

Лекция 6

Нанокатализ

Катализ – понятие, которое наиболее полным образом характеризует суть химии.

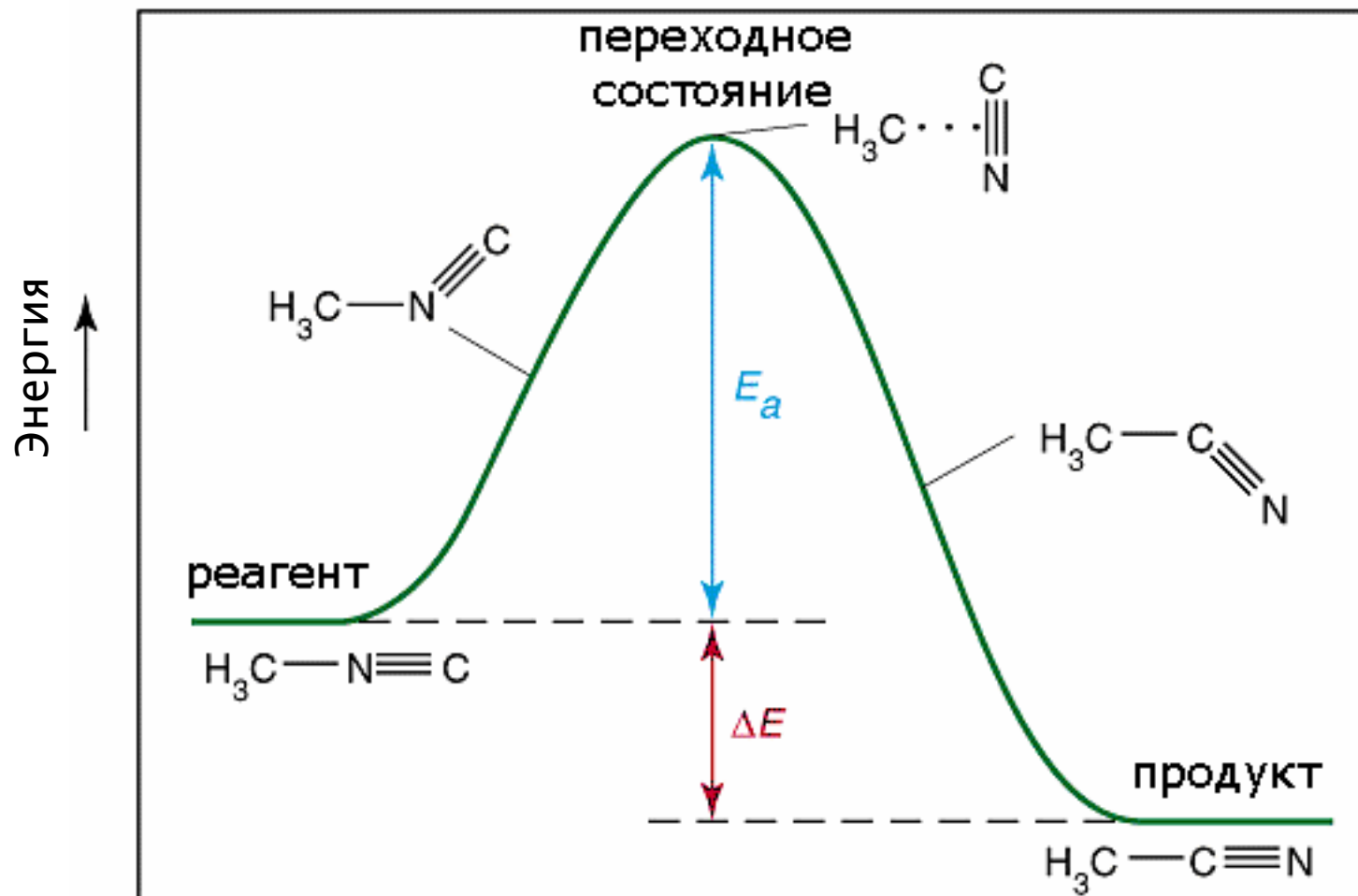
проф. Richard Zare (США)

В.В. Еремин
Химический факультет МГУ

План лекции

1. Общие свойства катализаторов
2. Классификация каталитических реакций
3. Принципы структурного и энергетического соответствия
4. Нанокатализ

Энергетическая кривая химической реакции



Определения

- **Катализ** – изменение скорости химической реакции в присутствии катализаторов.
- **Катализатор** – вещество, участвующее в реакции и изменяющее ее скорость, но остающееся неизменным после того, как химическая реакция заканчивается.

Катализатор:

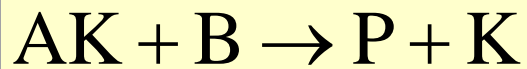
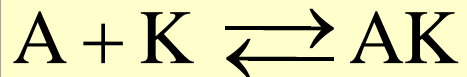
- **участвует в реакции**, образуя интермедиаты с реагентами
- в результате реакции **НЕ расходуется**
- изменяет путь реакции и тем самым **влияет на энергию активации**
- **НЕ влияет на термодинамические характеристики** катализируемой реакции (теплоту реакции, константу равновесия, равновесный выход реакции)

Требования: 1) активность, 2) селективность, 3) устойчивость

Классификация каталитических реакций

- **Гомогенные** – реагенты и катализатор находятся в одной фазе.
- **Гетерогенные** – реагенты и катализатор находятся в разных фазах. Реакция происходит на поверхности катализатора.
- **Ферментативные** – роль катализатора играют ферменты (молекулы белковой природы).

