

Laboratoire des Matériaux, Surfaces  
et Procédés pour la Catalyse

# Наночастицы в катализе: с древних времен до технологий 21 века

**Е.Р. Савинова**  
**Страсбургский Университет, Франция**

*Дубна 30 сентября 2012*

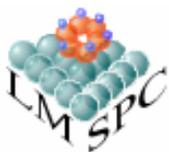


UNIVERSITÉ DE STRASBOURG



ÉCOLE EUROPÉENNE DE CHIMIE, POLYMERES ET MATERIAUX  
ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE D'INGÉNIEURS  
STRASBOURG



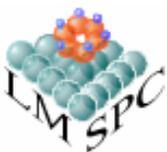


Laboratoire des Matériaux, Surfaces  
et Procédés pour la Catalyse

# План презентации

- Что такое наночастицы?
- Нанотехнологии в древности
- Катализ, что это такое?
- Наночастицы в катализе:
  - зачем использовать наночастицы в катализе?
  - что в них особенного?
  - примеры применения
- Заключение: что дальше?





Laboratoire des Matériaux, Surfaces  
et Procédés pour la Catalyse

# Что такое наночастицы?

## Википедия:

**Нано** (обозначение **n** или **н**; происходит от др.-греч. *νᾶνος*, *nanos* — гном, карлик) — одна миллиардная часть ( $10^{-9}$ ) единого целого.

$$1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$$

Введена в обращение 29 декабря 1959 году Ричардом Фейнманом на лекции «внизу полным полно места» в Калифорнийском технологическом институте.

## Планета Земля

Средний радиус 6 371.0 км

Радиус 6,371 мм



STRASBOURG



ÉCOLE EUROPÉENNE DE CHIMIE, POLYMERES ET MATERIAUX  
ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE D'INGÉNIEURS  
STRASBOURG



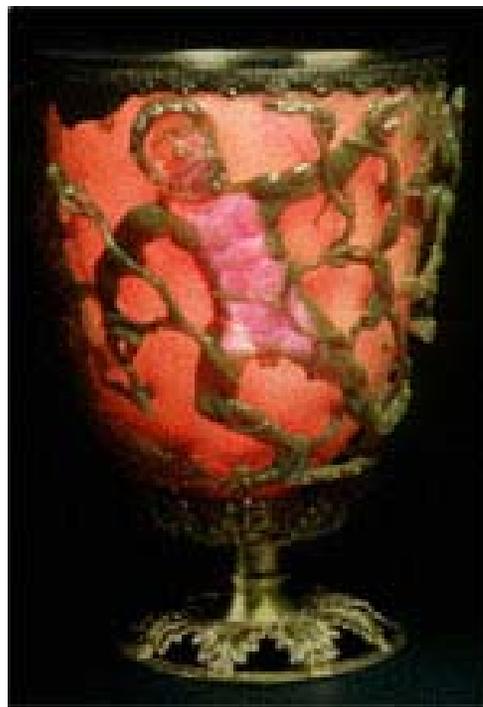
FRC

International Center for  
Frontier Research in Chemistry

# Нанотехнологии в древности



**В отраженном свете**

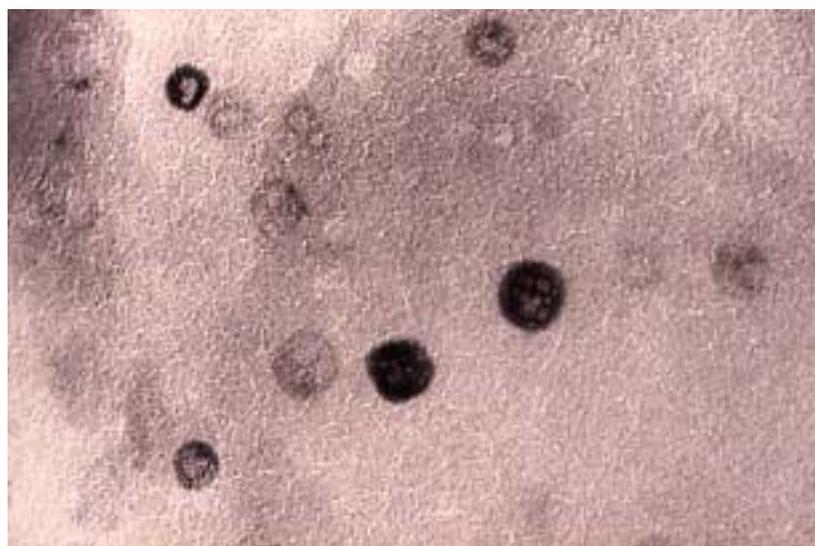
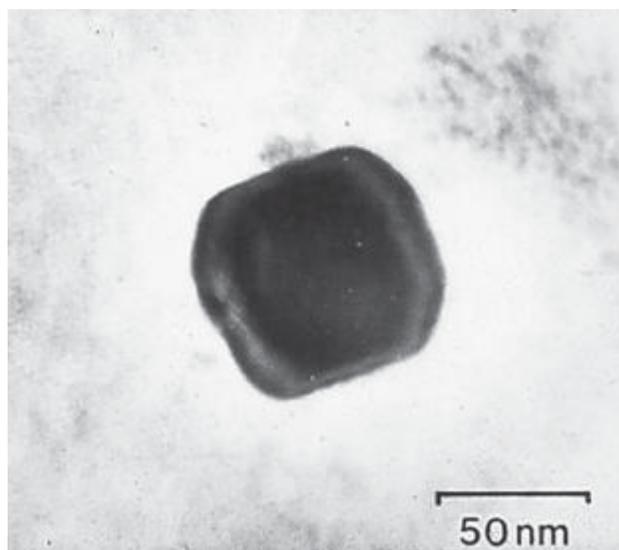


**В пропущенном свете**

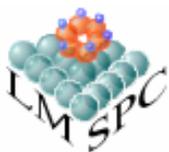
**Кубок Ликурга** IV века н.э., изготовленная в Поздней Римской империи. Экспонируется в Британском музее.

В 1959 году Британский музей отправил кусочки стекла на исследование в General Electric для микроанализа и выяснения, каким пигментом обусловлен ее цвет. Исследования показали наличие следовых количеств золота и серебра (ок. 1%).

