



НАНОКАТАЛІЗ

Лекція №12

11.04.16

Каталізатор:

- АКТИВНІСТЬ
- СЕЛЕКТИВНІСТЬ
- СТІЙКІСТЬ



1

Каталізатор не зміщує рівновагу в хімічній реакції, а впливає лише на швидкість

2

Каталізатор завжди утворює з реагентами проміжні нестабільні сполуки

3

У випадку каталітичної реакції потенціальний бар'єр завжди нижче, ніж у некаталітичній

Активність каталізатора

Частота оборотів
(turnover frequency)

Число циклів (число молекул субстрату), що прореагувало на одному активному центрі каталізатора в одиницю часу

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

Число оборотів
(turnover number)

Повна активність каталізатора протягом всього терміну його експлуатації і дорівнює повному числу каталітичних циклів на одному активному центрі

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

КАТАЛІЗАТОР

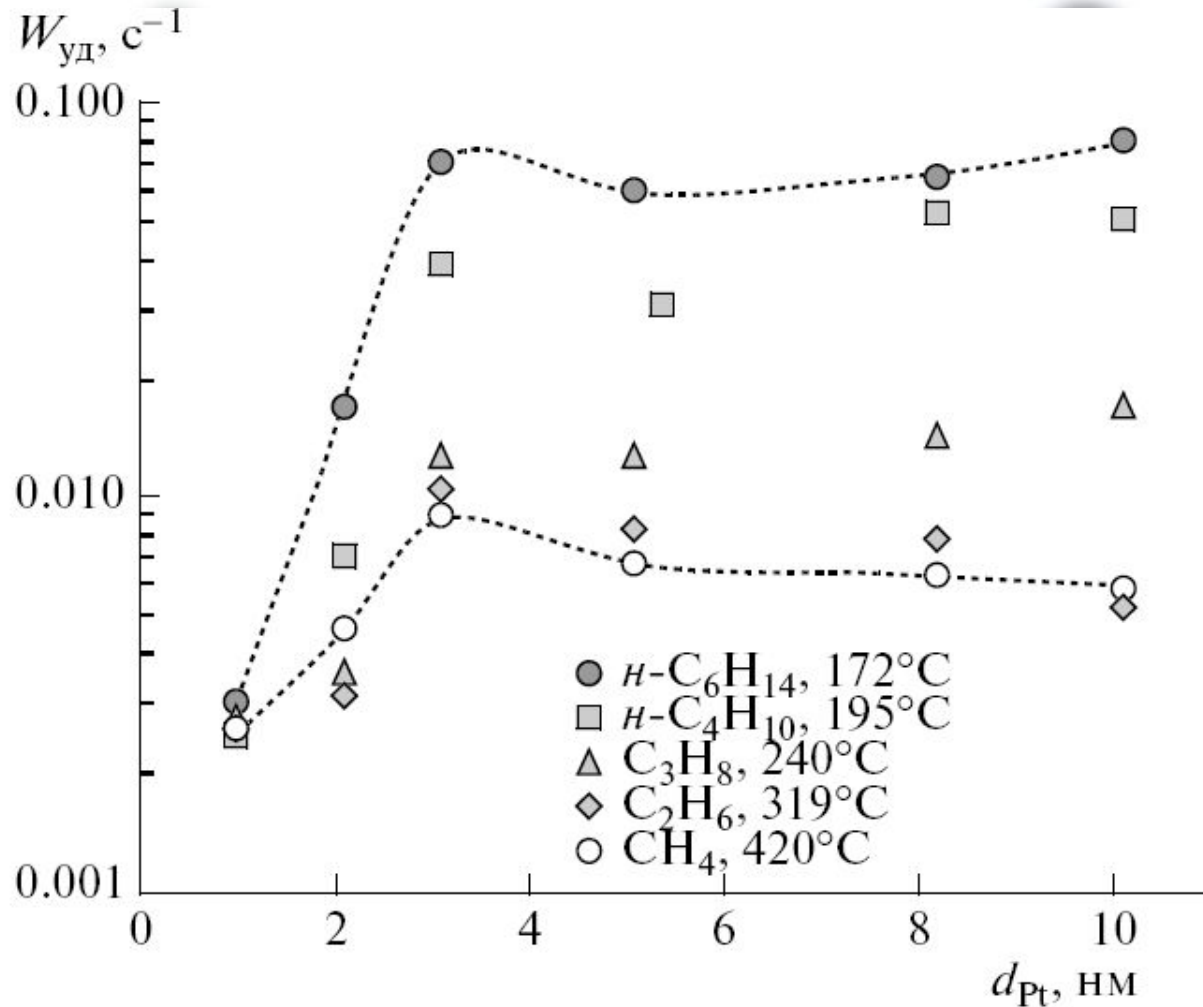
ТОФ В ГАЗОВІЙ ФАЗІ

ТОФ В РІДКІЙ ФАЗІ

Ni	2.0	0.35
Rh	6.1	1.3
Pd	3.2	1.5
Pt	2.8	0.6

* Реакція гідрування циклогексену

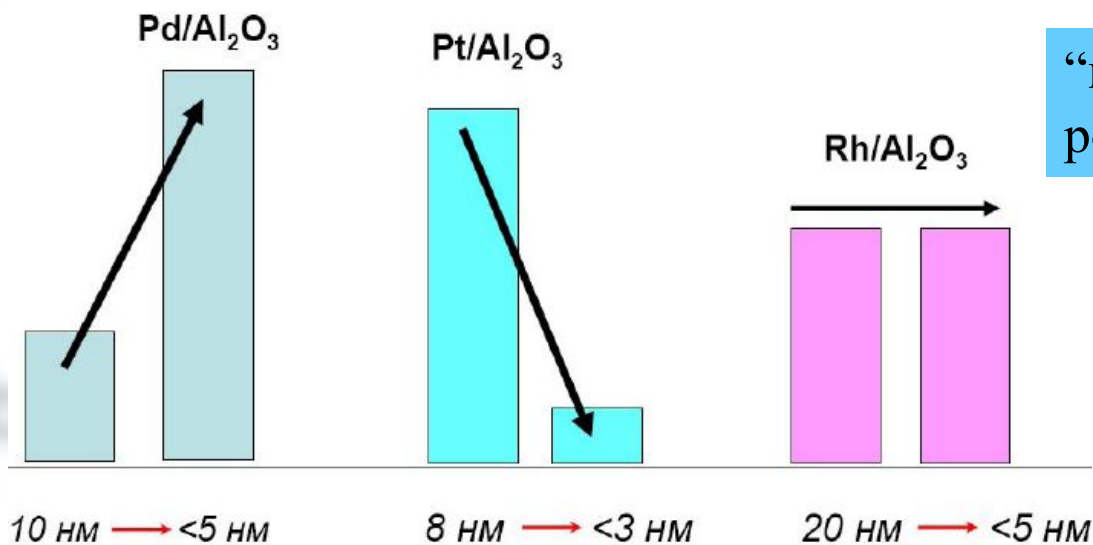
Активність гетерогенного каталізатора



Питома каталітична активність – швидкість реакції на одиниці площі поверхні каталізатора

Каталіз на наночасточках

Зразок каталізатора	Поверхня 1 г Pt, см ²	Константи швидкості	
		на 1 г Pt	на 1 см ² по- верхні Pt k*10 ²
Платина на силікагелі (0,2% Pt)	3,0*10 ⁵	1,1*10 ³	0,37
Платина на силікагелі (0,5% Pt)	7,0*10 ⁵	2,8*10 ³	0,40
Губчата платина	1,7*10 ³	3,9	0,23
Проволока (0,1 мм)	20,6	0,054	0,26
Сітка	22,6	0,11	0,49
Фольга	6,9	0,12	1,74



