

**«Катализ на одиночных атомах»**

**или**

**«Катализ наноструктурах»**

**Коробов М.В.**

**17.10.2015**

# Определение понятия катализатор.

*«Это химическое вещество, участвующее в химической реакции, изменяющее ее скорость и направление, но не расходующееся в ходе реакции».*

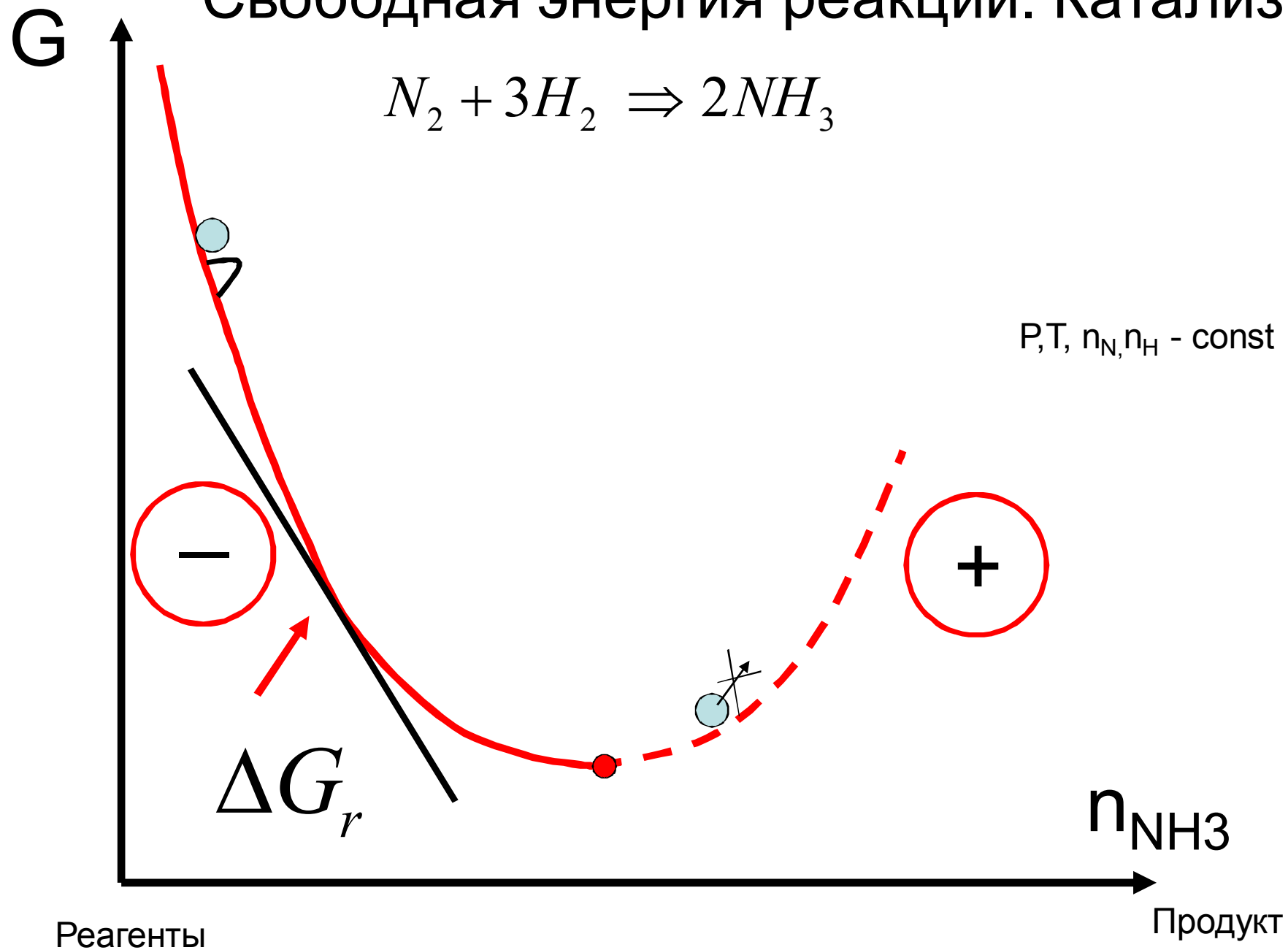
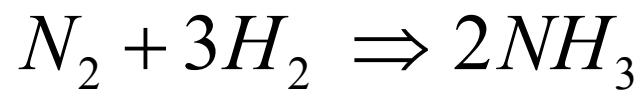
ЕГЭ

*«Это химическое вещество, увеличивающее скорость химической реакции, но не изменяющее свободную энергию реакции».*

Международный Союз Химиков, IUPAC

καταλύειν - отвязывать... (XVIII век)

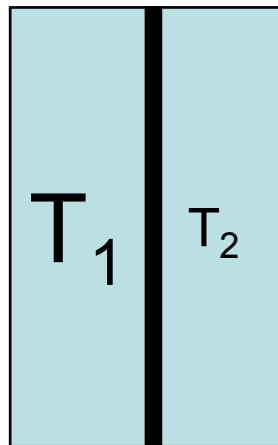
# Свободная энергия реакции. Катализ.



**Возможность ( очень высокая вероятность!) протекания реакции определяется свободной энергией, катализатор не может изменить свободную энергию.**

**Скорость реакции – не определяется свободной энергией, катализатор может изменить скорость реакции.**

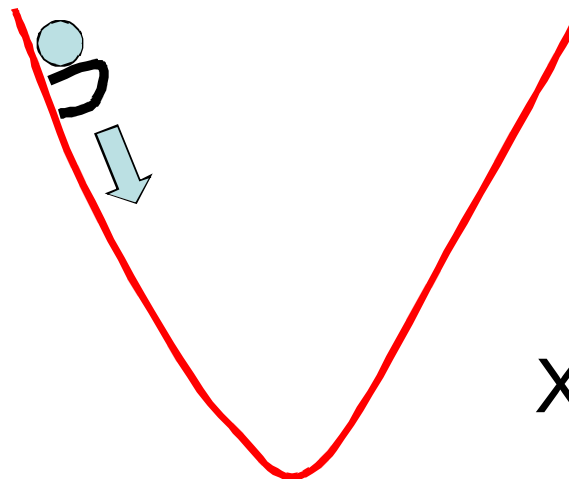
**Катализатор устраняет затруднения ...  
делает возможное возможным!... внезапно!**



Тепло →



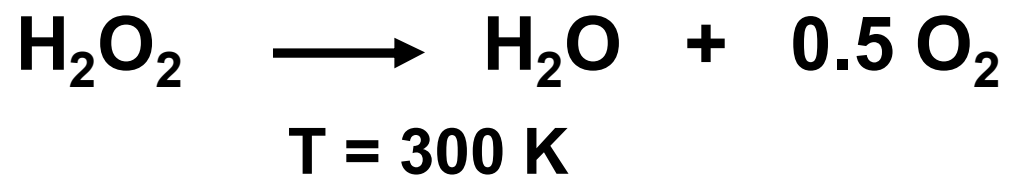
Газ из банки



Химическая реакция

# Время в химии

| Уравнение реакции   | $\Delta_r G^\circ_{298}$ ,<br>кДж/моль | Время реакции  |
|---|--|----------------|
| $C(\text{алм}) \rightarrow C(\text{гр})$  | -2.9                                   | $\infty$       |
| $2H_2O_2(\text{ж}) \rightarrow 2H_2O(\text{ж}) + O_2(\text{г})$<br>с катализатором $MnO_2$      | -235                                   | ~ 1 с          |
| $2H_2(\text{г}) + O_2(\text{г}) \rightarrow 2H_2O(\text{ж})$ ,<br>без нагревания и катализатора | -474                                   | 5 млрд. лет    |
| $2H_2(\text{г}) + O_2(\text{г}) \rightarrow 2H_2O(\text{ж})$ ,<br>с Pt катализатором            | -474                                   | ~ $10^{-6}$ с  |
| $H^+(\text{р-р}) + OH^-(\text{р-р}) \rightarrow H_2O(\text{ж})$                                 | -80                                    | ~ $10^{-6}$ с  |
| $H(\text{г}) + H(\text{г}) \rightarrow H_2(\text{г})$   | -406                                   | ~ $10^{-14}$ с |



| Катализатор                     | $r, \text{ M сек}^{-1}$ |
|---------------------------------|-------------------------|
| Нет                             | $10^{-8}$               |
| HBr                             | $10^{-4}$               |
| $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ | $10^{-3}$               |
| Каталаза                        | $10^7$                  |

**15 = 11+4 !**

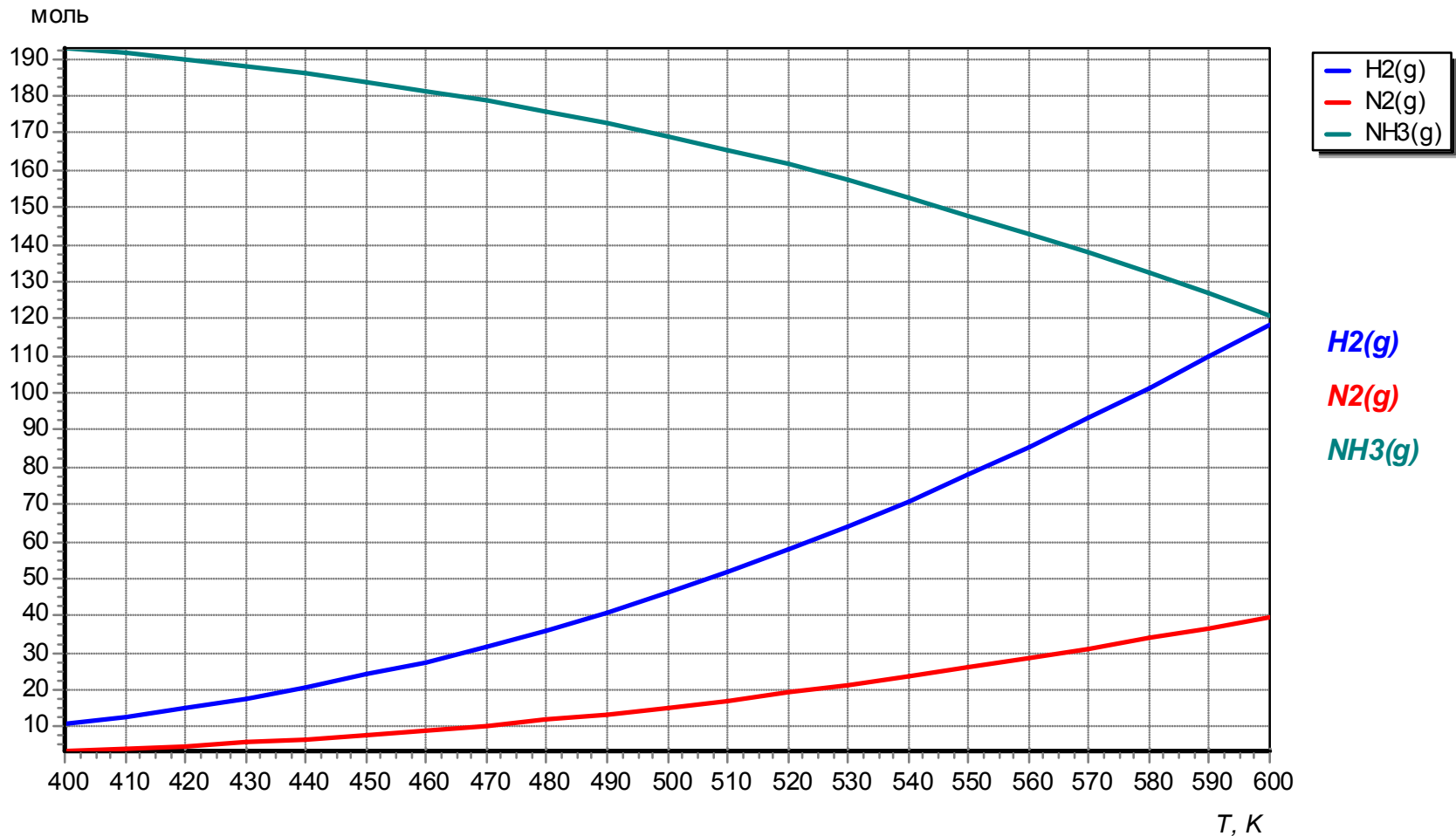
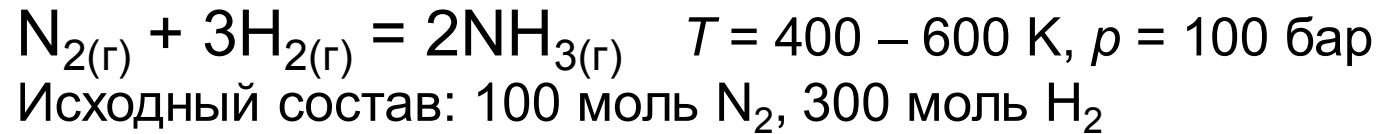
## Какое утверждение относительно катализаторов неверно?

- 1) Катализаторы участвуют в химической реакции;
- 2) Катализаторы изменяют свободную энергию реакции;

---
- 3) Катализаторы увеличивают скорость реакции;
- 4) Катализаторы – это химические вещества....



# Синтез аммиака – каталитический процесс



Катализ. Несколько общих слов...