Однако только в конце 80-ых годах 20 века были сделаны исследования методом **просвечивающей электронной микроскопии**:



**Transmission electron microscopy (TEM) image** of a silver-gold alloy particle and of sodium chloride particles within the glass of the Lycurgus (Barber D.J. and Freestone I.C. (1990), *Archaeometry* 32, pp. 33-45).



Laboratoire des Matériaux, Surfaces  
et Procédés pour la Catalyse

# Нанотехнологии в древности

**X-ray analysis** showed that AgAu particles are an alloy, with a ratio of silver to gold of about 7:3, containing in addition about 10% copper.

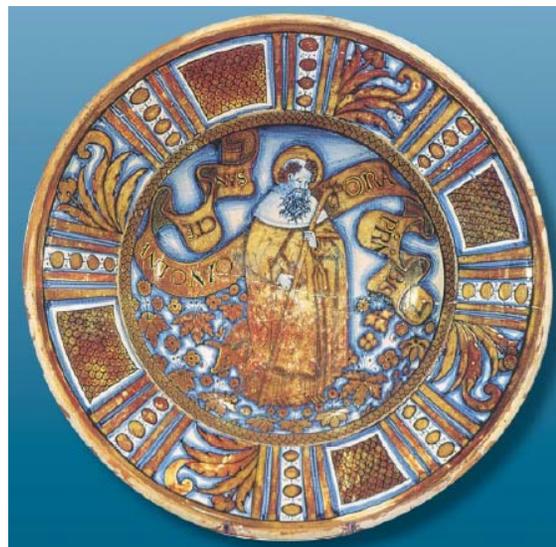
## Как наночастицы золота и серебра попали в стекло чаши Ликурга?

Золото и серебро, по-видимому, добавляли в растворимой форме. В процессе производства стекла катионы золота и серебра восстанавливались (сурьмой) при высокой температуре

**Коллоидное золото и серебро** стало известно позднее, возможно, в XV веке. Оно использовалось как в декоративных, так и в лечебных целях.

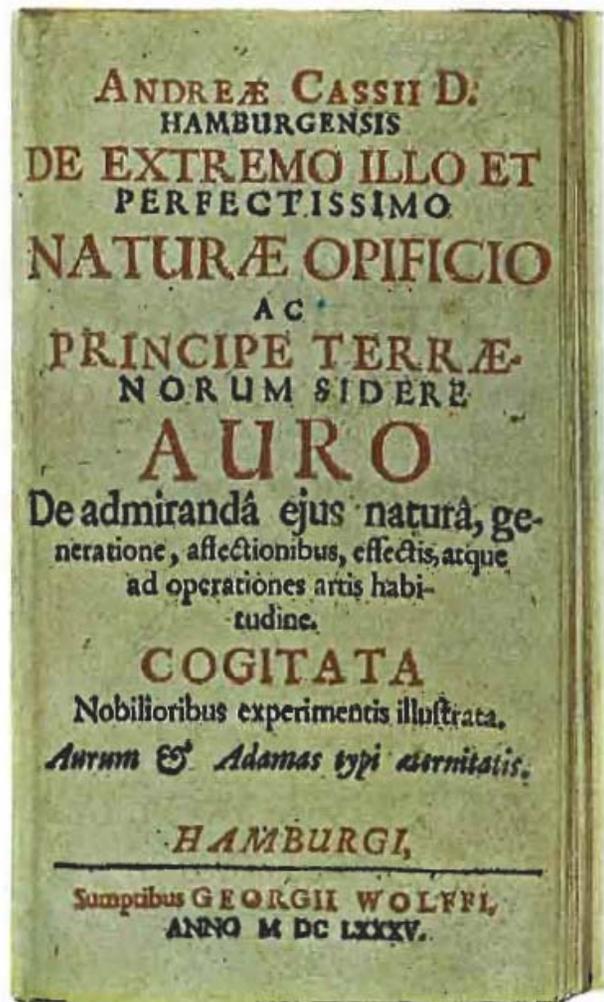


Stained-glass window in **Milan Cathedral**, Italy, made by Niccolo da Varallo between **1480 and 1486**, showing the birth of St. Eligius, patron saint of goldsmiths. The red colors are due to colloidal gold.



Pottery of Deruta (Umbria, Italy)  
15th and 16th centuries  
Glazes containing copper and silver nanoparticles

# Нанотехнологии в средние века



1685: Andreas Cassius published *De Auro*

He described preparation of a purple precipitate, called after him **Purple (пурпур) of Cassius**

The recipe: dissolving fine gold powder in aqua regia, adding water, and then adding a piece of pure tin. After an hour or two, a brilliant purple precipitate formed.

Purple of Cassius was used in some of the most world-famous porcelain from **Meissen**, and **Sevres**, and the art of making it travelled to **China** where it was used from 1723 in Chinese Famille Rose porcelain. It is still used today in very high quality tableware.

# Нанотехнологии в средние века



**Филипп Ауреол Теофраст Бомбаст фон Гогенгейм (1493 – 1541), известный как Парацельс, использовал препараты питьевого (коллоидного) золота, полученного восстановлением спиртовыми настоями целебных трав, как лекарственное средство в своей врачебной практике.**

Portrait by [Quentin Massys](#)

# Коллоидное золота Михаила Фарадея



**Michael Faraday** prepared the first pure sample of colloidal gold, which he called 'activated gold', in 1857. He used phosphorus to reduce a solution of gold chloride.

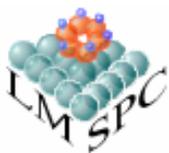
Faraday: “a mere variation in the size of [gold] particles gave rise to a variety of resultant colours”.



Slide that Faraday used in his lecture on gold colloids, in 1858



Aqueous solution of  
colloidal gold



Laboratoire des Matériaux, Surfaces  
et Procédés pour la Catalyse

# Итак, наночастицы известны человеку с древних времен

## Катализ?



## Катализ в природе - ферменты

Вероятно, наиболее древнее применение человеком явления каталитического ускорения – ферментация (например, для получения вина)

### Jöns Jakob Berzelius 1835



The term **catalysis** was introduced by Berzelius around 1835-1836.