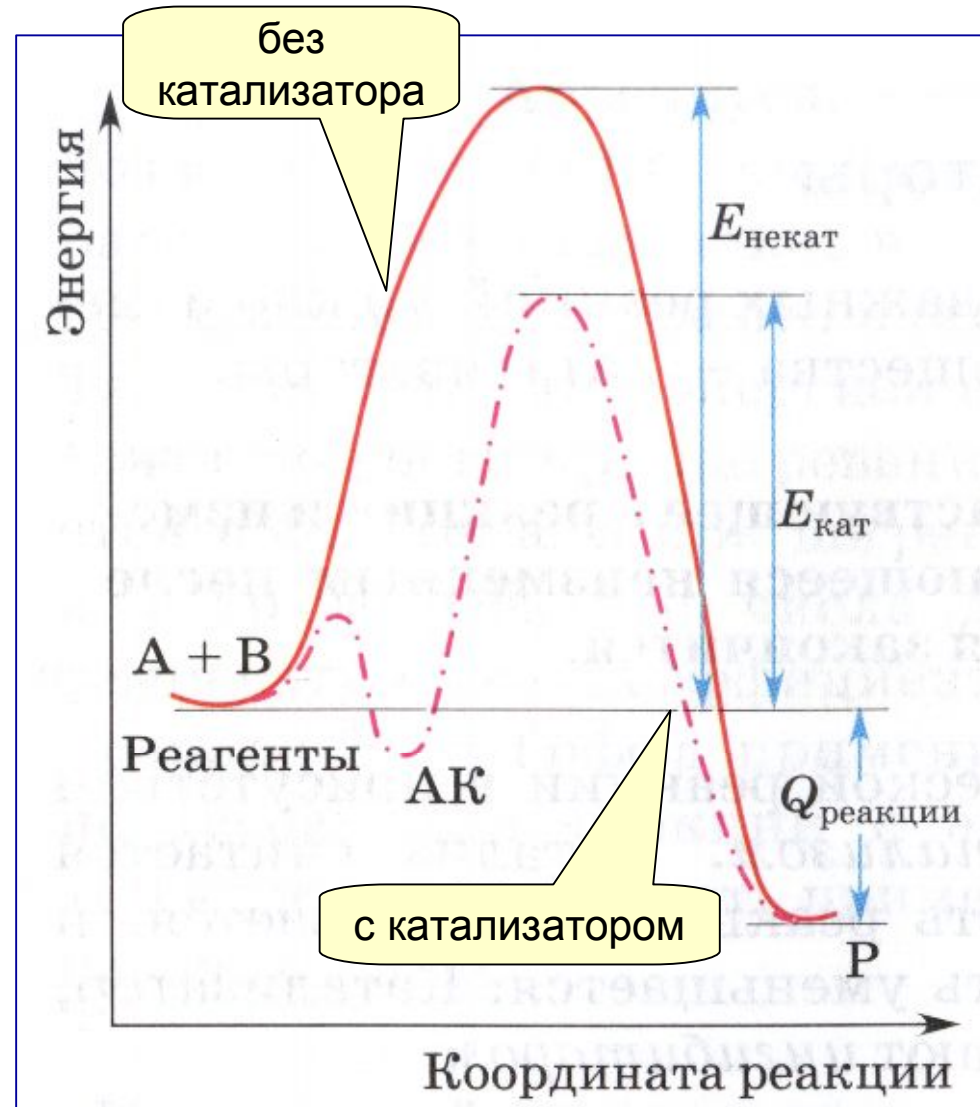
Общая схема катализа



$$\frac{k_{\text{кат}}}{k_{\text{некат}}} \sim \exp\left(\frac{E_{\text{некат}} - E_{\text{кат}}}{RT}\right)$$

Выигрыш в скорости – 60 раз
на каждые 10 кДж/моль
при комнатной температуре

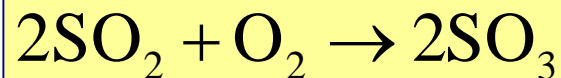
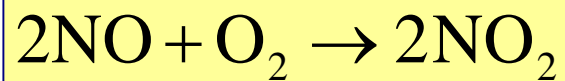
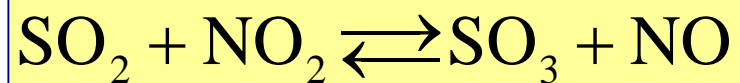
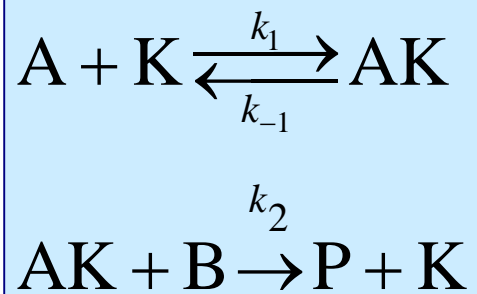
Лекция 6