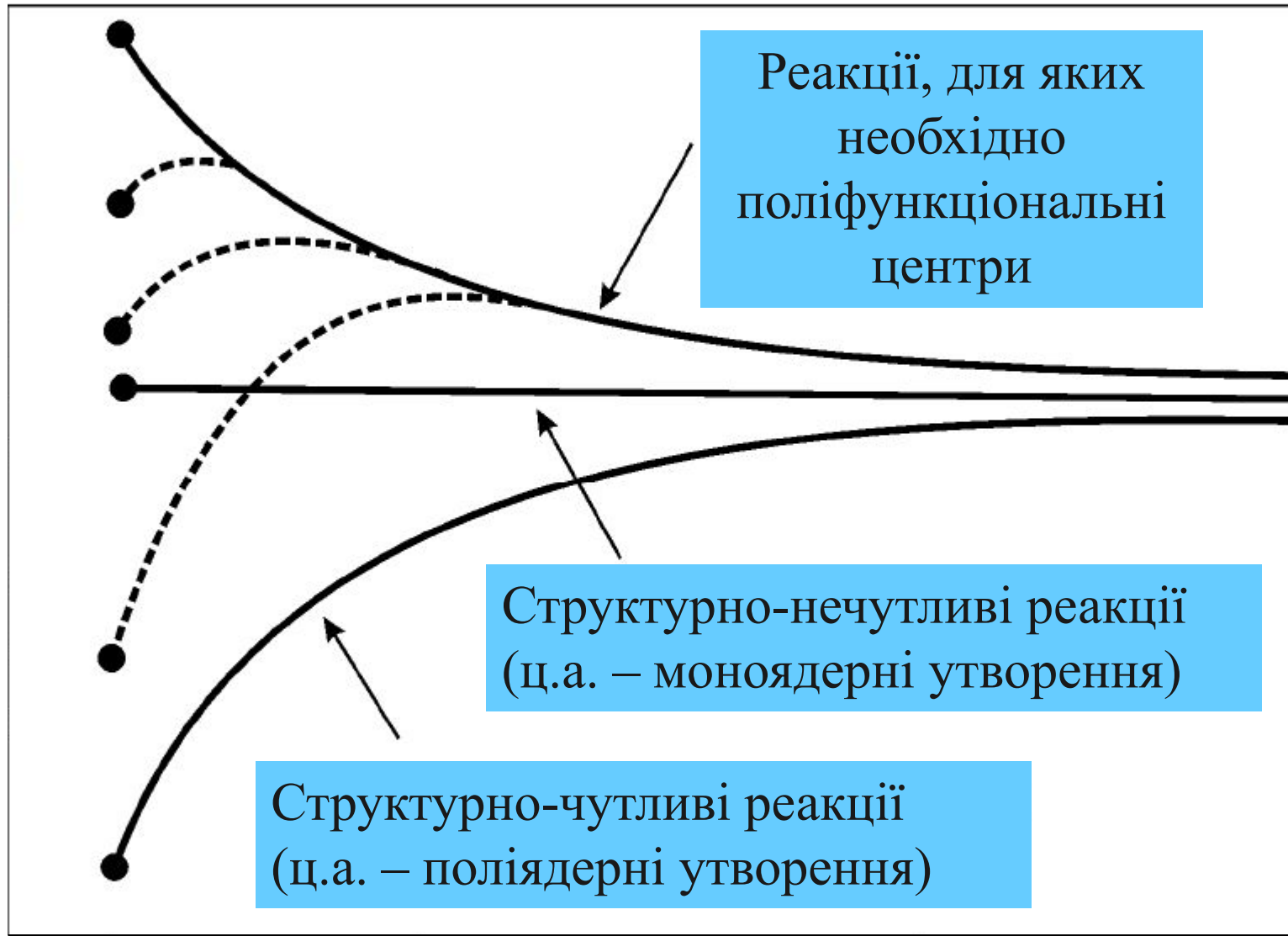
“ПОЗИТИВНИЙ”
розмірний ефект

“НЕГАТИВНИЙ”
розмірний ефект

“НУЛЬОВИЙ”
розмірний ефект

Каталіз на наночасточках

Питома активність каталізатора



Розмір наночасточок

Параметри каталізатора

Структурні параметри

Кінетичні параметри

Model Catalysis

Орієнтація та розмір часточки

Форма та структура, дефекти

Структура носія

Структура та розміщення отрути

