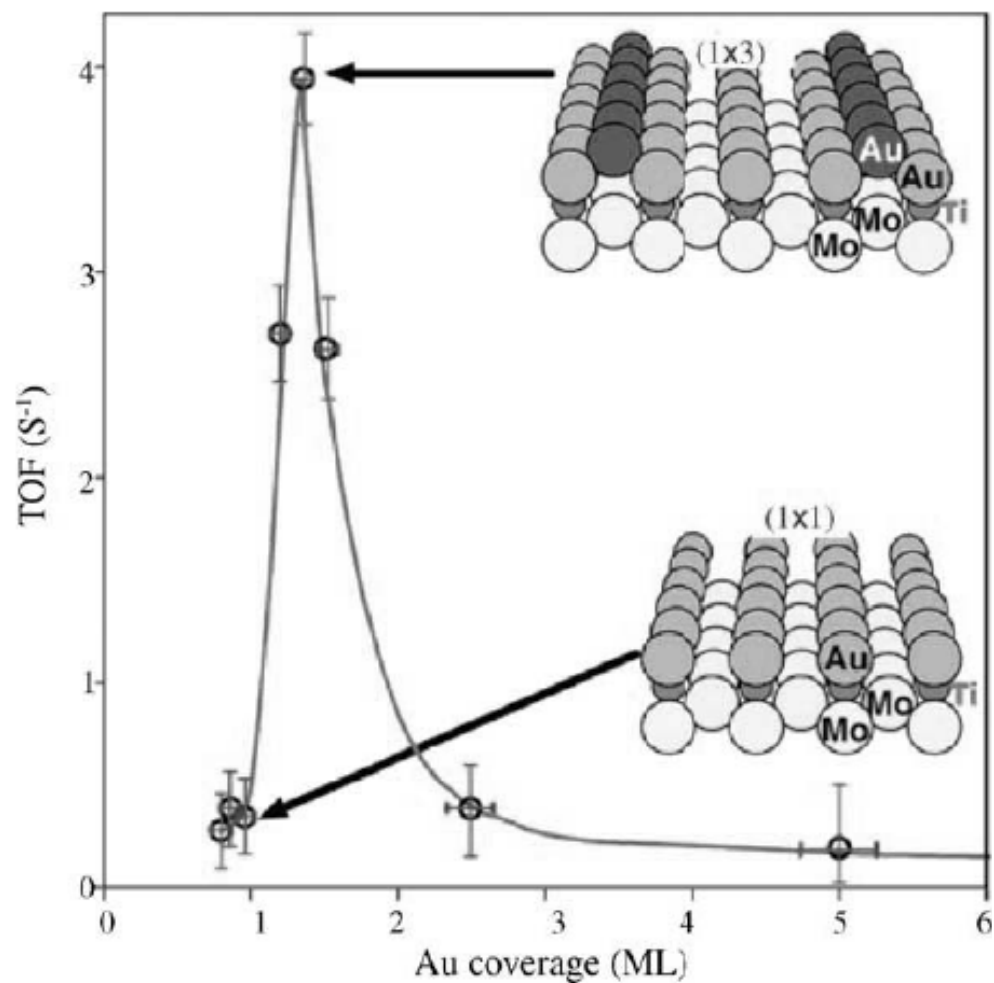
## Окисление CO на нанокластерах Au/TiO<sub>2</sub>





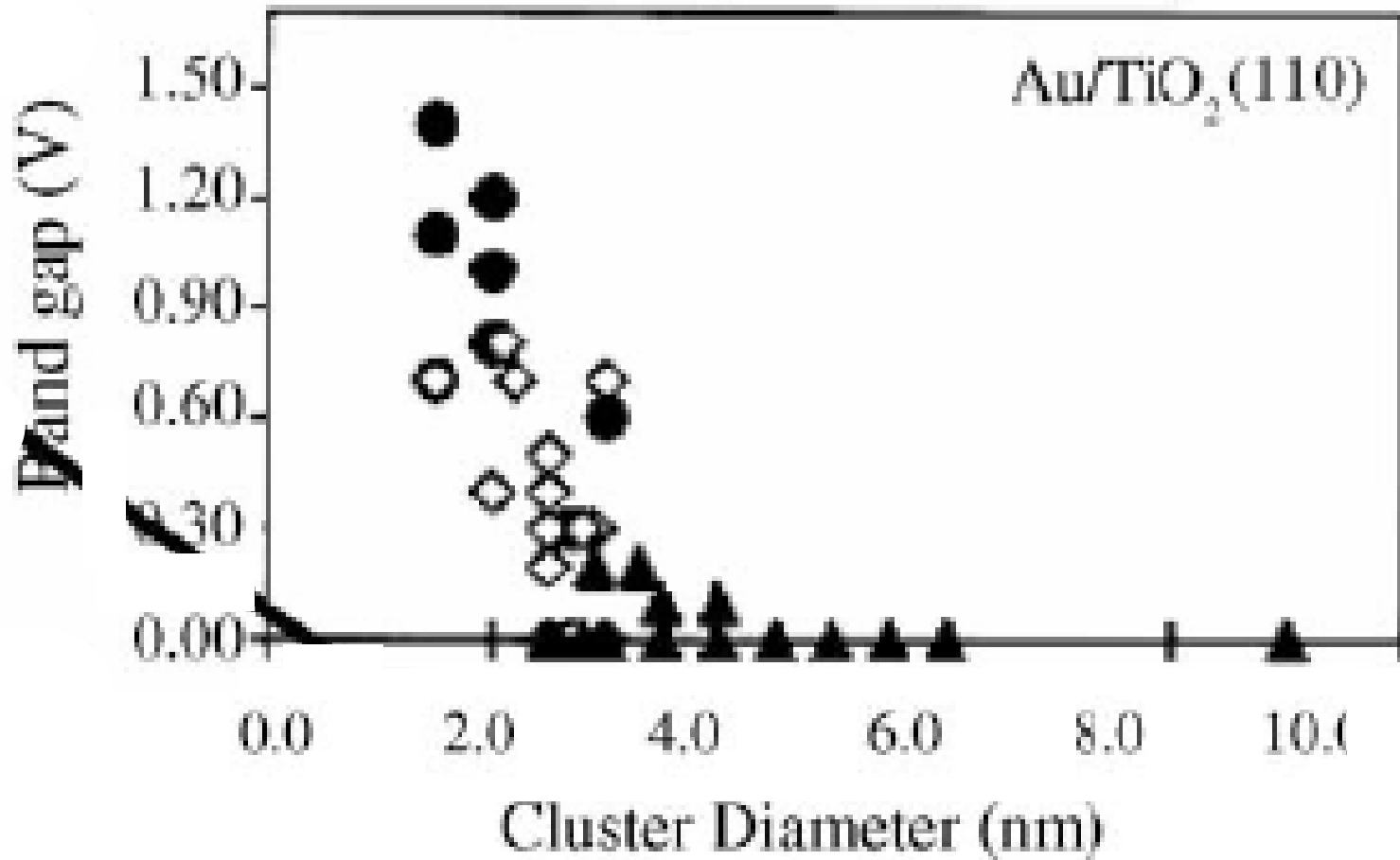
# Размерный эффект: активность

*Окисление CO на нанокластерах Au/TiO<sub>2</sub>·Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*