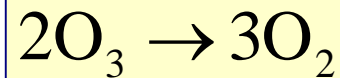
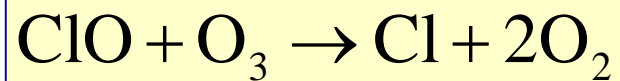
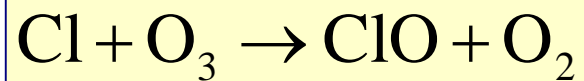
Энергетические профили реакции $A + B \rightarrow P$

Гомогенный катализ

Общая схема



Нитрозное окисление SO_2

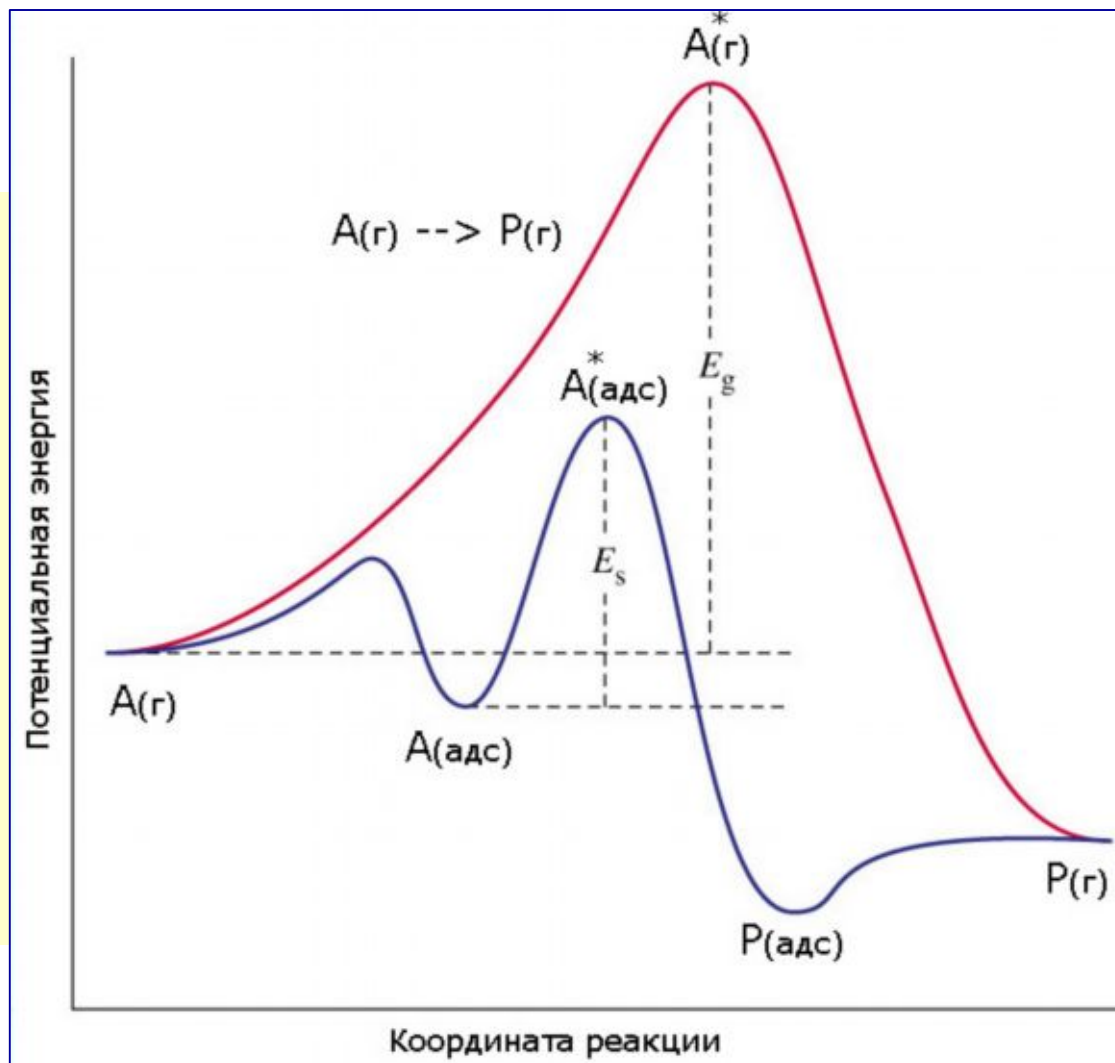


Разложение O_3

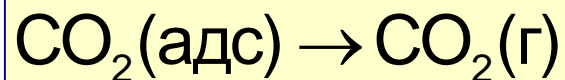