### Wilhelm Ostwald: 1909



Nobel prize in 1909 for his achievements, including the understanding of the catalysis phenomenon.

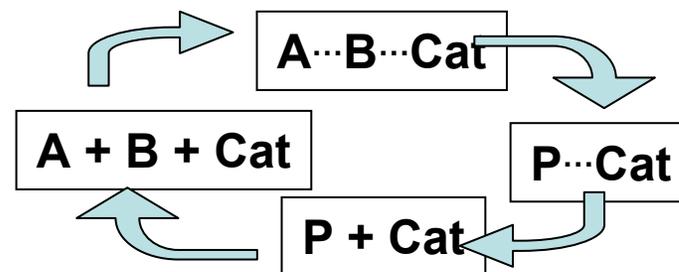
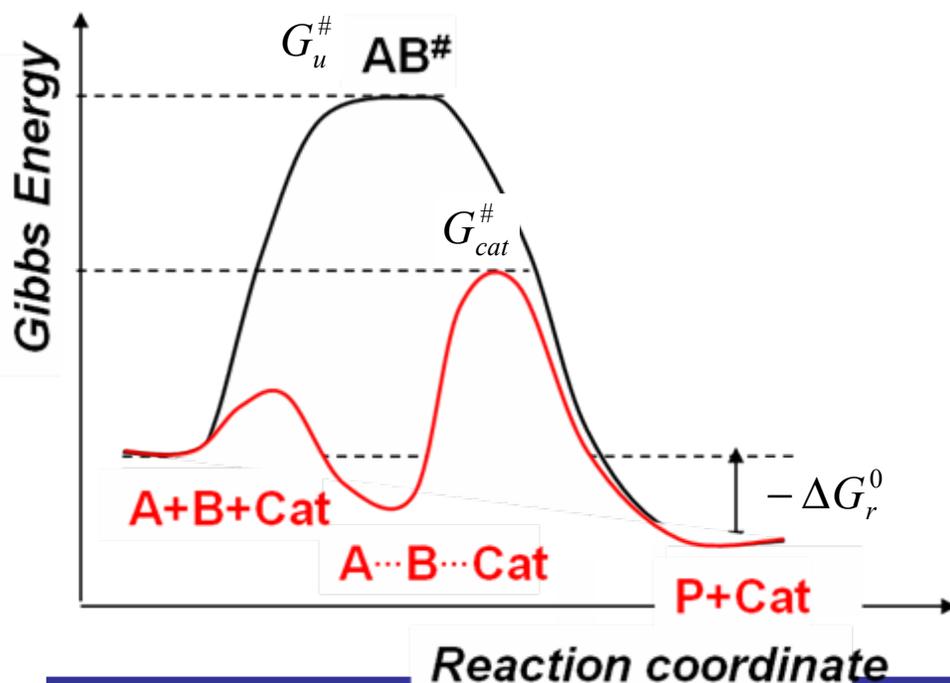
### Gerhard Ertl: 2007



Nobel Prize in Chemistry for his pioneering studies of chemical processes on solid surfaces



The nature of the catalytic rate enhancement

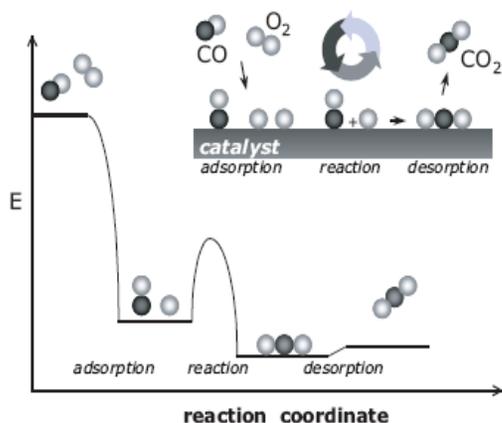


- Ферментативный катализ
- Гомогенный катализ
- Гетерогенный катализ

## Key factors: Energy and structure

### Example 1: catalytic CO oxidation

Decrease of the activation barrier via compensation of the energy losses



Non-catalyzed reaction:

Energy required to split O-O  
bond:  
~500 kJ mol<sup>-1</sup>

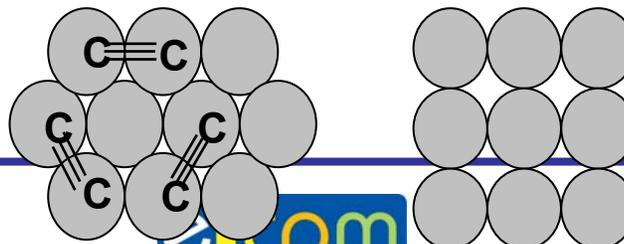
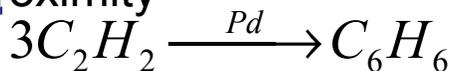
Catalytic reaction:

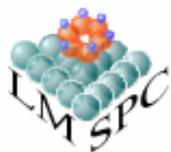
$E_a \sim 50\text{--}100 \text{ kJ mol}^{-1}$   
Pt-O 375 kJ mol<sup>-1</sup>

*Concepts of Modern Catalysis and Kinetics, I.*  
*Chorkendorff, J. W. Niemantsverdriet, 2<sup>nd</sup> Edition, 2007*

### Example 2: benzene formation

Putting reactants in a close  
proximity





Laboratoire des Matériaux, Surfaces  
et Procédés pour la Catalyse

# Importance of heterogeneous catalysis in the modern economy

Catalyst (heterogeneous) industry  
(~13 billion Euro in 2004  
Europe ~ 5 billion Euro)

Переработка нефти  
~20%

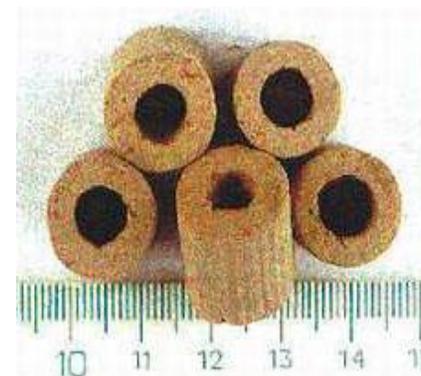
Catalyst cost in petroleum refinery is ~0.1% of the product cost

1 \$ invested in the catalyst technology leads to ca. 1000 \$ of gross world product

Химическая промышленность  
~43%

~ 90% of the chemical products are obtained in catalytic processes

Охрана окружающей среды,  
Очистка выбросов  
~37%



IC-1-6M Catalysts for oxidation of sulfurous anhydride into sulfuric anhydride in the sulfuric acid production: granules, tubes, monoliths



Thermostable catalyst ICT-12-40 for of toxic organic impurities and carbon monoxide in industrial waste gases.