Тип і розміщення промоутерів

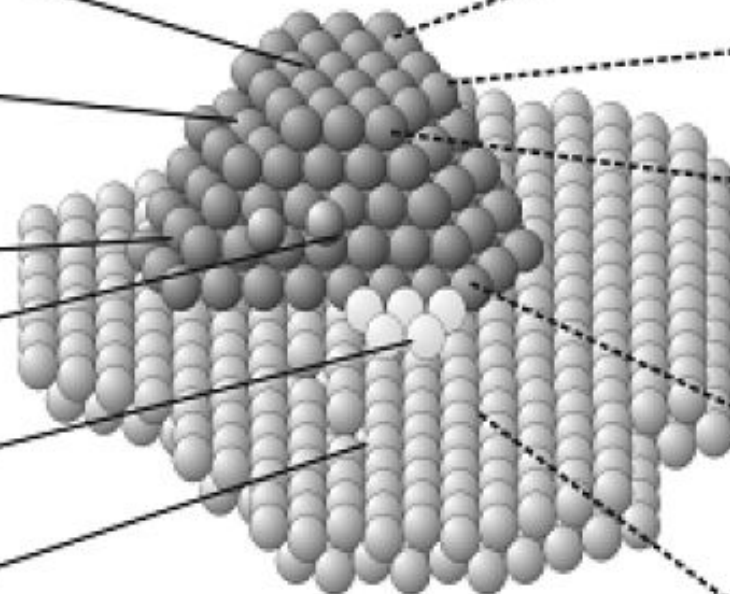
Розмірний ефект

Дифузійні ефекти

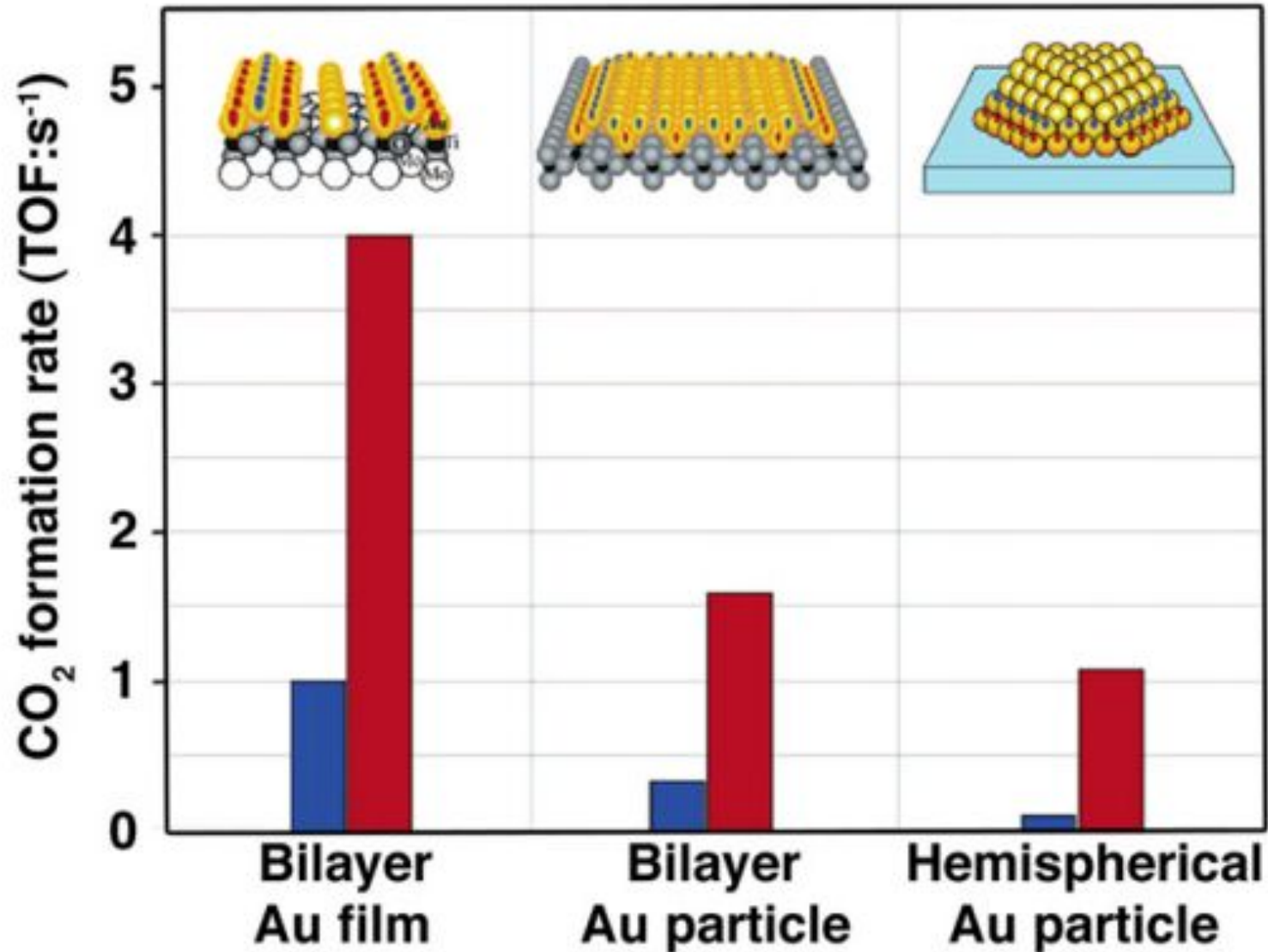
Геометричні ефекти

Електронні ефекти

Ефекти та вплив носія



Окиснення чадного газу на золотих каталізаторах



Розмірні ефекти в нанокаталізі

- **Каталітична активність**

- Відстань між часточками

- Розмір

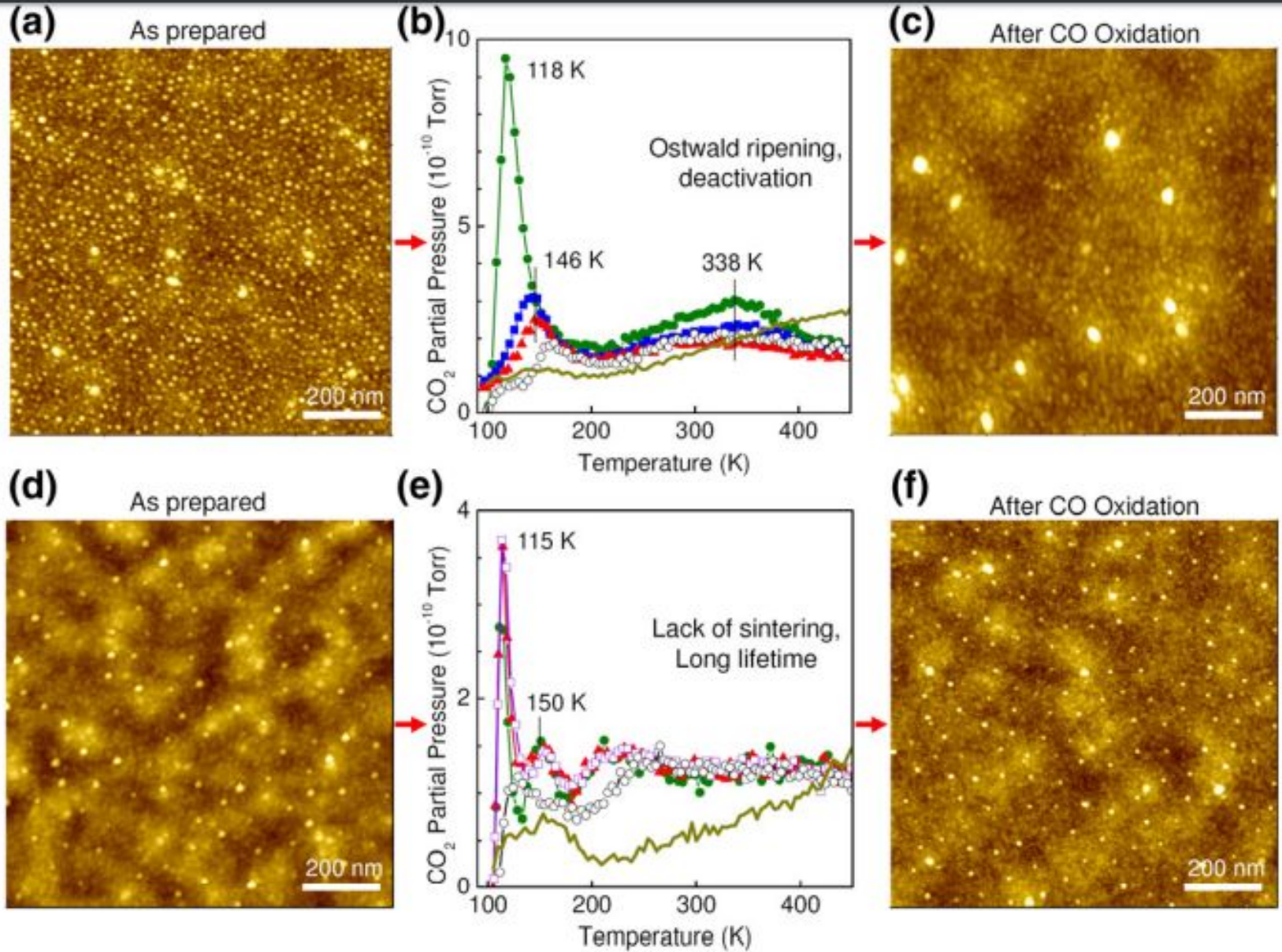
- Форма