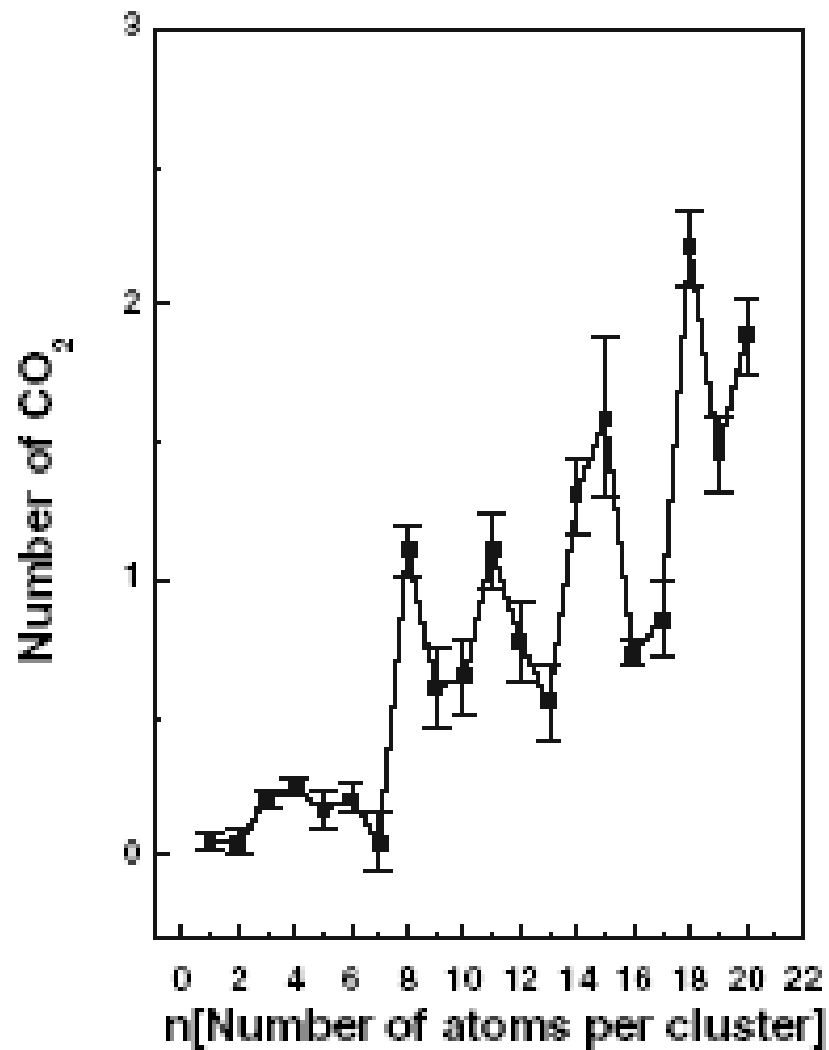
# Переход «металл – полупроводник»







# Окисление CO на Au/MgO при 200K



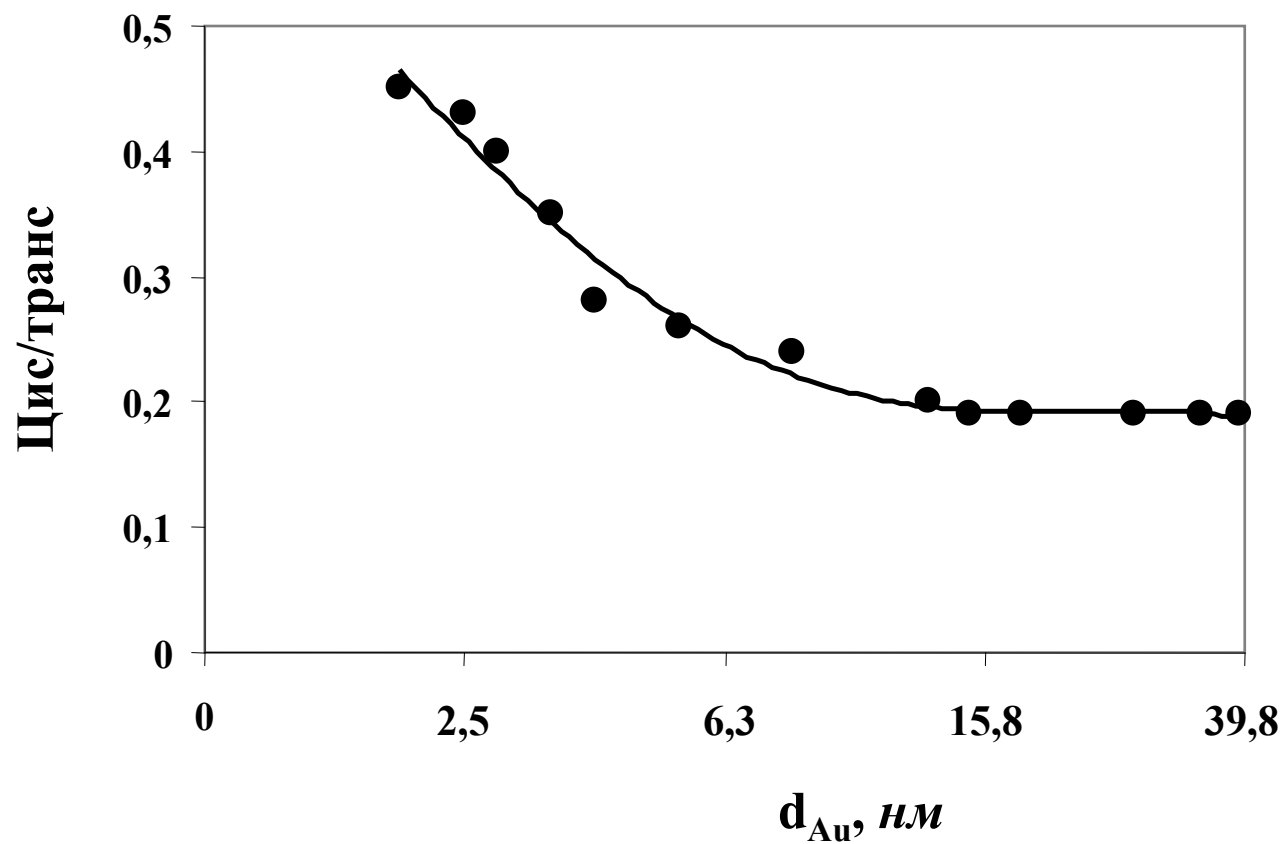


## ЧАСТЬ II

*Селективность: размерный эффект*

# Размерный эффект: селективность

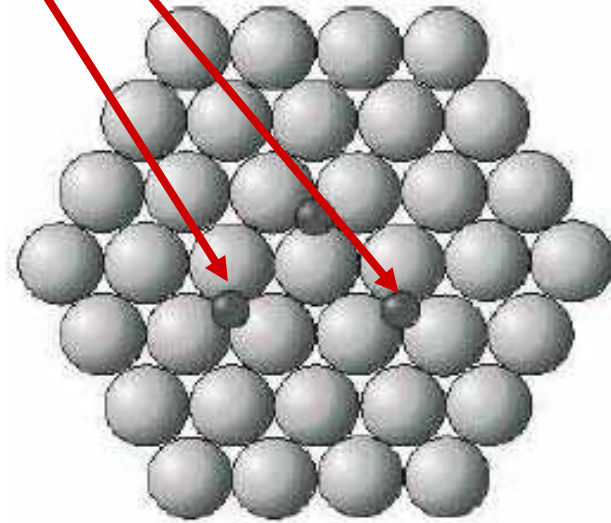
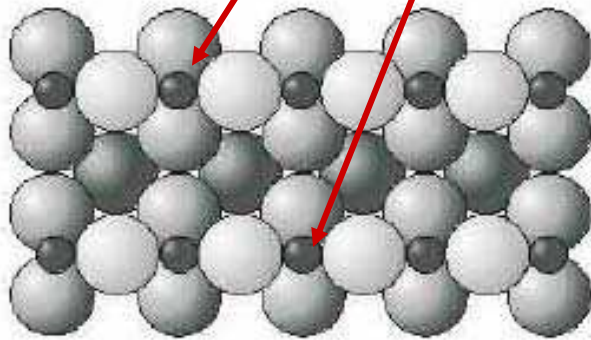
*Изомеризация аллилбензола на нанокластерах Au*





# Адсорбция на разных гранях

*Адсорбированные молекулы*



---

**Грань [110]**  
к.ч. = 4



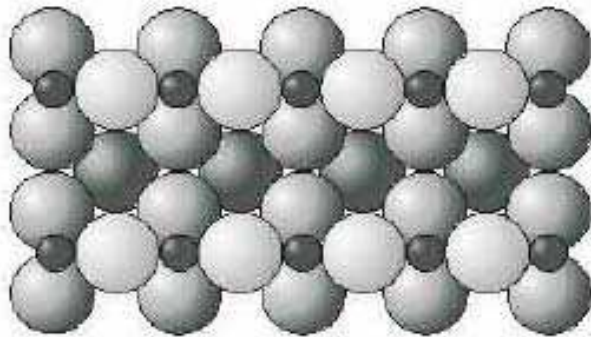
**Грань [111]**  
к.ч. = 3

---

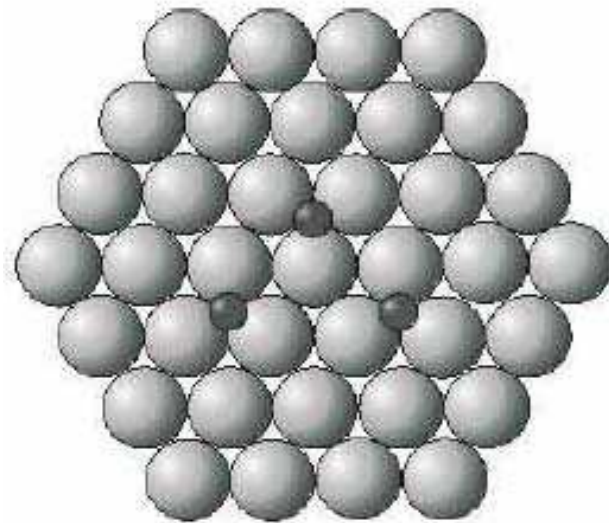


# Катализ на разных гранях

*Синтез аммиака на монокристалле Fe*



На грани [110]  
активность = 1 у.е.