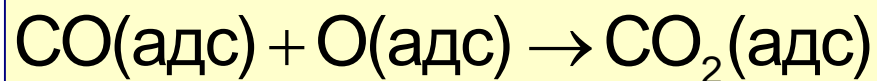
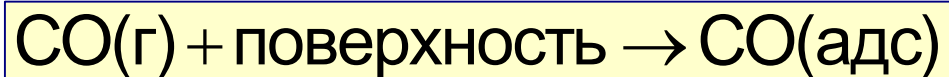
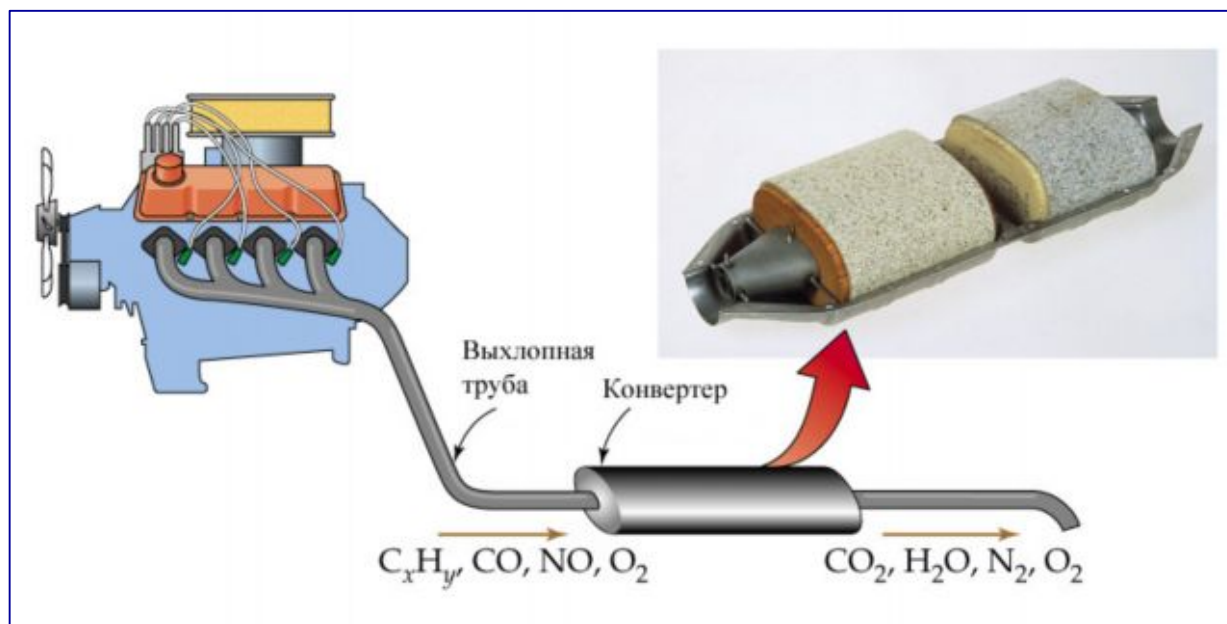
Гетерогенный катализ

Основные стадии:

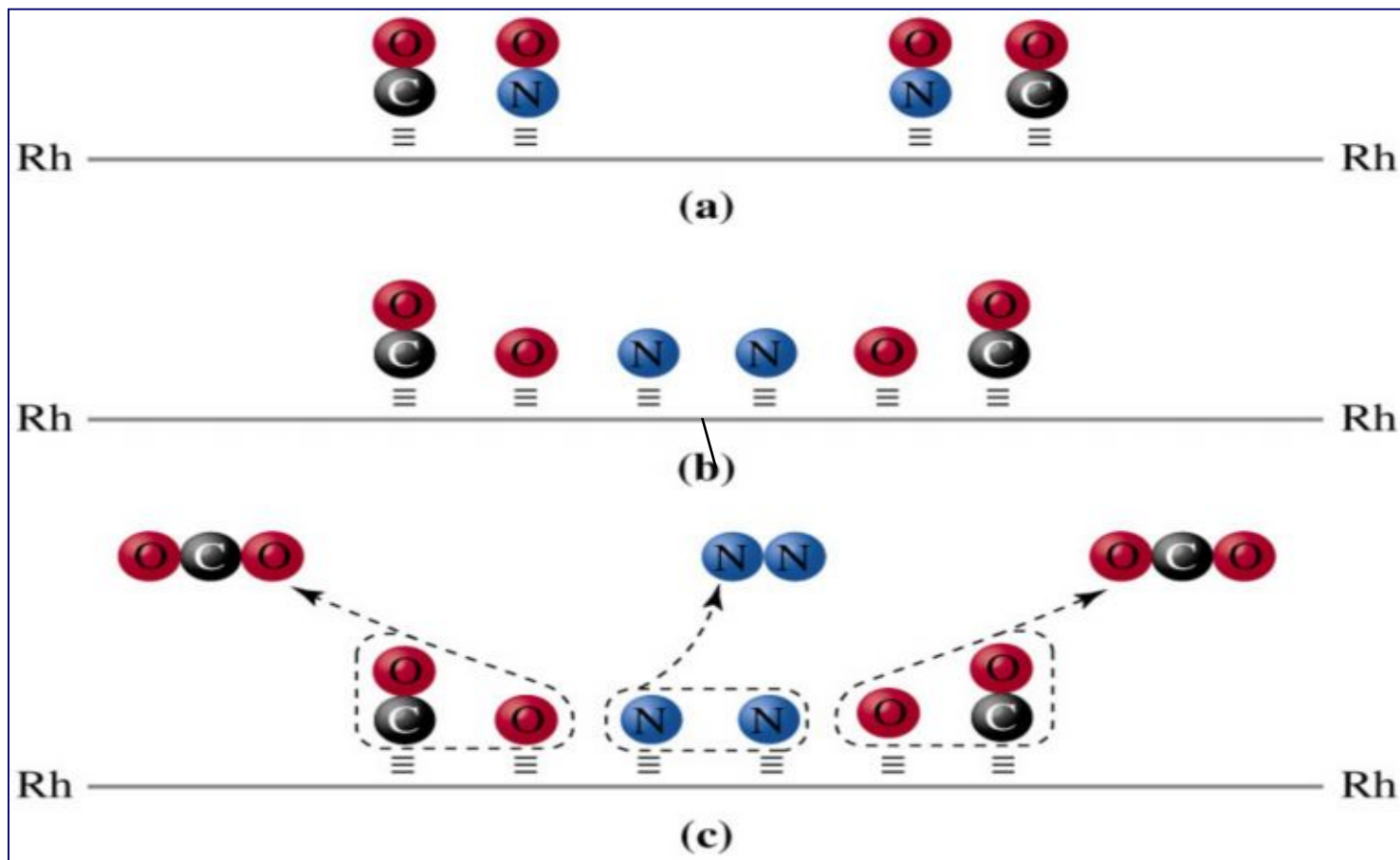
- 1) **адсорбция** вещества на поверхности;
- 2) **реакция** на поверхности;
- 3) **десорбция** продуктов с поверхности;