# Катализ : термины IUPAC

Гомогенный и гетерогенный



Общий и Специфический

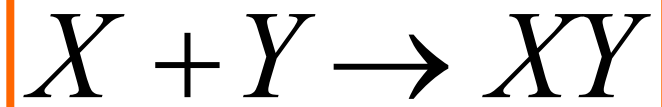
**НАНО !**

Автокатализ

«Межфазный»

Внутримолекулярный

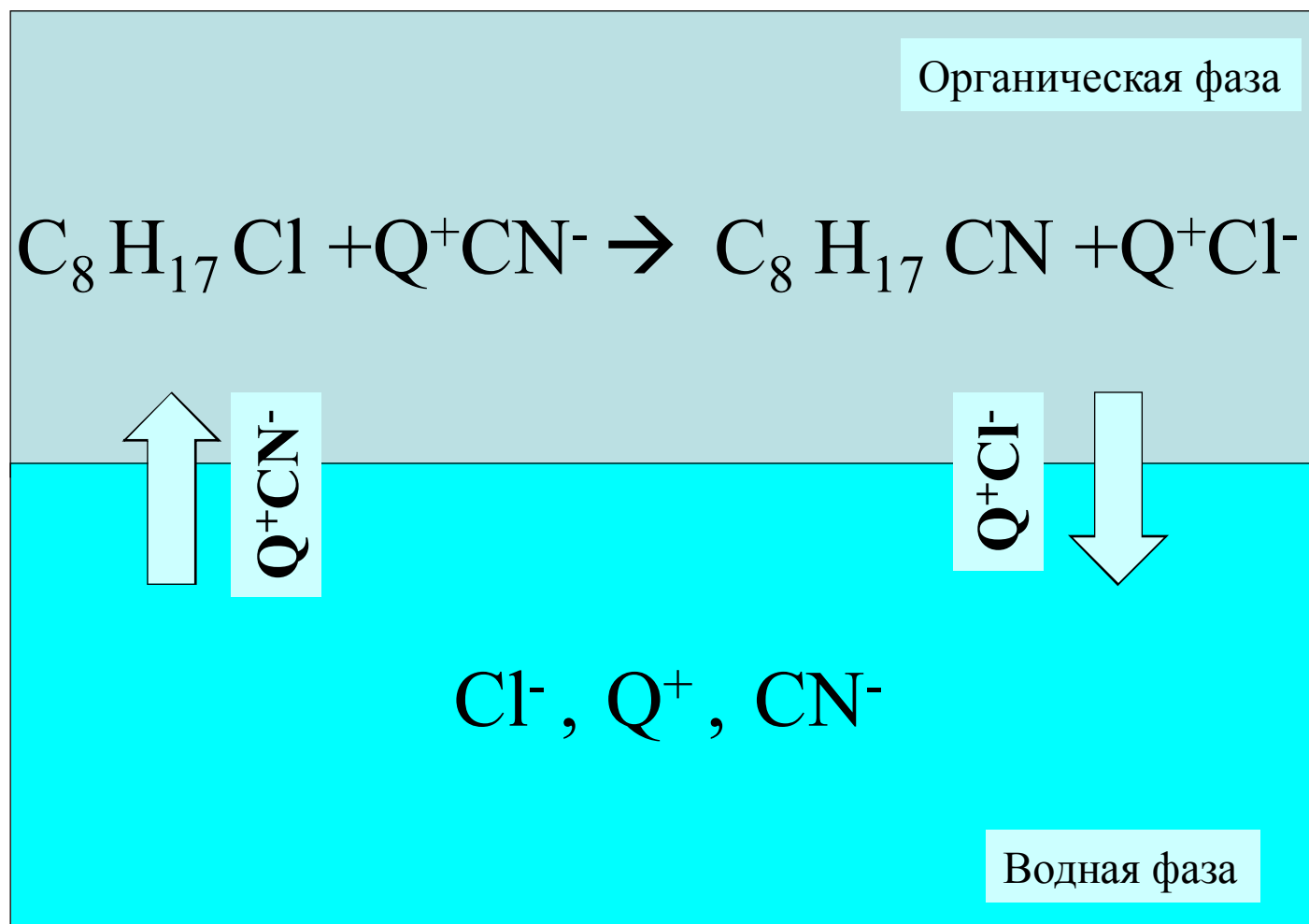
Мицеллярный



$$r = kC_X C_Y = A e^{-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}} C_X C_Y$$

Катализ «доставки»

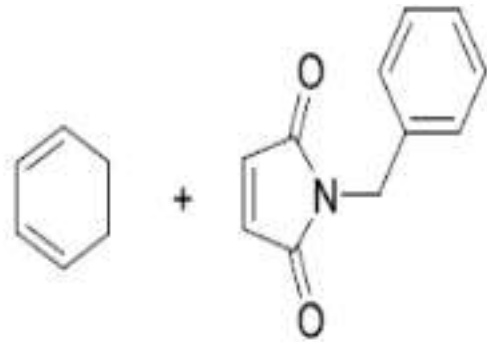
## Межфазный (phase-transfer) катализ



$Q^+$  ( $R_4P^+$ ...) - межфазный катализатор

# Мицеллярный катализ

(I)



ПАВ, H<sub>2</sub>O



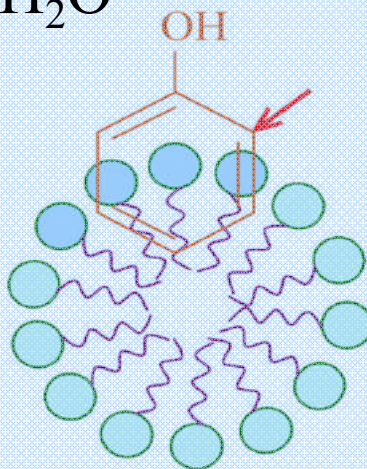
$C_{\text{ПАВ}} > \text{ККМ}$



(II)

ПАВ, H<sub>2</sub>O

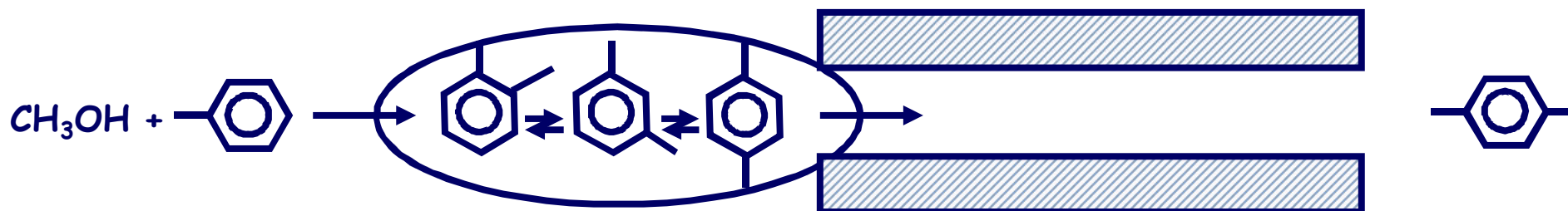
“C1”



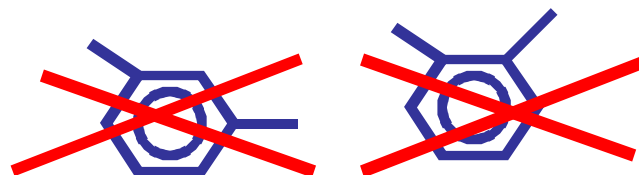
# Молекулярно-селективные катализаторы

*Селективность по продукту*

**D < 1nm**

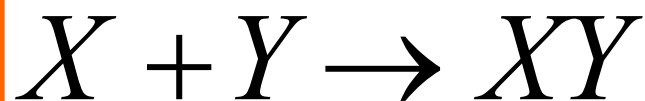


-Селективное  
получение  
п-ксилола



Катализ

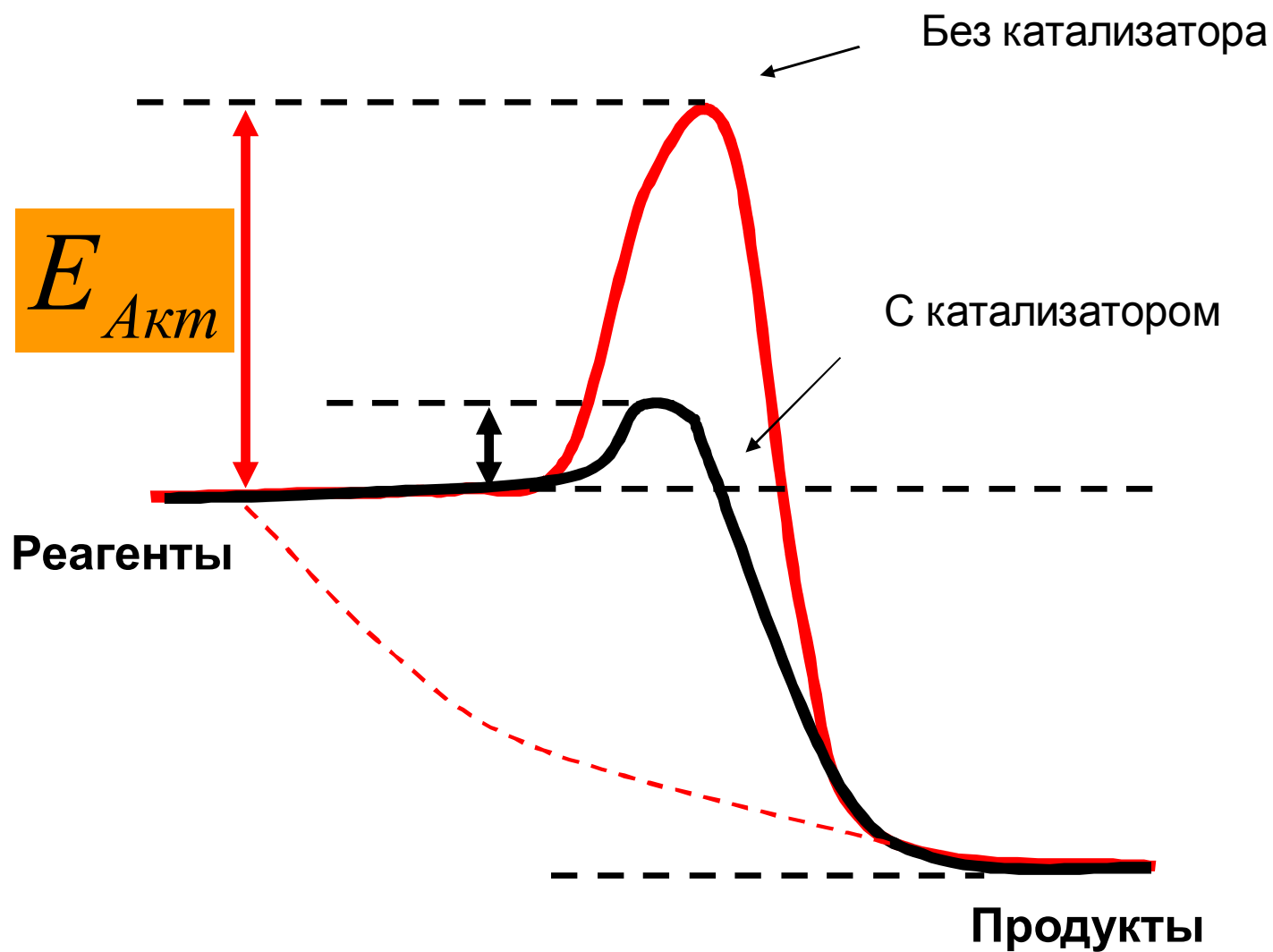
$$r = kC_X C_Y = A e^{-\frac{E_{акт}}{RT}} C_X C_Y$$





Катализ

$$k = A e^{-\frac{E_{акт}}{RT}}$$



## Какое утверждение относительно катализаторов неверно?

- 1) Катализаторы меняют путь реакции....
- 2) Катализаторы увеличивают скорость реакции;
- 3) Катализаторы увеличивают энергию активации;  

---
- 4) Катализаторы уменьшают энергию активации;

# Характеристики катализатора

**Активность**



Скорость реакции / г катализатора

**Селективность**



Выход целевого продукта

**Продолжительность работы**



Кол=во продукта/г катализатора, до порчи



## ТОФ и ТОН

ТОФ (TOF) – количество молекул продукта на одном активном центре в секунду

до 100 -  $10^5$

ТОН (TON) – количество молекул продукта на одном активном центре до момента потери каталитической активности

1000, до  $10^7$ , и до  $\infty$

# Каталитиз : некоторые термины IUPAC



Гетерогенный

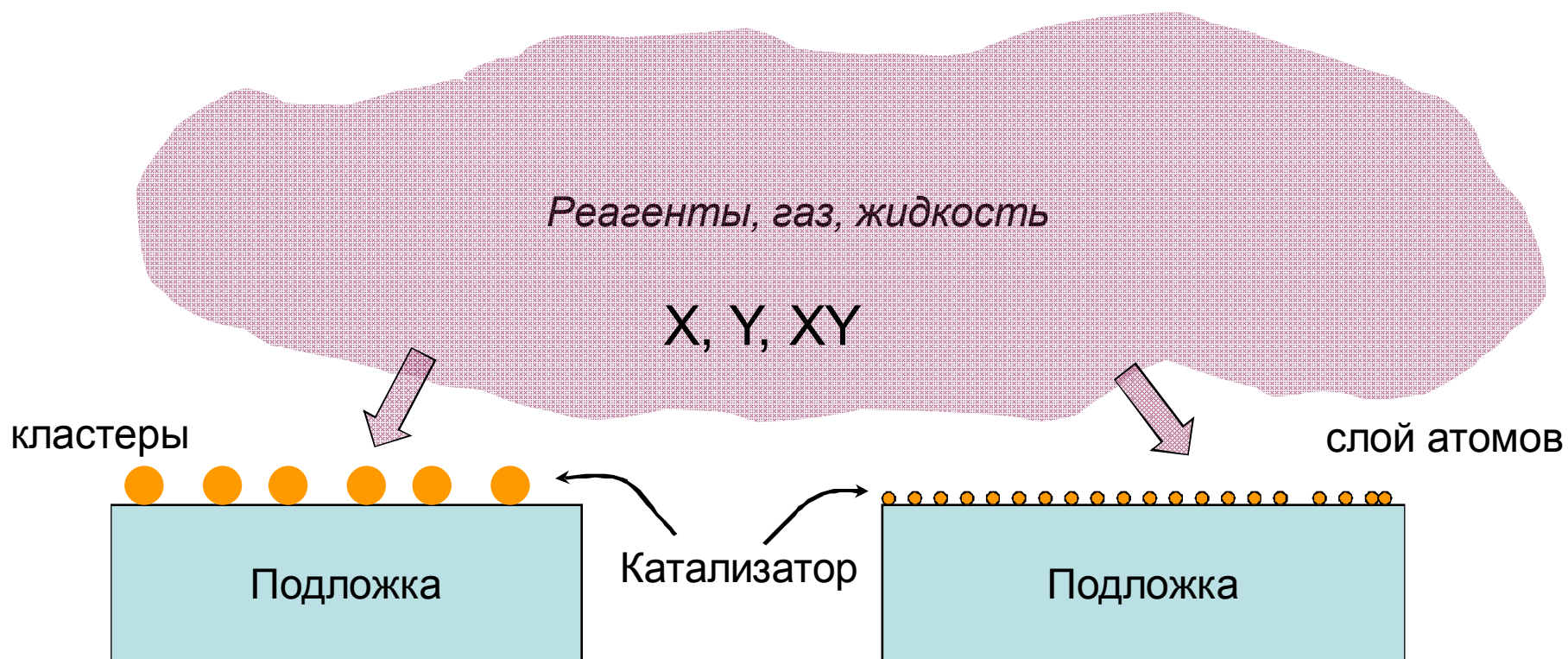


НАНО

Гетерогенный катализ.

Несколько общих слов...

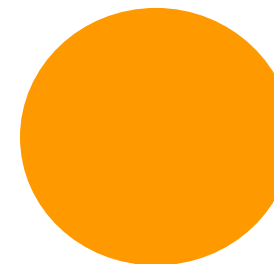
# Гетерогенный катализ, нанесенные катализаторы...