- Природа носія

- Окисно-відновні ефекти

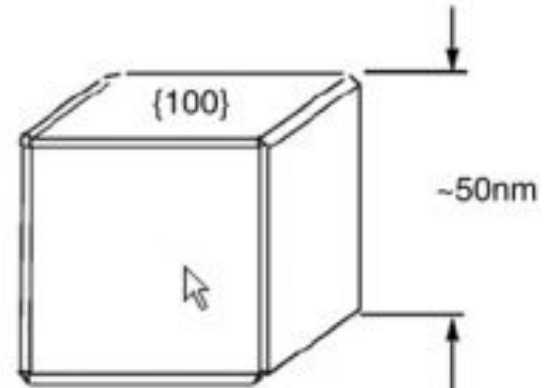
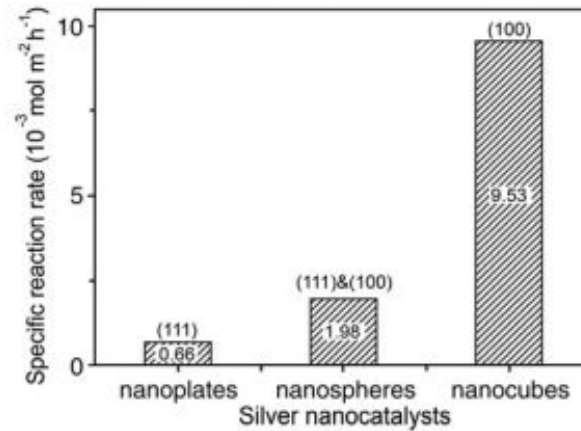
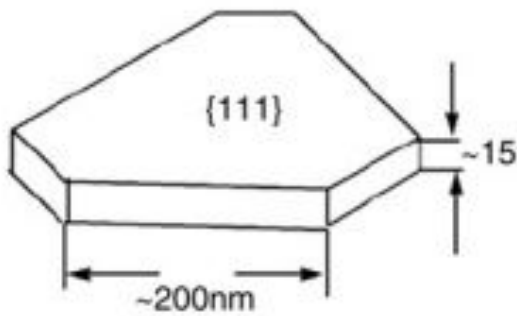
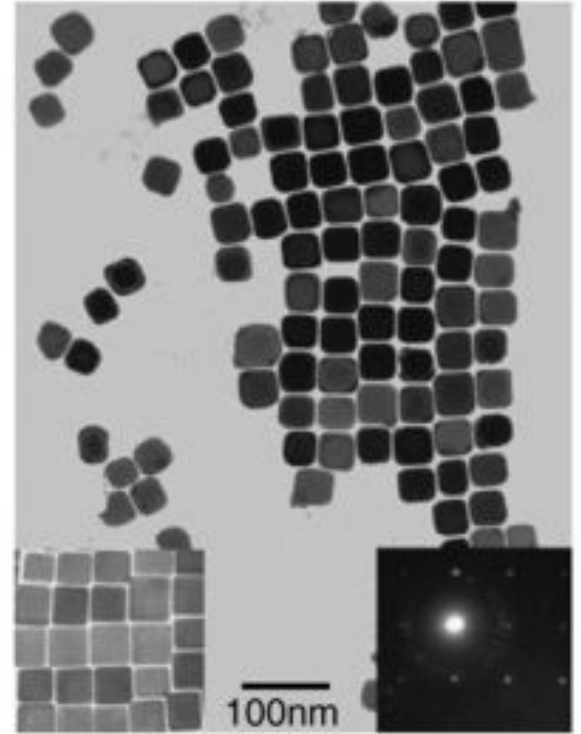
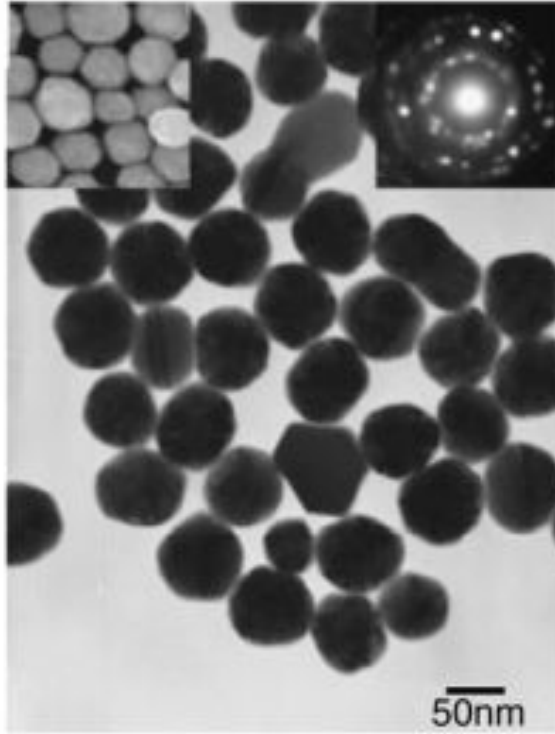
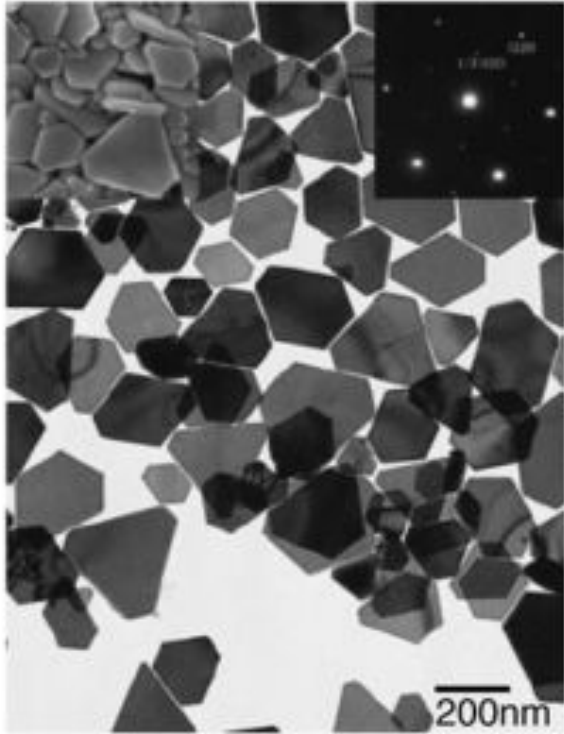
- Композиційні ефекти

Роль відстані між часточками

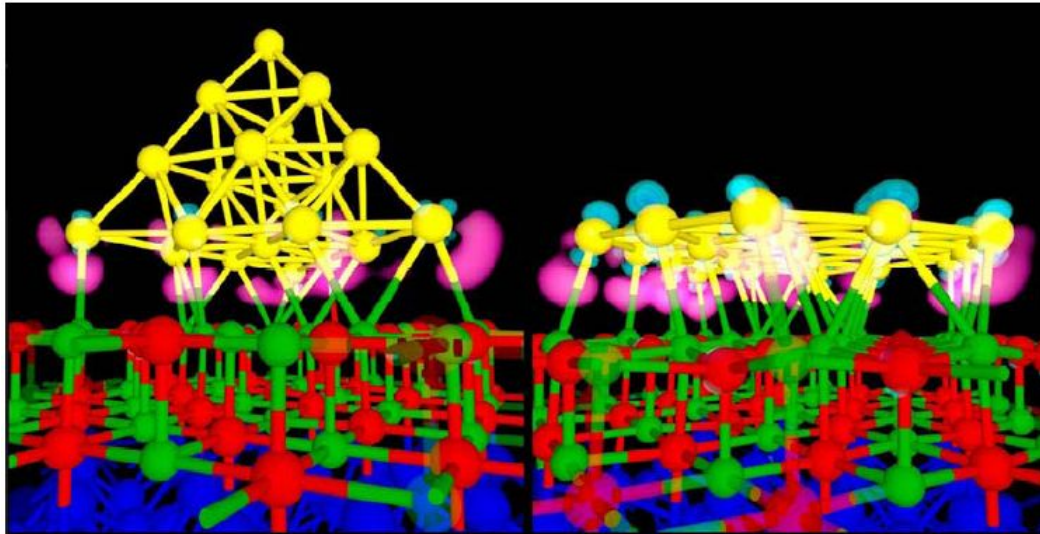


Роль формы наночастицы

(a)