Гетерогенный катализ. Окисление CO на поверхности Pt



Гетерогенный катализ.

$$2\text{CO} + 2\text{NO} = 2\text{CO}_2 + \text{N}_2$$


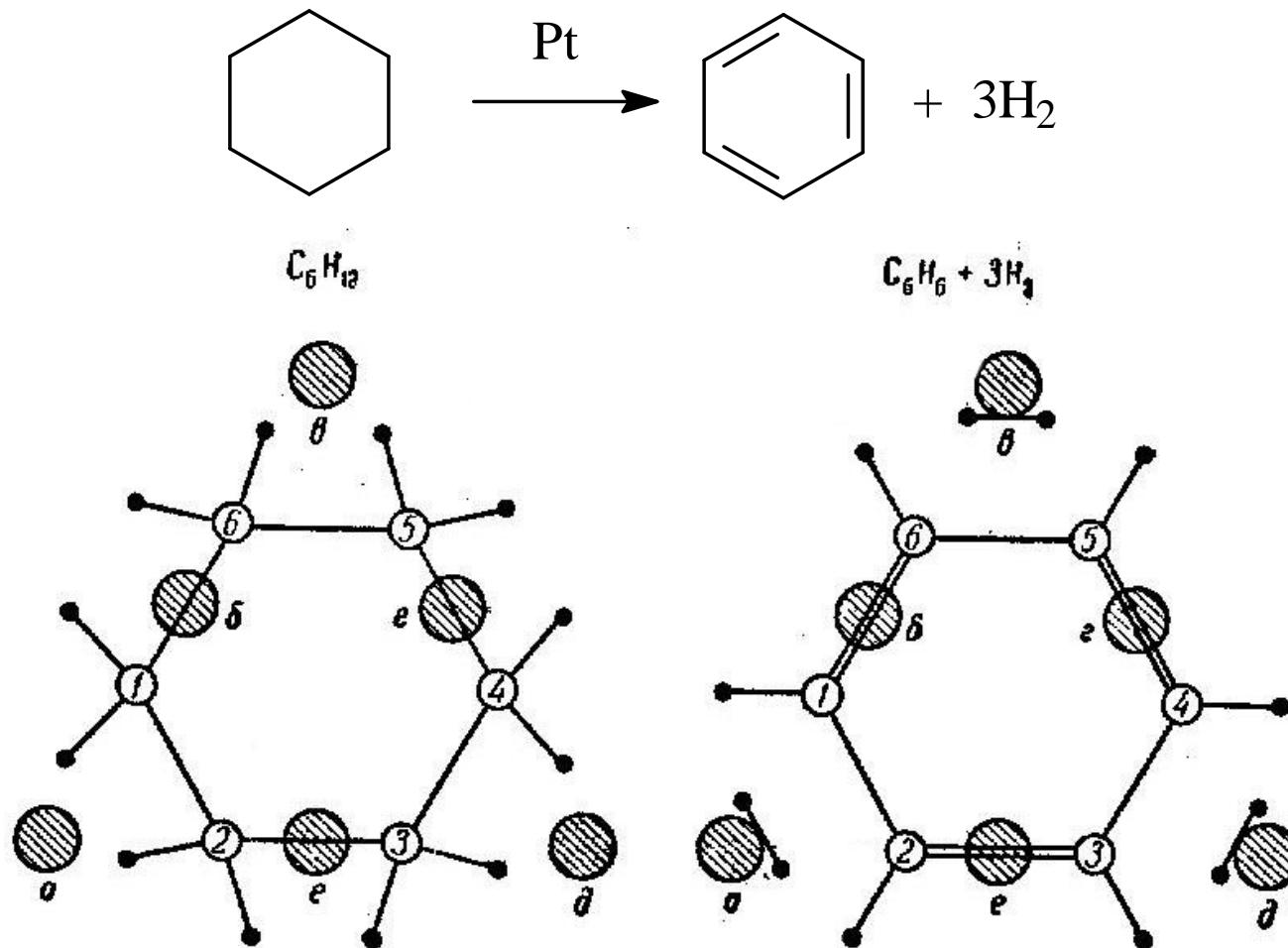
Гетерогенный катализ. Энергии активации

Реакция	Катализатор	$E_{\text{гом}}$, кДж/моль	$E_{\text{гетерог}}$, кДж/моль
$2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$	Pt	180	60
$2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$	W	330	160
	Fe		175
	Os		200
$\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$	Pt	330	230
$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$	Pt	250	63

