

В.В. Еремин

Нанокатализ

Содержание

Введение

Программа курса «Нанокатализ»

Краткое содержание курса

Общие свойства катализаторов

Классификация каталитических реакций

Принципы структурного и энергетического соответствия

Каталитические свойства наночастиц

Введение

Самая бурно развивающаяся наука в современном мире – это нанотехнология, междисциплинарная область, которая объединяет усилия химиков, физиков, биологов, математиков и специалистов в области вычислительной техники. Количество исследований в этой области резко увеличивается с каждым годом, причем результаты многих из них уже нашли практическое применение. Потенциальные возможности нанотехнологии поражают воображение и уже породили множество проектов, обещающих кардинально изменить жизнь человечества. Некоторые из проектов имеют под собой реальную основу, например, эффективный водородный двигатель, другие, такие как космический лифт – более фантастичны.

Нанотехнология влияет не только на экономические показатели и технологический уровень различных стран и человечества в целом, она способна в принципе изменить способ мышления ученых, так как демонстрирует возможность управления свойствами веществ на надмолекулярном уровне. Именно поэтому некоторые идеи нанотехнологии уже сейчас должны входить в учебные программы не только вузов, но и средних школ. Интересно, что первые задачи по нанотехнологии появились на олимпиадах по химии уже 10 лет назад.

К числу разделов нанотехнологии, которые давно приносят практические результаты, относится нанокатализ, то есть катализ наночастицами. Отчасти это связано с тем, что химики, исследующие механизмы катализа и свойства катализаторов, уже несколько десятилетий назад, еще до эры нанонауки обнаружили зависимость свойств катализаторов от размеров их частиц и поняли, что поиск катализаторов надо вести на наноразмерном уровне. Нанотехнология лишь снабдила их инструментом для создания катализаторов заданных размеров и формы.

Ниже мы приводим программу и примерное содержание курса нанокатализа, предназначенного, в первую очередь, для дополнительных занятий в школах с углубленной программой по химии. Курс рассчитан на 15 часов. Он знакомит учащихся с общими принципами катализа, показывает особенности реакций на поверхности катализаторов и демонстрирует свойства и механизмы действия нанокатализаторов двух типов – цеолитов и металлических нанокластеров. Для изучения курса необходимо предварительное знакомство с темой «Скорость химических реакций» (см., например, [8], [9] в списке литературы).

Программа курса «Нанокатализ»

Основные задачи курса:

- знакомство с общими принципами управления скоростью химических реакций
- изучение механизмов каталитических реакций, имеющих большое практическое значение
- демонстрация зависимости свойств веществ и химических реакций от размеров частиц
- знакомство с современными подходами к разработке катализаторов
- обсуждение перспектив развития нанотехнологии и ее применения в химии

Введение (1 час)

Широкая распространенность и практическое значение каталитических реакций. Роль катализа в химии и биологии. Нанокатализ – одно из основных применений нанотехнологий в химии. Новое или хорошо забытое старое? – наночастицы в ранних представлениях о катализе.

Основные понятия катализа. Общие свойства и механизм действия катализаторов (4 часа)

Общие принципы катализа. Определение катализа и катализаторов. Катализ и равновесие. Общие свойства катализаторов, их влияние на кинетические и термодинамические характеристики реакций. Основные характеристики катализаторов: активность, селективность, стабильность. Различные типы каталитических реакций – гомогенные, гетерогенные, ферментативные. Примеры реакций каждого типа.

Общий механизм действия катализаторов – изменение пути реакции через образование и распад комплекса «катализатор-субстрат». Сравнение энергетических кривых каталитической реакции и реакции в отсутствие катализатора. Оценка активности катализатора с помощью уравнения Аррениуса для константы скорости. *Приближенное описание кинетики каталитических реакций с помощью квазистационарного или квазиравновесного приближений.*

Принципы структурного и энергетического соответствия катализатора и реагентов. Примеры структурного соответствия – гетерогенная реакция гидрирования этилена на оксиде цинка или взаимодействие субстрата с активным центром фермента. *Энергетическое соответствие: влияние энергий связи катализатора с реагентами и продуктами на изменение энергии активации.*

Гетерогенные каталитические реакции (3 часа)

Практически важные реакции с участием гетерогенных катализаторов – синтез NH_3 и окисление CO . Поверхность катализатора как активный участник реакции. Факторы, влияющие на работу катализаторов: промоторы, ингибиторы, отравление, загрязнение поверхности, испарение. Основные стадии каталитического процесса: адсорбция, реакция на поверхности, десорбция. Закон действующих масс для реакций на поверхности. Зависимость состава поверхности от состава газовой фазы – изотерма Ленгмюра. Стандартный механизм окисления CO кислородом на поверхности платины. *Реконструкция поверхности и колебательная гетерогенная реакция $\text{CO} + \text{O}_2$.*

Катализ цеолитами (3 часа)

Цеолиты как пример микропористых материалов с регулярной структурой. Состав и структура цеолитов. Пористые материалы как высокоселективные катализаторы. Реакции крекинга и изомеризации углеводородов в порах цеолитов. Ситовые эффекты – селективность по реагенту, интермедиату или продукту. Синтез материалов с заданными размерами пор. Химическая модификация цеолитов.

Катализ нанокластерами (4 часа)

Наночастицы – промежуточное состояние между объемной фазой и отдельными молекулами. Общие свойства наночастиц – большое отношение поверхности к объёму и зависимость термодинамических и кинетических свойств от размера. Структура нанокластеров металлов – заполненные и незаполненные оболочки. Способы получения нанокластеров металлов – стабилизация в коллоидном растворе или осаждение на подложках. Получение кластеров заданного размера. Реакции, катализируемые нанокластерами – окисление CO , тримеризация ацетилена при комнатной температуре, разложение озона, окисление SO_2 , образование H_2O_2 . Зависимость каталитических свойств от размеров и формы кластера. Катализ одиночными атомами на подложке.

Самостоятельная работа школьников

Программа курса подразумевает активную самостоятельную работу школьников с научной и научно-популярной литературой, в том числе подготовку докладов и презентаций по различным темам курса.

(Курсивом выделен материал повышенной сложности)

Литература для учителей и учащихся

1. «Нанотехнологии. Азбука для всех». Сборник статей под редакцией Ю. Третьякова, М., Физматлит, 2007.
2. Г.Б.Сергеев. Нанохимия. – М.: Книжный дом Университет, 2006. Гл. 8.
3. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. – М.: Мир, 2002. Гл. 9, 10.
4. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. – М.: Химия, 1985.
5. В.В.Еремин, С.И.Каргов, И.А.Успенская, Н.Е.Кузьменко, В.В.Лунин. Основы физической химии. – М.: Экзамен, 2005. Гл. 23.
6. Nanocatalysis (NanoScience and Technology) // Eds. U. Heiz, U. Landman. – Springer, 2007.
7. В.В.Еремин. Химия в двух измерениях. – Природа, 2008.
8. В.В. Еремин. Теоретическая и математическая химия. – М.: МЦНМО, 2007. Гл. 4, § 4.
9. В.В. Еремин и др. Химия. Профильный уровень. Учебник для 11-го класса общеобразовательных школ. – М.: Дрофа, 2010,
10. А.А.Кубасов. Почему катализатор ускоряет химические реакции? – Соросовский образовательный журнал, 2001, т. 7, № 11, с. 59-66.
11. А.А.Кубасов. Цеолиты – кипящие камни. – Соросовский образовательный журнал, 1998, т. 4, № 7, с. 70-76.
12. Б.В.Романовский. Современный катализ: наука или искусство? – Соросовский образовательный журнал, 2000, т. 6, № 9, с. 43-48.

Интернет-сайты

- <http://www.nanometer.ru/> – сайт нанотехнологического сообщества «Нанометр»
- <http://www.nanonewsnet.ru/> – сайт о нанотехнологиях #1 в России
- <http://mrsec.wisc.edu/Edetc/> – «Исследование наномира»: образовательный сайт университета штата Висконсин (США)
- <http://nano.msu.ru/education/courses/basics> – курс лекций «Фундаментальные основы нанотехнологий» в Научно-образовательном центре МГУ по нанотехнологиям

Краткое содержание курса

Одно из самых перспективных применений наночастиц связано с катализом. Напомним, что катализ – это увеличение скорости химической реакции в присутствии катализаторов. Иногда это увеличение бывает настолько значительным, что полностью меняет характер протекания процесса. В явлении катализа объединено множество различных понятий и концепций из разных областей химии; благодаря этому некоторые химики считают, что «катализ наиболее полным образом передает сущность химии»

Катализатором называют вещество, направляющее химическую реакцию по другому пути и тем самым изменяющее ее скорость. Катализатор участвует в реакции, но в ней не расходуется, то есть после ее окончания он остается в неизменном виде и количестве.