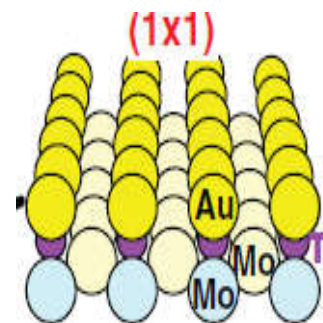
# Размеры ....

Атом золота:  $R = 1,7 * 10^{-10} \text{ м} = 1,7 \text{ \AA}$

Кластер золота,  $R = 3 * 10^{-9} \text{ м} = 6 \text{ нм}$ , содержит 5500 атомов



Монослой атомов золота,  $3 * 10^{15}$  атомов на  $\text{см}^2$

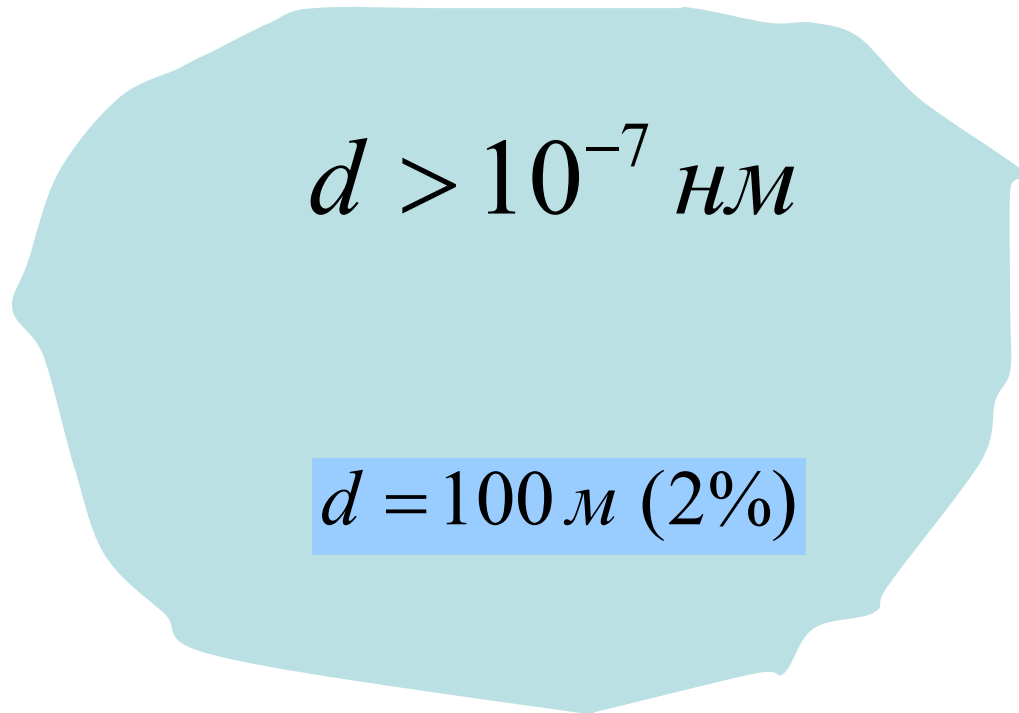




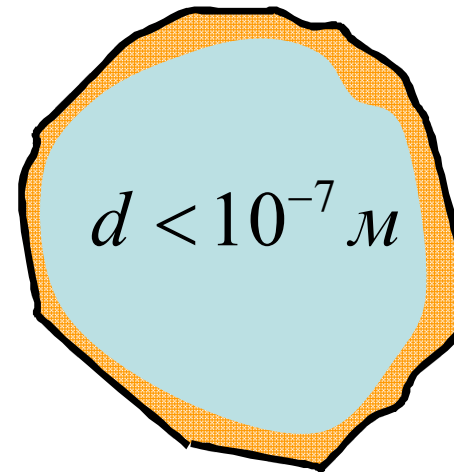
# Катализатор: поверхность и объем

$$\frac{S}{V} \sim 1/r$$

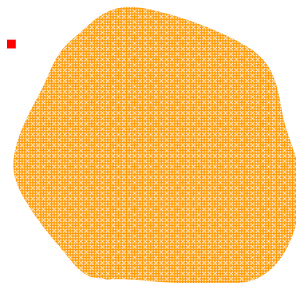
**МАКРО...**



**Микро...**



**нано...**

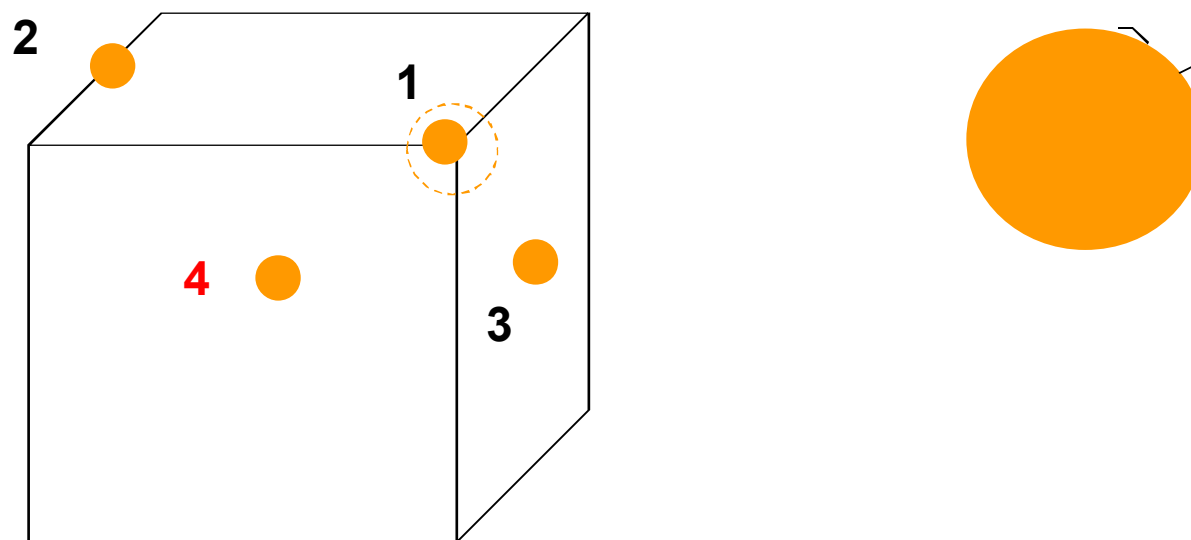


$d = 5 \times 10^{-9} \text{ м}$   
 $= 5 \text{ нм}$

## **Активный центр, каталитический центр:**

Место на поверхности (атом, группа атомов, группа молекул)  
к которому прикрепляются молекулы-реагенты для  
эффективного проведения каталитической реакции.

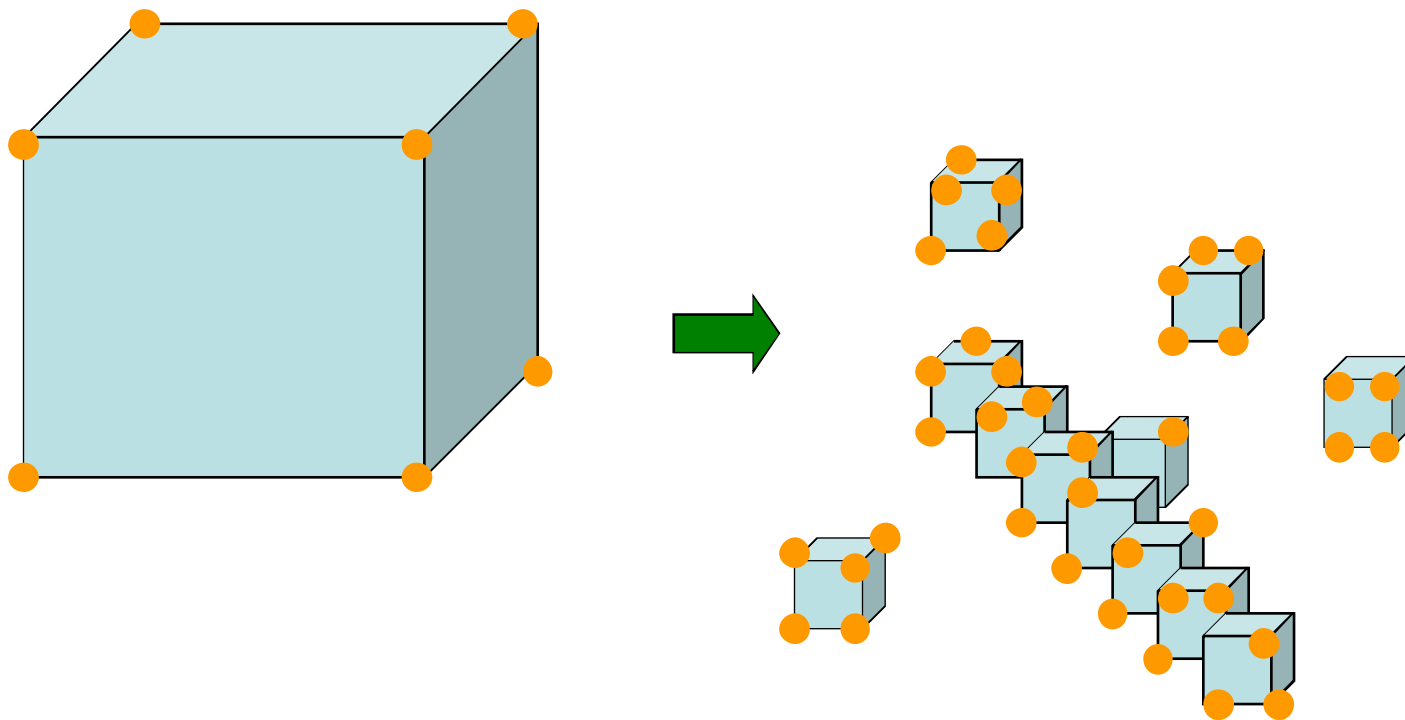
В катализе «работают атомы» 1, 2, 3. Атом 4 – внутри.



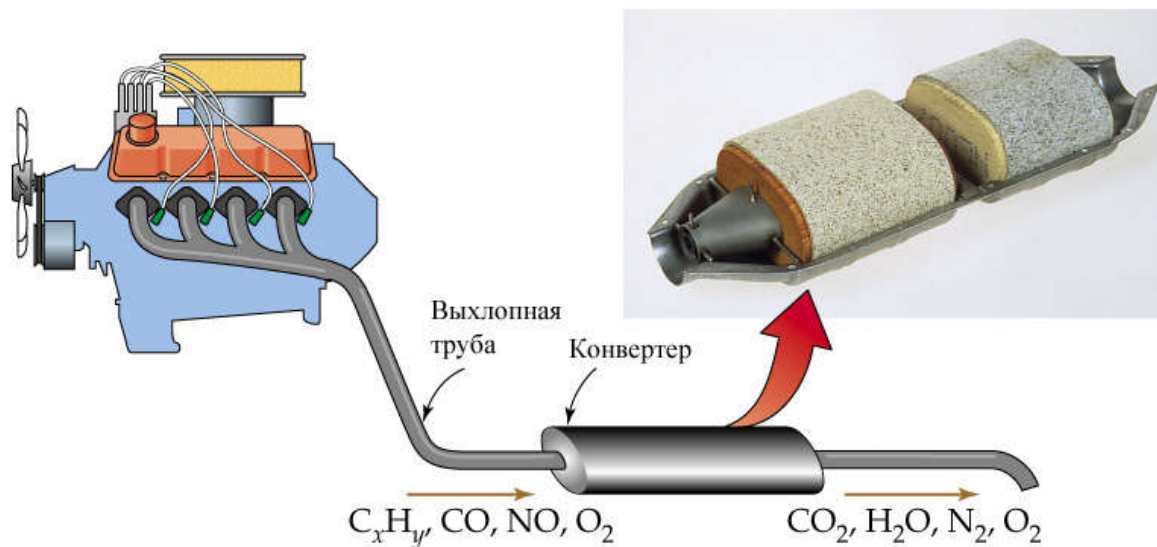
В катализе «атомы 1, 2, 3» работают по-разному.

**Селективность !**

# Увеличение количества активных атомов при дроблении



# Окисление CO на поверхности Pt, Au



Количество благородного металла – 2-4 г.