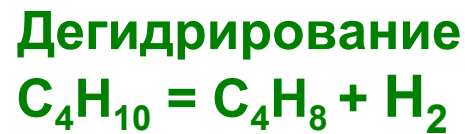
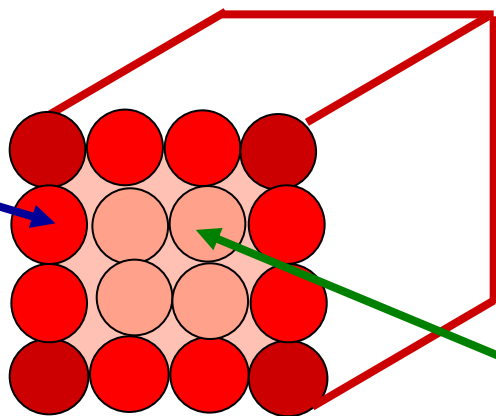
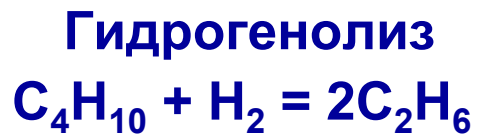


На грани [111]  
активность = 418 у.е.



# Селективность на разных атомах

## Превращение бутана $C_4H_{10}$



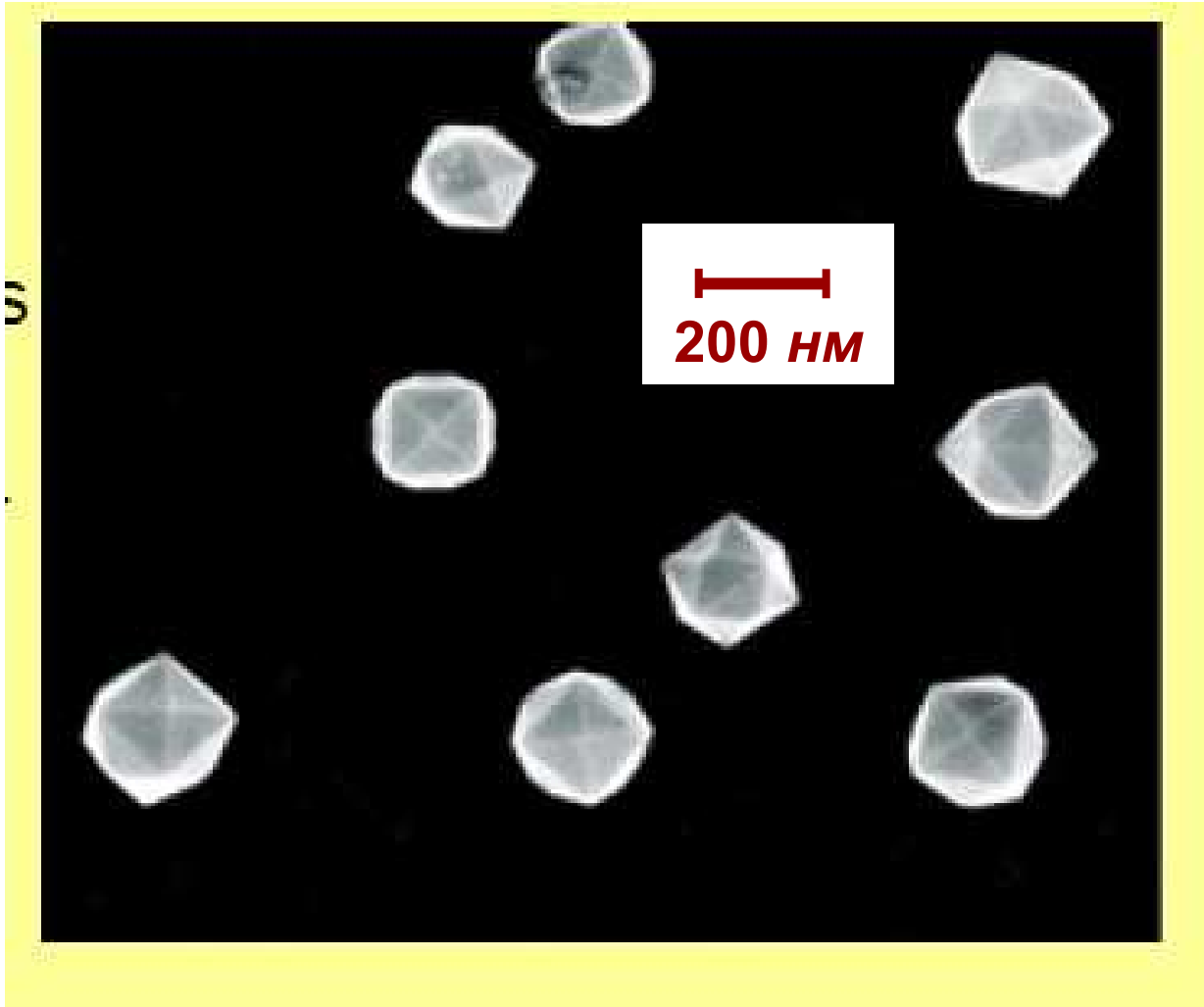


## ЧАСТЬ III

*Стабильность: размерный эффект*



# Тетрагексаэдральные наночастицы Pt



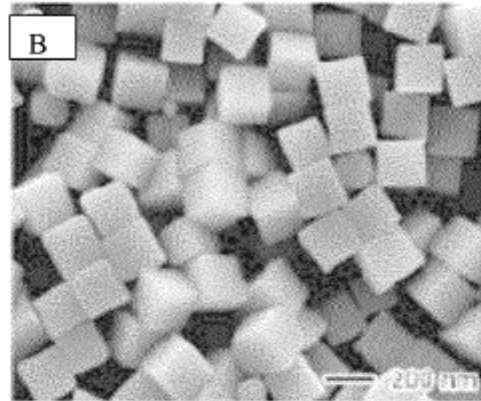




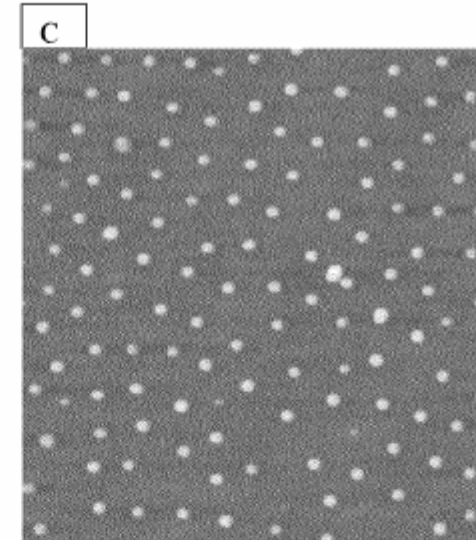
# Морфологически однородные наноструктуры