Катализаторы играют огромную роль в нашей жизни. Ни одна химическая реакция в живых организмах не обходится без биологических катализаторов – ферментов. Современную цивилизацию невозможно представить без катализаторов, так как почти все широко распространенные материалы – продукты химической и нефтехимической промышленности – получены в результате каталитических процессов. По некоторым оценкам, 80% продукции химической промышленности получают с использованием катализаторов. Производство электроэнергии с помощью химических реакций также требует участия катализаторов.

Поиск подходящего катализатора для химической реакции – это настоящее искусство. Здесь учитывается все – размеры молекул, их энергия, ориентация в пространстве, доступность, возможный экономический эффект и много других факторов. Не случайно, большинство катализаторов, используемых в химической промышленности, запатентованы, а многие даже засекречены. Создание нового эффективного катализатора – это серьезное научное открытие, которое часто удостоивается престижных премий. За открытия в области катализа были присуждены семь Нобелевских премий по химии. Американский химик Ричард Зейр считает катализ понятием, «которое наиболее полным образом характеризует суть химии», так как он не только демонстрирует способность веществ к превращениям, но и подчеркивает роль человека в этом процессе, демонстрирует нашу способность управлять окружающим нас миром.

Общие свойства катализаторов

Хорошие катализаторы должны сочетать в себе три основных качества – активность, селективность и устойчивость. *Активность* катализатора показывает, во сколько раз изменяется скорость реакции в его присутствии. Для характеристики каталити-

ческой активности при заданных условиях используют понятия *частота оборотов* TOF (от англ. turnover frequency) и *число оборотов* TON (от англ. turnover number). Частота оборотов определяется как число каталитических циклов (то есть, число про-реагировавших молекул субстрата¹) на одном активном центре катализатора (молекуле белка или участке поверхности) в единицу времени:

$$\text{TOF} = \frac{1}{t} \frac{N(\text{субстр.})}{N(\text{кат.})}$$

Чем активнее катализатор, тем больше частота оборотов. Для промышленных катализаторов эта величина принимает значение от 10^{-2} до 10^2 с^{-1} (табл. 1), а для ферментов – от 10^0 до 10^6 с^{-1} .

Таблица 1. Частота оборотов в реакции гидрирования циклогексена

Катализатор	TOF	
	в газовой фазе	в жидкой фазе
Ni	2.0	0.35
Rh	6.1	1.3
Pd	3.2	1.5
Pt	2.8	0.6

Число оборотов характеризует полную активность катализатора в течение его срока службы и равно полному числу каталитических циклов на одном активном центре:

$$\text{TON} = \frac{N(\text{субстр.})}{N(\text{кат.})} = \text{TOF} \cdot t,$$

где t – время, в течение которого катализатор сохраняет активность. Эта величина безразмерна; ее характерные значения для промышленных катализаторов – от 10^6 до 10^7 . Для идеального катализатора число оборотов бесконечно велико.

Зачастую вместе с основной реакцией ускоряются и побочные, которые приводят к образованию ненужных или вредных продуктов. Чтобы этого не происходило, катализатор должен обладать *селективностью*. В идеале он должен изменять скорость только нужной реакции и не влиять на конкурирующие с ней процессы. В процессе работы катализатор постепенно утрачивает свои качества. Это происходит потому, что со временем загрязняется его поверхность, забиваются поры или меняется форма активного центра. *Устойчивость* катализатора характеризуется его сроком службы. Для

¹ Субстратом называют вещество, вступающее в каталитическую реакцию.

промышленных катализаторов эти три свойства по важности располагают в таком порядке: селективность > устойчивость > активность.

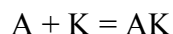
Создание высокоактивных устойчивых катализаторов, обладающих хорошей селективностью, – одно из приоритетных направлений современной химической науки.

Катализаторы чрезвычайно разнообразны по типу, составу и способам получения, однако все они обладают рядом общих свойств. Механизм действия всех катализаторов, в принципе, один и тот же: катализаторы выступают в роли посредника между реагентами и продуктами. Они реагируют с исходными веществами и образуют промежуточные соединения, которые в дальнейшем превращаются в продукты, и при этом катализатор регенерируется, то есть возвращается в исходное состояние.

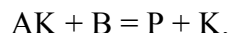
Например, реакция соединения:



в присутствии катализатора (K) может протекать в две стадии: сначала катализатор реагирует с веществом A



(эта стадия может быть как обратимой, так и необратимой), а промежуточный продукт АК затем реагирует с B, образуя продукт P, при этом катализатор регенерируется:



В результате этих двух реакций общее количество катализатора K не изменяется. При гетерогенном катализе роль K выполняет поверхность катализатора, а при ферментативном – белок.

Интересно сравнить между собой энергетические кривые каталитической реакции и реакции, протекающей в отсутствие катализатора (рис. 1). Обе кривые начинаются и заканчиваются в одних и тех же точках, соответствующих реагентам и продуктам реакции. Это говорит о том, что катализатор не может повлиять на термодинамические характеристики реакции – тепловой эффект $\Delta_r H$ (Q), изменение энтропии $\Delta_r S$, изменение энергии Гиббса $\Delta_r G$ и термодинамическую константу равновесия K . Все эти величины определяются только состоянием реагентов и продуктов и совершенно не зависят от пути реакции. Напомним важные термодинамические соотношения между ними: если реакция протекает при постоянной температуре, то

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S,$$

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}} = e^{-\frac{\Delta_r S^\circ}{R}} e^{-\frac{\Delta_r H^\circ}{RT}}.$$

(кружок означает стандартное состояние веществ).

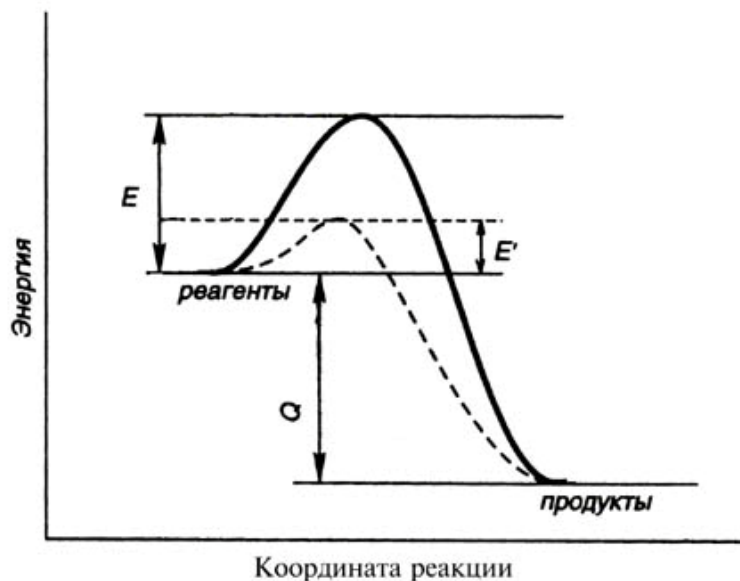
Независимость константы равновесия от наличия катализатора означает, что катализатор не может сместить положение химического равновесия и повлиять на выход

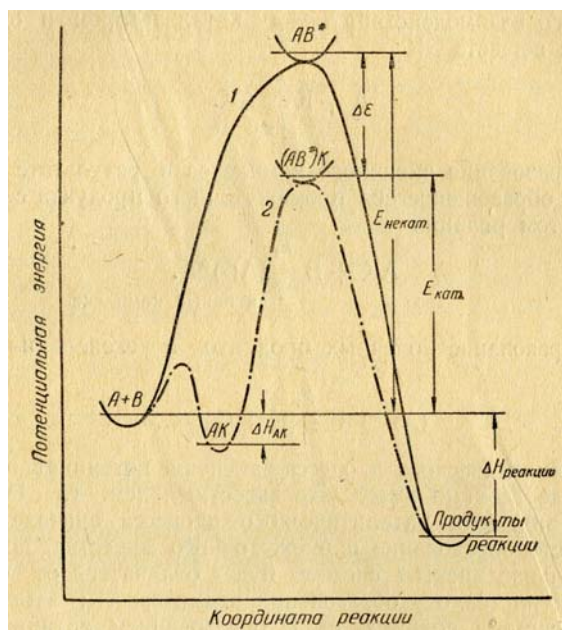
продуктов. Все, что он может, – это ускорить достижение состояния равновесия, то есть уменьшить время релаксации к равновесному состоянию.

Невозможность изменить термодинамические функции химической реакции – очень важное и принципиальное свойство катализаторов. Оно фактически следует из определения. Согласно ему, катализатор не меняет состояние реагентов и продуктов. Если бы он мог это делать, то он был бы не катализатором, а обычным участником реакции – реагентом или продуктом.

Не меняя термодинамические свойства, катализатор кардинально влияет на кинетику реакции. Он направляет реакцию по другому пути и меняет механизм реакции. Новый путь характеризуется другой – меньшей – энергией активации. Во многих пособиях это изображают энергетической кривой с одним максимумом (рис. 1а). Это – слишком упрощенное представление, которое акцентирует внимание только на одном каталитическом эффекте – изменении энергии активации. При этом сам механизм катализа, связанный с образованием промежуточных соединений, остается за кадром.