Цена 2015 году – 2 000 -2500 рублей за грамм

## Какое утверждение относительно активных центров катализаторов **верно**?

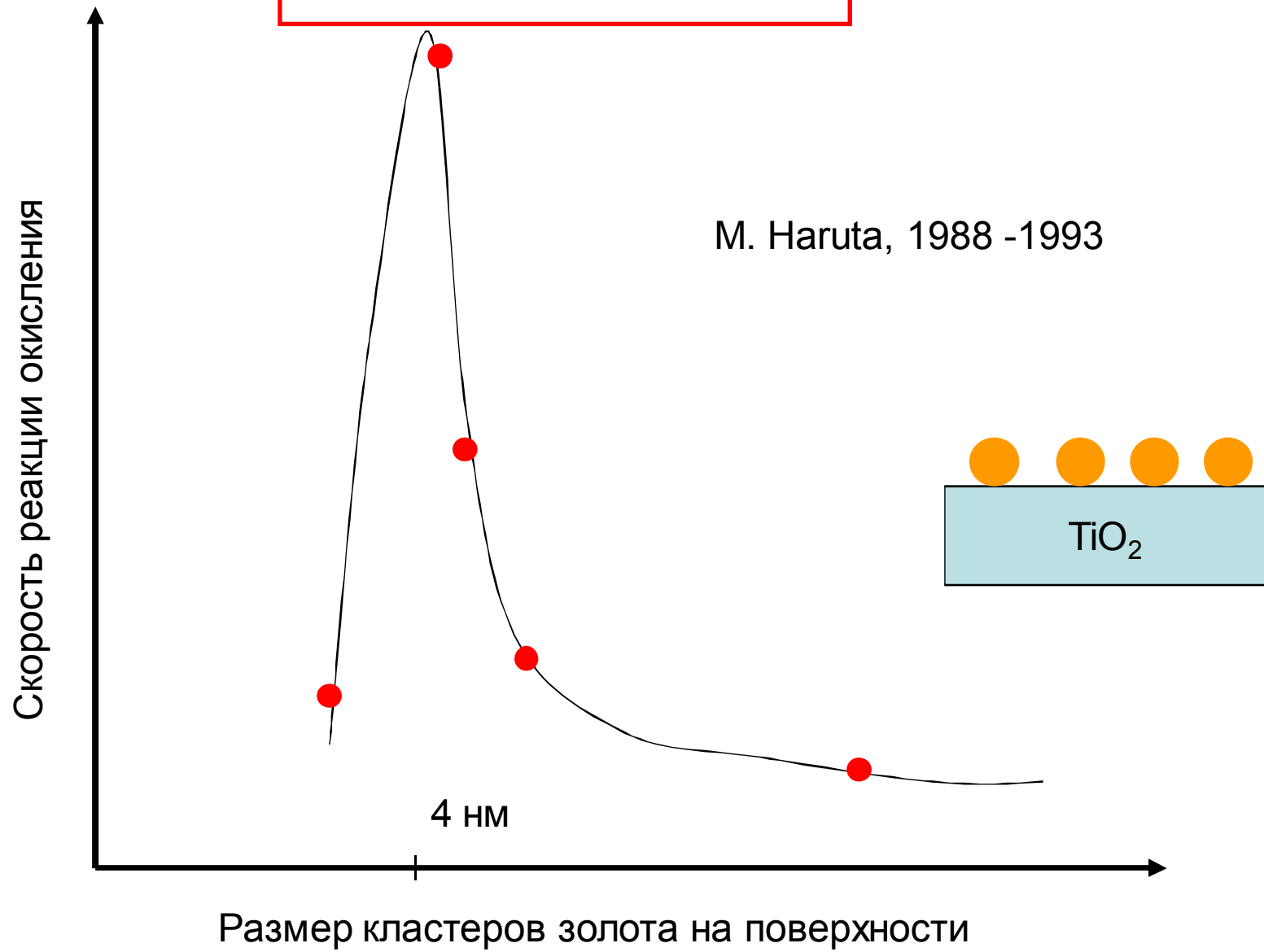
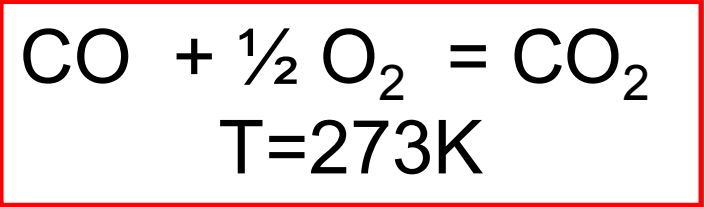
- 1) Количество активных центров растет с уменьшением размера частицы-катализатора.
- 2) Количество активных центров (в расчете на грамм  $v=va$ ) растет с уменьшением размера частицы-катализатора. ;
- 3) Количество активных центров (в расчете на грамм  $v=va$ ) падает с уменьшением размера частицы-катализатора. ;;
- 4) Активный центр на поверхности частицы-катализатора золота стоит  $10^{-15}$  рубля;

# Работа Харуты

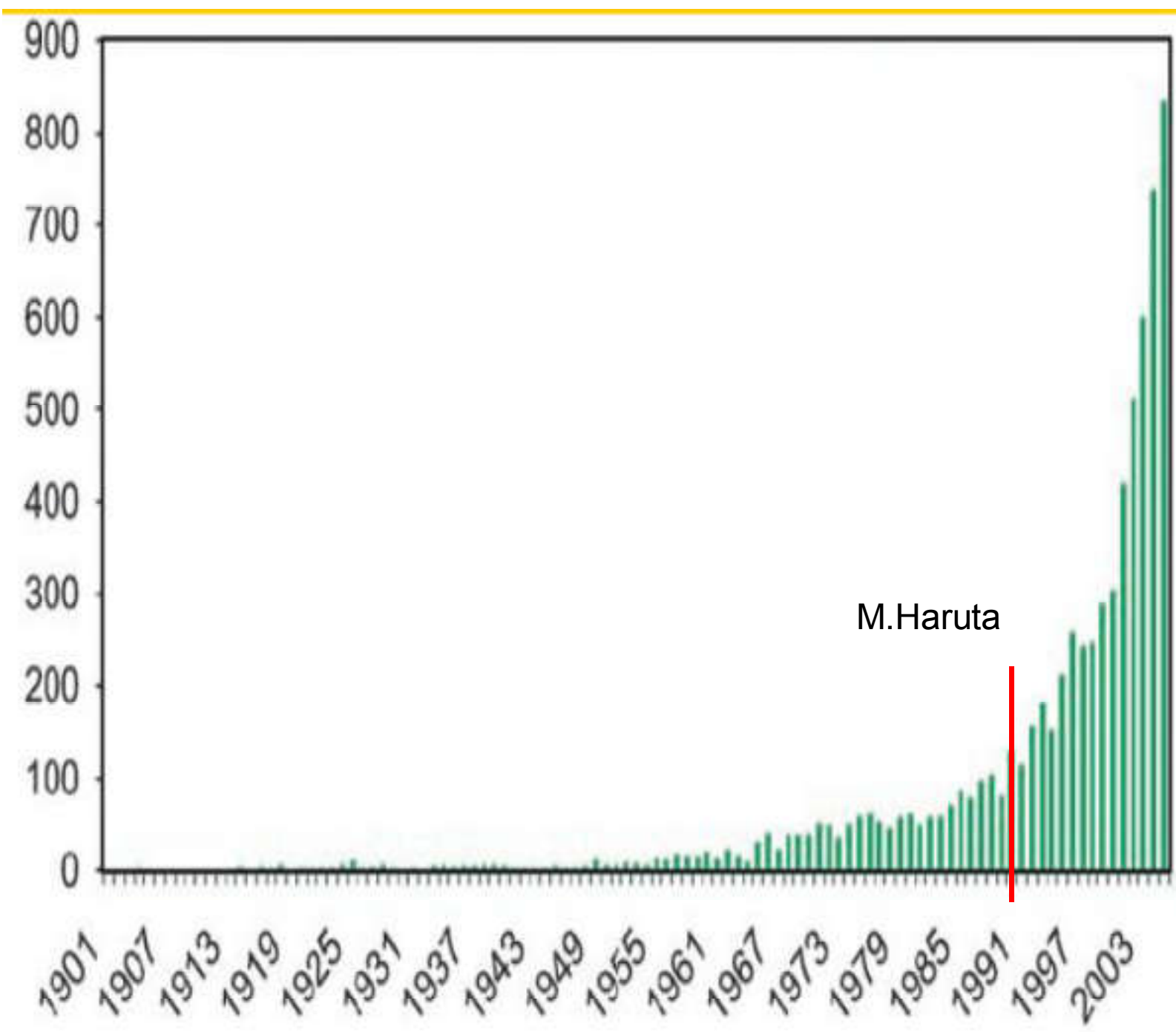
JOURNAL OF CATALYSIS **144**, 175–192 (1993)

Low-Temperature Oxidation of CO over Gold Supported on TiO<sub>2</sub>,  
 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

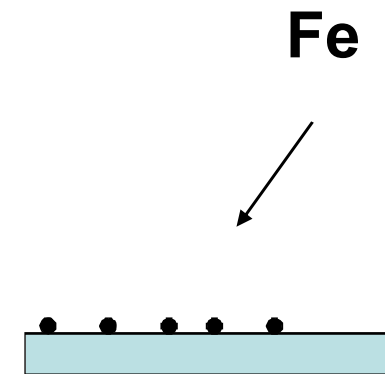
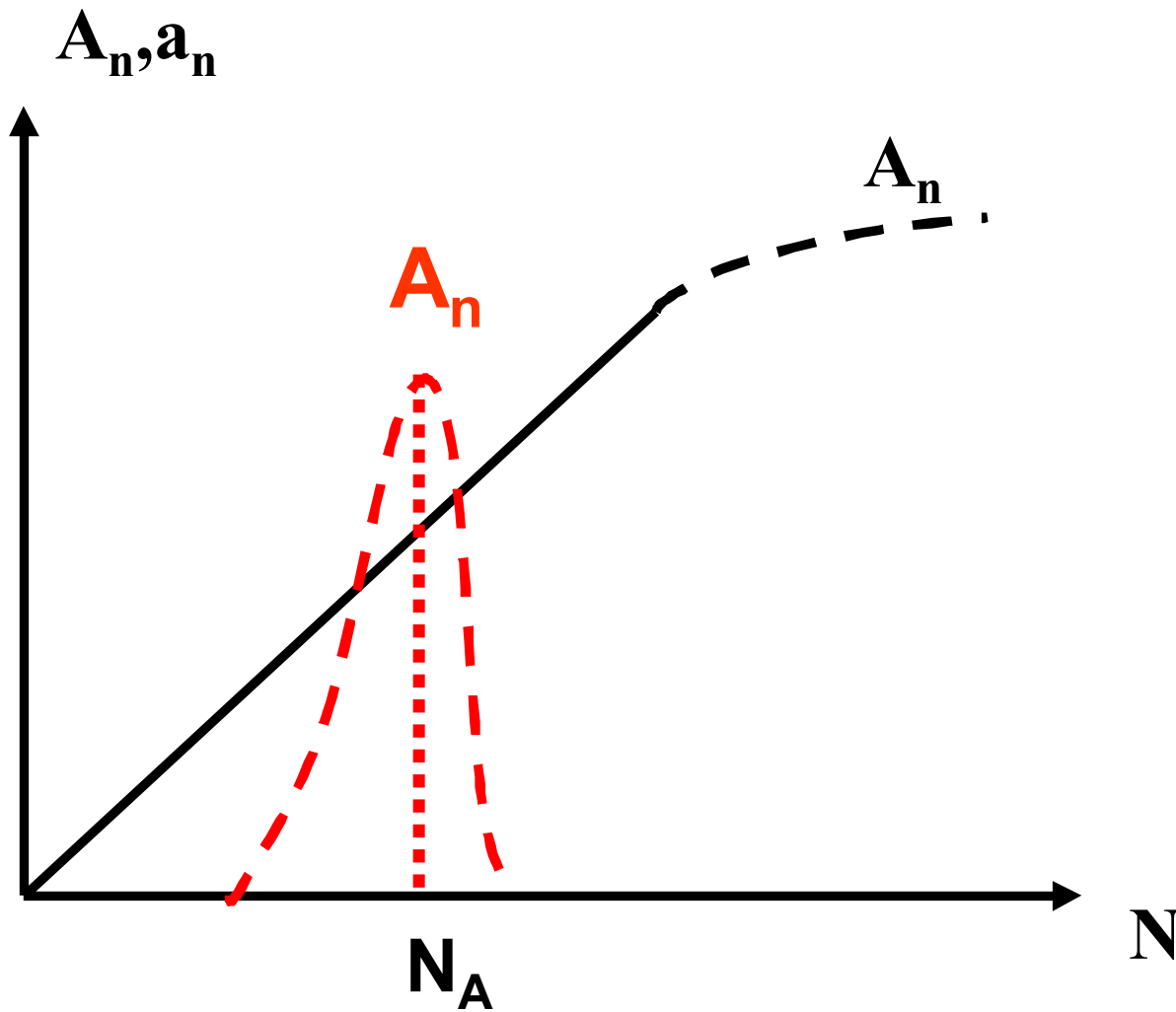
MASATAKE HARUTA,<sup>\*,1</sup> SUSUMU TSUBOTA,<sup>\*</sup> TETSUHIKO KOBAYASHI,<sup>\*</sup>  
HIROYUKI KAGEYAMA,<sup>\*</sup> MICHEL J. GENET,<sup>†</sup>  
AND BERNARD DELMONT<sup>†</sup>





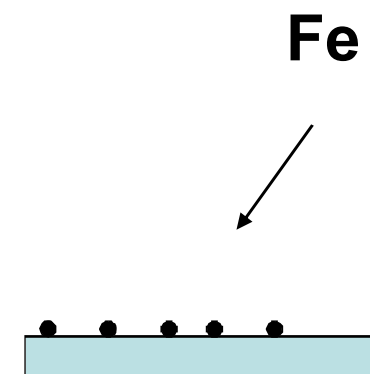
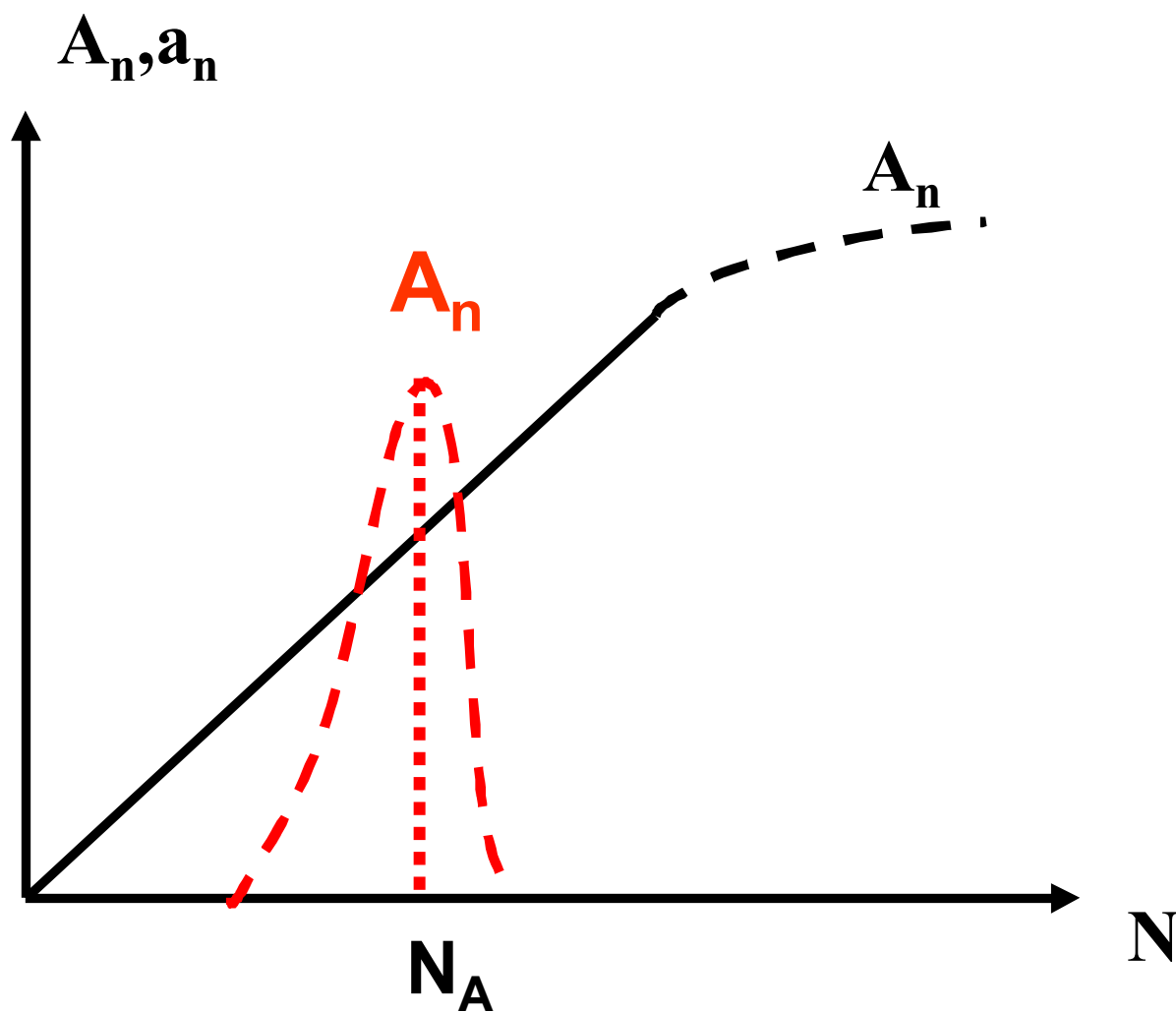