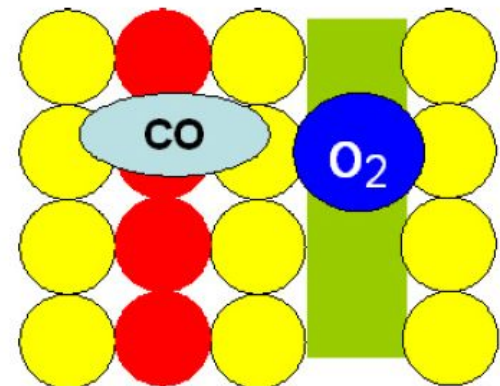
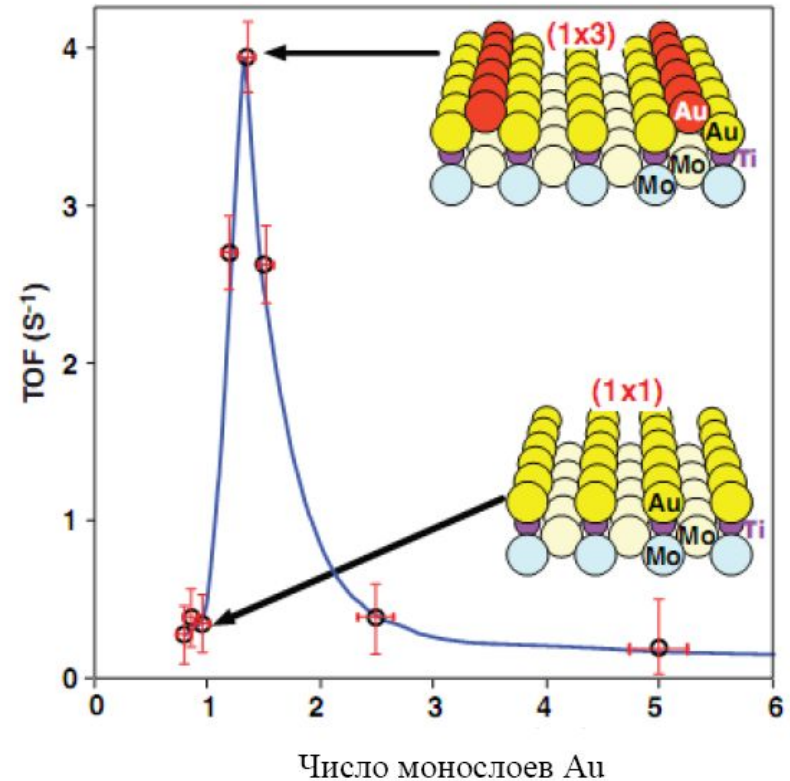


Роль носія у нанокаталізі

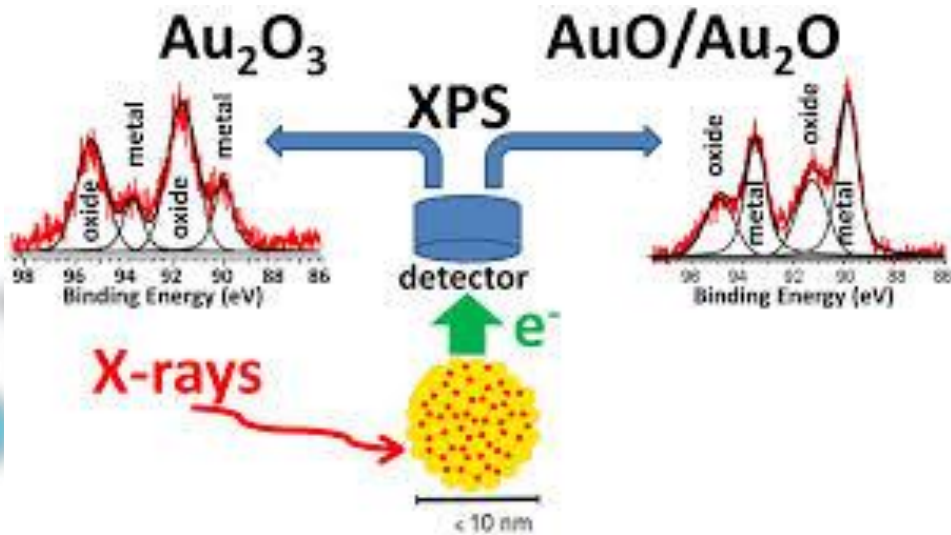
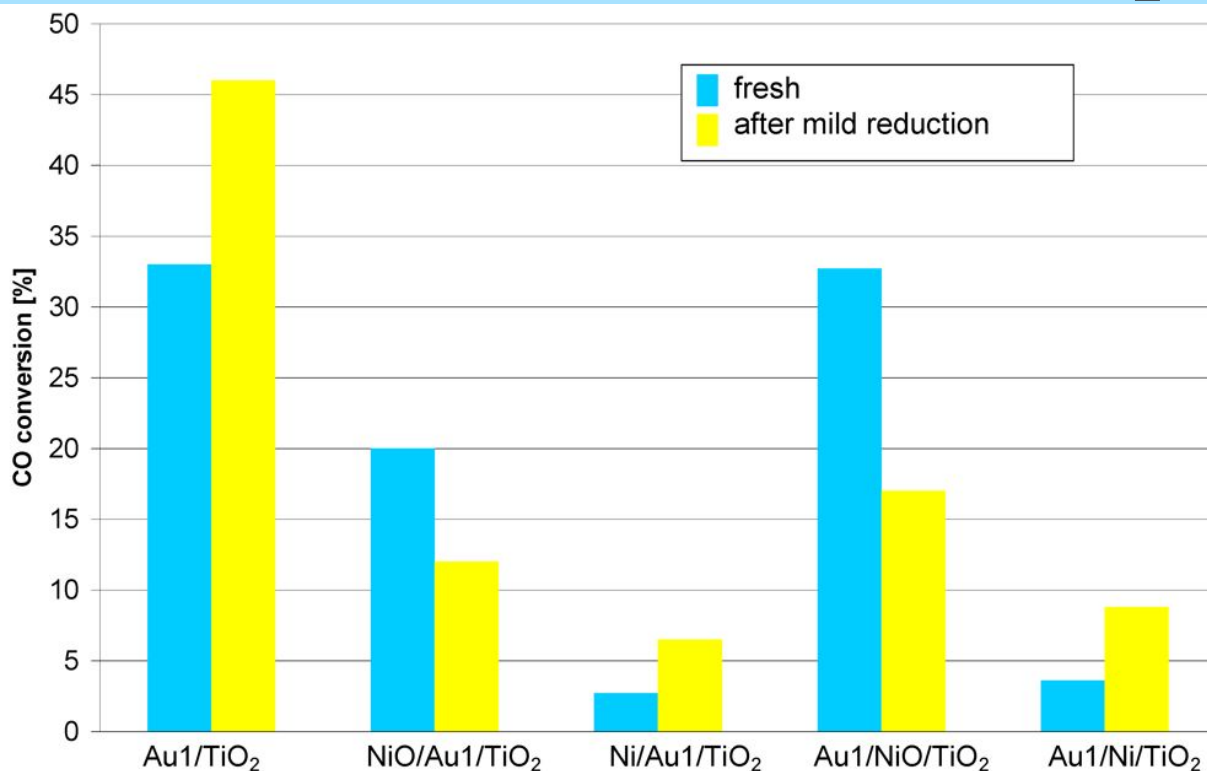


Наночасточки золота
на поверхні MgO

Можлива структура активного
центру:
жовті – перший моношар Au,
червоні – другий.