На самом деле, даже простейший механизм катализа включает минимум две стадии и образование одного устойчивого промежуточного вещества – комплекса реагента с катализатором, АК. Поэтому энергетическая кривая должна содержать два максимума, соответствующих переходным состояниям обеих стадий, и один минимум, отвечающий образованию АК (рис. 1, б).





б)

Рис. 1. Сравнение энергетических кривых каталитической реакции (пунктир) и реакции, протекающей без катализатора (сплошная линия). а) Упрощенная схема; б) правильное изображение.

Если изменение энергии активации составляет $\Delta E = E_{\text{некат}} - E_{\text{кат}}$, то из уравнения Аррениуса для константы скорости можно оценить влияние катализатора на скорость реакции, то есть активность катализатора:

$$k_{\text{некат}} = A_{\text{некат}} e^{-\frac{E_{\text{некат}}}{RT}}$$

$$k_{\text{кат}} = A_{\text{кат}} e^{-\frac{E_{\text{кат}}}{RT}}$$

$$\frac{k_{\text{кат}}}{k_{\text{некат}}} = \frac{A_{\text{кат}}}{A_{\text{некат}}} e^{\frac{E_{\text{некат}} - E_{\text{кат}}}{RT}} \approx e^{\frac{\Delta E}{RT}}$$

в предположении, что константы A в уравнении Аррениуса для обеих реакций не сильно отличаются друг от друга.

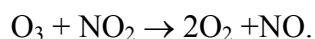
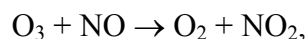
Согласно последнему уравнению, уменьшение энергии активации всего на 10 кДж/моль при комнатной температуре приведет к увеличению скорости реакции в 60 раз. Например, разложение перекиси водорода в водном растворе характеризуется энергией активации $76 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, а присутствии катализатора – ионов Γ – энергия активации уменьшается до $57 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Скорость реакции за счет катализатора при комнатной температуре увеличивается в 2000 раз.

Классификация каталитических реакций

Все химические реакции с участием катализаторов можно подразделить на два больших класса – *гомогенные*, то есть протекающие в однородной системе – газовой

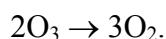
фазе или растворе, и *гетерогенные* – те, которые происходят на поверхности раздела между веществами. В отдельный класс можно выделить *ферментативные* реакции, которые происходят под действием биологических катализаторов – ферментов.

Примером гомогенного катализа служит распад озона в газовой фазе в присутствии оксида азота (II), который протекает по двухстадийной схеме:



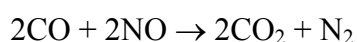
Оксид азота (II) присутствует в выхлопных газах реактивных двигателей, поэтому полеты реактивных самолетов приводят к уменьшению озонового слоя Земли.

Промежуточным веществом в этой каталитической реакции служит оксид азота (IV). Если сложить эти два уравнения и сократить одинаковые формулы в левой и правой частях, получим суммарное стехиометрическое уравнение реакции:



Наибольший практический интерес представляют гетерогенные каталитические реакции. К ним относятся очень многие промышленные реакции, в которых газообразные вещества реагируют между собой в присутствии твердых катализаторов, например синтез SO_3 или NH_3 . Окисление выхлопных газов в автомобильных конвертерах также идет с участием твердых катализаторов. Интересно, что именно благодаря гетерогенным процессам в космическом пространстве образуются органические молекулы – это происходит на поверхности частиц космической пыли.

В гетерогенных реакциях, где реагирующие вещества и катализатор находятся в разном агрегатном состоянии, активную роль играет поверхность катализатора. Например, реакция гидрирования окисления оксида углерода (II) оксидом азота (II)



заметно ускоряется в присутствии переходного металла родия. Чтобы понять, почему это происходит, рассмотрим процесс по стадиям. Сначала молекулы оксидов из газовой фазы подходят к поверхности катализатора и соединяются с ней – адсорбируются (рис. 2, а). На поверхности связь между атомами кислорода и азота в молекуле NO разрывается (рис. 2, б), после чего атом O присоединяется к молекуле CO, а освободившиеся атомы азота соединяются в молекулу N_2 , связанную с поверхностью катализатора (рис. 2, в). Наконец, продукты реакции – CO_2 и N_2 – отрываются от поверхности (десорбируются), и реакция завершается. Таким образом, реакция ускоряется благодаря тому, что на поверхности металла молекулы NO распадаются на атомы, которые гораздо активнее молекул.

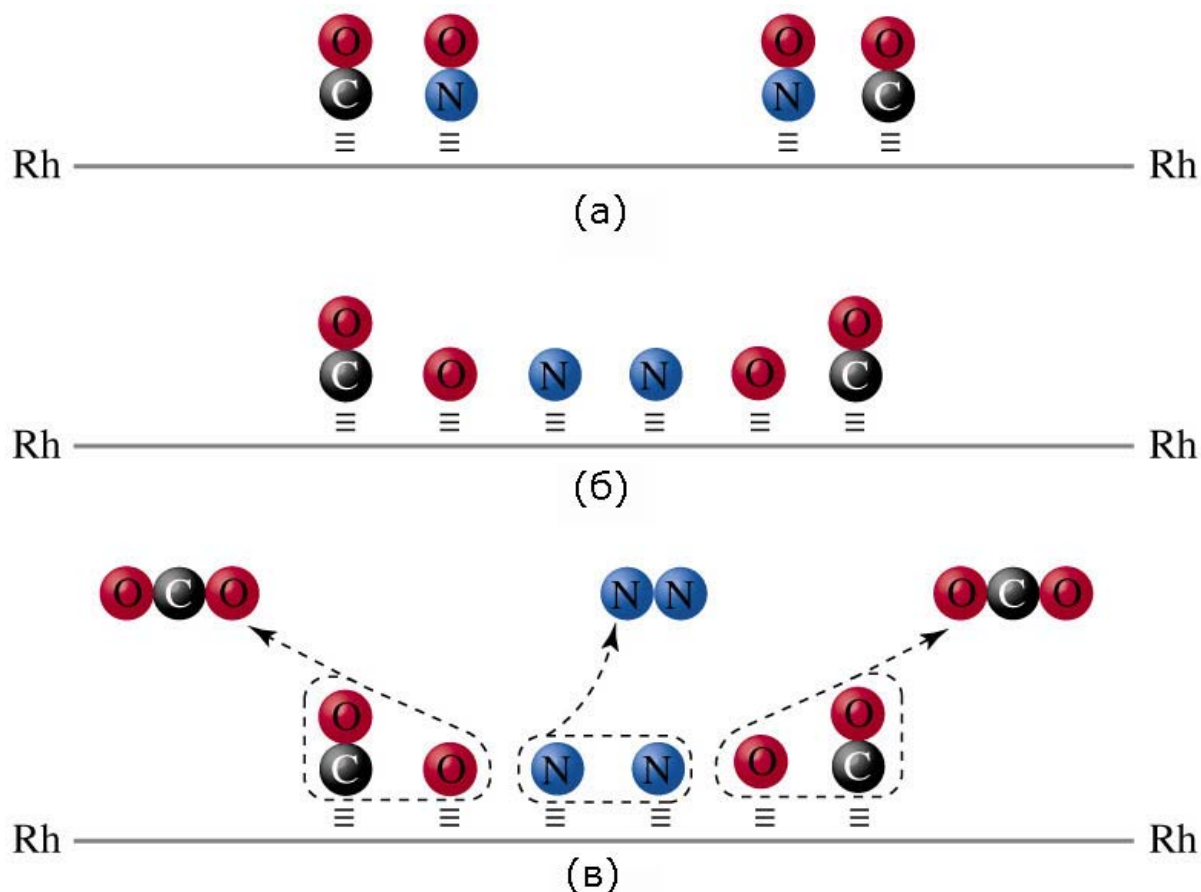
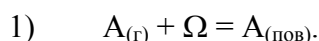
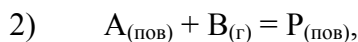


Рис. 2. Механизм каталитического окисления монооксида углерода

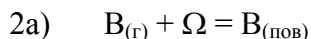
Простейший механизм гетерогенного катализа выглядит следующим образом. Пусть исходная реакция описывалась уравнением $A + B = P$. Обозначим свободные участки на поверхности катализатора (каталитические центры) буквой Ω . На первой стадии одно из веществ адсорбируется из газовой фазы на поверхность, то есть соединяется с поверхностью и занимает на ней определенный участок (активный центр):



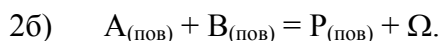
Дальше есть две возможности: либо адсорбированная молекула A реагирует с молекулой B , находящейся в газовой фазе, образуя молекулу продукта на поверхности:



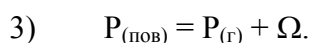
либо сначала молекула B адсорбируется на поверхности катализатора



и уже там, на поверхности происходит образование продукта:



На заключительной стадии молекула продукта отрывается от поверхности и переходит в газовую фазу, при этом участок на поверхности освобождается:



В этой связи отметим, что закон действующих масс для реакций, протекающих на поверхности, выглядит немного иначе, чем для реакций в растворе или в газовой фазе. Количество вещества на поверхности вместо объемной концентрации или давления характеризуется долей поверхности, занятой веществом; эта величина обозначается θ . Например, скорость реакции (1) (адсорбции) $r_{\text{адс}}$ описывается законом действующих масс следующим образом:

$$r_{\text{адс}} = k_{\text{адс}} \cdot p_A \cdot \theta_0,$$

где $k_{\text{адс}}$ – константа скорости, p_A – давление вещества А в газовой фазе, θ_0 – доля незанятой поверхности. Аналогично, скорость химической реакции (2б) между веществами А и В на поверхности, по закону действующих масс равна:

$$r = k \cdot \theta_A \cdot \theta_B.$$

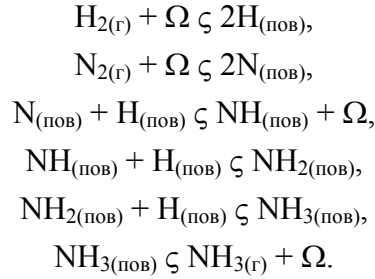
Если между молекулами в газовой фазе и на поверхности быстро устанавливается равновесие, то величину θ можно рассчитать по уравнению адсорбции Ленгмюра:

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A},$$

где p_A – давление вещества в газовой фазе, K_A – константа адсорбционного равновесия для данного вещества. Если в адсорбционном равновесии участвуют также и молекулы вещества В, то уравнение Ленгмюра приобретает вид:

$$\begin{aligned} \theta_A &= \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B}, \\ \theta_B &= \frac{K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B}, \\ \theta_0 &= \frac{1}{1 + K_A p_A + K_B p_B}. \end{aligned}$$

По гетерогенному механизму происходит одна из самых важных промышленных реакций – синтез аммиака из простых веществ. За раскрытие этого механизма немецкий химик Г.Эртль получил Нобелевскую премию по химии за 2007 год. Он доказал, что на поверхности катализатора – металлического железа – адсорбируются и разлагаются на атомы оба участника реакции – и водород, и азот. Полный механизм синтеза аммиака из простых веществ имеет вид:



Лимитирующей стадией процесса является вторая: она протекает с наименьшей скоростью. Этот механизм наряду с несколькими другими был предложен еще до работ Эртеля, однако последнему удалось не только экспериментально доказать его истинность, но и определить энергии отдельных стадий, то есть построить энергетическую диаграмму всего процесса (рис. 3):

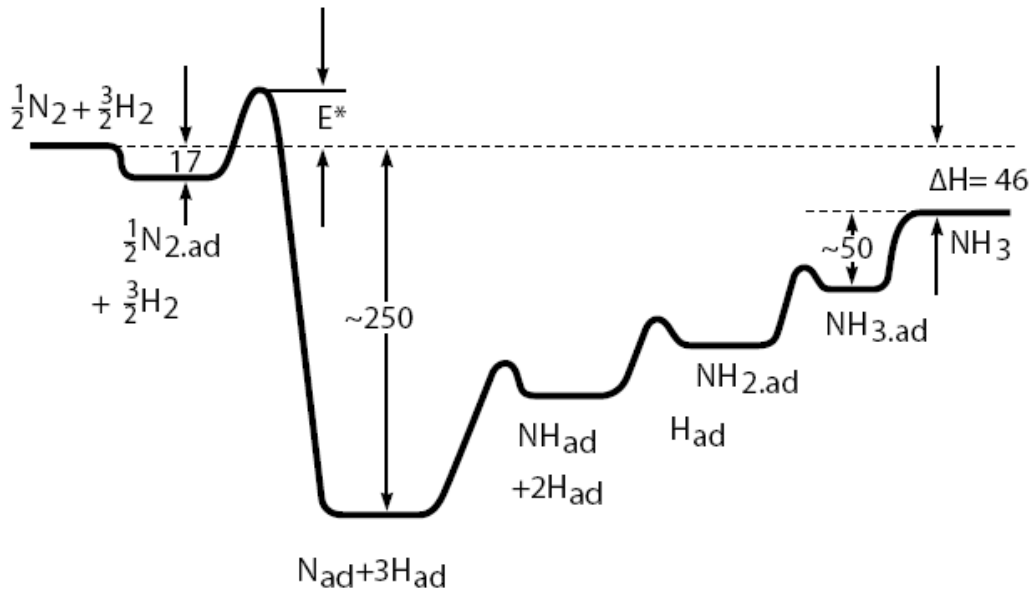


Рис. 3. Энергетическая диаграмма синтеза аммиака из простых веществ на поверхности катализатора. Энергии даны в кДж/моль

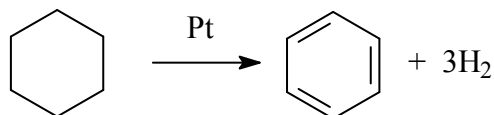
Адсорбция веществ на поверхности катализатора обычно приводит к значительному ослаблению химических связей и облегчает их разрыв, поэтому энергия активации гетерогенных реакций, как правило значительно, на сотни кДж/моль ниже, чем у тех же реакций, протекающих в газовой фазе без катализатора (табл. 2).

Таблица 2. Энергии активации некоторых реакций, протекающих в газовой фазе

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

Принципы структурного и энергетического соответствия

Для успешного протекания реакции катализатор должен обладать определенными свойствами – структурными и энергетическими. В первую очередь, для эффективного образования комплекса с реагентом (АК) структура катализатора должна соответствовать структуре реагентов. Этот принцип называют *структурным соответствием*. Например, у гетерогенного катализатора расстояния между атомами в кристаллической решетке должны быть такими, чтобы молекулы реагента могли соединиться с каталитическим центром на поверхности. Например, платина служит хорошим катализатором дегидрогенизации циклогексана:



Это объясняется тем, что молекула циклогексана хорошо адсорбируется на поверхности платины, в состав каталитического центра которой входят 6 атомов (рис. 4). Шесть атомов углерода притягиваются к трем атомам платины, а три другие атома металла взаимодействуют с атомами водорода групп CH_2 .

После адсорбции начинается химическая реакция на поверхности – происходит перераспределение химических связей. Разрываются шесть связей C-H , образуются три связи C=C и три связи H-H . Продукты реакции – молекула бензола C_6H_6 и три молекулы водорода H_2 . Все они также удобно связаны с атомами на поверхности платины. Другие металлы, обладающие похожей на платину кристаллической решеткой, но с иными расстояниями между атомами, не проявляют каталитических свойств для этой реакции, так как их каталитические центры не соответствуют по размерам участникам реакции.

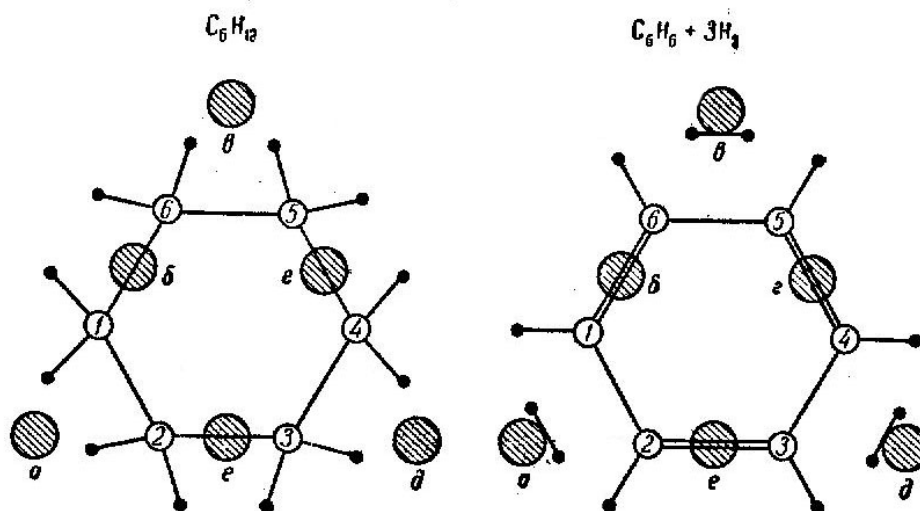


Рис. 4. Дегидрирование циклогексана на платиновом катализаторе. Заштрихованные кружки – атомы Pt, нумерованные кружки – атомы С, черные точки – атомы Н

Для эффективного катализа очень важно, чтобы катализатор хорошо связывал исходные вещества, а после реакции быстро избавлялся от связанных с ним продуктов реакции. То есть, часть химических связей должна легко образовываться, а другая часть – легко разрываться. Это – суть принципа *энергетического соответствия*:

энергия связи катализатора с реагентом должна быть достаточно большой для эффективного связывания, но не слишком большой, чтобы комплекс «реагент-катализатор» легко превращался в продукты.