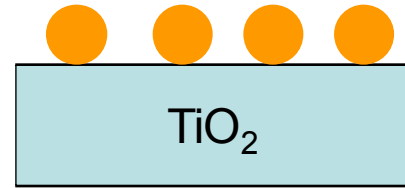
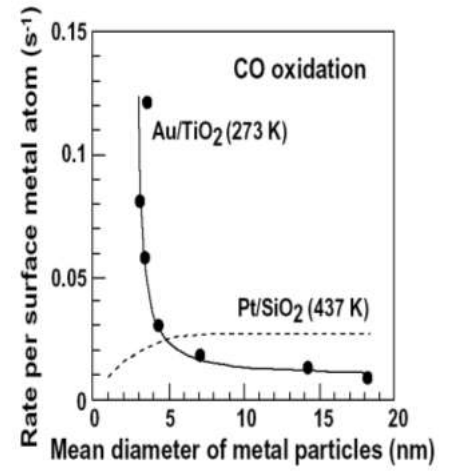
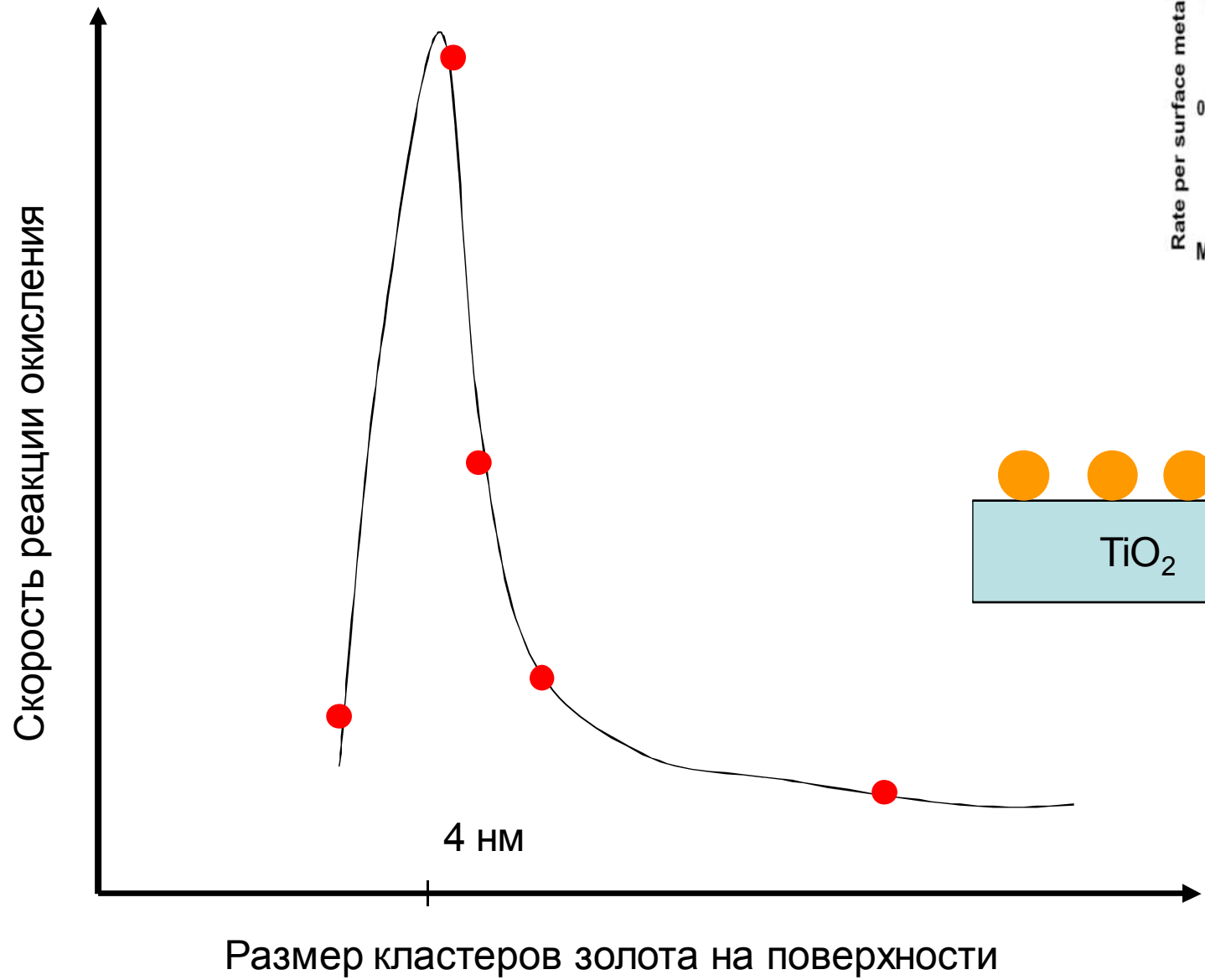
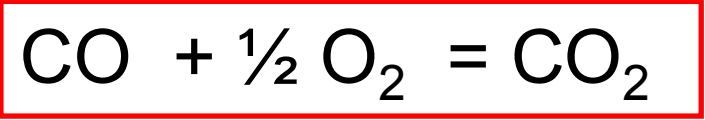
# Активность нанесенных катализаторов

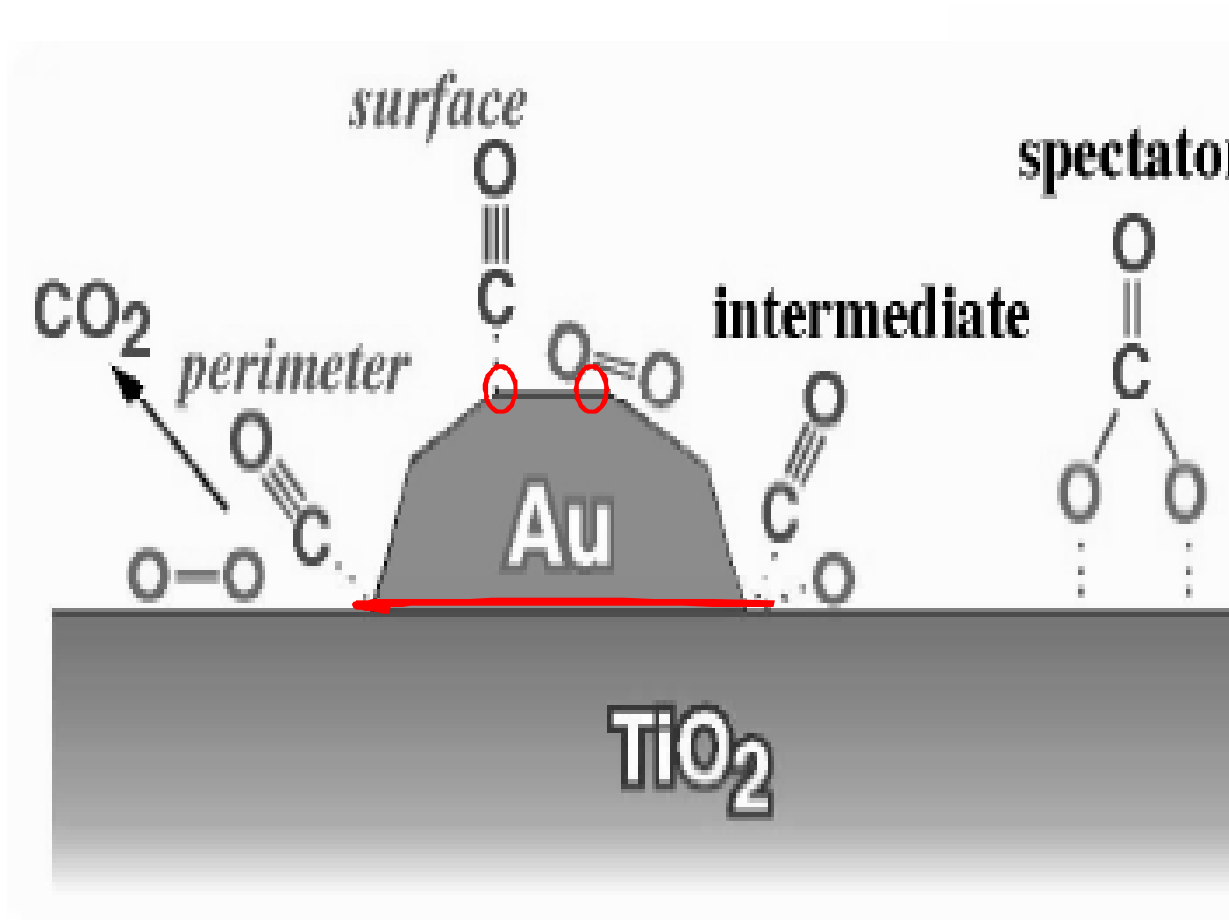




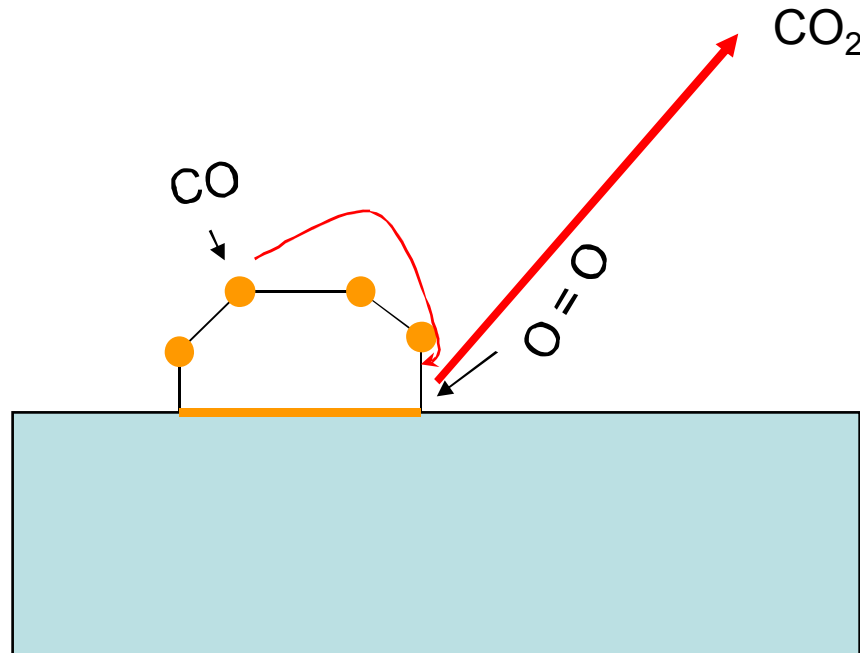
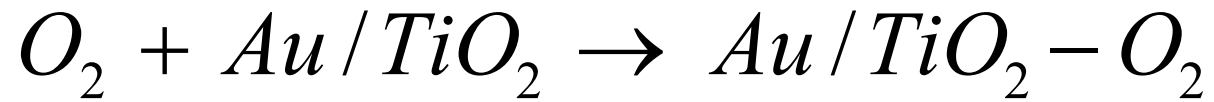
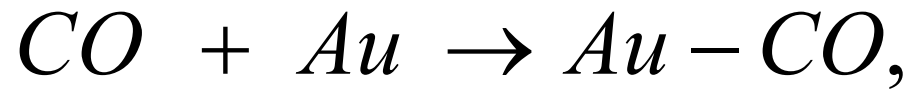
# Активность нанесенных катализаторов

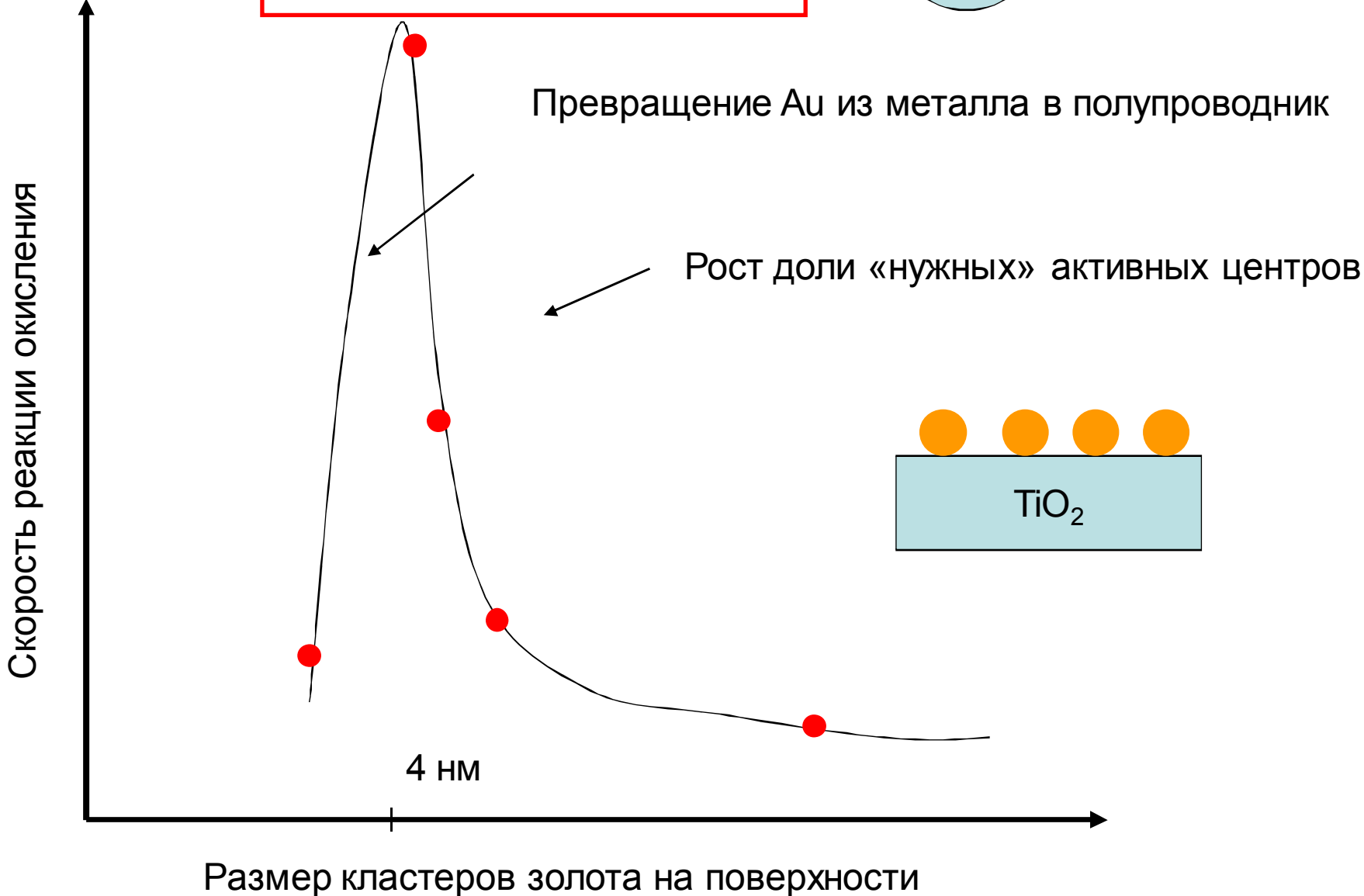
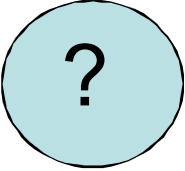
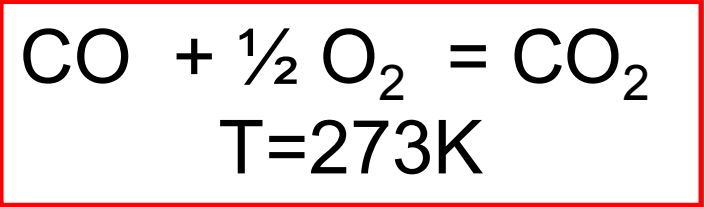