Окисно-відновні реакції



J. Phys. Chem. C, 2015, 119 (16), pp 8937–8943

Каталіз на наночасточках

Тип та кількість
дефектів на поверхні
наночасточок

Структурно-
чутливі

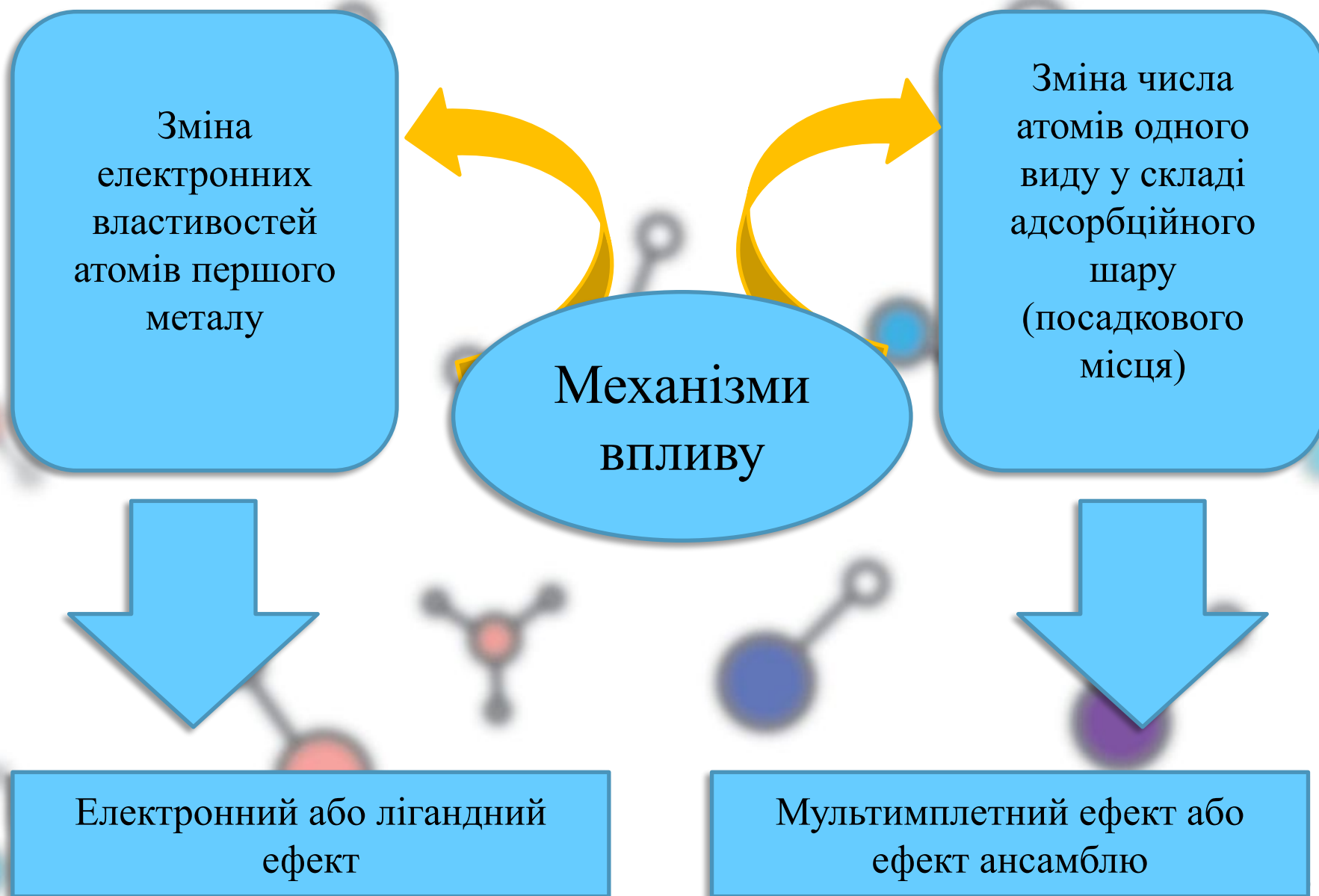
Розмірно-
чутливі

Роль носія

Морфологічно-чутливі

Різна кінетика адсорбції
На різних гранях
нанокластерів

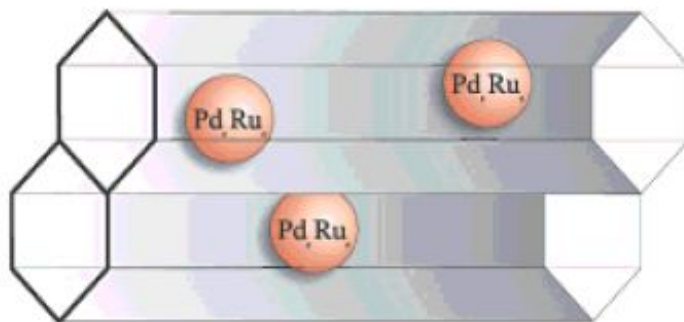
Біметалічні кластери: молекулярний дизайн активних центрів



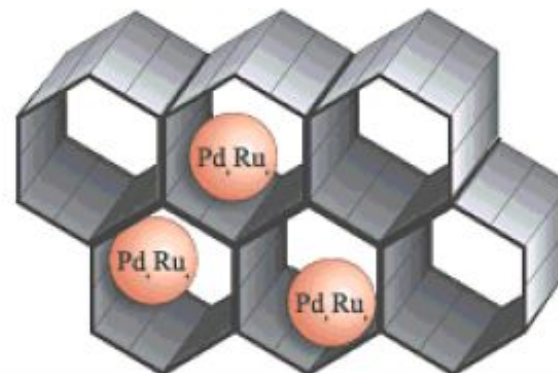
Біметалічні нанокаталізатори в пористих системах