**«Нанокубики»  
MgO: только  
границы (100)**



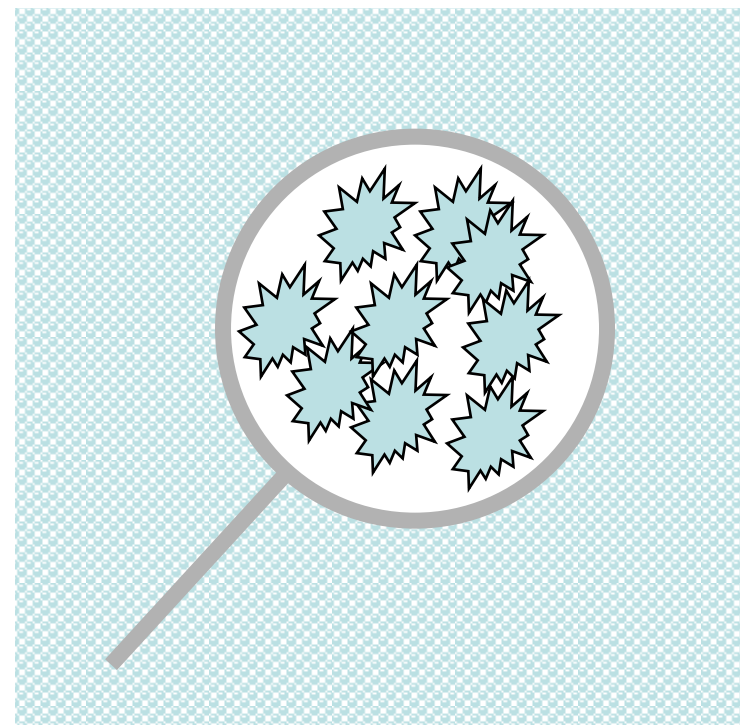
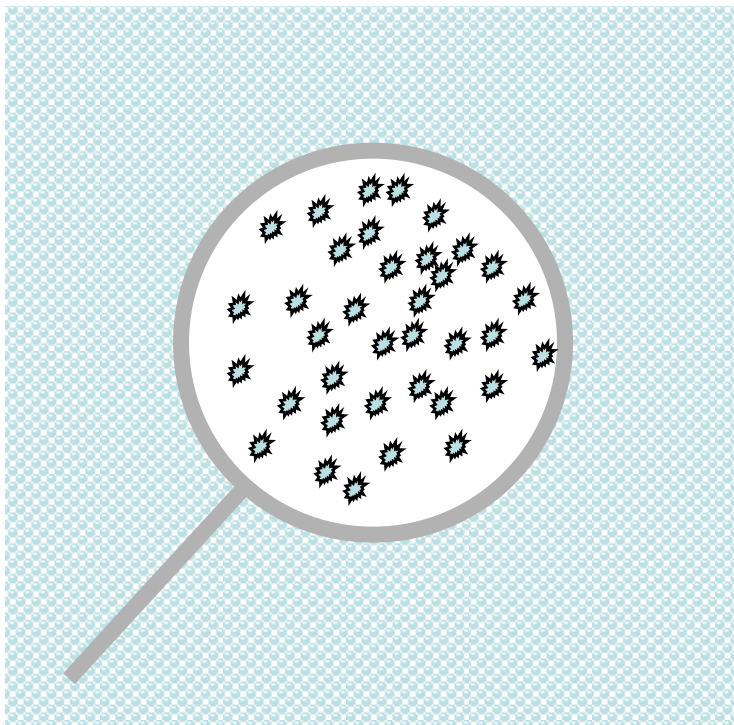
**«Нанокубики»  
Ag: только  
границы (100)**



**Наночастицы  
Ir на SiO<sub>2</sub>**

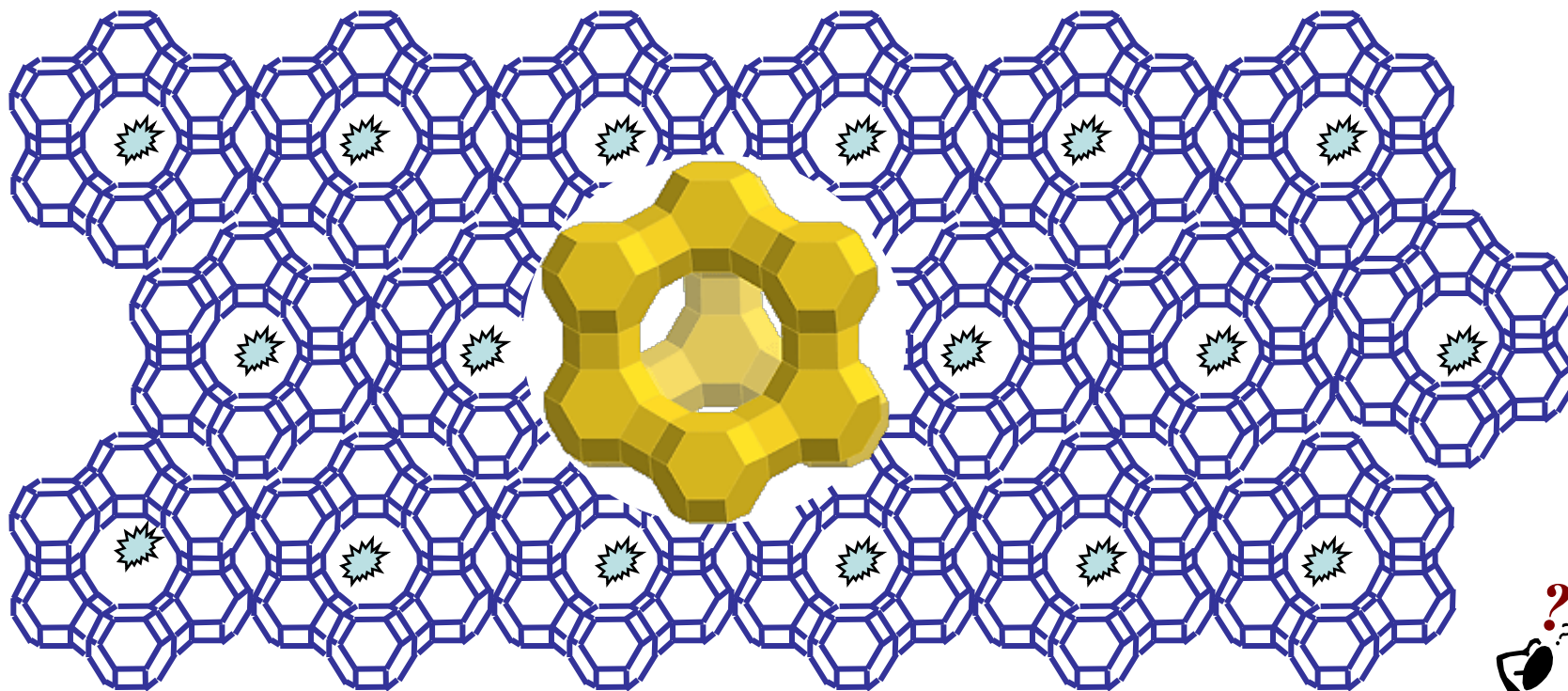


# Термодинамическая неустойчивость наночастиц



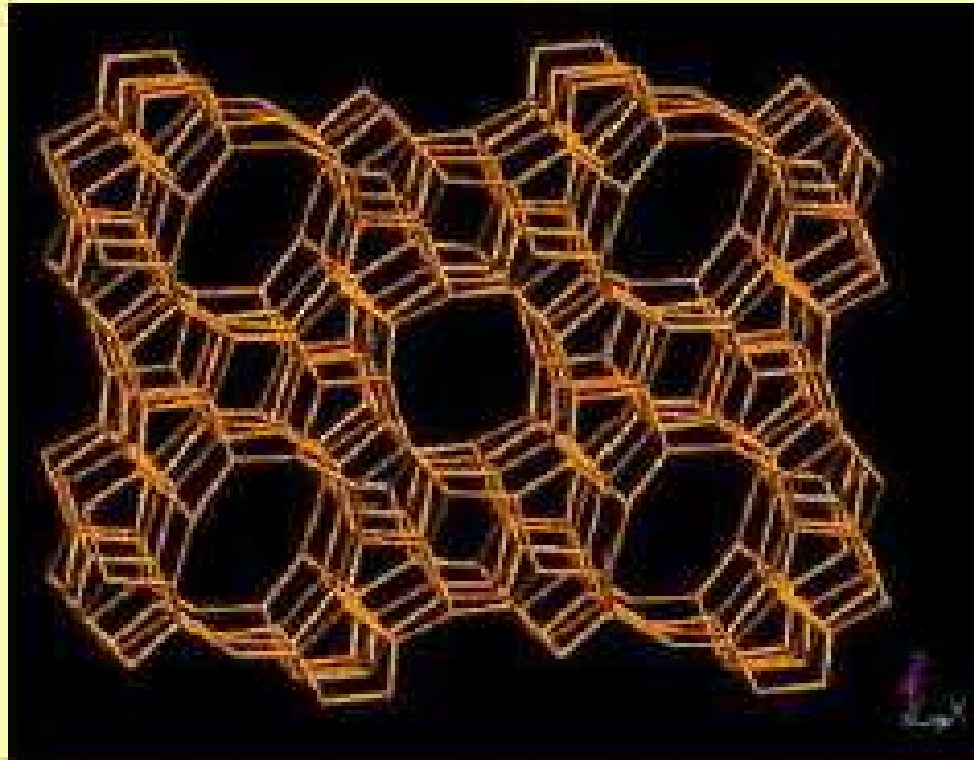


# Матричная стабилизация наночастиц





# Структура молекулярного сита



***3D-реконструкция данных РСА***



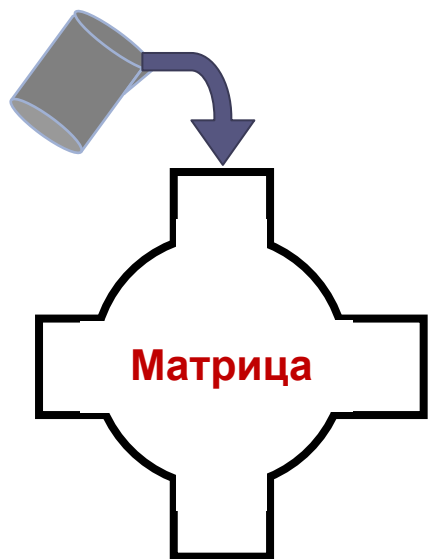
# Молекулярные сита как носители

- **Текстура** → *пространственно-упорядоченная система каналов и полостей*
- **Диаметр пор** → *от 0,3 до 30 нм*
- **Уд.поверхн.** → *до 1200 м<sup>2</sup>/г*
- **Хим.состав** → *Si, Al, Ti, P, B, Co ... и еще 20 элем.!*
- **Терм. стаб.** → *до 900°C*
- **Стоимость** → *от \$2 (пром.образцы) до \$10000 (лаб.образцы) за кг*
- **Пром.про-во** → *более 10<sup>5</sup> тонн/год*



