

## Нанокатализ

Двадцать пять лет тому назад в научной литературе появился новый термин – «нанокатализ».

Известно, что катализаторы – это вещества, увеличивающие скорость химических реакций и не расходуемые в ней. Если каталитическое действие производят частицы размером в 1-100 нм, то говорят о нанокатализе и нанокатализаторе. Часто катализаторами являются металлы: золото, платина, железо и т.п.

- 1) Объясните, почему при измельчении металла-катализатора каталитическое действие одного и того же количества металла усиливается.

Ответ должен содержать не более 10 слов без учета предлогов. (1 балл)

- 2) Каталитическое действие оказывает не вся металлическая частица, а особые, небольшие ее части, активные центры, состоящие часто из одного-двух атомов. Пусть металлический катализатор имеет форму кубика. Мы разделили этот кубик на сто одинаковых более мелких кубиков. Скорость каталитической реакции в расчете на грамм катализатора выросла при этом
  - а) Приблизительно в 5 раз ; б) приблизительно в 100 раз.В какой точке кубиков находятся каталитические центры в случаях (а) и (б)? (2+2 балла)
- 3) Реакция  $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 = \text{CO}_2$  катализируется кластерами золота. Кластеры имели форму полушарий, закрепленных на подложке, сделанной из оксида титана. Скорость реакции (в расчете на грамм золота) увеличивалась пропорционально уменьшению квадрата радиуса полушария. Где располагались каталитические центры? (3 балла).
- 4) В минуту на одном каталитическом центре металла диссоциирует на атомы 6000 молекул  $\text{A}_2$ . Катализатор имеет форму кубиков. При разбиении каждого кубика на 100 более мелких кубиков, скорость химической реакции возрастает в 100 раз. У нас есть 1г металла, его плотность равна  $d=10,5 \text{ г/см}^3$ . Каково должно быть ребро кубика для того, чтобы в минуту на металле-катализаторе прореагировало  $10^{-2}$  моля  $\text{A}_2$ ? (4 балла).

## Решение

(Автор – М.В.Коробов)

- 1) При измельчении катализатора увеличивается доля атомов в поверхностном слое. На них происходит катализ. (10 слов, не считая предлогов)
- 2) Активные центры находятся на поверхности кубиков. Есть три характерных расположения: – в вершинах, на ребрах и на гранях куба.

При расположении в вершинах деление одного кубика на сто кубиков приведет к увеличению числа активных центров в сто раз:

$$n = \frac{8 \text{ вершин} \times 100}{8 \text{ вершин}} = 100$$

$n$  – отношение числа активных центров после деления к числу активных центров до деления.

Посчитаем  $n$  при других расположениях

При расположении на ребрах: объем кубика, полученного в результате деления

$$v = \frac{R^3}{100}$$

длина ребра этого куба

$$l = \left( \frac{R^3}{100} \right)^{\frac{1}{3}} = \frac{R}{4,64}$$

Увеличение длины всех ребер равно (приблизительно!) увеличению числа активных центров

$$n = \frac{R}{4.64} \times 100 \div R = 21.6$$

Если активные центры расположены на гранях

$$n = \left( \frac{R}{4.64} \right)^2 \times 100 \div R^2 = 4.64$$

В нашем случае активные центры расположены на гранях и в вершинах, соответственно.

- 3) Можно предположить два возможных расположения центра: на поверхности полусферы радиуса  $R$  или на окружности с радиусом  $R$ , где полусфера граничит с подложкой.

В первом случае, количество активных центров,  $m$ , в расчете на грамм катализатора при уменьшении  $R$  растет пропорционально  $1/R$

$$m \sim \frac{1}{2/3 \times \pi \times R^3} \times 2\pi R^2 \sim \frac{1}{R}$$

Первый сомножитель пропорционален количеству полусфер, второй – количеству активных центров на одной полусфере.

Во втором случае  $m$  растет при уменьшении радиуса полусферы пропорционально  $1/R^2$ :

$$m \sim \frac{1}{2/3 \times \pi \times R^3} \times 2\pi R \sim \frac{1}{R^2}$$

Первый сомножитель пропорционален количеству полусфер, второй – количеству активных центров на одной окружности.

В каталитической реакции окисления СО каталитические центры располагались на окружности, в местах контакта катализатора и подложки.

- 4) В минуту должно прореагировать  $10^{-2}$  моля, т.е.  $6 \cdot 10^{21}$  молекул. Каталитические центры расположены в вершинах куба (см. задачу 2). Необходимое количество кубиков

$$k = \frac{6 \times 10^{21}}{8 \times 6 \times 10^3} = 1.25 \times 10^{17}$$

В знаменателе – число молекул, реагирующих на активных центрах одного кубика в минуту.

У нас есть

$$V = \frac{12}{10.5 \text{ г} \times \text{см}^3} = 9.5 \times 10^{-2} \text{ см}^3$$

металла. Объем одного кубика и его ребро равны

$$v = \frac{9.5 \times 10^{-2}}{1.25 \times 10^{17}} = 7.6 \times 10^{-19} \text{ см}^3; l = \sqrt[3]{v} = 0.91 \times 10^{-6} \text{ см} = 9.1 \text{ нм}$$