

Кластерный нанокатализ

Решение

1. Из рисунка видно, как устроены гексагональные кластеры. n -ая оболочка состоит из $(2n+1)$ слоев, в которых атомы металла расположены по периметру. Центральный слой содержит наибольшее число атомов: $n+1 + 4n + n-1 = 6n$, затем сверху и снизу идут два слоя, у которых на три атома меньше, затем еще на три меньше, и так далее, до двух крайних слоев (верхнего и нижнего), которые включают $(n+1)(n+2)/2$ атомов. Всего в n -ой оболочке содержится

$$6n + 2 \sum_{k=1}^{n-1} (6n - 3k) + 2 \frac{(n+1)(n+2)}{2} = 10n^2 + 2$$

атомов.

Общее число атомов металла в «магическом кластере», состоящим из n оболочек и одного центрального атома, равно:

$$1 + \sum_{k=1}^n (10k^2 + 2) = \frac{10}{3}n^3 + 5n^2 + \frac{11}{3}n + 1.$$

Доля атомов на поверхности:

$$\frac{10n^2 + 2}{\frac{10}{3}n^3 + 5n^2 + \frac{11}{3}n + 1}$$

превышает 30%, начиная с $n = 8$ (и меньше).

2. Атомный объем палладия:

$$V_{\text{ат}} = \frac{M}{\rho N_A} = \frac{106.4}{12.02 \cdot 6.02 \cdot 10^{23}} = 1.47 \cdot 10^{-23} \frac{\text{см}^3}{\text{атом}}.$$

В кластере диаметром 2.05 нм содержится

$$N = \frac{\frac{\pi d^3}{6}}{V_{\text{ат}}} = \frac{\frac{\pi (2.05 \cdot 10^{-7})^3}{6}}{1.47 \cdot 10^{-23}} = 307 \text{ атомов.}$$

Это число близко к «магическому» числу 309 при $n = 4$. Можно считать, что данные кластеры имеют практически замкнутую оболочку.

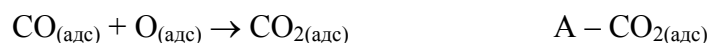
3. X обозначает поверхность (точнее, адсорбционные центры на поверхности):



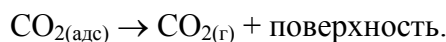
Молекула кислорода на поверхности катализатора диссоциирует на атомы:



Реакция окисления CO происходит на поверхности:



Молекулы CO_2 десорбируются с поверхности в объем и освобождают поверхность: тем самым катализатор регенерируется:

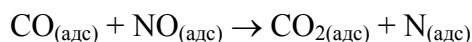


4. Суммарное уравнение реакции: $\text{CO}_{(\text{г})} + \text{NO}_{(\text{г})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{г})} + \frac{1}{2} \text{N}_{2(\text{г})}$

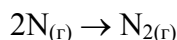
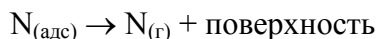
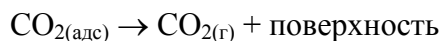
Само химическое превращение имеет место на поверхности наночастиц. Для этого молекулы должны на ней адсорбироваться:



Затем происходит реакция:

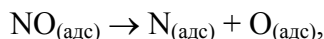


и продукты реакции покидают поверхность:

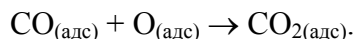


Реакция тормозится при больших количествах NO, поскольку тогда NO занимает все адсорбционные центры, и для оксида углерода не остается места на поверхности.

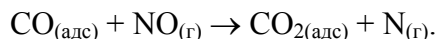
Возможны отклонения от этого механизма. Например, молекула NO на поверхности может диссоциировать:



и образующийся атом кислорода окисляет CO:



Еще возможен вариант, когда CO адсорбируется и реагирует с молекулой NO, находящейся в газовой фазе:



5. Запишем уравнения Аррениуса для констант скорости двух каталитических реакций:

$$k_{\text{класт}} = A \exp\left(-\frac{E_{\text{класт}}}{RT_{\text{класт}}}\right)$$

$$k_{\text{моно}} = A \exp\left(-\frac{E_{\text{моно}}}{RT_{\text{моно}}}\right)$$

По условию, константы скорости равны, откуда следует:

$$\frac{E_{\text{класт}}}{RT_{\text{класт}}} = \frac{E_{\text{моно}}}{RT_{\text{моно}}},$$

$$\frac{E_{\text{моно}}}{E_{\text{класт}}} = \frac{T_{\text{моно}}}{T_{\text{класт}}} = \frac{450}{300} = 1.5$$

Энергия активации реакции окисления CO в присутствии нанокластеров уменьшается в 1.5 раза по сравнению с монокристаллами.

Автор – проф. В.В.Еремин