Если связь между катализатором и реагентом – непрочная, то катализатор оказывает слабое действие на скорость реакции. Напротив, если катализатор будет очень прочно удерживать продукт реакции, то последний этап катализа окажется медленным, и катализ опять-таки будет неэффективным. Должно быть оптимальное соотношение между энергиями связи катализатора с реагентами и с продуктами.

Принципы структурного и энергетического соответствия – важнейшие в подборе катализаторов для промышленных реакций.

Каталитические свойства наночастиц

Большие перспективы катализа наночастицами связаны с двумя обстоятельствами. Во-первых, при уменьшении размера частиц все большая доля атомов оказывается на поверхности, и все меньшая – в объеме, поэтому катализатор, состоящий из на-

ночастиц, обладает большой удельной поверхностью (до 1000 м²/г) и может быть очень активным в гетерогенных реакциях.

Во-вторых, существует *размерный эффект*: многие свойства наночастиц зависят от их размера, поэтому изменяя размер, можно управлять активностью нанокатализатора. Так, например, в работе проф. Романовского с сотрудниками был доказан размерный эффект для окисления метанола на смешанном оксиде лантана и кобальта LaCoO₃ (рис. 5). При уменьшении частиц катализатора до нанометровых размеров наблюдалось резкое увеличение скорости реакции.

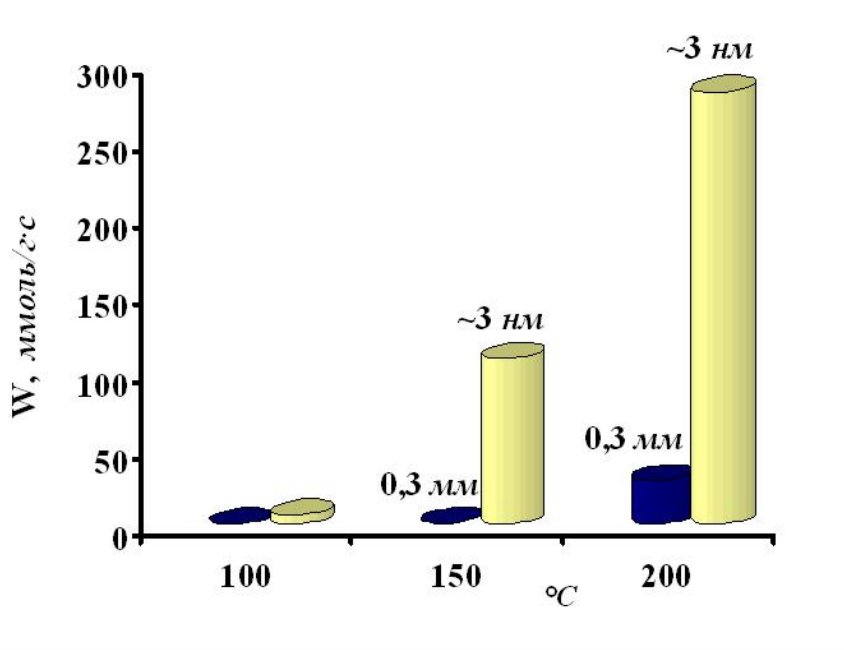


Рис. 5. Зависимость скорости окисления метанола на LaCoO₃ от размера частиц катализатора

Размерный эффект в нанокатализе может быть положительным, отрицательным или нулевым. Все три разновидности можно наблюдать на примере окисления СО на наночастицах платиновых металлов (рис. 6).

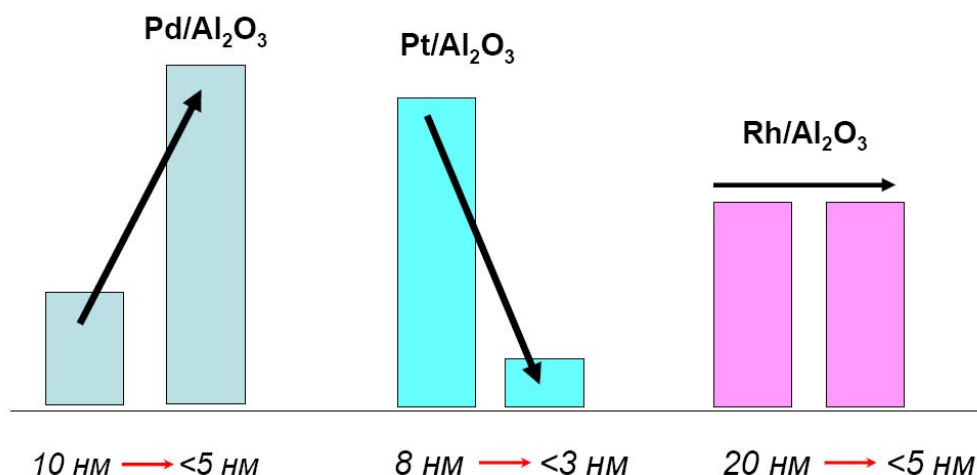
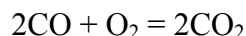


Рис. 6. Каталитическая активность наночастиц платиновых металлов в реакции окисления CO: положительный (Pd), отрицательный (Pt) и нулевой (Rh) размерный эффект

Впервые каталитические свойства наночастиц были обнаружены в середине 1990-х годов. Оказалось, что нанокластеры золота, содержащие от 8 до 20 атомов, катализируют окисление угарного газа кислородом:



при низких температурах, вплоть до -70 °C. В этих условиях обычное золото (объемная, или макрофаза) не проявляет никакой активности. При уменьшении размера частиц до 5 нм и ниже меняется кристаллическая структура металла и появляется каталитический эффект. Аналогичная картина наблюдается и для других благородных металлов – платины, родия, палладия. Выход реакции зависит от числа атомов в кластере металла и температуры (рис. 7). Для каждого кластера существует оптимальная температура, при которой катализатор наиболее эффективен.

Сами по себе нанокластеры – еще не катализаторы. Для производства катализаторов наночастицы металлов готовят либо в виде коллоидных растворов, либо наносят на твердый носитель. В последнем случае кластеры металлов получают в газовой фазе, разделяют их по размерам (числу атомов) и затем осаждают на подложке – тонкой пленке оксида металла (MgO, TiO₂, Fe₂O₃) (рис. 8). Толщина пленки составляет несколько нанометров, или около десятка молекулярных слоев. Толщина пленки и ее структура оказывают большое влияние на свойства катализатора: наиболее активными оказываются те кластеры, которые расположены вблизи точечных дефектов пленки.

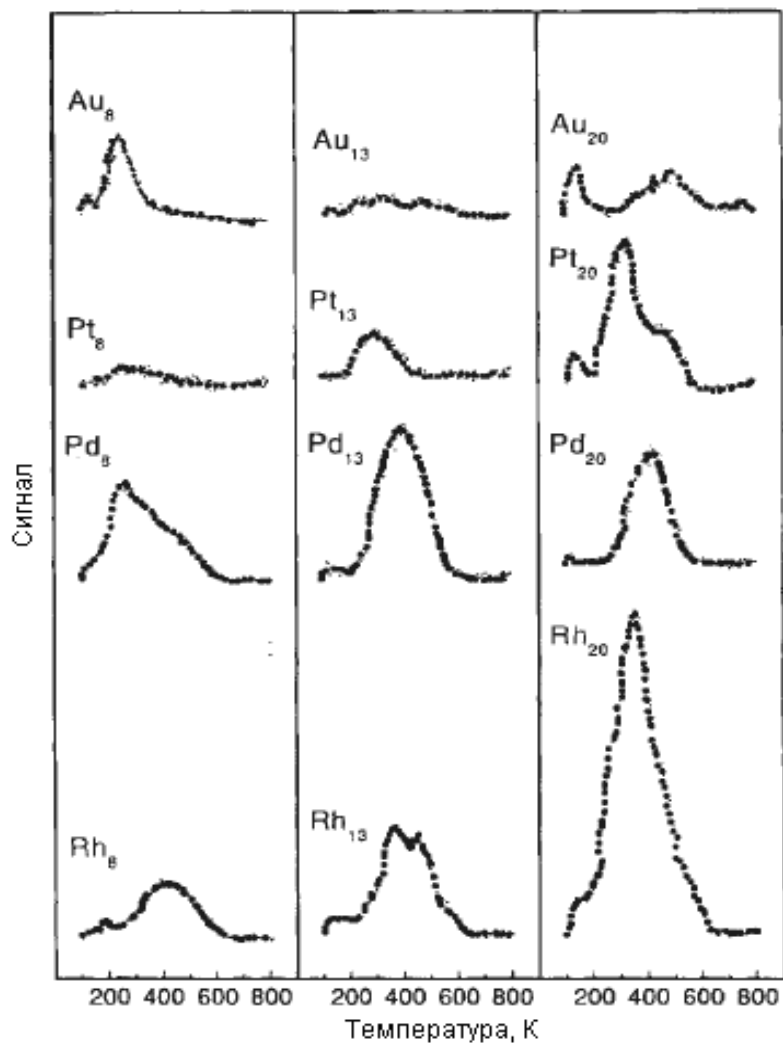


Рис. 7. Зависимость выхода CO_2 при окислении CO от температуры и числа атомов в кластере металла (U.Heiz, A.Sanchez, S.Abbet, W.D Schneider, Chem. Phys. 2000, 262, 189–200.)