# «Ship-in-bottle» синтез наночастиц

Введение  
прекурсора



Окисление



Восстановление



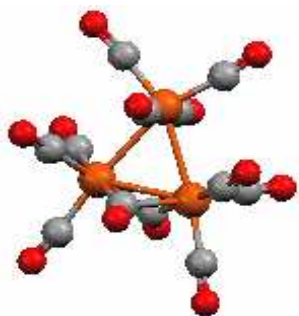


# Полиядерные прекурсоры





# Матричный синтез нанокластеров $\text{Fe}_2\text{O}_3$



«Гость» - молекула  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$

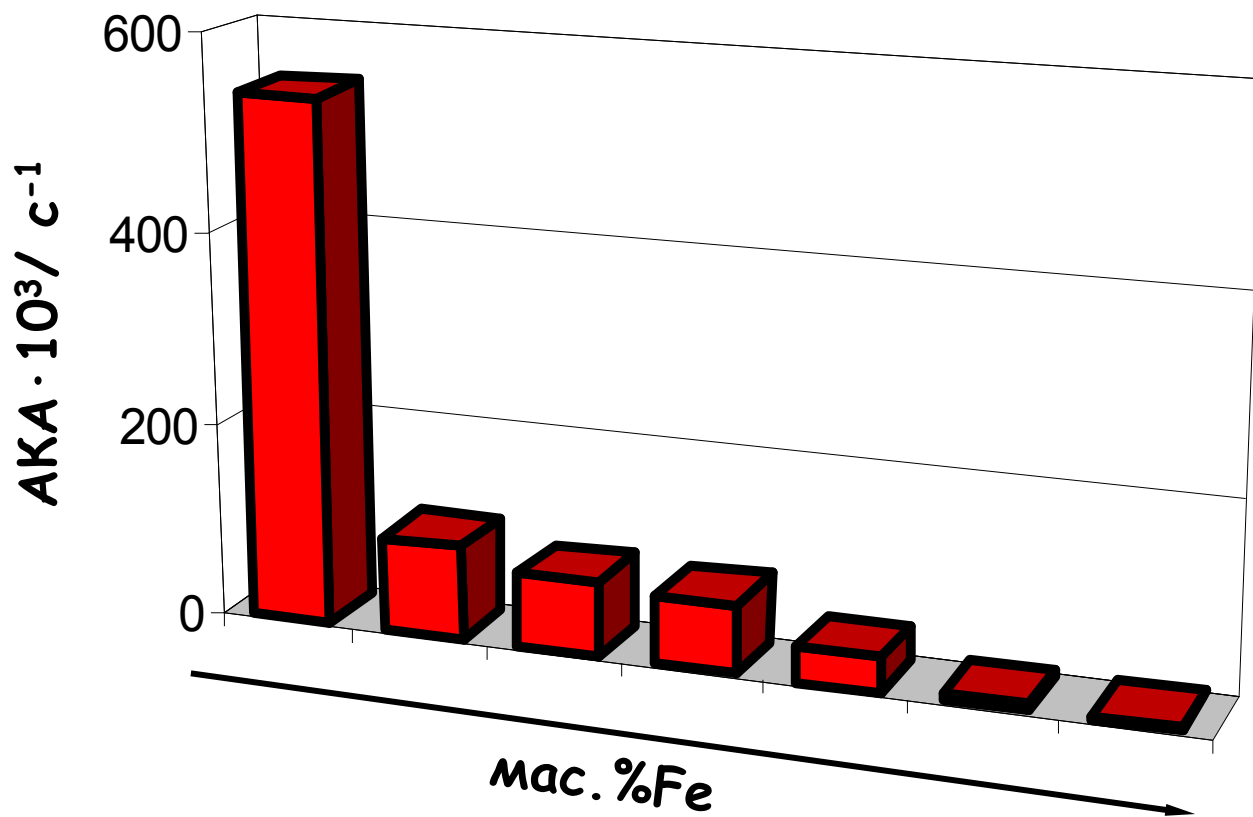
«Хозяин» - матрица  $\text{NaY}$





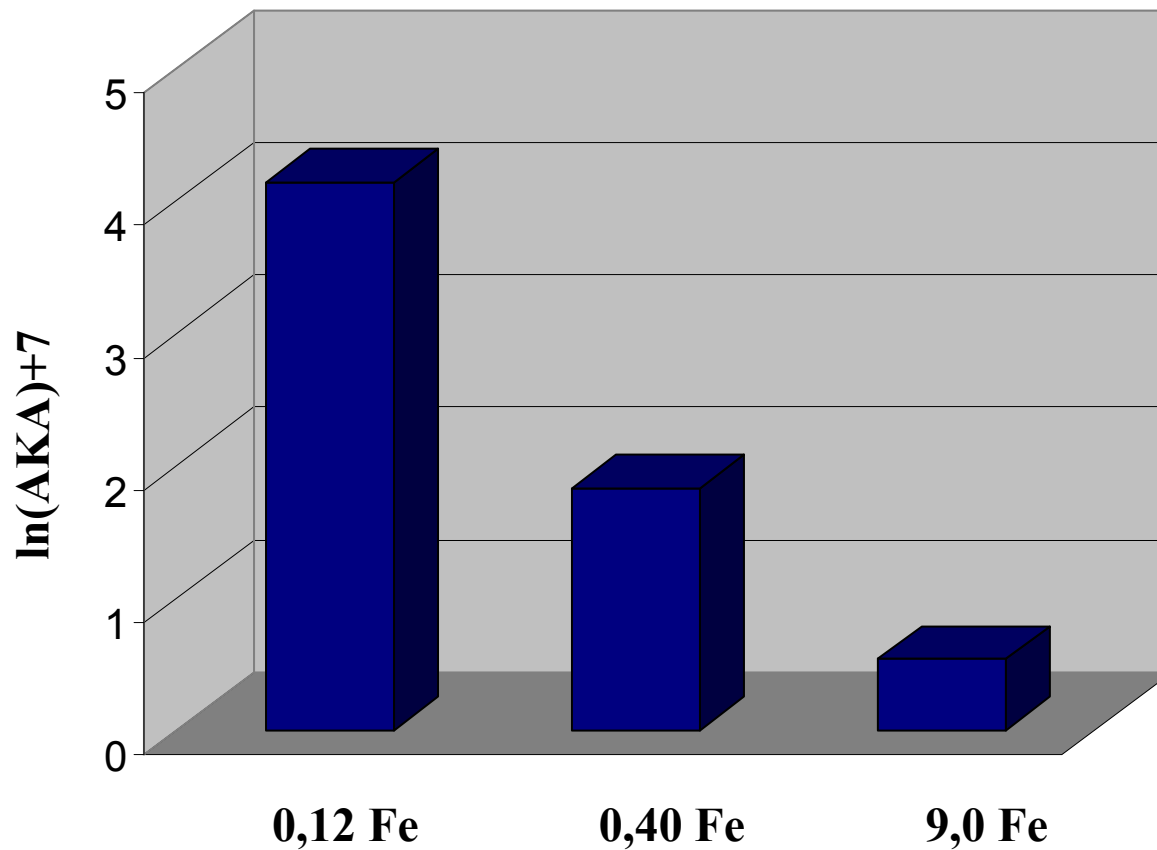


# Окисление метанола на нано- $\text{Fe}_2\text{O}_3$



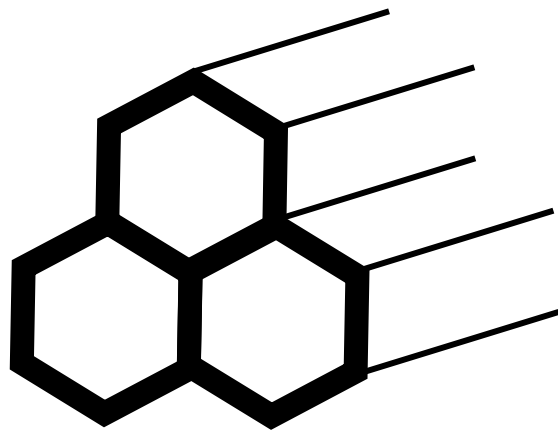


# Окисление CO на нано- $\text{Fe}_2\text{O}_3$



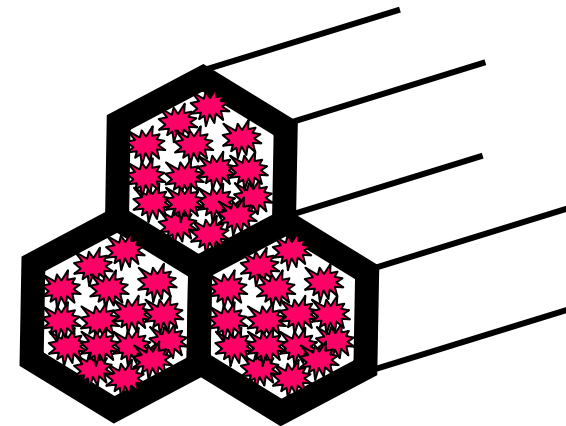


# Матричный синтез $\text{LaCoO}_3$

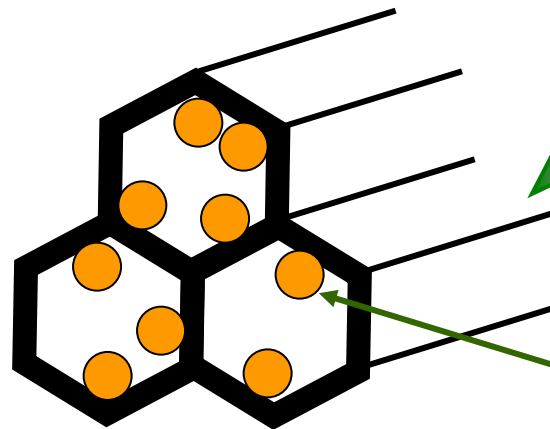


*Матрица  
MCM-41*

*Пропитка  $\text{LaCo}$   
прекурсором*



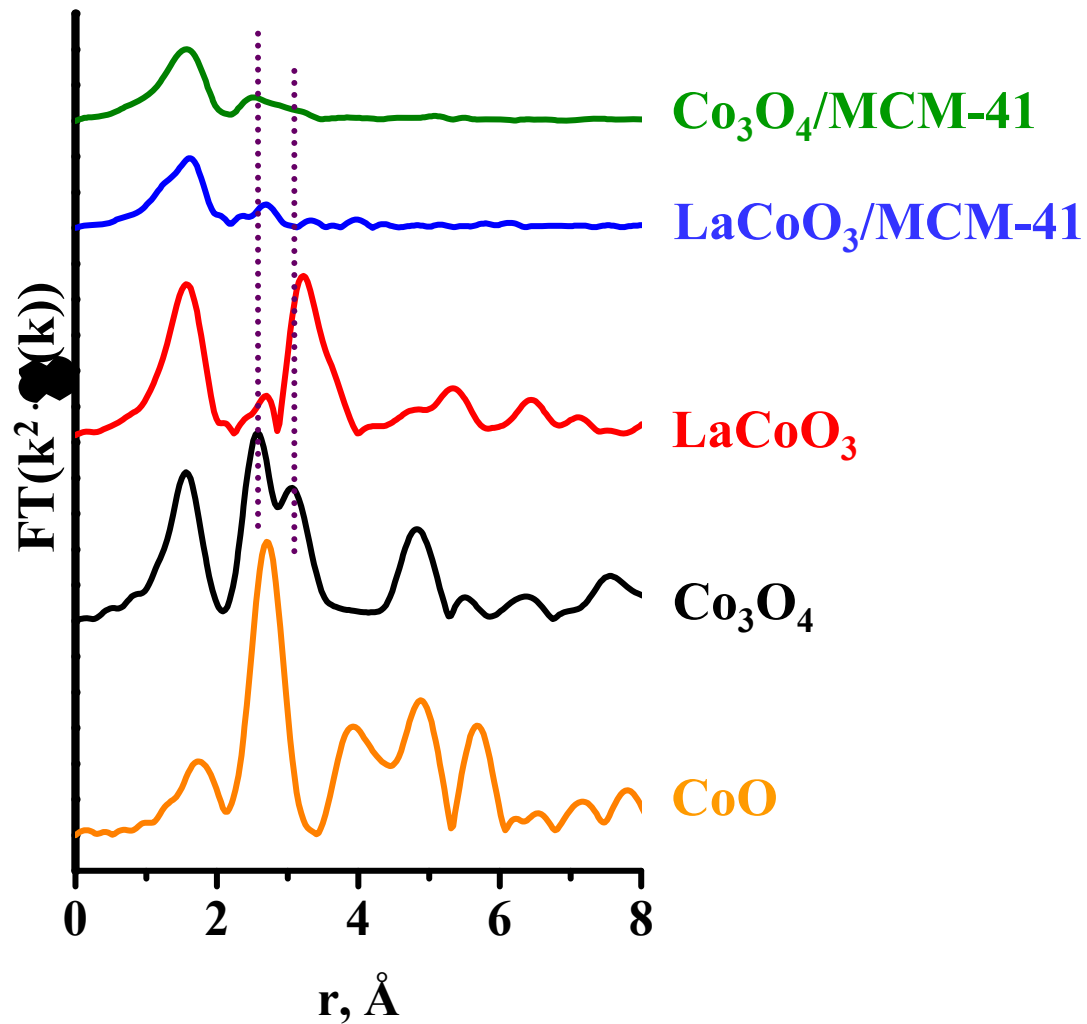
*Окисление,  $600^\circ\text{C}$*



*Наночастицы  
 $\text{LaCoO}_{2,6}$*