### Причина №1: увеличение активности на единицу массы

### Дисперсность

1 м

0,5 м

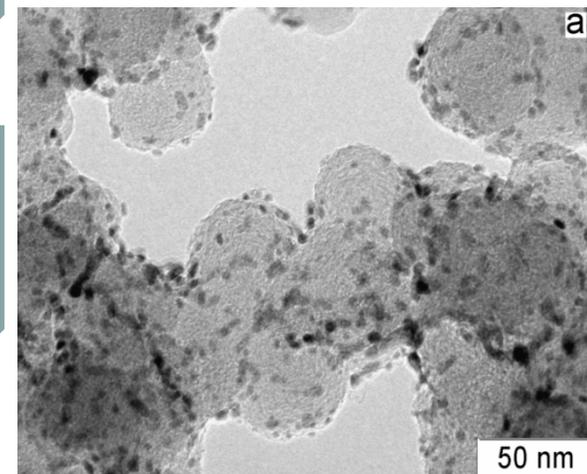
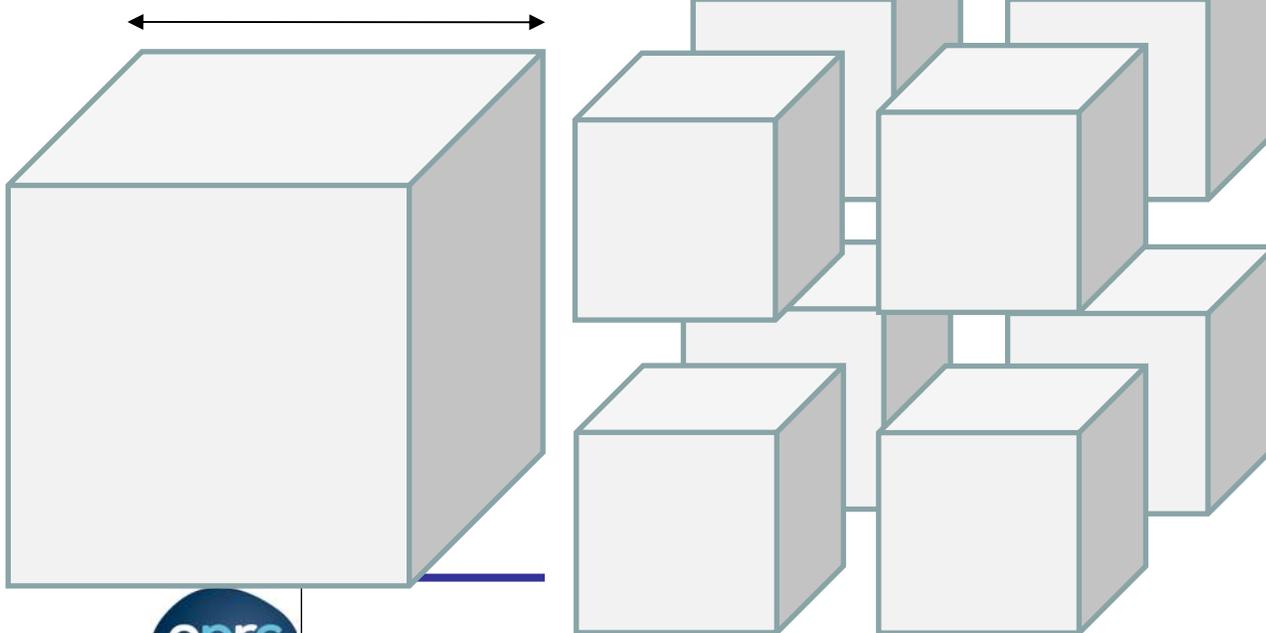
1 нм

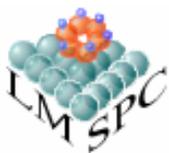
$$S_{y\partial} = \frac{6 \cdot 1 \text{ м}^2}{1 \text{ м}^3 \cdot 21.45 \text{ г см}^{-3}} \approx 3 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$$

$$S_{y\partial} \approx 6 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$$

$$S_{y\partial} \approx 300 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$$