Pd_6Ru_6 in Mesoporous SiO_2

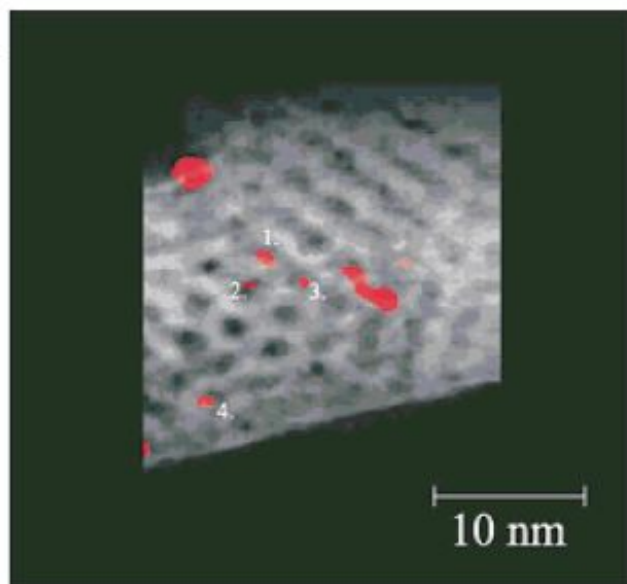
Perpendicular to hexagonal axis



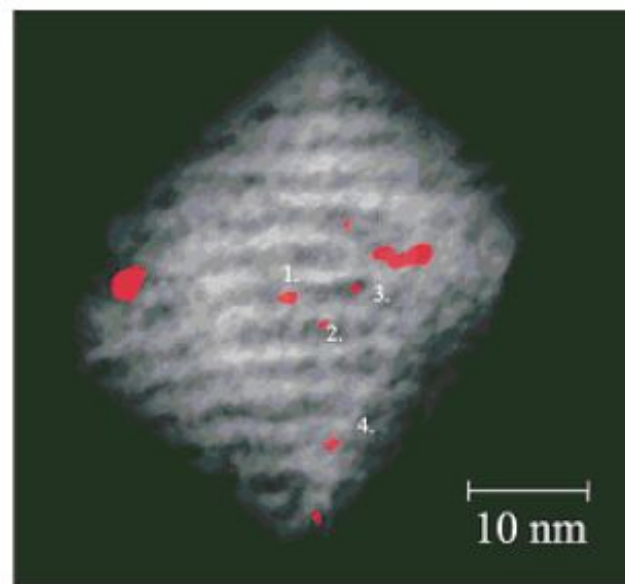
Along hexagonal axis



A

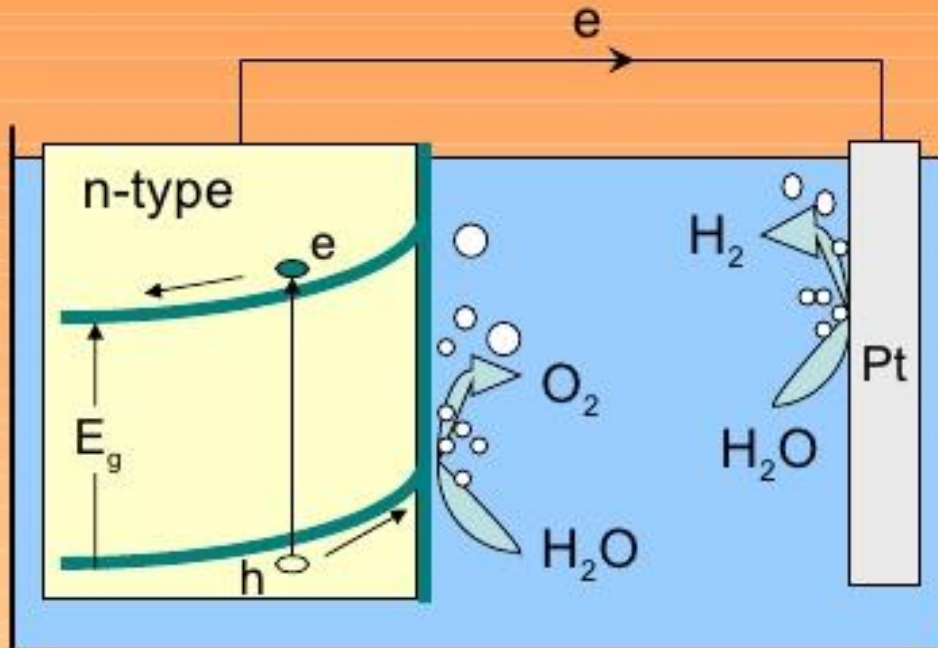


B

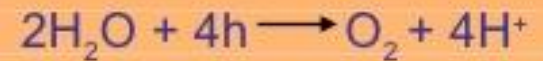


Каталіз розкладу води

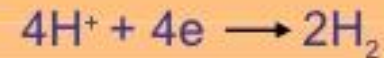
Photoelectrochemical Water Splitting



Photoanode:



Cathode:



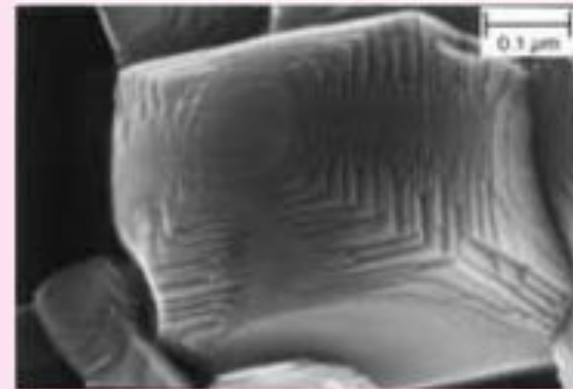
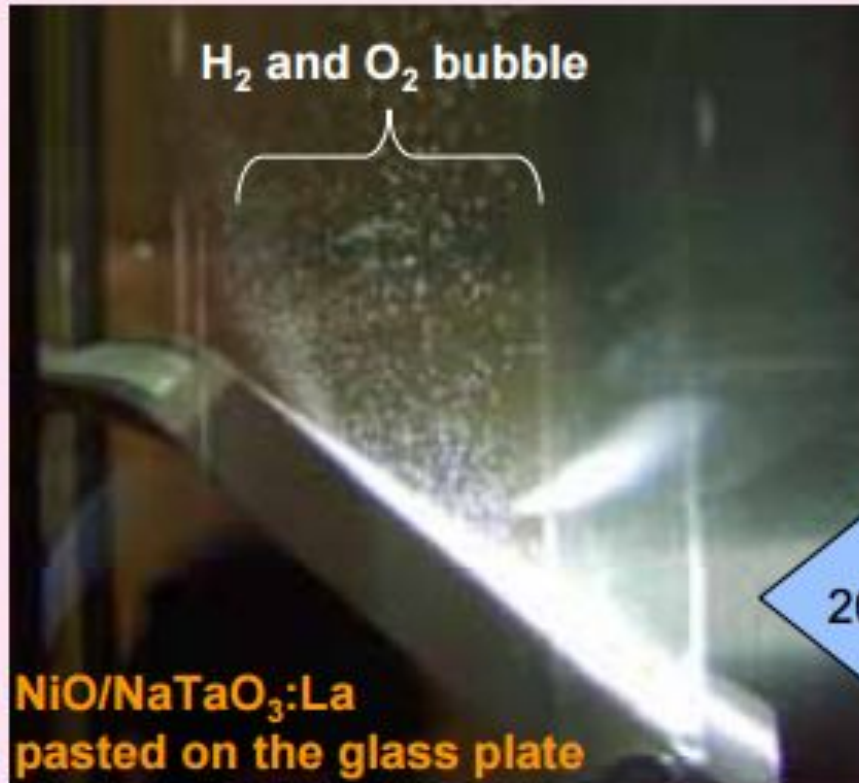
Inputs: sunlight and water