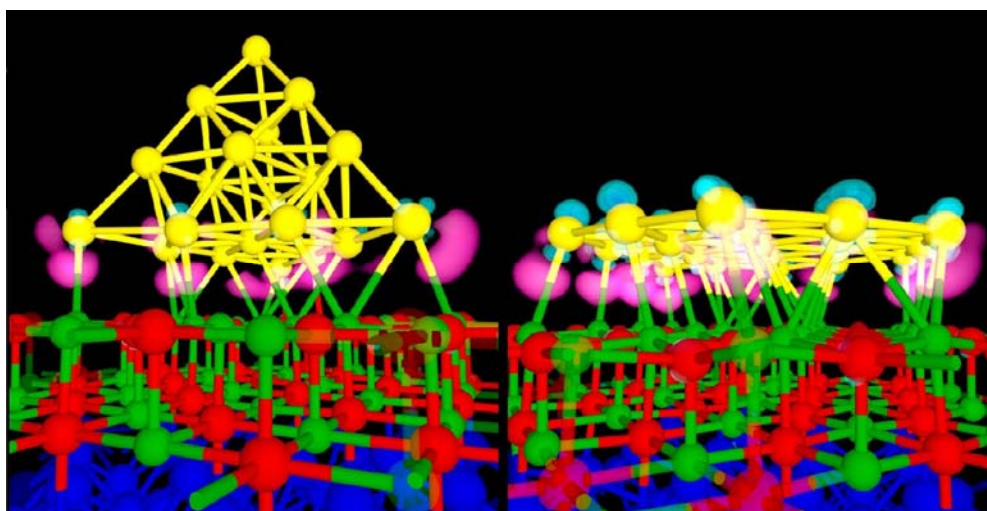
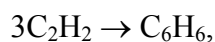


Рис. 8. Нанокластеры золота на пленке MgO . В зависимости от толщины пленки кластеры имеют объемное либо плоское строение

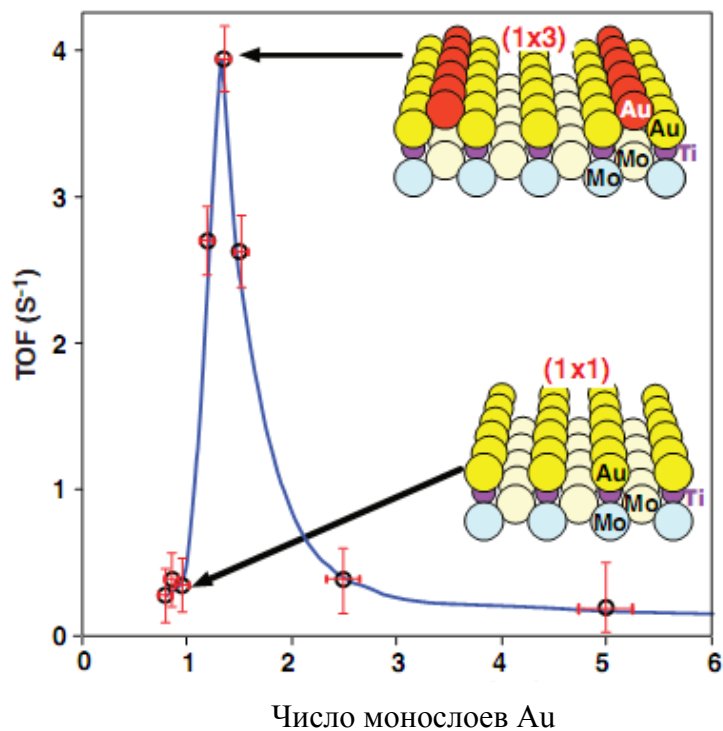
Интересно, что даже единственный атом металла, нанесенный на пленку, может служить катализатором. Так, например, для синтеза бензола из ацетилена



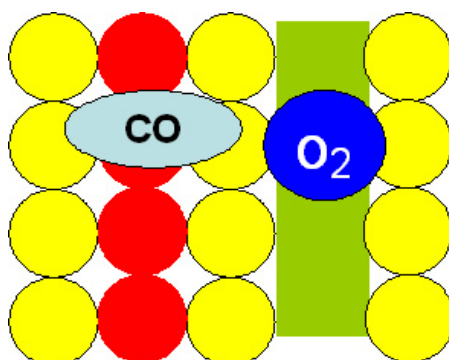
требуется высокая температура 600 °С и активированный уголь в качестве обычного катализатора. В присутствии пленок MgO, на которых находятся изолированные атомы палладия, бензол образуется уже при комнатной температуре (хотя и с небольшим выходом). А вот для реакции, протекающей при более высокой температуре, 150 °С, требуется не меньше 7 атомов палладия. Расчеты показывают, что во всех случаях пленка-носитель катализатора играет ключевую роль – инертные атомы палладия активизируются за счет переноса заряда от дефектов пленки.

Нанопленка может и сама служить катализатором. В 2004 году был выполнен интересный эксперимент, демонстрирующий размерный эффект в виде зависимости каталитических свойств пленок золота от толщины пленки. Изучалась реакция окисления угарного газа кислородом; пленку золота, состоящую всего из нескольких атомных слоев, наносили на поверхность оксида титана TiO_x, в свою очередь осажденного на монокристалле молибдена. Такая конструкция показала очень высокую каталитическую активность (выраженную через частоту оборотов TOF) в реакции окисления CO до CO₂. Зависимость TOF от числа монослоев золота имела очень резкий максимум, соответствующий 4/3 слоям (рис. 9, а). Такая структура оказалась оптимальной для взаимной адсорбции реагентов и их структурного соответствия друг другу (рис. 9, б). Интересно, что аналогичная структура, содержащая ровно на один монослой больше, проявляет гораздо более слабые каталитические свойства. Это свидетельствует о том, что некоторую роль играет и пленка оксида титана, хотя непосредственного контакта с субстратами она не имеет.

Для объяснения зависимости активности нанокатализатора от размера частиц, можно использовать принципы термодинамики. Известно, что вещество, заключенное внутри малого сферического объема, находится под повышенным давлением, обусловленным поверхностным натяжением. Увеличение внутреннего давления приводит к увеличению мольной энергии Гиббса вещества в наночастице по сравнению с объемной фазой. Выясним на конкретном примере, как это может повлиять на свойства катализатора.



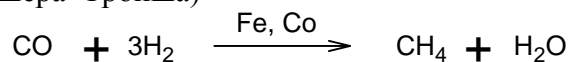
а)



б)

Рис. 9. а) Каталитическая активность пленок золота в зависимости от числа монослоев на поверхности подложки. Приведена структура двух пленок. б) Возможная структура активного центра: желтые круги – первый монослой Au, красные – второй. [M.S.Chen, D. W. Goodman. – Science, 2004, v. 36, p. 252]

Металлы подгруппы железа являются эффективными катализаторами гидрирования CO (реакция Фишера–Тропша)

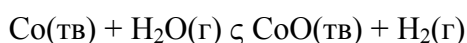


Катализатор (например, кобальт) часто используют в виде твёрдых наночастиц сферической формы (рис. 10). Уменьшение размеров частиц катализатора существенно увеличивает каталитическую активность.



Рис. 10. Сферическая частица кобальта

Однако, при уменьшении размеров частиц Co начинает протекать побочная реакция окисления катализатора:



При этом в реакционном сосуде образуется объемная фаза оксида кобальта. Это приводит к необратимой потере массы катализатора. Оксид кобальта может также образовываться и на поверхности Co(тв). В этом случае вокруг частиц катализатора образуется сферический слой оксида (рис. 11), и каталитическая активность уменьшается.