$$S_{y\partial} \propto \frac{1}{d}$$





# Наночастицы в катализе

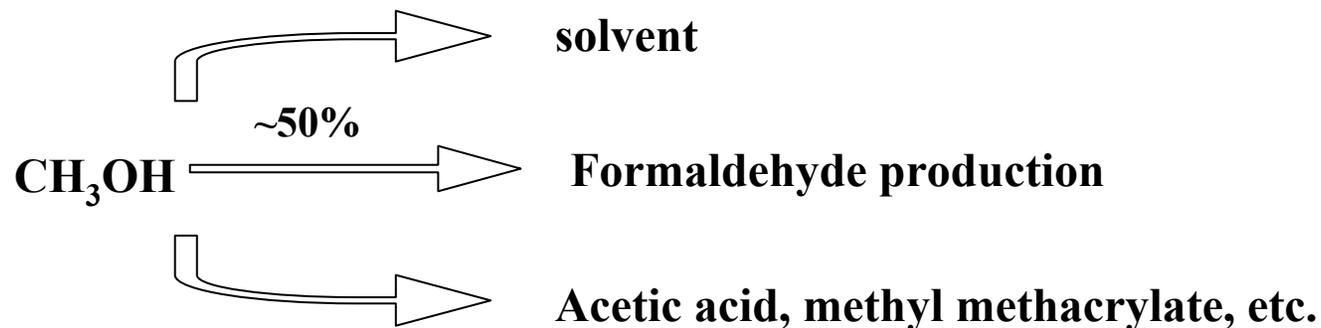
Laboratoire des Matériaux, Surfaces

## Причина №2:

**увеличение поверхности контакта между активными компонентами или компонент /носитель**

**Пример:** Производство метанола из синтез газа

$\text{CH}_3\text{OH}$  – one of top 10 most important chemicals



**Catalyst:**  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$

**Operation conditions:** 220 -300°C, 50-100 atm

**Yield:** 99%



UNIVERSITÉ DE STRASBOURG



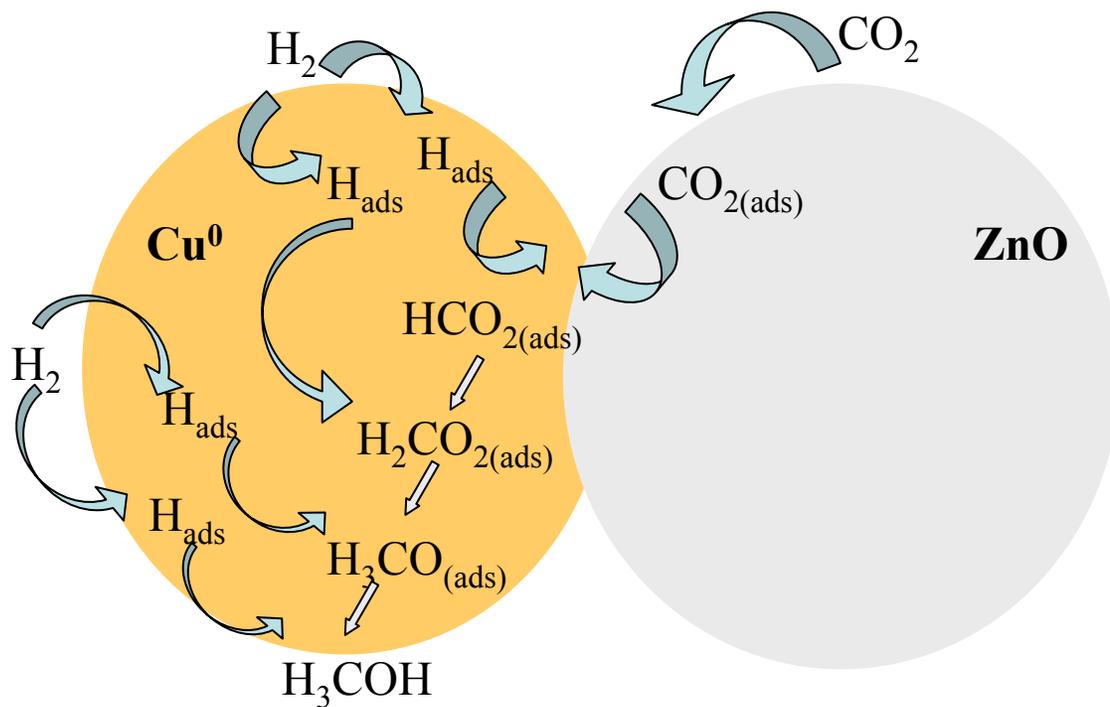
ÉCOLE EUROPÉENNE DE CHIMIE, POLYMERES ET MATÉRIAUX  
ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE D'INGÉNIEURS  
STRASBOURG



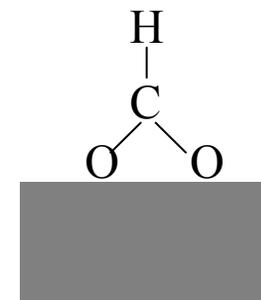
International Center for  
Frontier Research in Chemistry

# Наночастицы в катализе

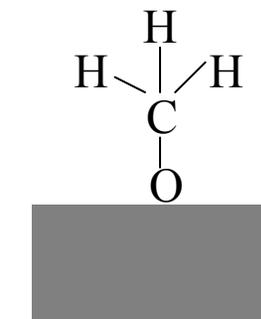
## Предполагаемый механизм синтеза метанола

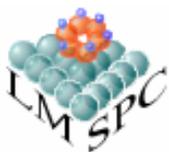


Formate



Methoxy





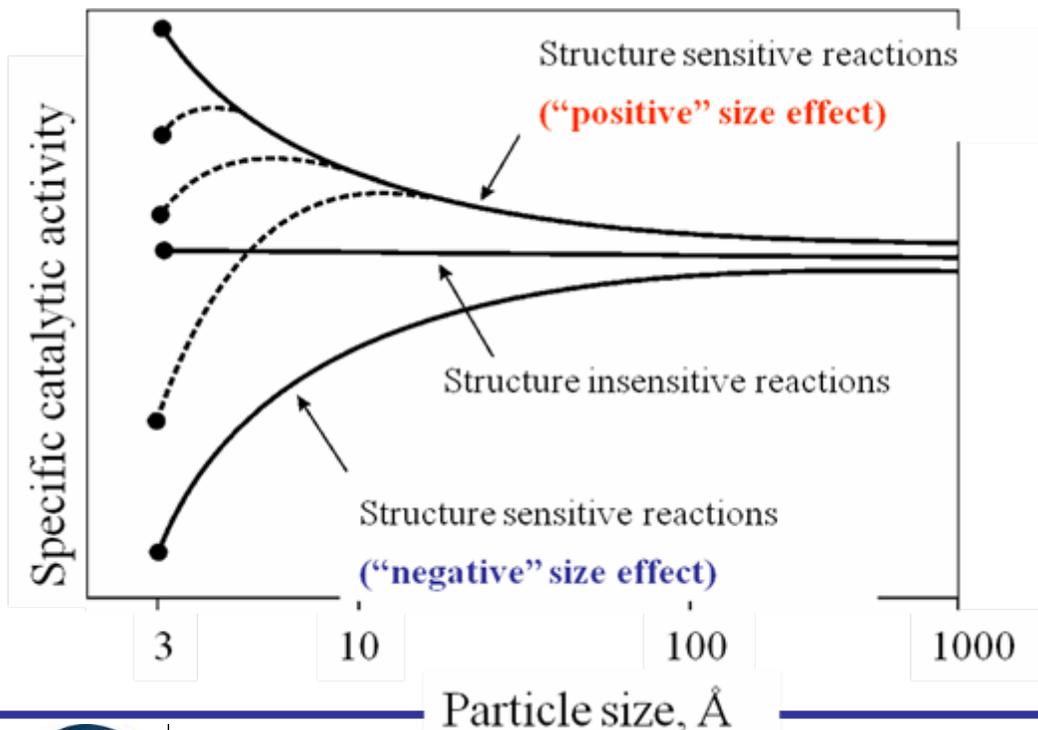
# Наночастицы в катализе

## Размерные эффекты

Laboratoire des Matériaux, Surfaces  
et Procédés pour la Catalyse

### Причина №3: Появление новых свойств

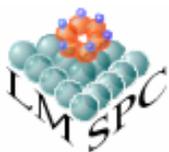
Влияние размера и формы частиц на их каталитические свойства является важной, но не до конца исследованной проблемой