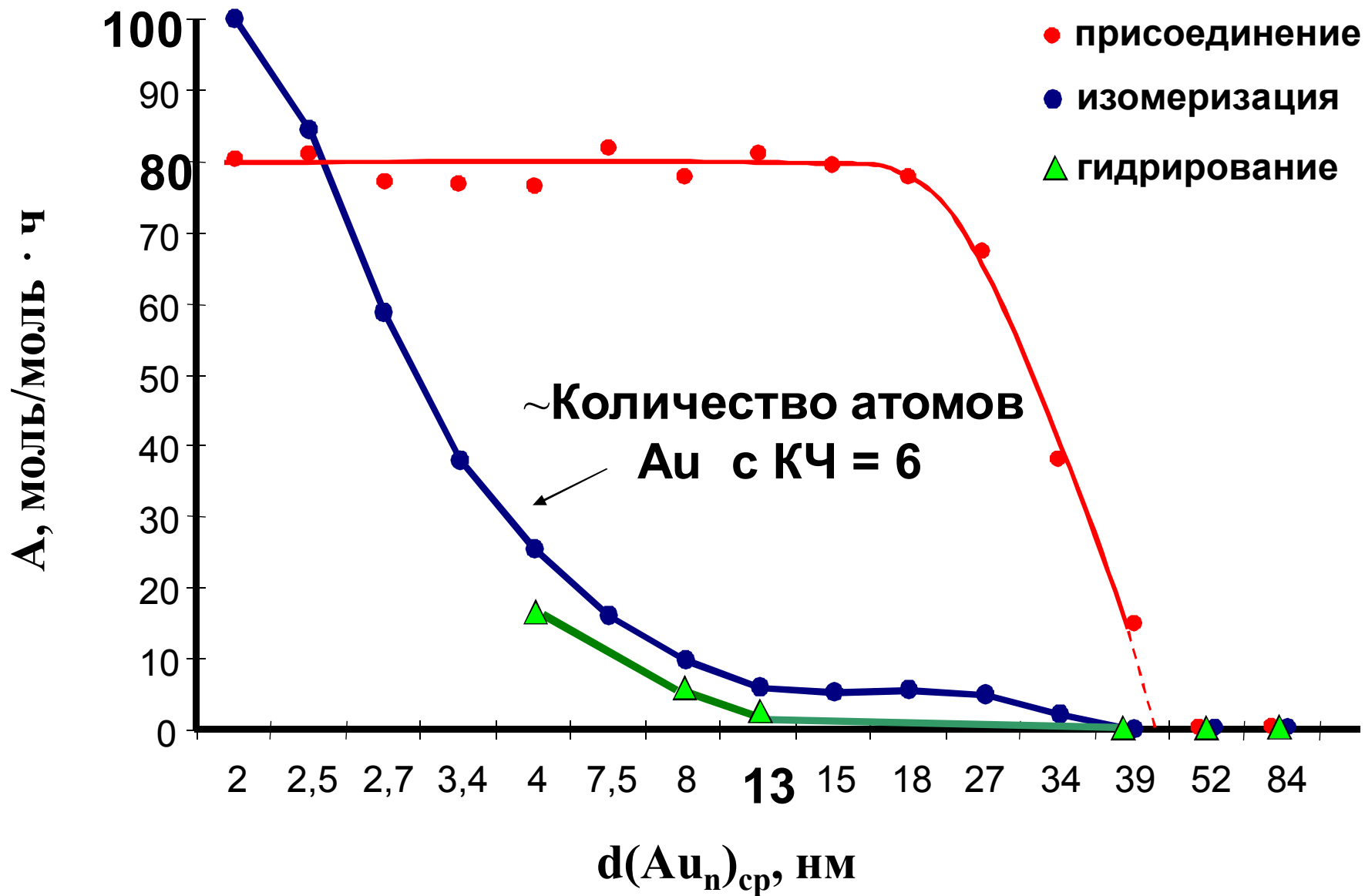
Haruta, 2004



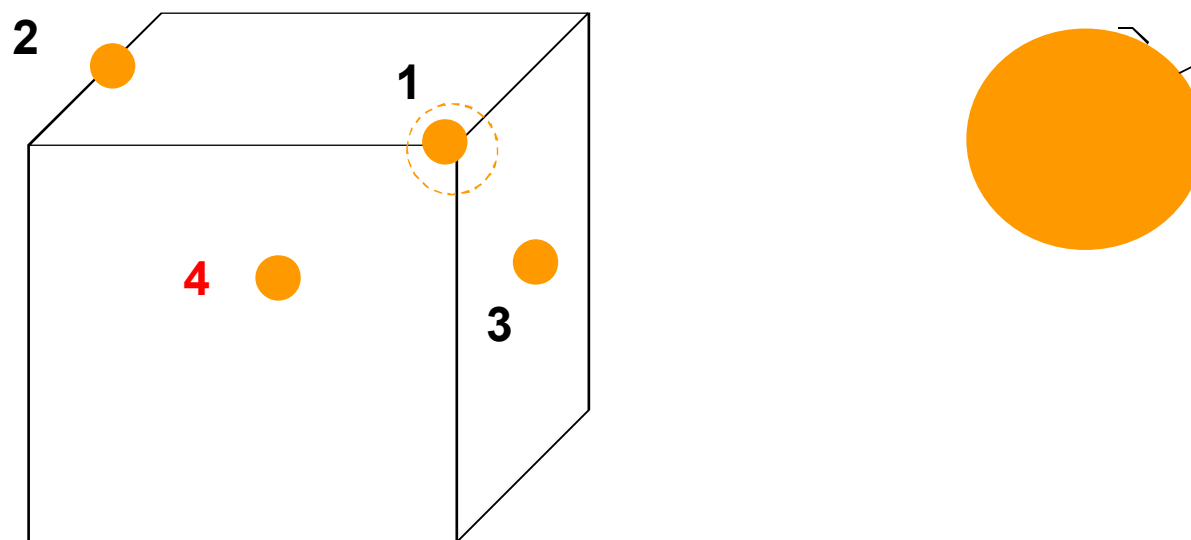




Зависимости каталитической активности (А) от размера наночастиц Au в реакциях с участием аллилбензола ( $C_6H_5CHCH_2CH_2$ ).



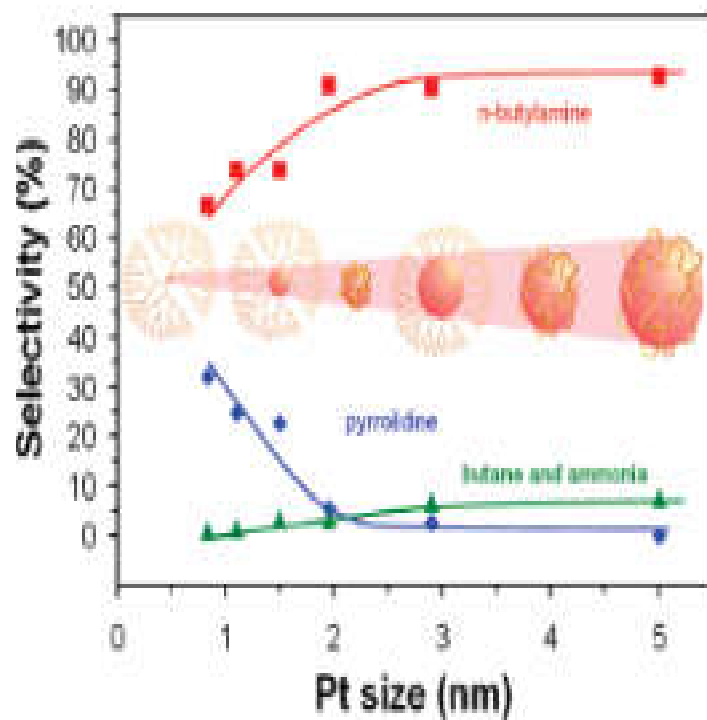
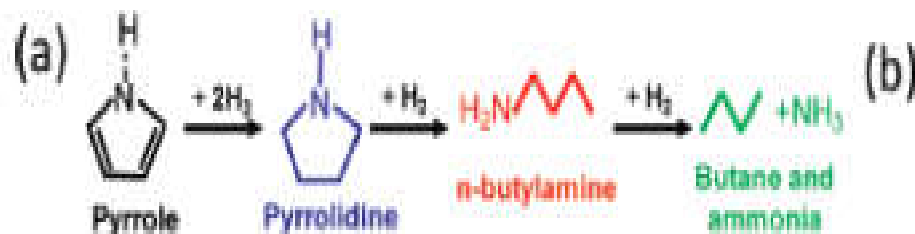
В катализе «работают атомы» 1, 2, 3. Атом 4 – внутри.



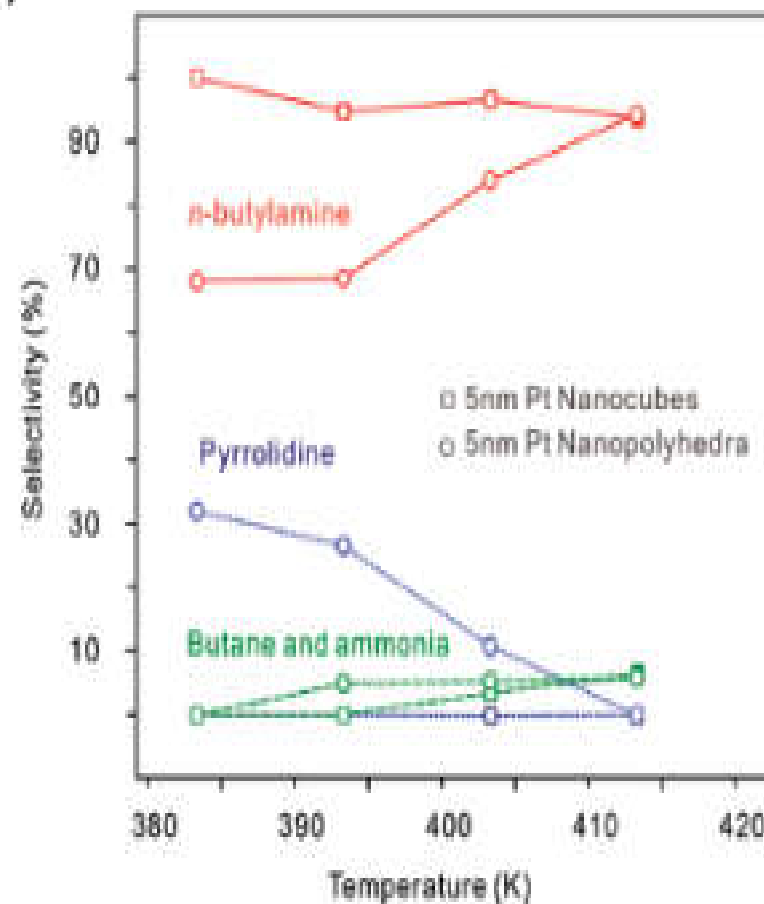
В катализе «атомы 1, 2, 3» работают по-разному.