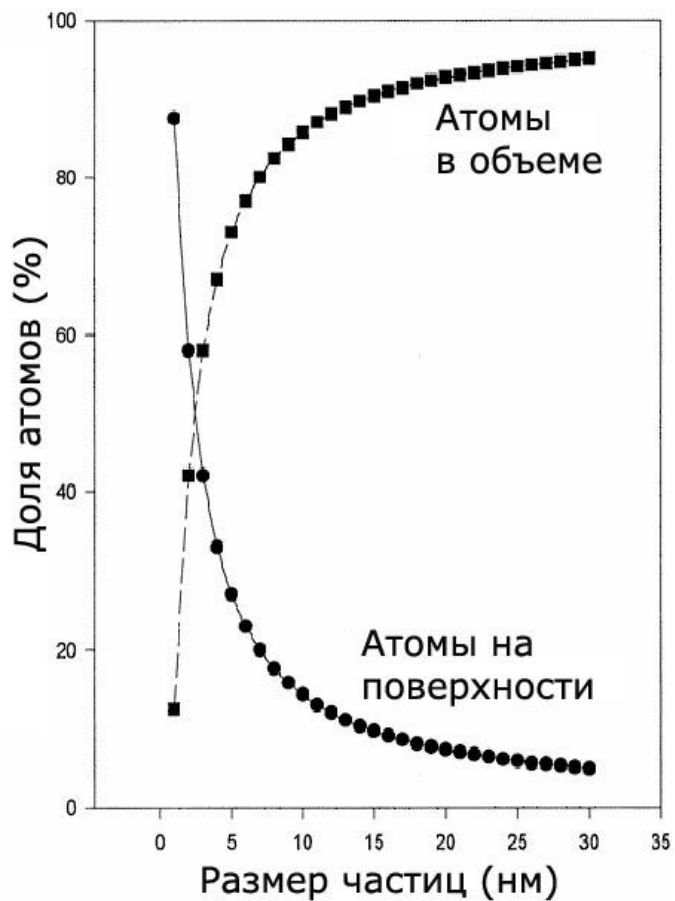
Структурное и энергетическое соответствие

- **Структурное соответствие:**
для эффективного образования интермедиатов структура катализатора (молекулы, поверхности или активного центра фермента) должна соответствовать структуре реагентов.
- **Энергетическое соответствие:**
энергия связи катализатора с реагентом должна быть достаточно большой для эффективного связывания, но не слишком большой, чтобы комплекс «реагент-катализатор» легко превращался в продукты.

Структурное соответствие.