Структурные факторы

Электронные факторы





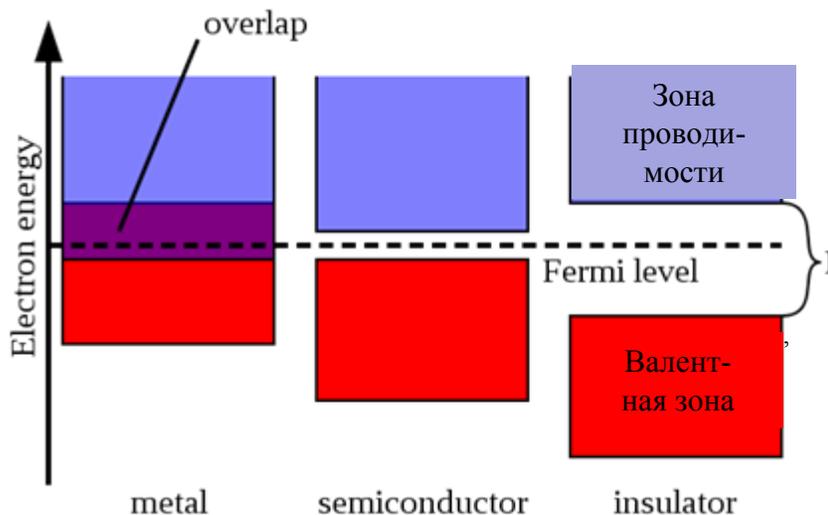
# Наночастицы в катализе

## Размерные эффекты

Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse

### Квантовые эффекты

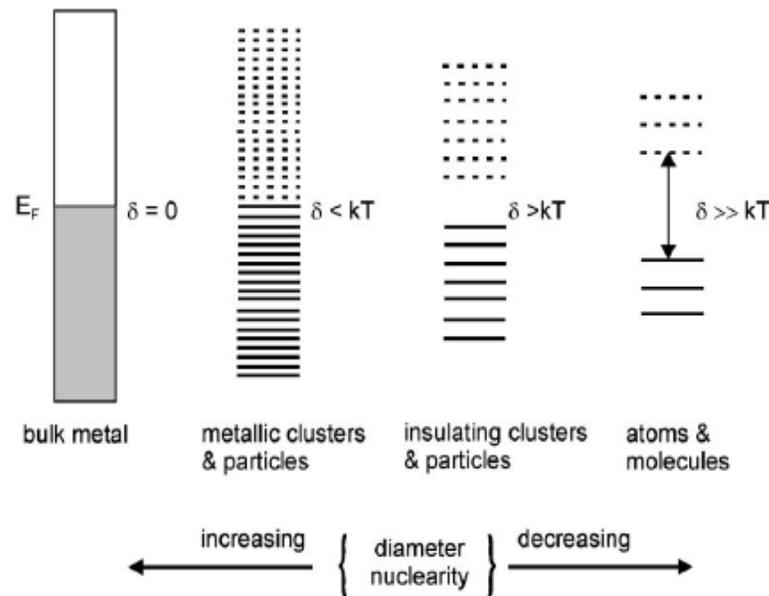
Упрощенная зонная диаграмма для проводников, полупроводников и диэлектриков (Википедия)



Энергетические зоны

Дискретные уровни энергии

size-induced metal-insulator transition



Запрещенная зона

Kubo gap  $\delta$

Metal – insulator transition



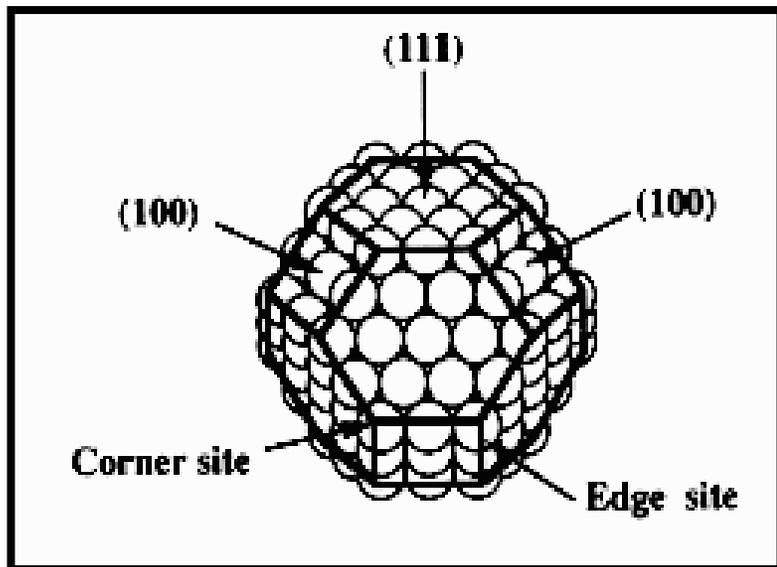
Nanosopic materials. Size-dependent phenomena, E.Roduner, RSC, 2006