**Селективность !**

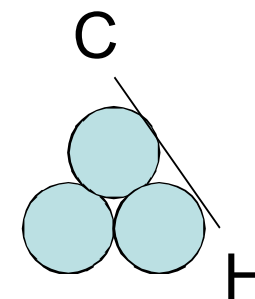
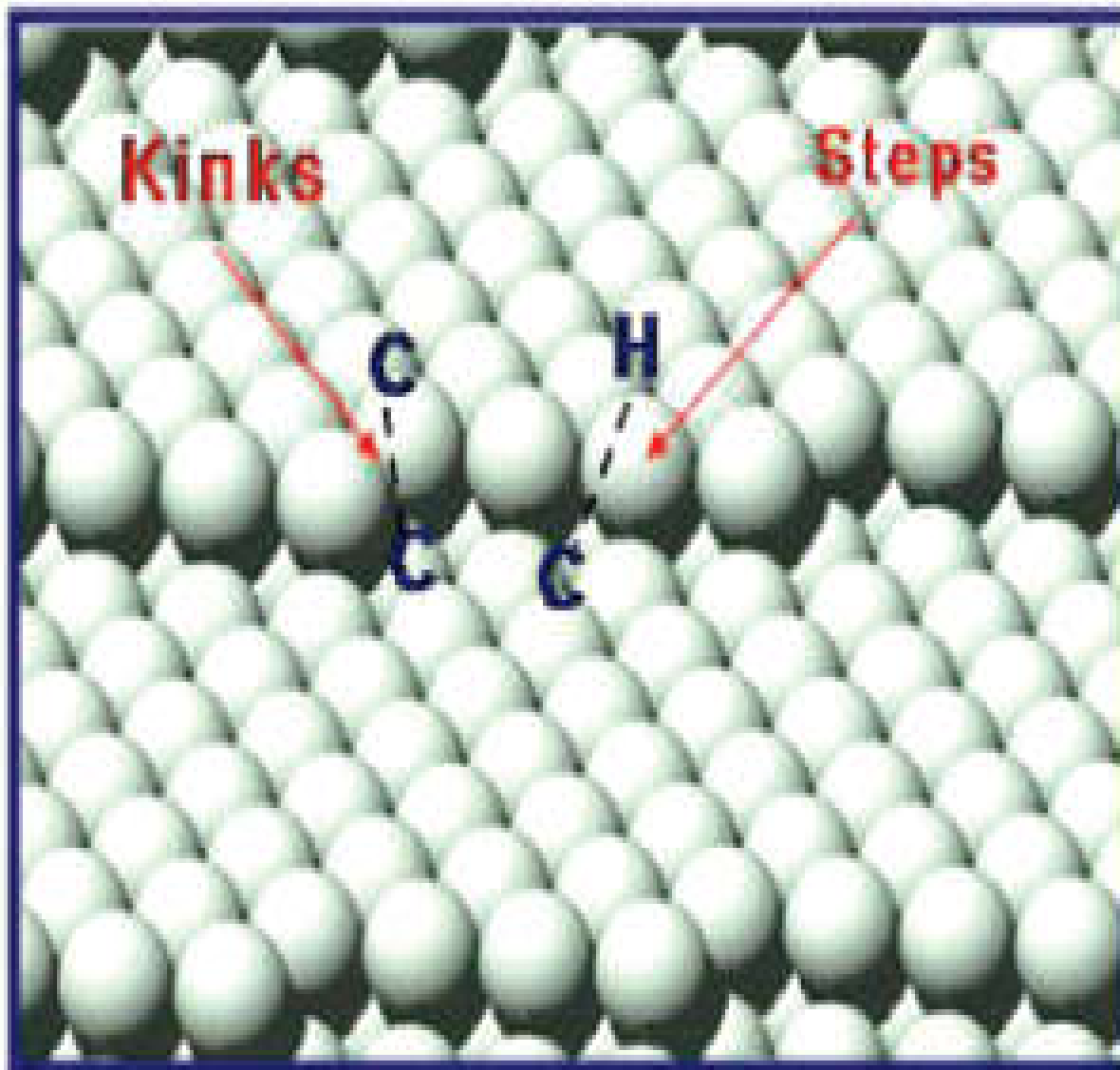
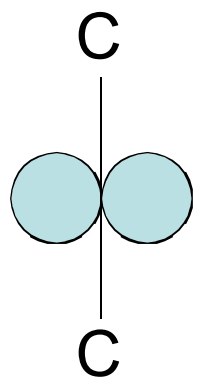
# Катализ: размер и форма кластеров Pt на подложке.



(b)

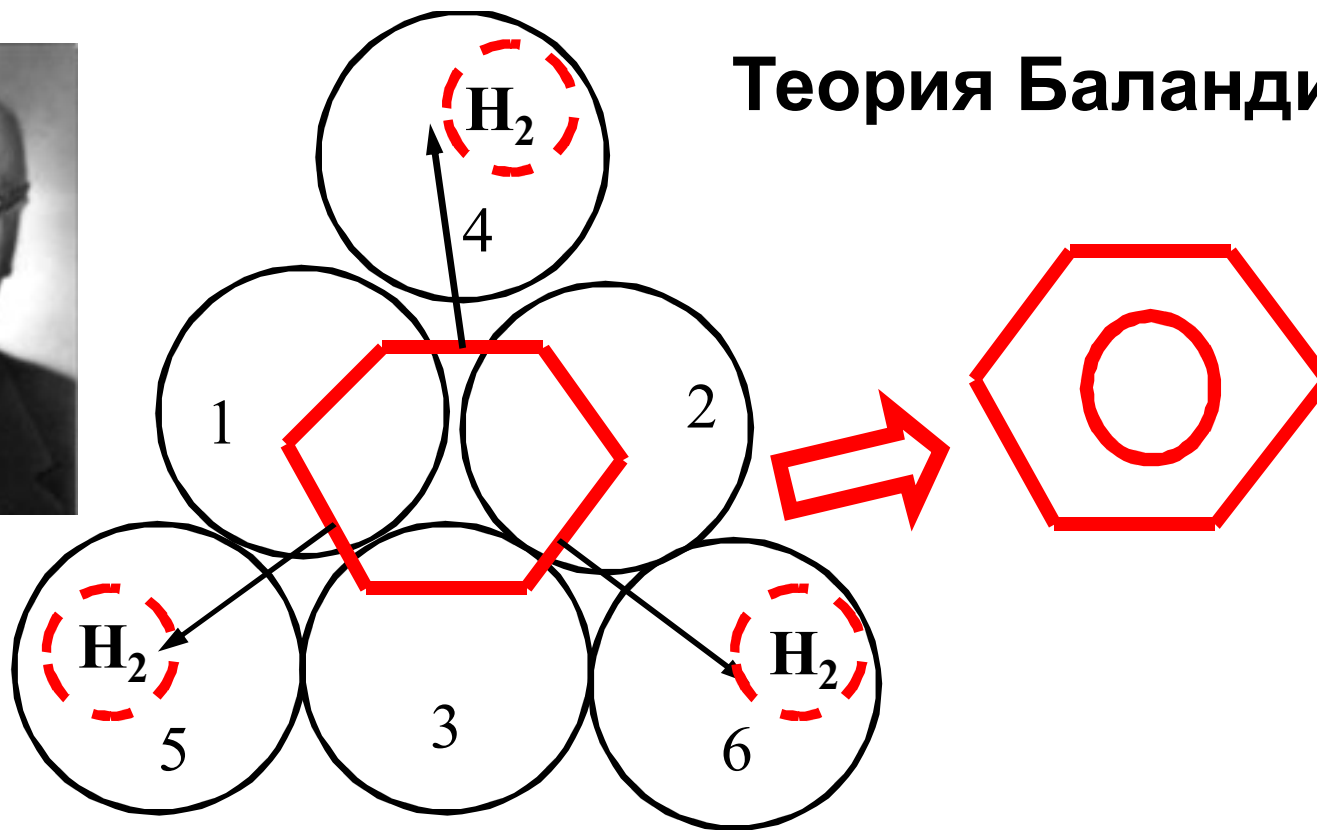


# Катализ на платиновой поверхности

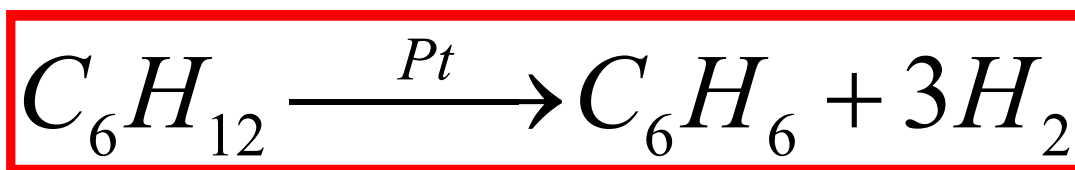
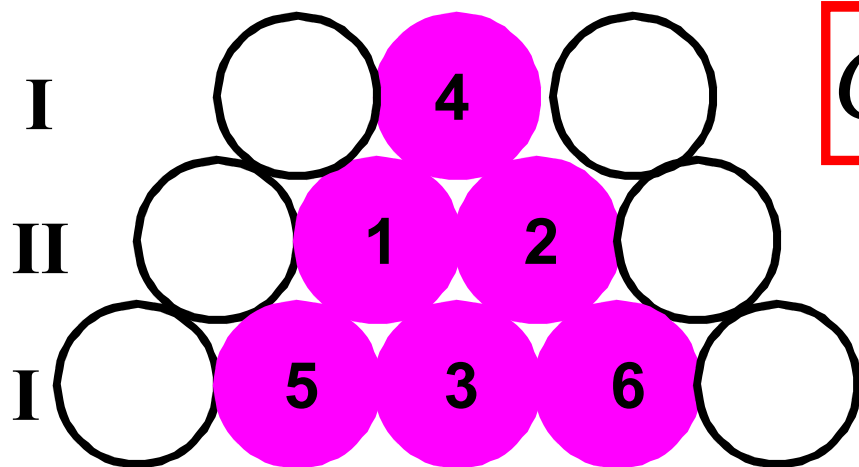




# Теория Баландина



Pt



# Соображения Баландина....

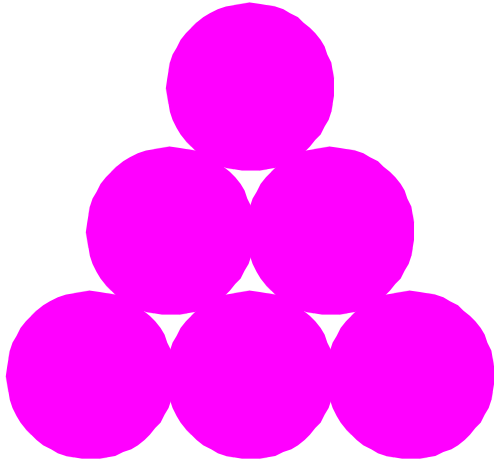


Pt, Ni, Rh Me-Me,  $r = 0.248-0.277$  нм



Mo, Ba ??

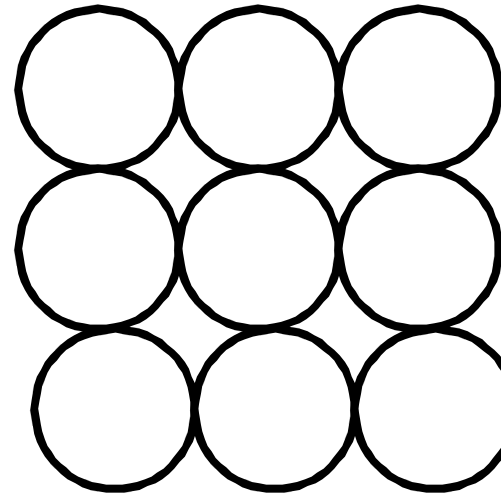
I



II

I

I



I

I

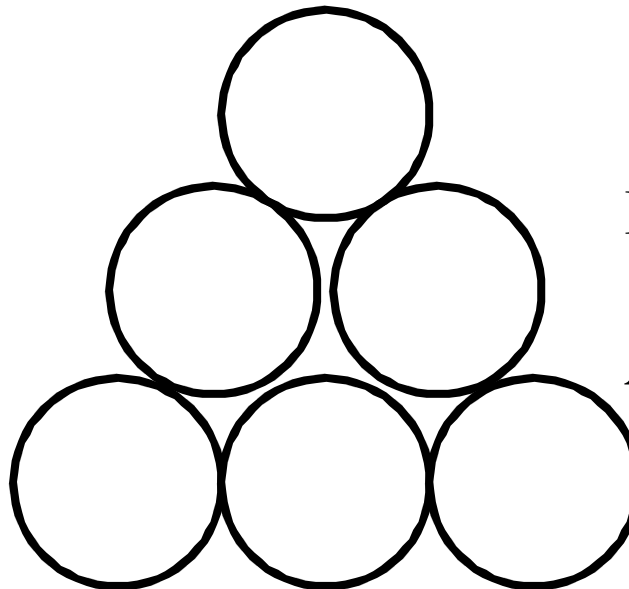


$r = 0.154$  нм

I

II

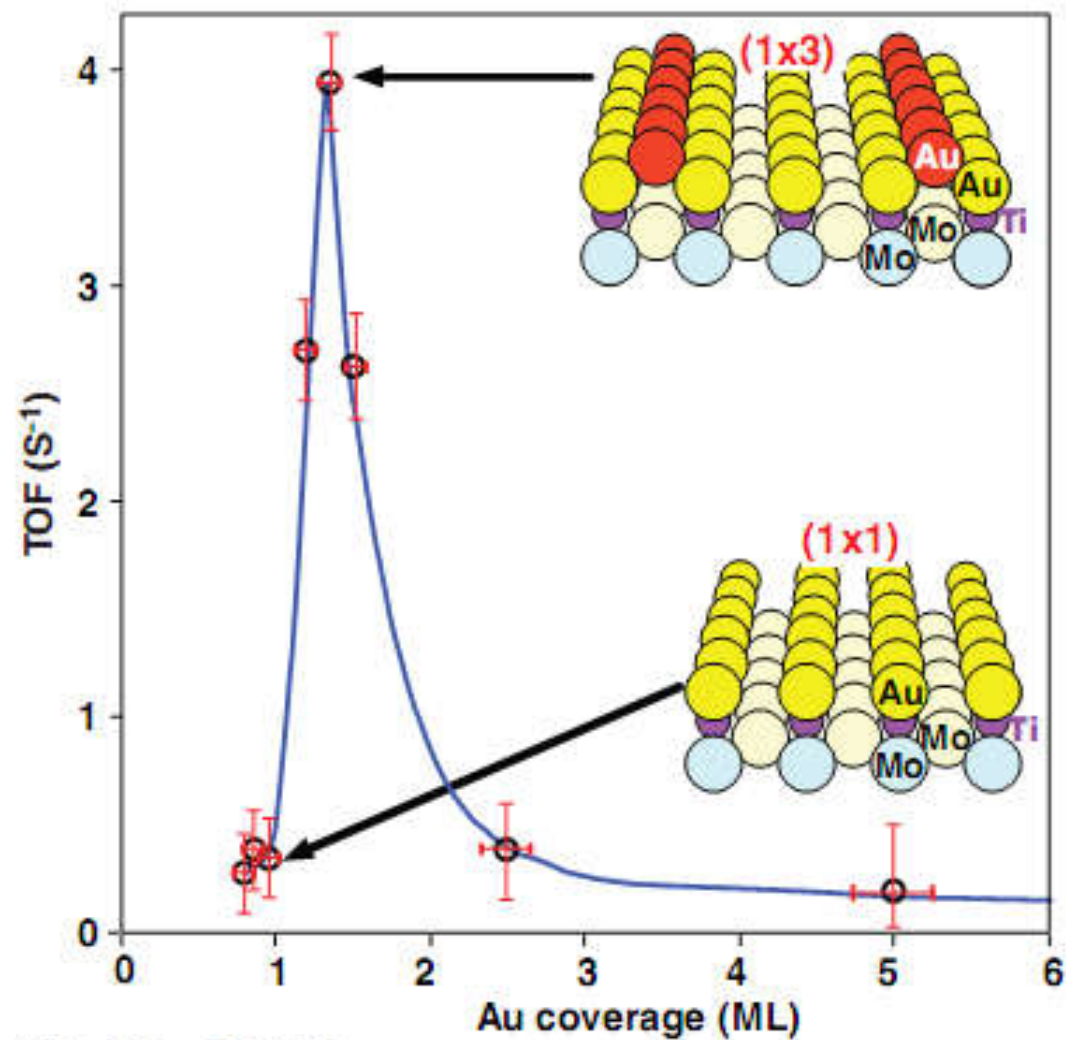
I



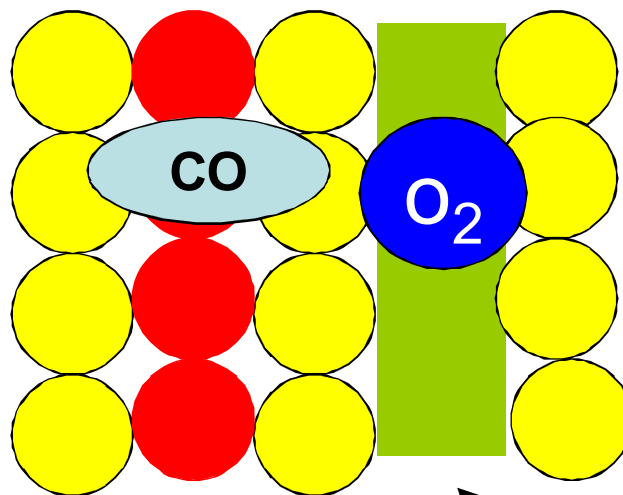
Pb – Pb,  $r = 0.350$  нм, ?