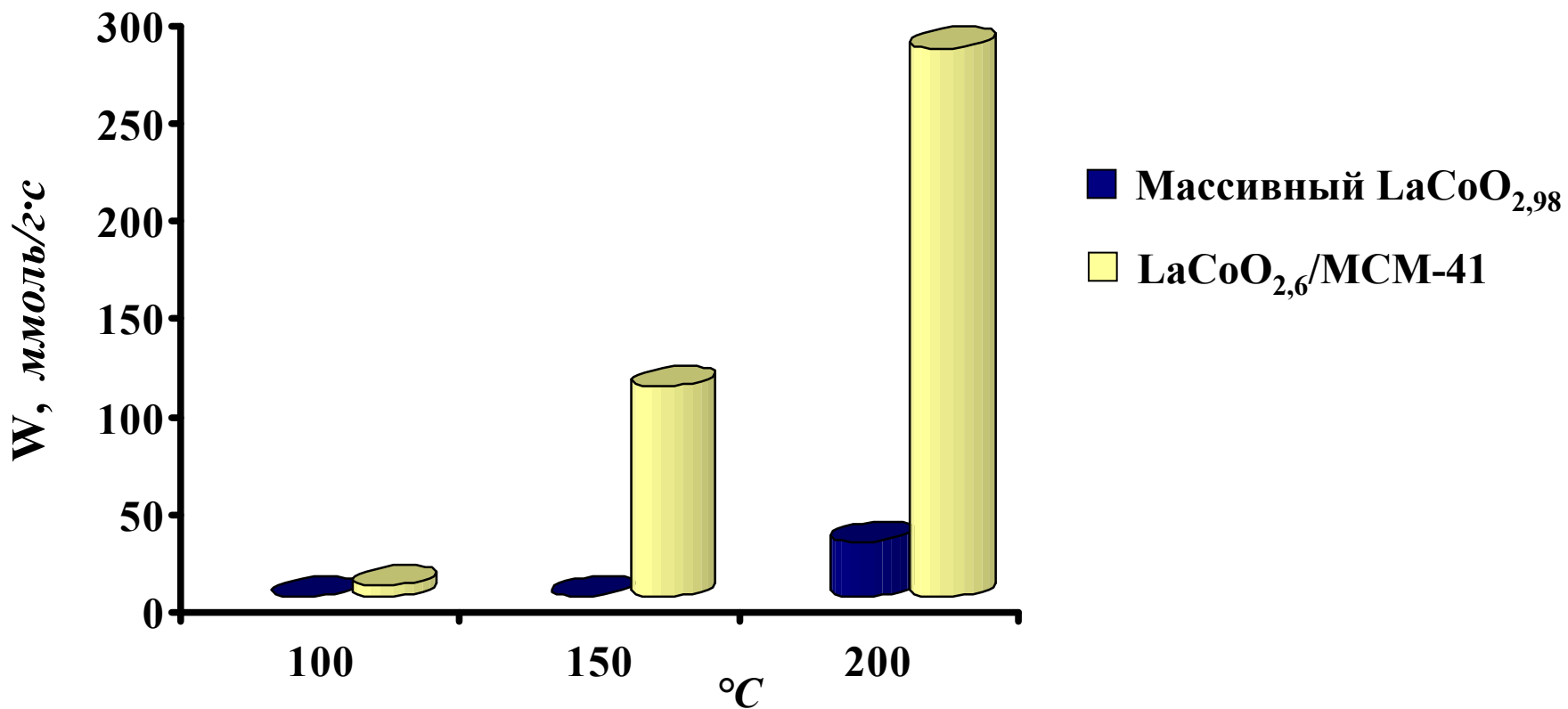


# Структурная разупорядоченность наночастиц (EXAFS)





# Окисление метанола в формальдегид

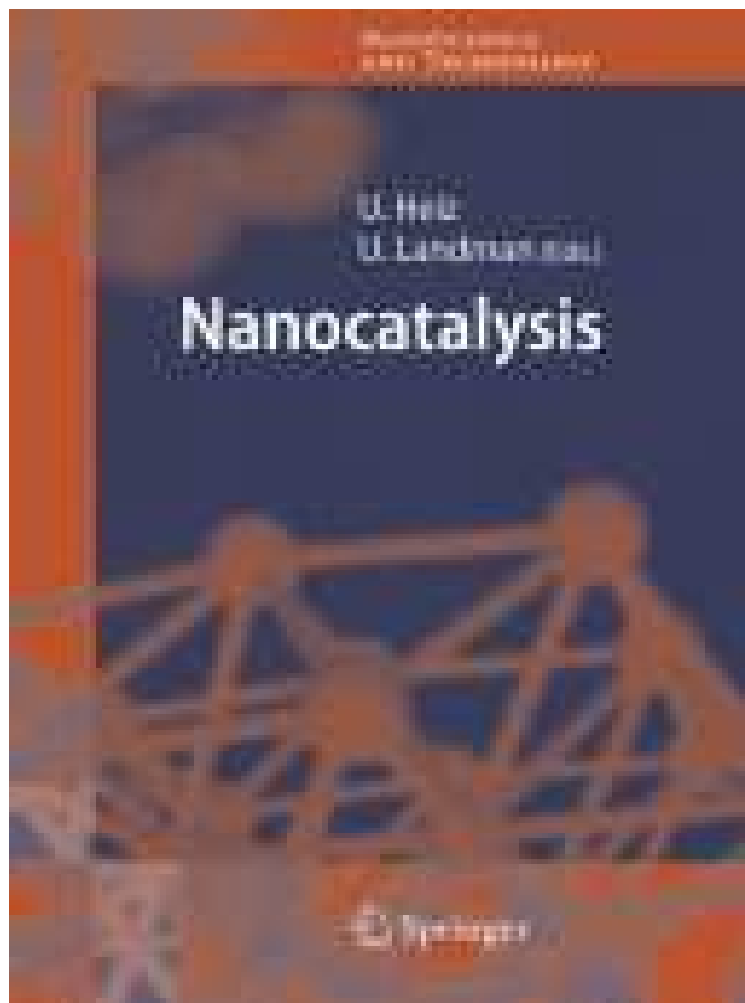




# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

*Нанокатализ-XXI: перспективы*

# Похвальное слово нанокатализу!



By Ulrich Heiz, Uzi Landman, 2<sup>nd</sup> Ed.  
Published by Springer, 2007, 503 pp.

*Nanocatalysis is one of the most exciting subfields to have emerged from nanoscience. Its central aim is the control of chemical reactions by changing the size, dimensionality, chemical composition and morphology of the reaction center and by changing the kinetics using nanopatterning of the reaction centers. This approach opens up new avenues for atom-by-atom design of nanocatalysts with distinct and tunable chemical activity, specificity, and selectivity.*