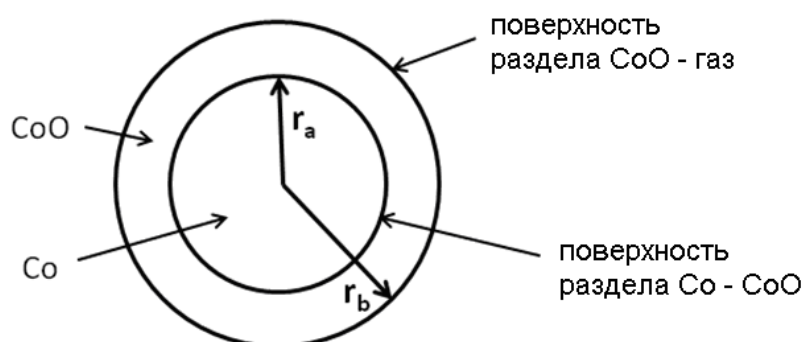


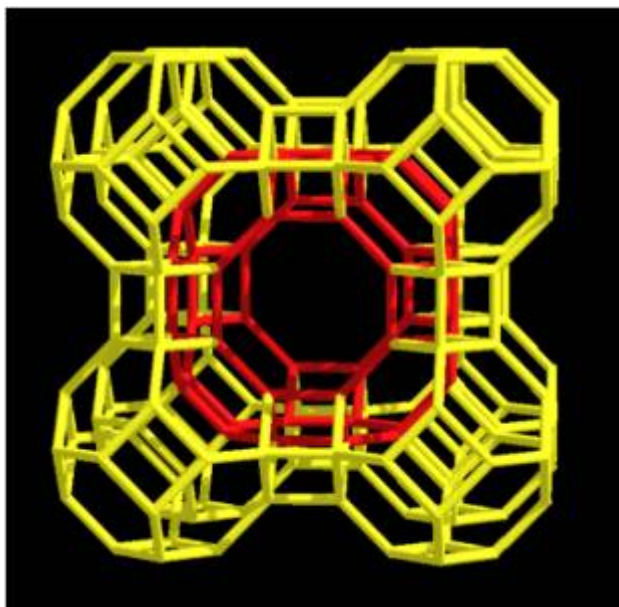
Рис. 11. Сферическая частица Co, покрытая сферическим слоем CoO

Термодинамические расчеты показывают, что если при окислении образуется объемная фаза CoO, то для защиты наночастиц кобальта от окисления надо увеличивать их размер r_a . Если же оксид кобальта сам образует наночастицы (как на рис. 11), то для предотвращения окисления катализатора необходимо уменьшать радиус наночастиц r_a . Таким образом, мы видим, что уменьшение размеров частиц может способствовать протеканию как полезных, так и нежелательных реакций.

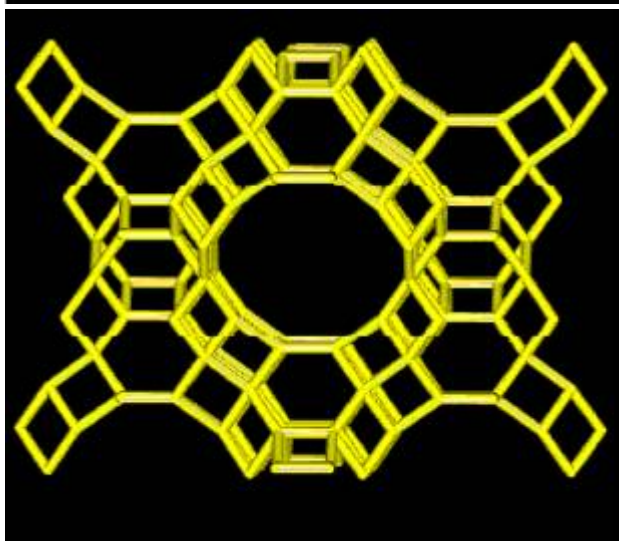
Другой тип катализаторов, активные центры которых имеют нанометровые размеры, – это микропористые кристаллические алюмосиликаты, или *цеолиты*. По составу их можно рассматривать как смешанные оксиды алюминия, кремния и щелочных

или щелочноземельных металлов. Они также могут включать кристаллизационную воду. Например, природный цеолит фожазит имеет состав $29MO \cdot 29Al_2O_3 \cdot 134SiO_2 \cdot 240H_2O$, где $M = Na_2, Ca, Mg$.

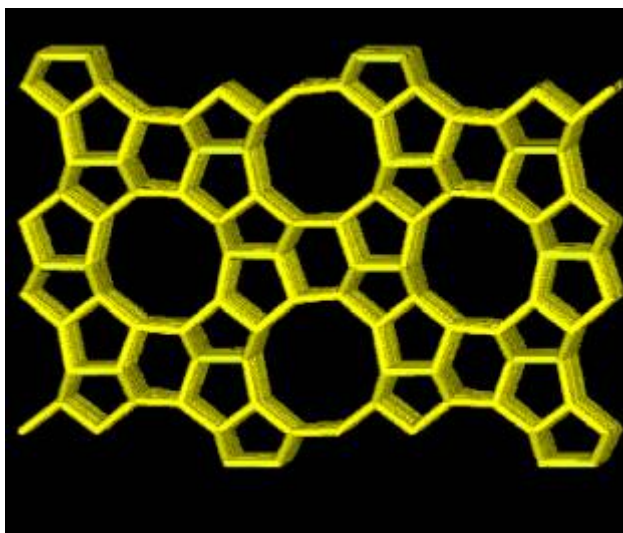
Свойства цеолитов определяются тем, что в их структуре есть множество каналов и полостей диаметром от 0.3 до 30 нм, в которых могут размещаться посторонние ионы или нейтральные молекулы (рис. 12). Высокопористая структура обеспечивает большую удельную поверхность цеолитов – до $1200 \text{ м}^2/\text{г}$. Алюмосиликатные каналы и полости достаточно прочны, поэтому цеолиты могут служить средой для протекания в них химических реакций. Благодаря этому они давно используются во многих промышленных процессах, однако только в последние два десятилетия разработаны технологии направленного синтеза цеолитов с заданными размерами каналов и полостей. Это открыло путь к созданию целых классов высокоселективных гетерогенных катализаторов для нефтехимической промышленности.



а)



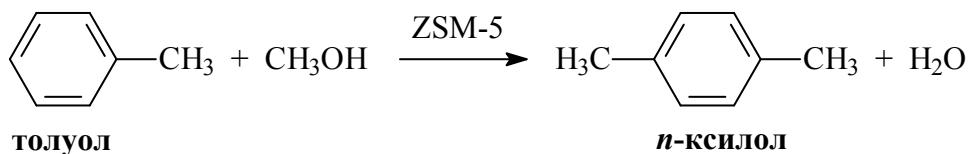
б)



в)

Рис. 12. Некоторые типы пористой структуры цеолитов:
а) Цеолит А; б) цеолит Y; в) цеолит ZSM-5

Так, синтетический цеолит ZSM-5 (сокр. от “Zeolite Socony Mobil”) состава $\text{Na}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ($n < 27$) используется для синтеза *para*-ксилола (1,4-диметилбензола) из толуола и метанола:



Реакция протекает внутри полости цеолита. Продукт реакции имеет линейную структуру и способен быстро диффундировать через каналы цеолита. Наряду с *para*-ксилолом образуются также некоторые количества *орто*- и *мета*-изомеров, однако из-за большего размера они удерживаются внутри каналов и поэтому значительно менее подвижны (рис. 13). Таким образом, катализатор ZSM-5 в данной реакции проявляет высокую селективность. Это – следствие структурного соответствия между диаметром каналов цеолита и размером молекул *para*-ксилола.

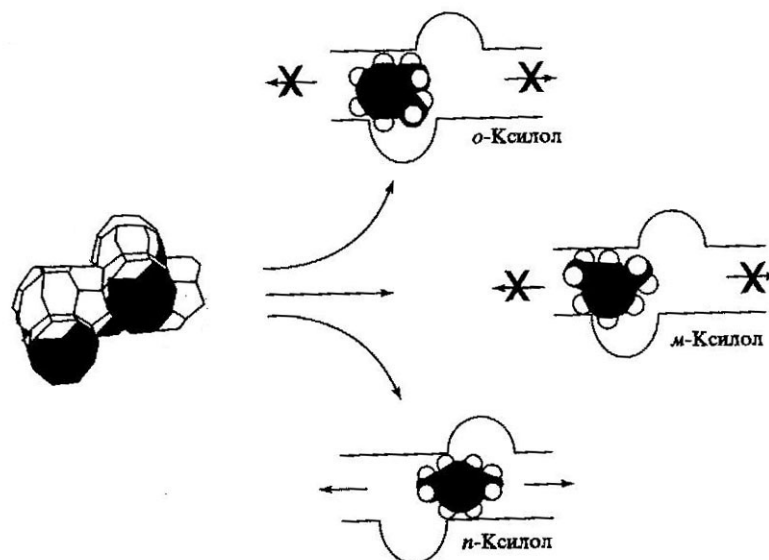


Рис. 13. Диффузия изомерных ксилолов через каналы цеолита

Селективность нанокатализаторов может быть связана не только со структурным, но и с энергетическим эффектом. Совсем недавно, в 2008 году, было обнаружено, что нанокластеры золота Au_{55} , нанесенные на поверхность диоксида кремния, служат катализаторами селективного окисления стирола $C_6H_5CH=CH_2$ кислородом воздуха до бензальдегида, $C_6H_5CH=O$; селективность процесса превышает 80%. Это объясняется тем, что наночастицы адсорбируют молекулярный кислород и способствуют его диссоциации на поверхности до атомарного кислорода. Последний и служит окислителем, причем окисление происходит лишь частичное и останавливается на стадии альдегида.

Одно из интересных и многообещающих применений наночастиц связано с фотокаталитическими реакциями. *Фотокатализом* называют изменение скорости реакции, вызванное совместным действием света и катализатора. Различают несколько типов фотокаталитических реакций: в одних свет действует на катализатор, переводя его в активное состояние, после чего происходит обычная химическая реакция; в других свет поглощается субстратом, а катализатор ускоряет фотохимическое превращение.

