

МЕЖКЛАСТЕРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КАТАЛИЗЕ: ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА

В.В. Смирнов, Т.Н. Ростовщикова, Е.С. Локтева, В.В. Лунин

Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, кафедры химической кинетики и физической химии

Катализаторы на основе нанокластеров металлов находят все более широкое применение. Размерный эффект – зависимость каталитической активности от размера наночастиц – один из основных рычагов управления активностью и селективностью наноструктурированных каталитических систем. Проведенные исследования показали, что определяющее влияние на каталитические свойства наноконструктов оказывают не только собственные размеры наночастиц, но и расстояния (зазоры) между ними. В строго определенном диапазоне этих расстояний, около 1 нм, становится возможным эффективный межкластерный обмен электронами, что приводит к появлению высоких концентраций заряженных состояний и способно кардинально менять химические и каталитические свойства системы. Такой размерный эффект, связанный уже не с собственными размерами нанокластеров, но с величиной среднего зазора между ними, может быть назван, в отличие от классического, *размерным эффектом второго рода*.

Совместно с ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН разработана и апробирована на модельных системах теоретическая модель перераспределения зарядов между взаимодействующими нанокластерами. На ряде примеров показано, что кулоновские взаимодействия между кластерами, организованными в ансамбли на поверхности диэлектрических подложек, могут приводить к тому, что активность таких ансамблей превосходит на несколько порядков наблюдаемую не только для традиционных катализаторов, но и для изолированных наночастиц. В последнем случае роль кулоновских взаимодействий также может быть существенной, но только при использовании проводящих подложек.

В представленном цикле работ подход, основанный на использовании размерного эффекта второго рода, реализован применительно к утилизации токсичных техногенных полихлорированных отходов. На примере газофазного гидрирования хлорбензолов в присутствии наночастиц Pd, Ni, Au и биметаллических систем с их участием показано, что наиболее эффективны катализаторы с чрезвычайно низким (10^{-3} - 10^{-4} вес.%) содержанием активного металла, в которых реализованы условия, необходимые для формирования ансамблей наночастиц. Их высокая активность сочетается со стабильностью действия в течение длительного времени. Аналогичные результаты получены для гидродеchlorирования полихлорированных соединений и реальных токсичных производственных отходов в жидкой фазе; в этом случае катализ осуществляется в жидкой мультифазной системе в присутствии водных щелочей. Полученные данные использованы для разработки основ новой технологии экологически безопасной переработки токсичных техногенных хлорорганических отходов.

Работа выполнена при поддержке МНТЦ (проект № 2955).