

Кластерный нанокатализ

(школьники, материаловедение)

Одно из самых перспективных применений наночастиц связано с катализом. У наночастиц отношение поверхность/объем значительно больше, чем у объемной фазы, поэтому они могут сильно ускорять реакции, протекающие на поверхности. Кроме того, многие свойства наночастиц зависят от их размера, поэтому изменяя размер, можно управлять активностью и селективностью катализатора.

В последнее десятилетие большой интерес вызывают нанокластеры, которые представляют собой почти монодисперсные металлические частицы, имеющие диаметр менее 10 нм (100 Å). Кластеры металлов создаются путем последовательной упаковки слоев или оболочек атомов металла вокруг центрального атома. Кластеры с законченной, регулярной внешней геометрией называют «магическими», или кластерами с заполненной оболочкой (рис. 1).

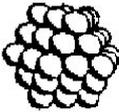
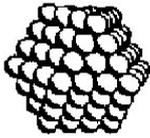
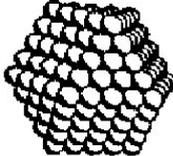
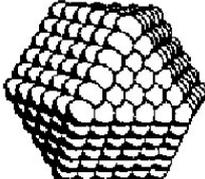
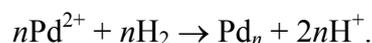
«Магические кластеры»					
Число оболочек	1	2	3	4	5

Рис. 1. «Магические» кластеры с заполненной оболочкой при гексагональной плотнейшей упаковке.

1. Определите число атомов в n -ой оболочке и общее число атомов металла в «магическом кластере», содержащем n заполненных оболочек (**3 балла**). При каком максимальном n доля атомов на поверхности превышает 30% (**1 балл**)?

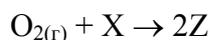
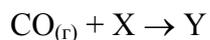
2. Нанокластеры палладия получают восстановлением комплекса Pd(II)-полимер газообразным водородом:



Просвечивающая электронная микроскопия показала, что изолированные нанокластеры Pd_n представляют собой почти сферические частицы, защищенные полимером, со средним диаметром 2.05 нм. Рассчитайте число атомов палладия в кластере (**2 балла**). Имеют ли эти кластеры полностью заполненную оболочку (**1 балл**)? Рассчитайте число оболочек (n) в нанокластерах. Плотность палладия $\rho = 12.02 \text{ г/см}^3$ (**1 балл**).

3. Нанокластеры палладия служат катализаторами разнообразных реакций, включая гидрирование алкенов, окисление CO, тримеризацию ацетилена. Ниже зашифрован

стандартный механизм гетерогенного окисления CO кислородом (механизм Лэнгмюра-Гиншельвуда):



Определите, что собой представляют X, Y, Z и A (**2 балла**).

4. Напишите уравнение реакции окисления CO с помощью оксида азота (II), катализируемого нанокластерами палладия (**1 балл**). Предложите возможный механизм этой реакции (**2 балла**). Почему реакция тормозится при больших количествах NO (**1 балл**)?

5. Реакция CO + NO в присутствии нанокластеров палладия Pd₂₀₋₃₀ протекает при 300 K, что на 150 K ниже температуры реакции, катализируемой монокристаллами металла. Оцените, во сколько раз кластеры уменьшают энергию активации по сравнению с монокристаллами (считайте, что предэкспоненциальные множители в уравнении Аррениуса не зависят от размера частиц Pd) (**2 балла**).