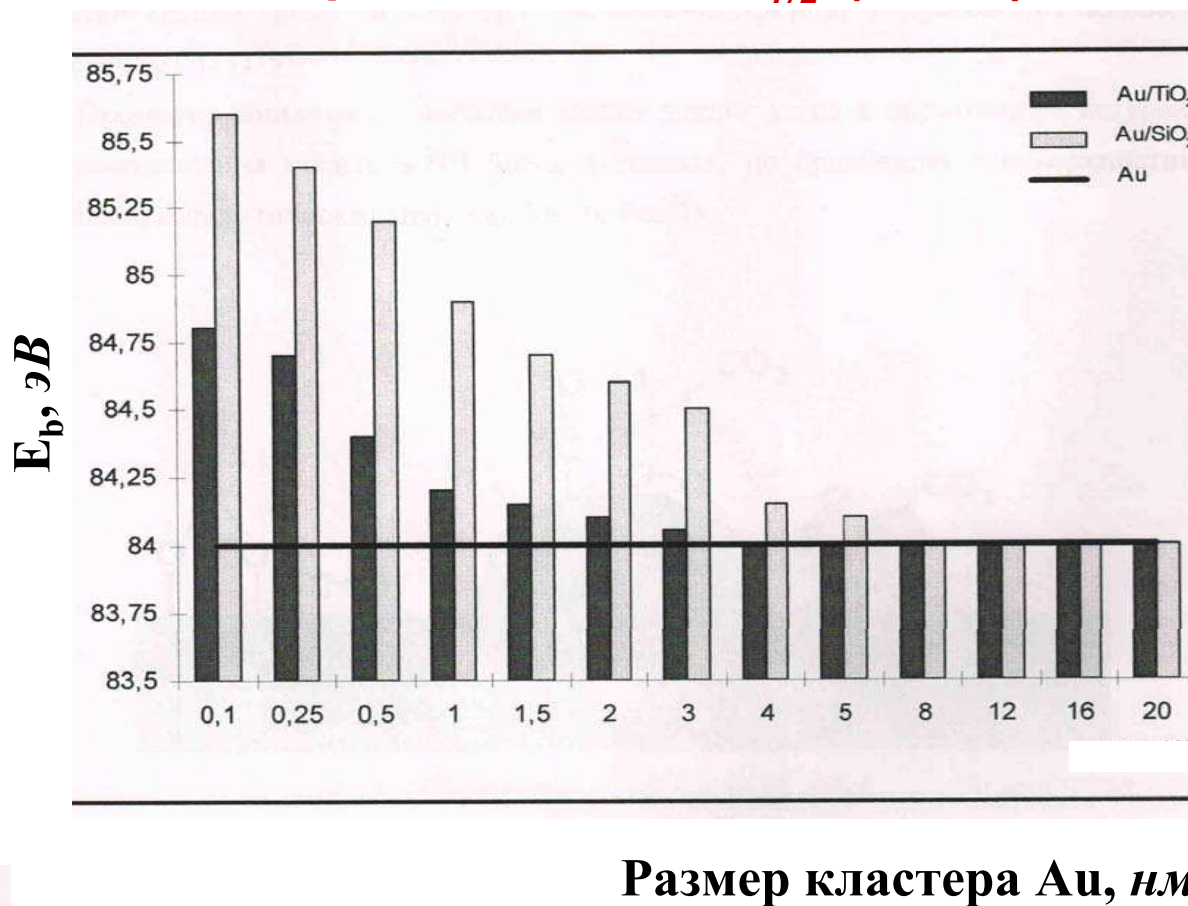
*Благодарю за внимание!*





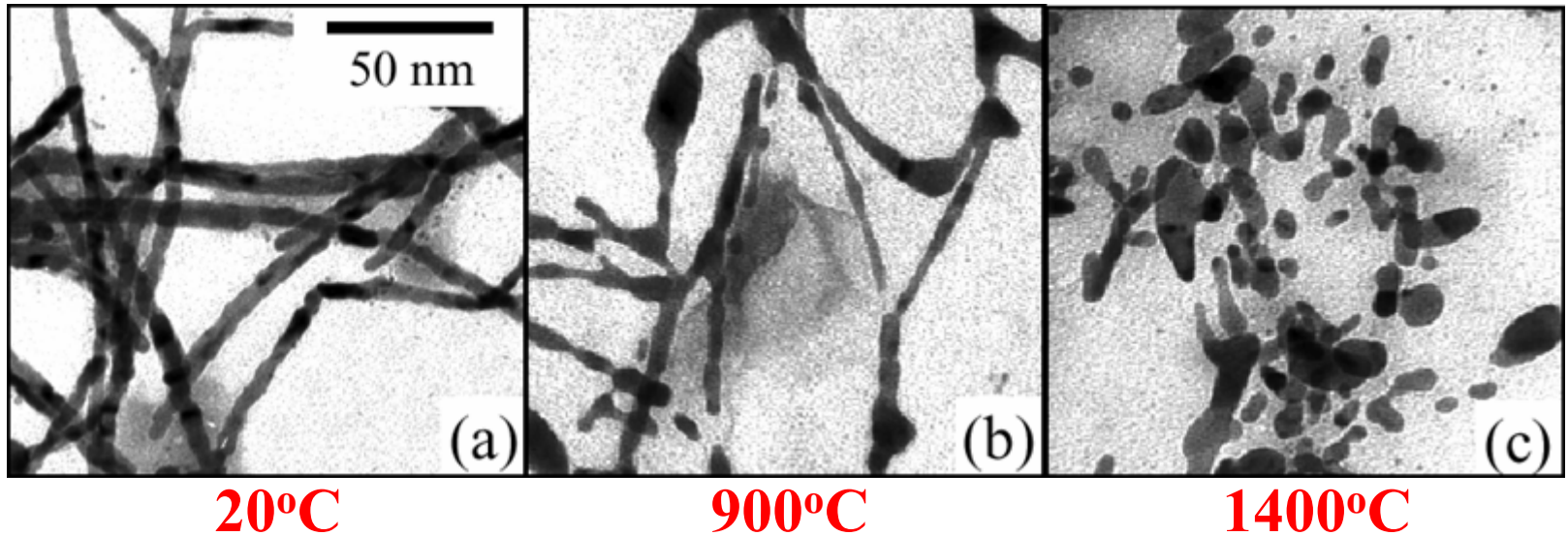
# Сильное взаимодействие «металл-носитель»

## Энергия связи Au $4f_{7/2}$ (ЭСХА)





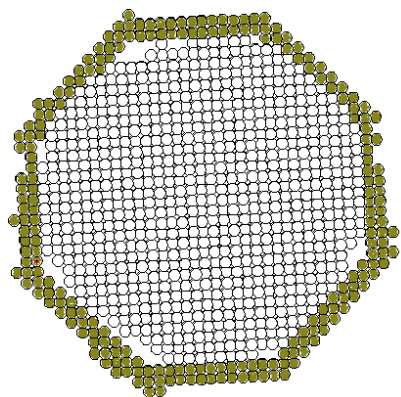
# Плавление нанонитей Pd



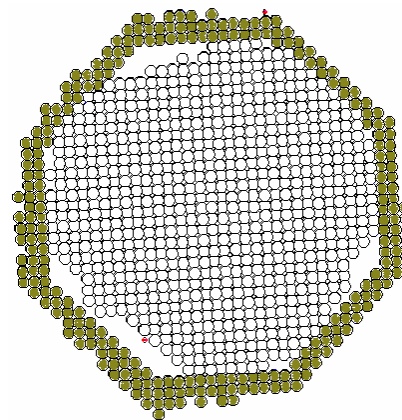
$(t_{пл.} = 1554^\circ\text{C} - \text{для массивного Pd})$



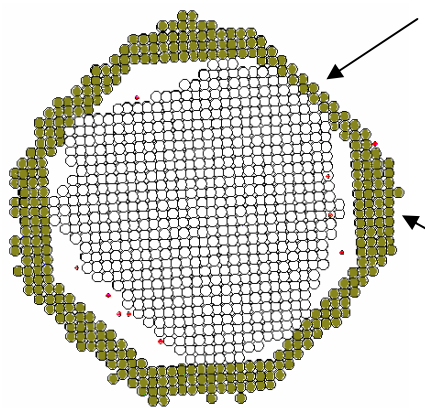