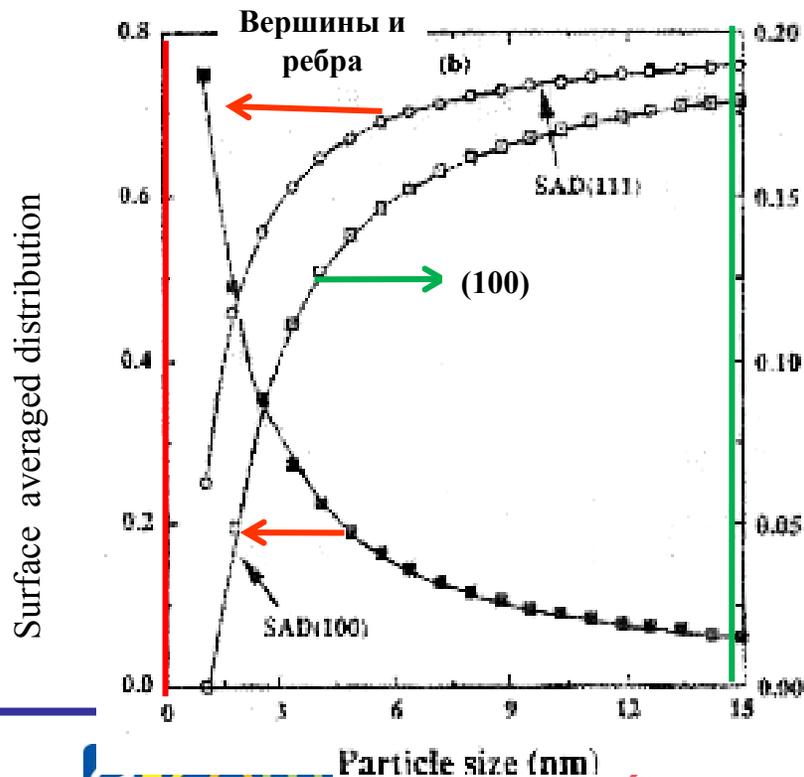


### Структурные факторы

### Кристаллография поверхности



Surface site distribution



### Пример: Гидрогенолиз этана на Ni

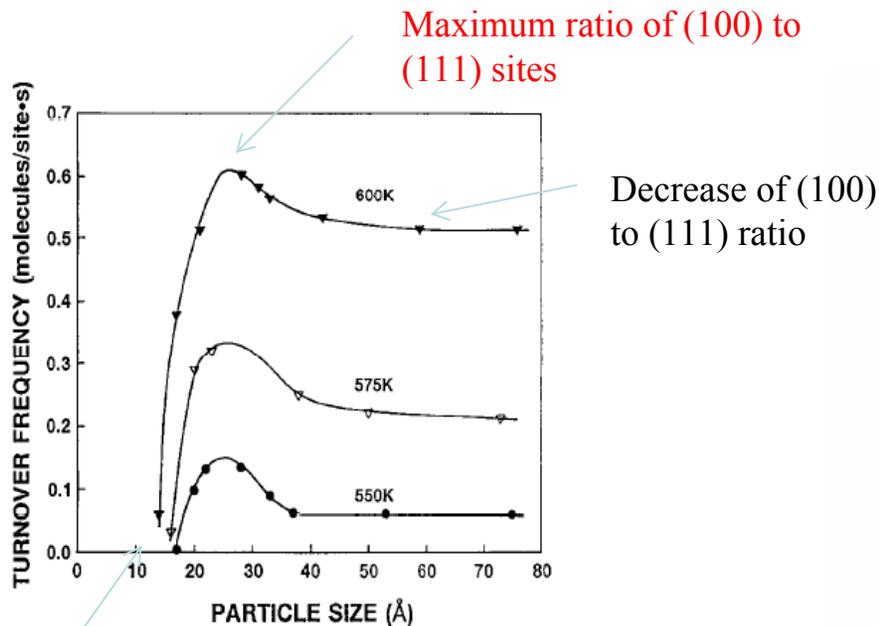


Fig. 16. Ethane hydrogenolysis activities at 550, 575 and 600 K plotted as a function of average Ni particle size in a Ni/SiO<sub>2</sub>/Mo(110) [66].

Ratio of (100) to (111) sites =  
0

Comparison with the single crystal data

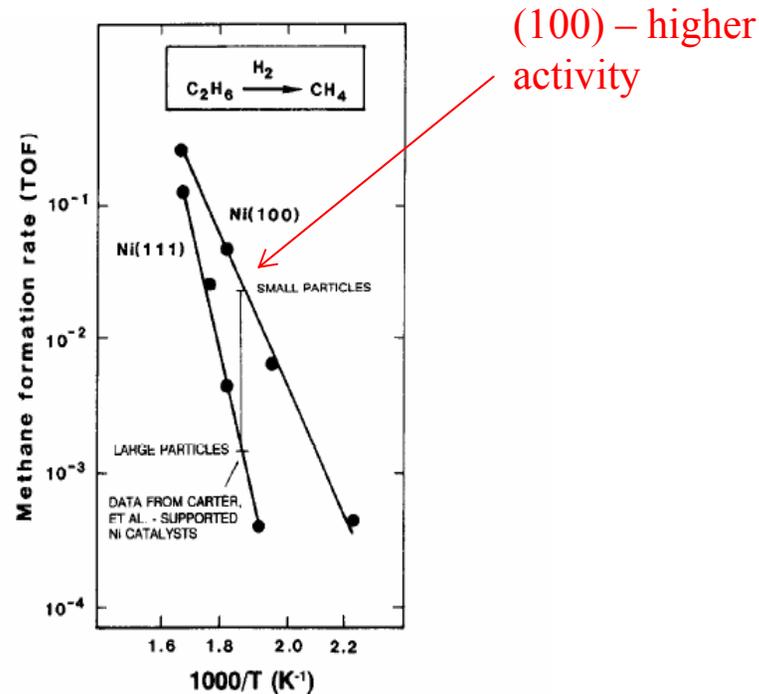
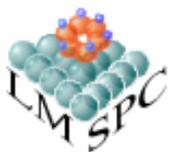


Fig. 14. Arrhenius plots for the hydrogenolysis of ethane over Ni(100) and (111) surfaces for a 100 Torr total reactant pressure and an H<sub>2</sub>:C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ratio of 100:1. Data from Carter et al. for supported Ni catalysts at ~ 525 K is also included [62,63].