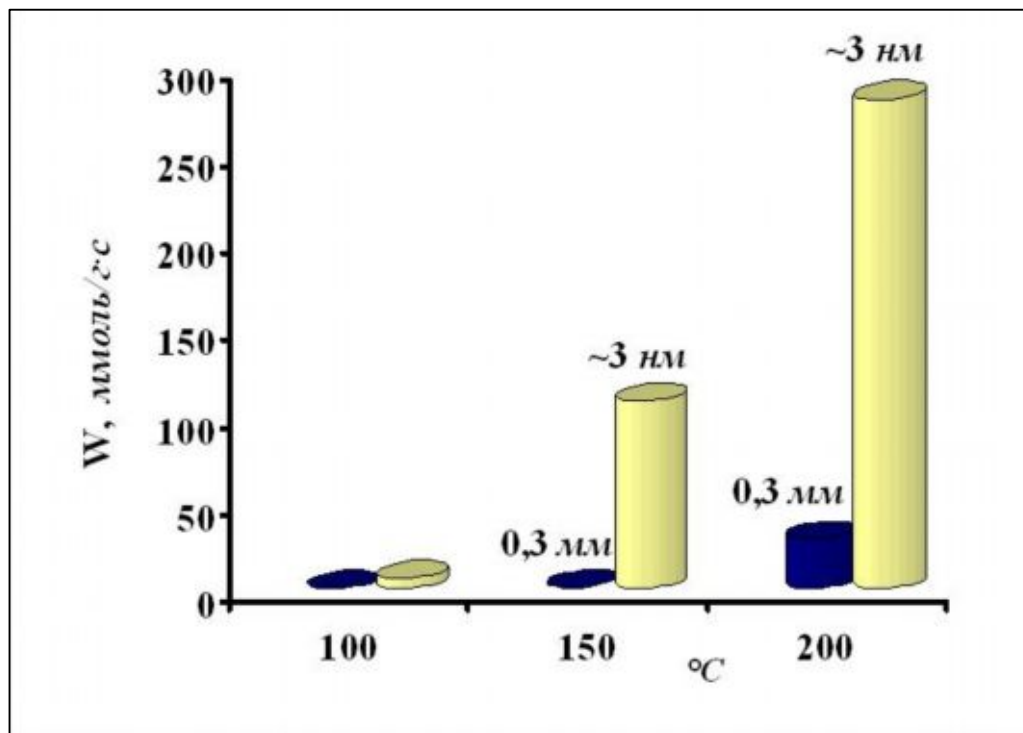


Нанокатализ



Поверхностные эффекты

Лекция 6

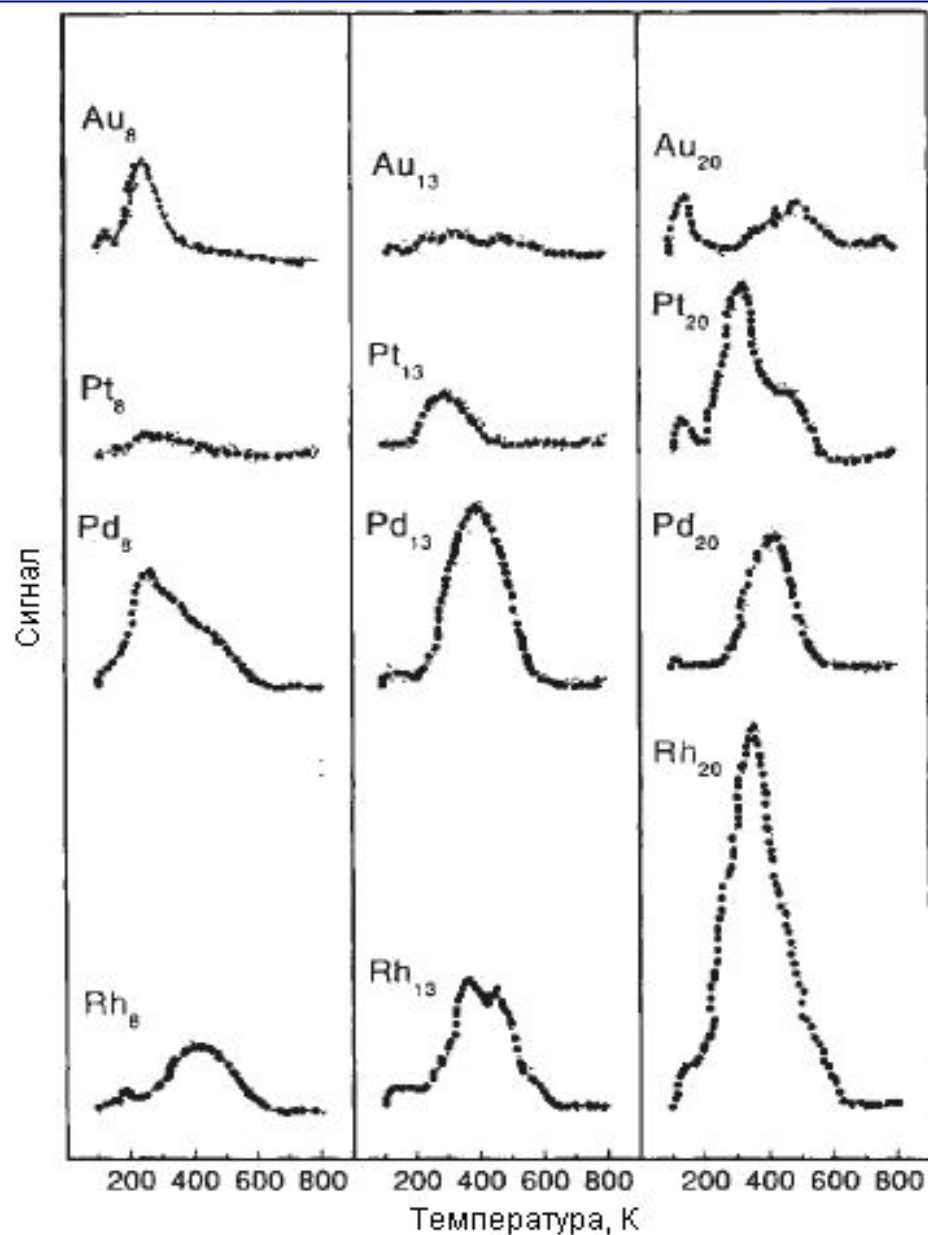


Зависимость скорости окисления метанола на LaCoO₃ от размера частиц катализатора (Б.В. Романовский)

Размерный эффект

Размерный эффект

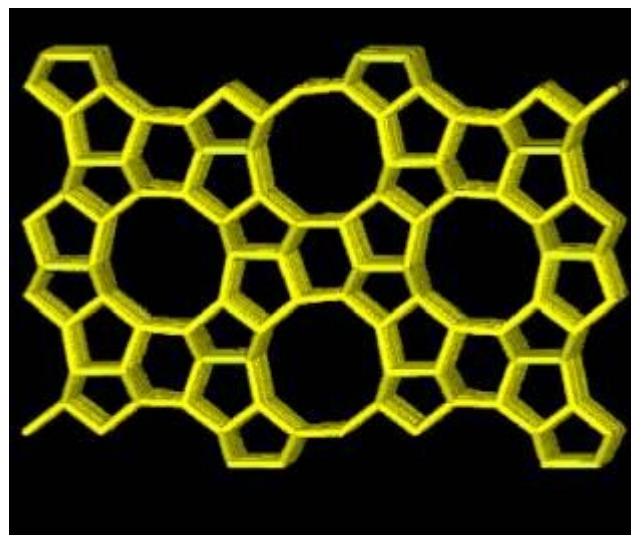
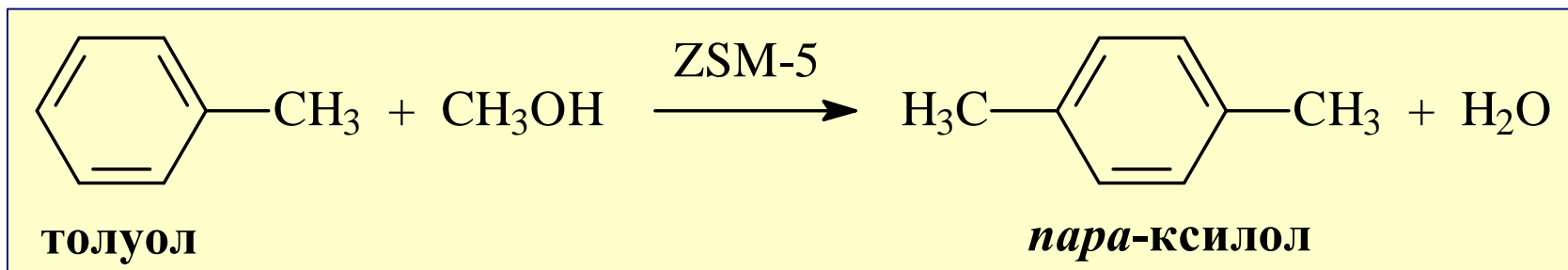
Зависимость выхода CO_2 при окислении CO от температуры и числа атомов в кластере металла