Механизм действия фотокатализаторов рассмотрим на примере одного из самых распространенных – диоксида титана, TiO_2 (рис. 14). Это – полупроводник, у которого энергетический зазор между валентной зоной и зоной проводимости составляет 3.2 эВ.

Когда это вещество поглощает фотон длиной волны 320-400 нм, электрон переходит из валентной зоны в зону проводимости, а в валентной зоне остается положительно заряженная «дырка». Если на поверхности TiO_2 адсорбирован кислород воздуха, электроны присоединяются к его молекулам, образуя реакционноспособные ионы-окислители O_2^{2-} . Дырка реагирует либо с водой, либо с любым адсорбированным органическим (в некоторых случаях и неорганическим) соединением. Образующиеся радикалы OH также способны окислить любое органическое соединение.

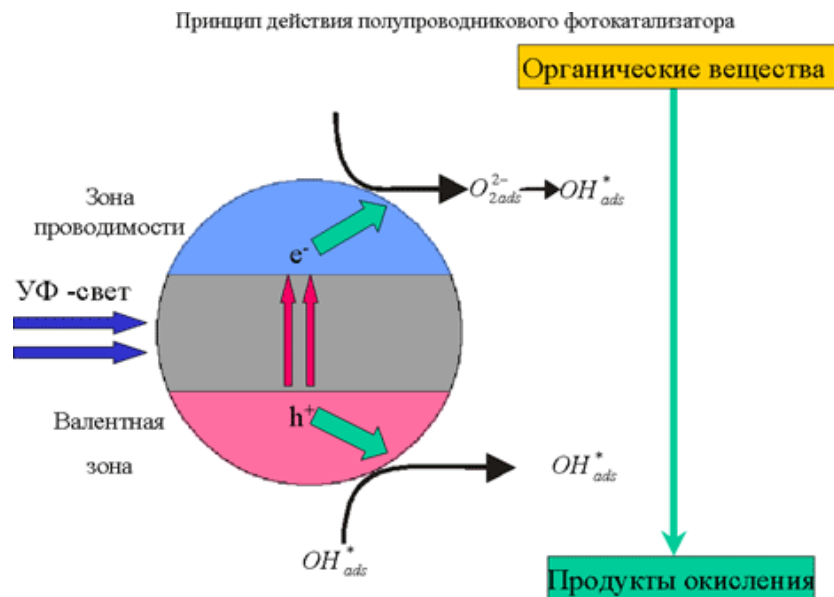
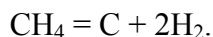


Рис. 14. Принцип действия полупроводникового фотокатализатора

Вредные органические и неорганические загрязнители, бактерии и вирусы, адсорбируются на поверхности фотокатализатора TiO_2 , нанесенного на пористый носитель (фотокаталитический фильтр). Под действием света от УФ лампы они окисляются до углекислого газа и воды.

Фотокатализаторы на основе нанопорошков TiO_2 можно использовать для очистки самых разнообразных веществ – воды, воздуха, нефти. В последнем случае окислению подвергаются, в первую очередь, серосодержащие примеси.

Исследования в области нанокатализа уже привели к созданию ряда новых технологий. Так, в Японии создан катализатор разложения метана. Он представляет собой сетку тонких углеродных волокон, на которую нанесены наночастицы соединения никеля. При пропускании метана через сетку, нагретую до $500\text{ }^\circ\text{C}$, происходит его разложение на простые вещества:

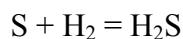


Эта технология может быть использована в водородных топливных элементах, так как образующийся водород отличается высокой чистотой.

Одно из наиболее перспективных приложений нанокатализа – получение углеводородного топлива из каменного угля. При нагревании угля в присутствии катализаторов происходит его очистка от примесей, содержащих серу и азот. Образующийся чистый углерод гидрируют с образованием жидких углеводородов, которые используют как дизельное топливо. Именно такую технологию планируют реализовать в Китае, обладающем большими природными запасами угля.

Современные требования к качеству жидкого топлива очень строги. В частности, во многих странах приняты довольно жесткие стандарты на содержание серы в

бензине и в дизельном топливе. Для очистки сырой нефти от серы используют процесс, который называют десульфуриванием, или обессериванием. Его катализатором служит дисульфид молибдена, MoS_2 . Нанокластеры MoS_2 размером 2-3 нм эффективно связывают атомы серы, которые затем на поверхности кластера легко реагируют с водородом



и в виде сероводорода удаляются из очищаемого образца. Добавление небольших количеств никеля и кобальта (рис. 15) на порядок увеличивает активность катализатора.

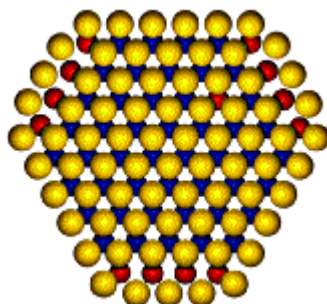


Рис. 15. Структура наночастиц MoS_2 , модифицированных Co и Ni. Синие шарики – атомы Mo, желтые – S, красные – Co или Ni.

Другие приложения нанокатализаторов, уже реализованные в химической промышленности, перечислены в табл. 3.

Нанокатализаторы нашли коммерческое применение не только в промышленности, но и в быту. Так, наночастицы золота на подложке из оксида железа Fe_2O_3 используются в устройствах для поглощения запахов.

Работы по созданию и применению нанокатализаторов находятся в стадии очень активных исследований и часть из них уже дошла до уровня технологий. Самое интересное, конечно, происходит в области науки: основная задача ученых – понять общие принципы, управляющие каталитическими реакциями на уровне наночастиц. Что же касается промышленных применений, то здесь главное – заработать деньги: коммерческий эффект от применения катализатора должен превышать стоимость самого катализатора. Ввиду принципиальной разницы между двумя целями – «понять» и «заработать» – далеко не все научные открытия находят промышленное применение. И это касается не только нанокатализа, но и других областей химии.

Таблица 3. Промышленное применение нанокатализаторов

Промышленный процесс	Нанокатализатор
Получение синтез-газа из биомассы	NiO, нанесенный на 3 мкм частицы γ -Al ₂ O ₃ . Уменьшает количество отходов и увеличивает выход легких фракций H ₂ /CO
Производство дизельного топлива по методу Фишера-Тропша	Нанопорошки Fe и Co (10-50 нм), промоторы – Mn, Cu, щелочные металлы
Каталитическое сжигание авиационного топлива	Pd нанокластеры (< 1.5 нм), покрытые гексантиолом. Понижает температуру воспламенения на 240 °C
Производство водорода риформингом этанола	Мезопористый In ₂ O ₃ (2-3 нм), нанесенный на подложку SiO ₂ , удельная поверхность от 107 до 173 м ² /г. Уменьшает концентрацию побочного продукта CO.
Адсорбционное десульфирование нефти	Наночастицы γ -Al ₂ O ₃ , ширина 10 нм, длина 100-200 нм, удельная поверхность < 300 м ² /г
Производство электроэнергии в топливных элементах	Нанокластеры Pt на поверхности наночастиц Ru.
Производство водорода <i>in situ</i> разложением аммиака при 750 °C	Смесь наночастиц Co-NiO-Cu-Zr, осажденных на поверхности TiO ₂

В заключение, приведем цитату из сборника статей по нанокатализу [6 в списке литературы к учебному курсу], характеризующую эту область нанотехнологий: «Нанокатализ – один из самых увлекательных разделов нанонауки. Его основная задача – управление химическими реакциями путем изменения размера, размерности, химического состава и морфологии (формы) реакционного центра ... Возможность конструирования реакционных центров открывает заманчивые перспективы атомной сборки нанокатализаторов с ярко выраженными и контролируемыми свойствами: активностью, специфичностью и селективностью».

Вопросы для повторения:

1. Перечислите общие свойства катализаторов. Какие характеристики химической реакции изменяются под действием катализаторов, а какие – нет?
2. Изобразите простейшую энергетическую кривую гетерогенной каталитической реакции. Сколько максимумов и минимумов она содержит?
3. Объясните суть принципов структурного и энергетического соответствия.
4. Какие свойства наночастиц позволяют им играть роль катализаторов?
5. Чем отличаются нанокатализаторы от обычных катализаторов?
6. Перечислите известные вам типы нанокатализаторов.
7. Кроме окисления СО, наночастицы золота ускоряют и другие реакции: гидрохлорирование ацетилена, синтез перекиси водорода, разложение озона, разложение сернистого газа, восстановление оксидов азота пропаном, изомеризацию аллилбензола. Напишите уравнения перечисленных реакций.
8. Укажите, какие свойства цеолитов обуславливают их каталитическую активность.
9. Объясните, к каким вредным последствиям для окружающей среды может привести повышенное содержание серы в автомобильном бензине.
10. Приведите примеры промышленного применения нанокатализаторов.
11. В чем состоит основная задача нанокатализа?

В пособии с разрешения авторов использованы материалы лекции Б.В. Романовского «Нанокатализ» и лекций М.В. Коробова по катализу.