Au – Au,  $r = 0.288$  нм, ?

# Оптимальная структура для каталитического окисления CO.



# Оптимальная геометрия для реакции



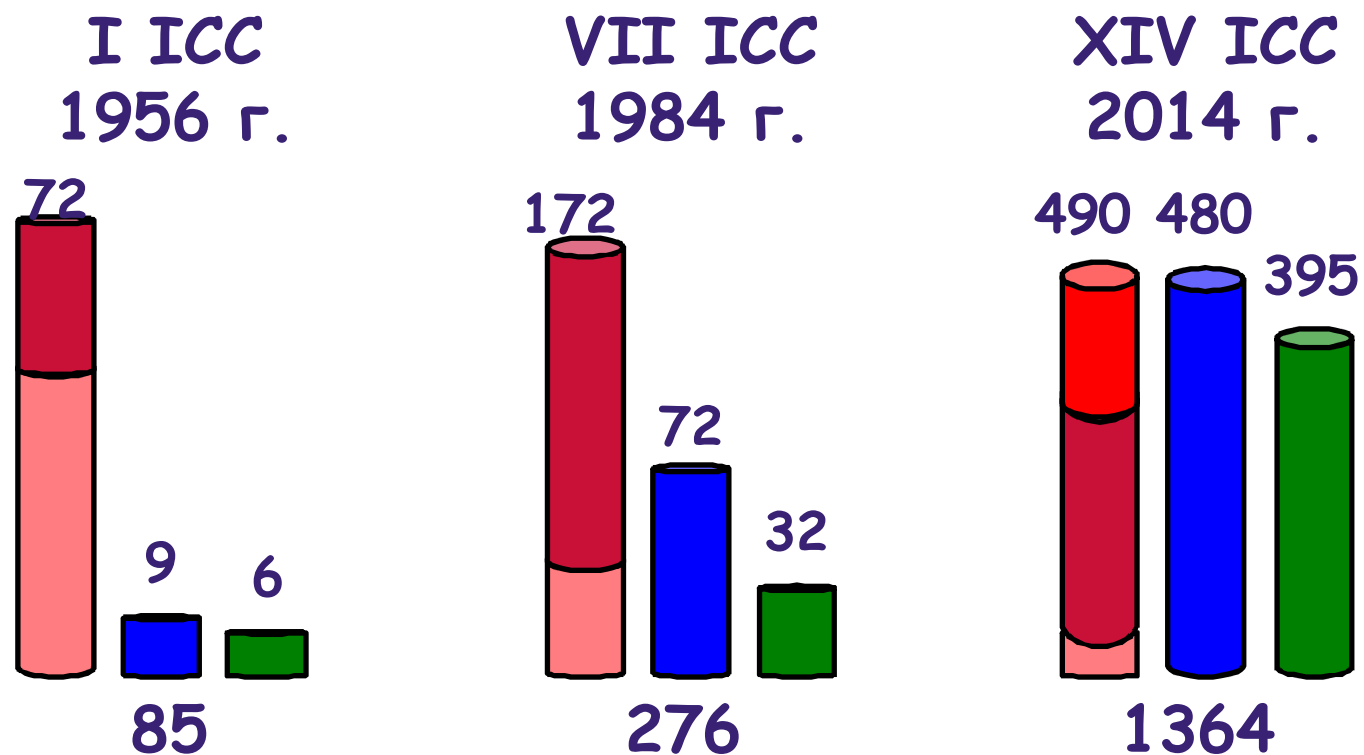
Подложка !



Главное –  
«интригующий размерный эффект»,  
возможность подбора размера.

Дизайн (реальный) катализатора!

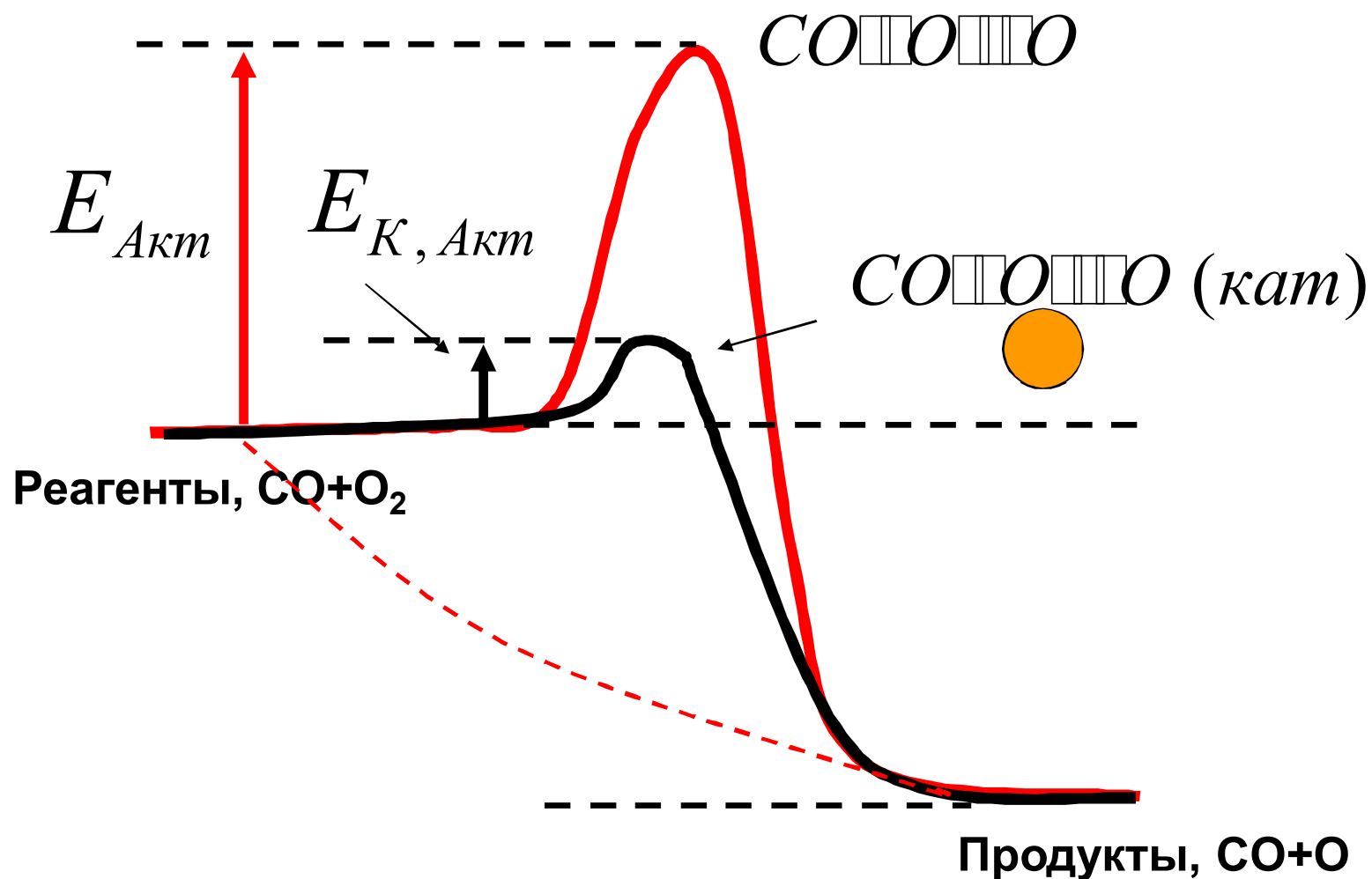
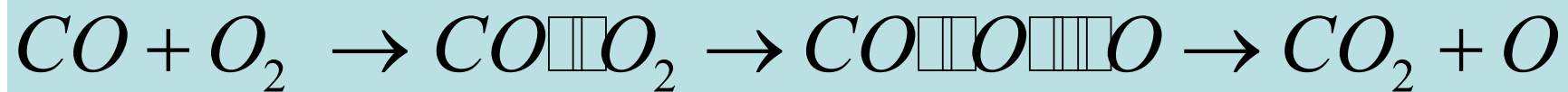
# Историческая справка: анализ трудов конгресса по катализу



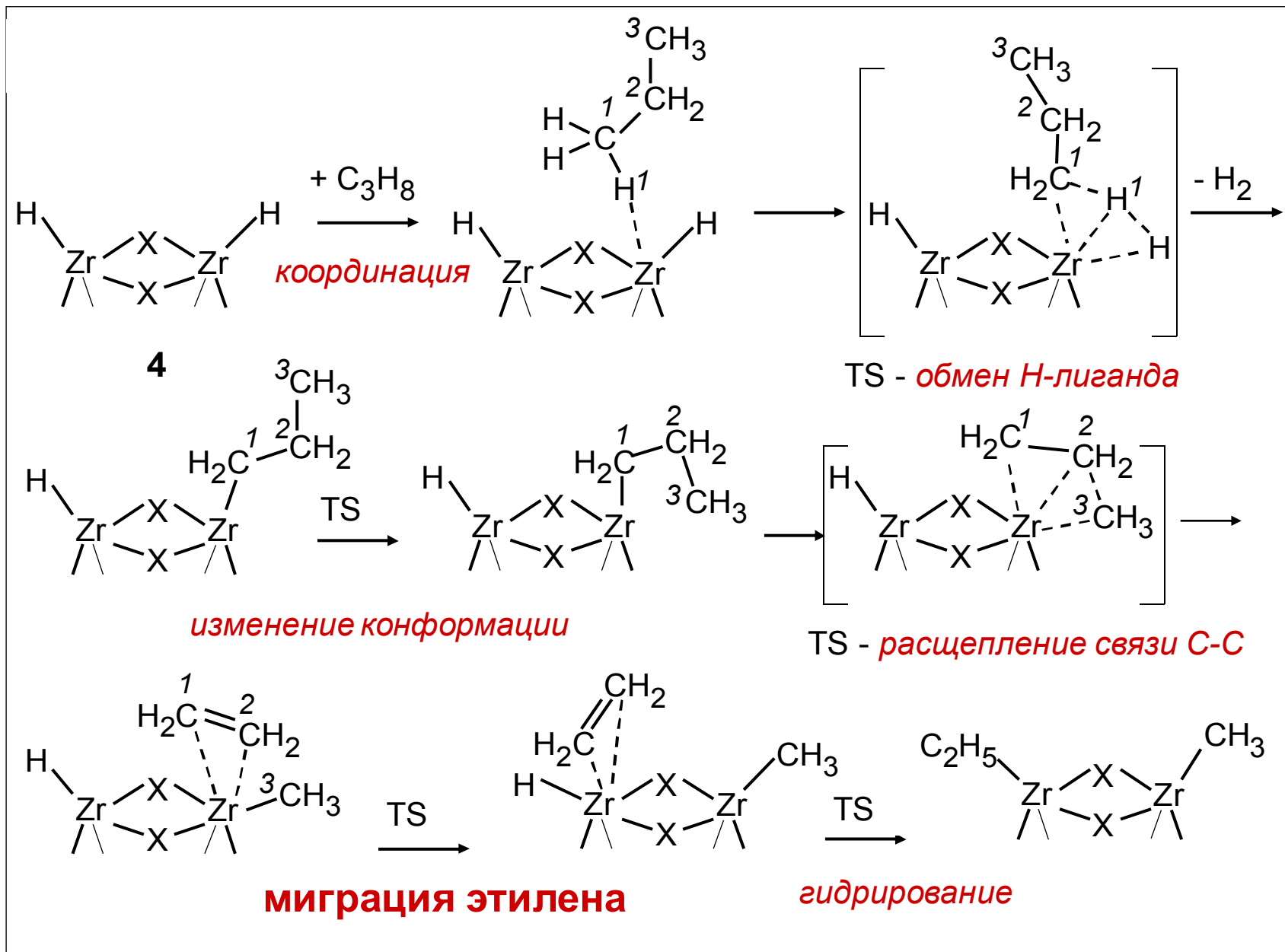
- Фундаментальные аспекты; механизмы катализа
- кинетика ■ физико-химические методы
- in situ методы; теоретические расчеты
- Дизайн катализаторов ■ Разработка процессов

# Современная теория катализа

# Теория активированного комплекса....



## Фрагмент механизм реакции $C_3H_8 + H_2 = C_2H_6 + CH_4$



# Сегодня мы обсуждали:

Катализ, гетерогенный катализ на нанокатализаторах.

Темы:

1) Определение понятия катализ. *T/d и кинетические ограничения для химической реакции.*

*2) Нанокатализ: особенности, преимущества, история, примеры.*

*3) Как теория активированного комплекса описывает работу нанокатализатора?*

Сегодняшнюю лекцию нужно было назвать:

а) Катализ на одиночных атомах ;

б) Катализ на отдельных молекулах;

в) Катализ на изолированных наночастицах;

г) Катализ на наноструктурах

Говорят, что катализ – это не наука, а .....

а) спорт;

б) искусство;

в) пустая трата времени

г) игра в рулетку



## Какое утверждение относительно нанокатализаторов неверно?

- 1) Нанокатализатор не расходуется в химической реакции;
  - 2) Нанокатализатор не меняет свободную энергию химической реакции;
  - 3) Нанокатализаторы увеличивают скорость реакции;
  - 4) Нанокатализаторы имеют характерный размер  $10^{-6}$  м
-

## Какое свойство отличает нанокатализатор от катализатора?

- 1) Нанокатализатор участвует в химической реакции;
  - 2) Нанокатализатор увеличивает скорость реакции;
  - 3) Каталитической активностью нанокатализатора можно управлять, меняя характерный размер;
  - 4) Нанокатализаторы дешевы
-

Спасибо за внимание !

«Катализ на наноструктурах» :

*[korobov.chem.msu.ru](http://korobov.chem.msu.ru)*