Outputs: hydrogen and oxygen

Sustainable and environmentally benign

Каталзатори

Efficient Overall Water Splitting by NiO/NaTaO₃:La



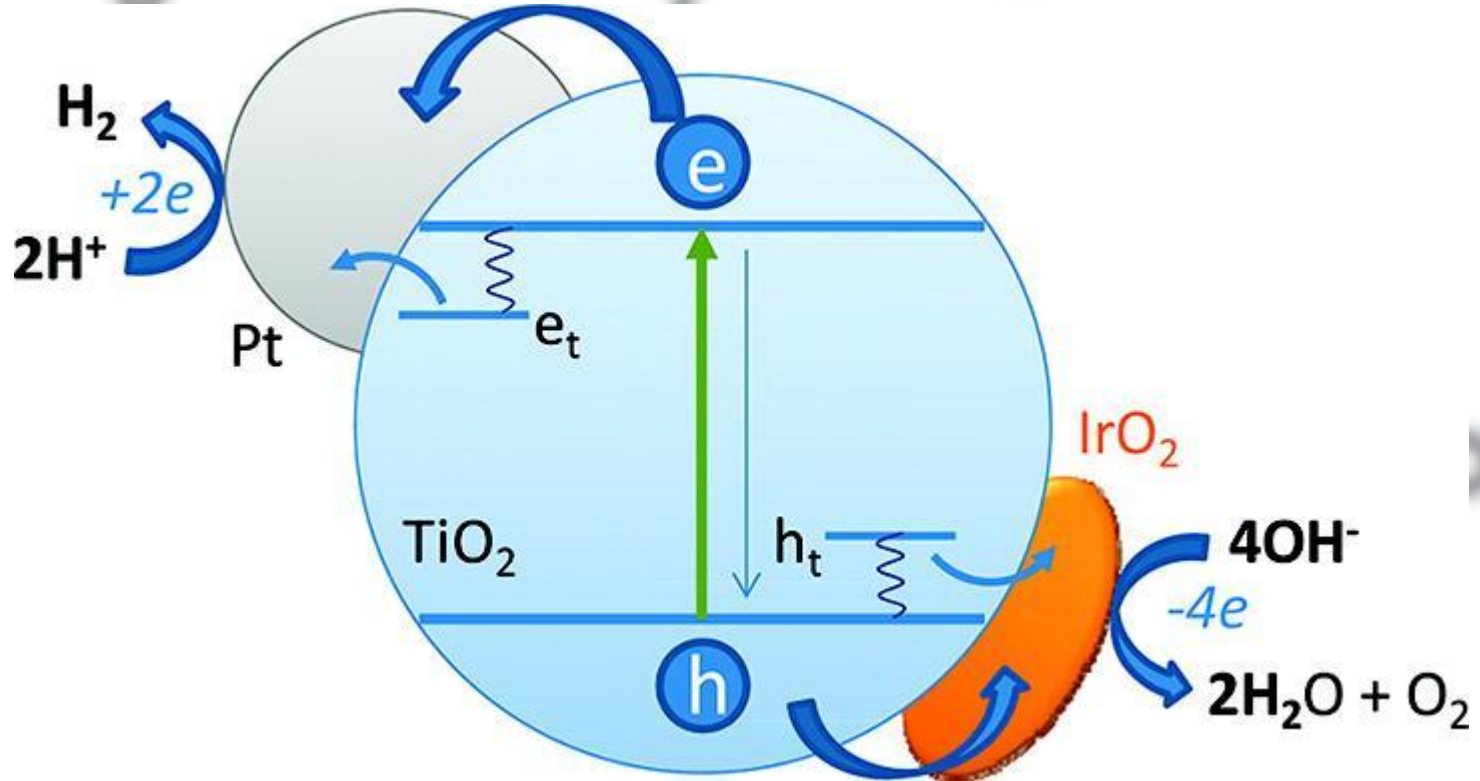
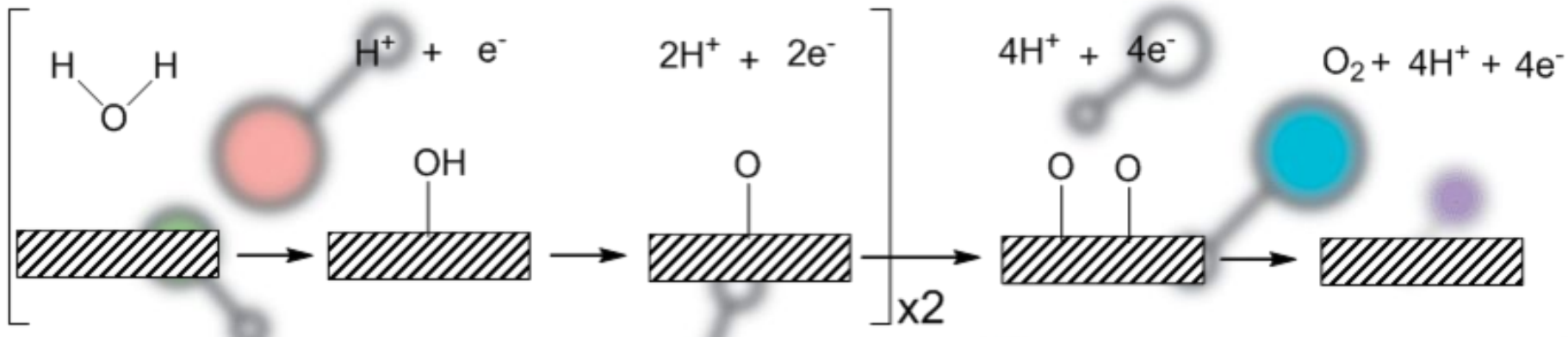
Effective separation of H₂ from O₂ evolution site by **surface nanostep structure**

Quantum yield of NiO/NaTaO₃:La photocatalyst: 56% at 270nm

➔ **NiO/NaTaO₃:La shows the highest activity for water splitting**

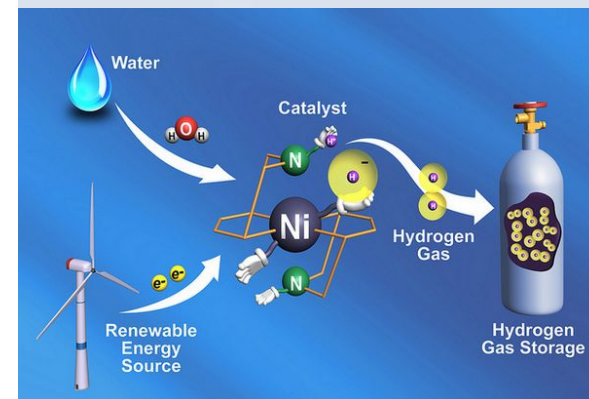
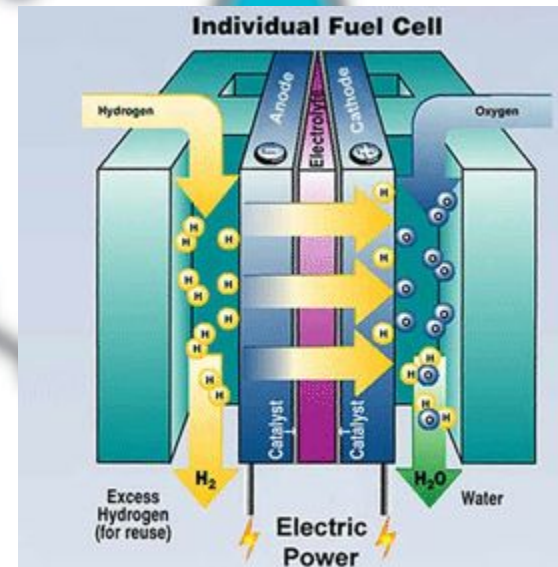
But, it can not utilize the sunlight due to the wide bandgap

Механізм



Короткі нотатки

1. Більшість каталізаторів гетерогенного каталізу – це наночасточки металу на оксидному носії.
2. Активність та селективність каталізатора може визначатися розміром наночасточок (розмірно-чутливі реакції), природою носія, морфологією наночасточок та природою субстрату.
3. Селективність мезопористих каталізаторів може регулюватися розміром пор та природою самої матриці.



Література:

1. Justin B. Sambur and Peng Chen, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2014. 65:395–422.
2. Beatriz Roldan Cuenya // *Thin Solid Films* 518 (2010) 3127–3150.
3. R. Narayanan // *Green Chemistry Letters and Reviews*, Vol. 5, No. 4, 2012, P.707-725.
4. Zhi-cheng Zhang, Biao Xu, Xun Wang // *Chem. Soc. Rev. - Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43, 7870-7886.
5. Бухтияров В.И. Слинько М.Г. Металлические системы в катализе // *Успехи химии* – 2001 -70 (2) – с.168.