# Морфология окисленных наночастиц Co



Через 10 сек



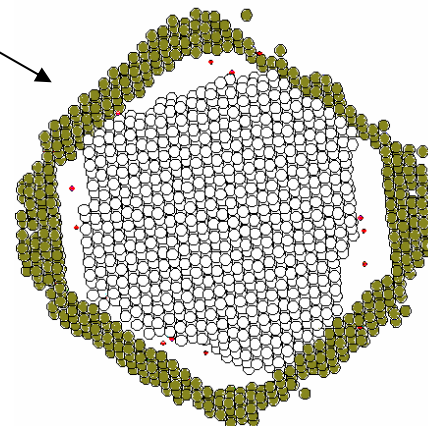
Через 50 сек



Через 100 сек

Грань (111)

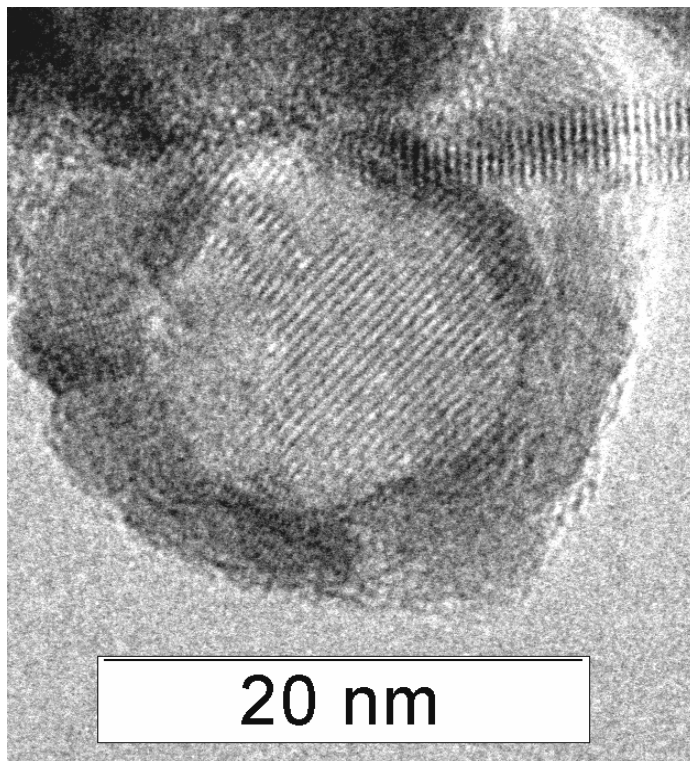
Грань (100)



Через 200 сек



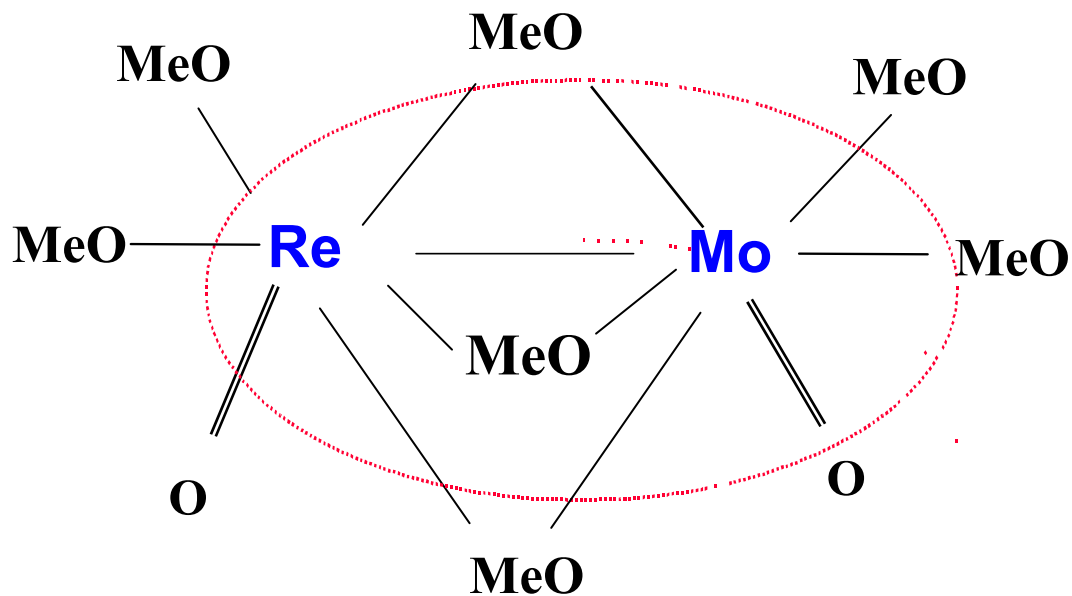
# Окисление наночастиц Co



**Микрофотография полностью окисленных наночастиц Co**



# Оксометоксидный Re-Mo прекурсор





# Матричный «ship-in-bottle» синтез