Катализ нанокластерами

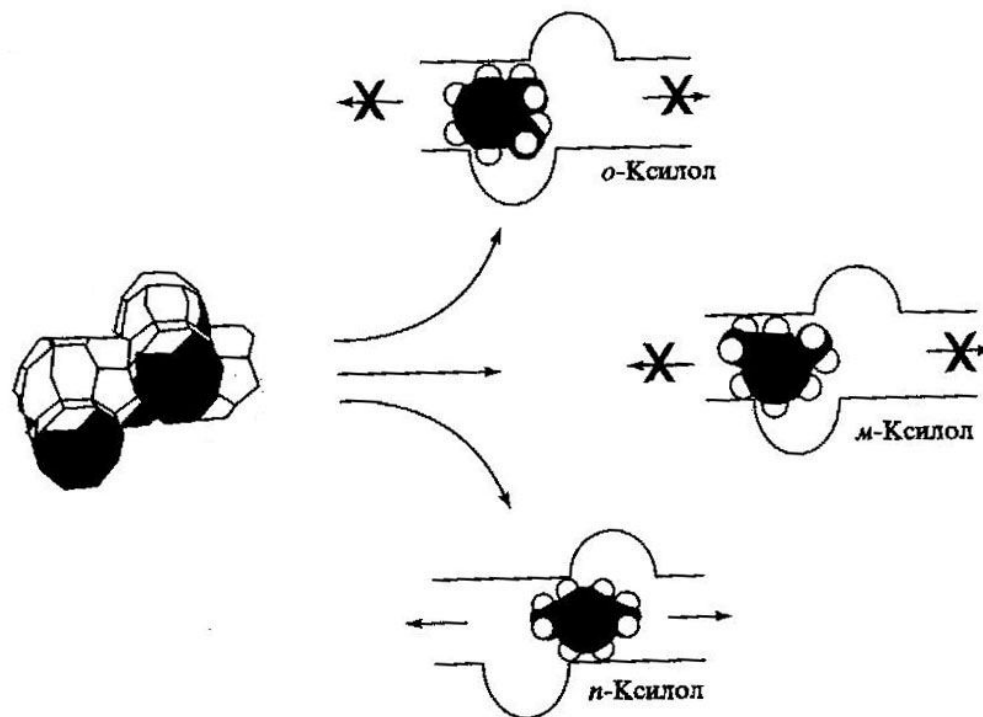
Реакция	Катализатор	Температура, °С
$2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$	$\text{Au}_n, n = 8 - 20$	-70
$3\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$	Pd_1	25
$3\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$	$\text{Pd}_n, n > 7$	150

Катализ цеолитами



Цеолит ZSM-5
 $\text{Na}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{196-n}\text{O}_{192}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
($n < 27$)

Лекция 6



Селективность объясняется структурным соответствием ZSM-5 и пара-ксилола

Преимущества нанокатализаторов

1. Благодаря высокой удельной поверхности нанокатализаторы обладают **повышенной эффективностью**.
2. **Уменьшается расход** материала катализатора.
3. Появляется новый параметр для **контроля свойств** катализатора – размер частиц.

Выводы

1. Катализаторы **изменяют кинетические** характеристики реакции и не влияют на термодинамические.
2. **Механизм** действия катализаторов всегда включает образование промежуточного соединения с реагентом. Общая схема любого катализа:
1) $A + K = AK$, 2) $AK + B \rightarrow P + K$.
3. Эффективность катализатора определяется **структурными и энергетическими** параметрами. Основные качества катализаторов – активность, селективность и устойчивость.
4. В реакциях, катализируемых наночастицами, основную роль играют **поверхностный и размерный эффекты**.

Литература

1. В.В.Еремин, Н.Е.Кузьменко, В.В.Лунин, А.А.Дроздов, В.И.Теренин. **Химия. 11 класс. Профильный уровень:** учеб. для общеобразовательных учреждений. – М.: Дрофа, 2010. § 42. (Общие свойства катализаторов)
2. Г.Б. Сергеев. **Нанохимия.** – М.: Книжный дом Университет, 2006. (Нанокатализ)
3. В.В.Еремин. **Теоретическая и математическая химия для школьников.** – М.: МЦНМО, 2007. Гл. 4. (Решение задач на тему «Катализ и катализаторы»)