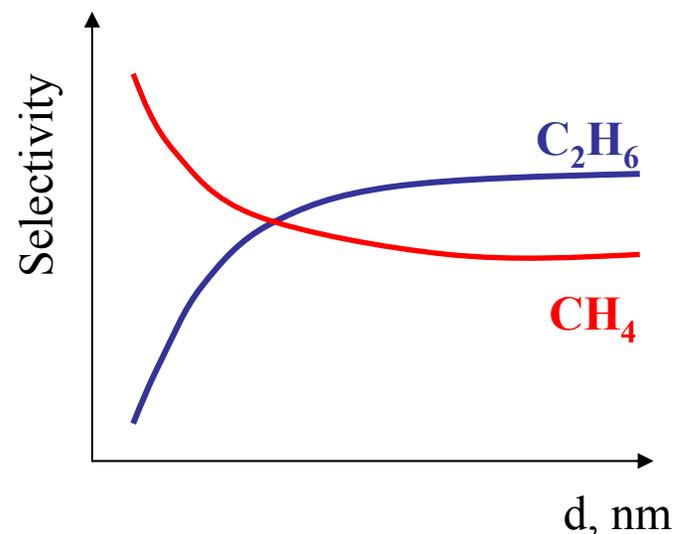
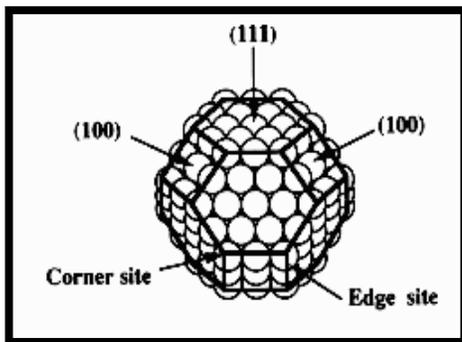
# Наночастицы в катализе

## Размерные эффекты

Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse

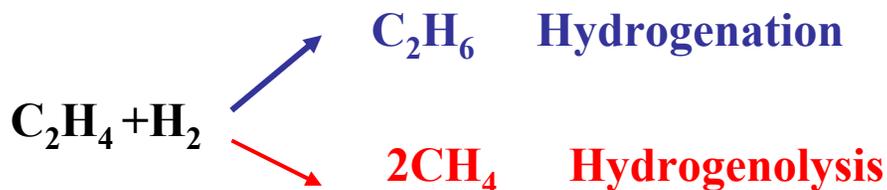
### Структурные факторы

### Роль координационно ненасыщенных атомов



### Пример:

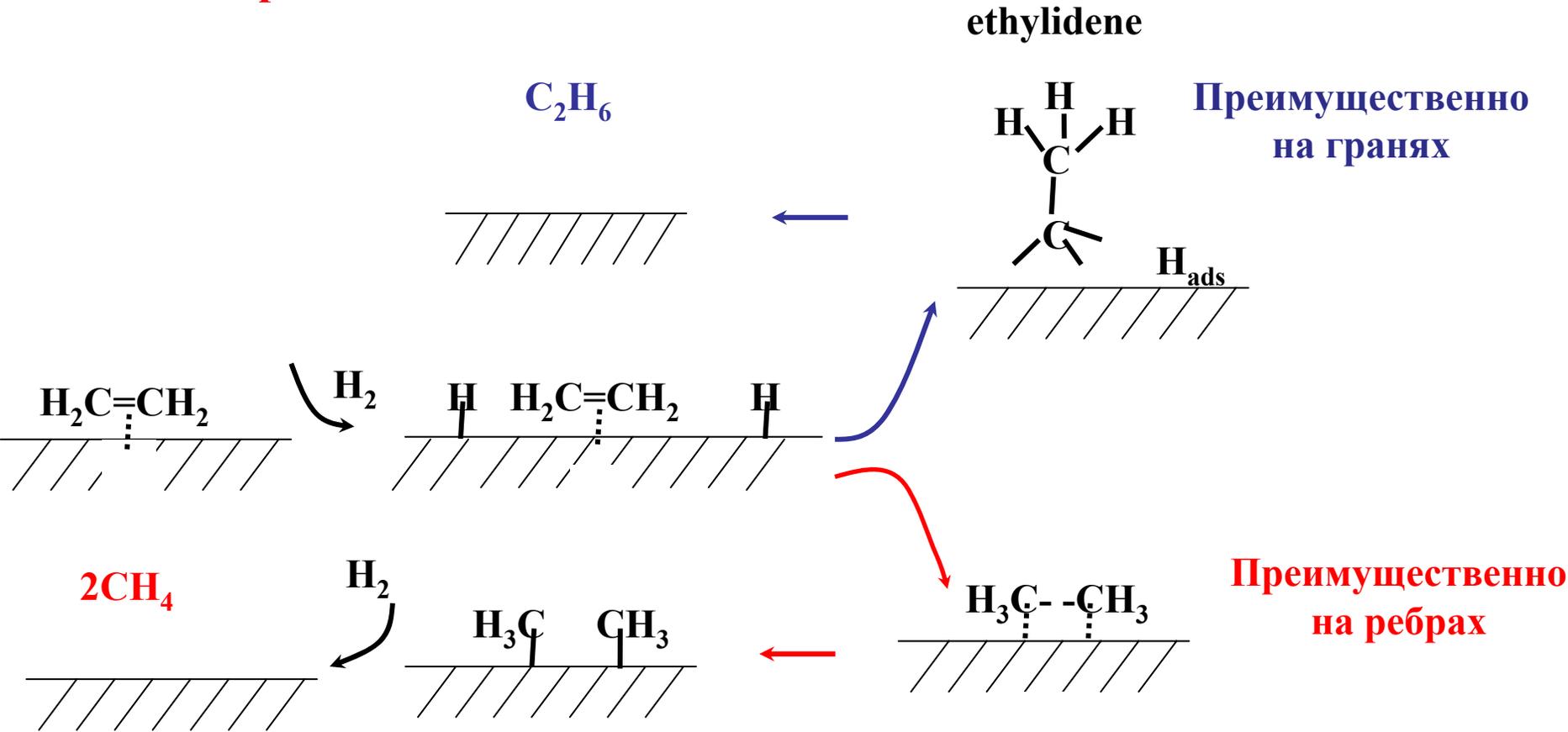
Гидрирование этилена на Pt, Ni



# Размерные эффекты в катализе

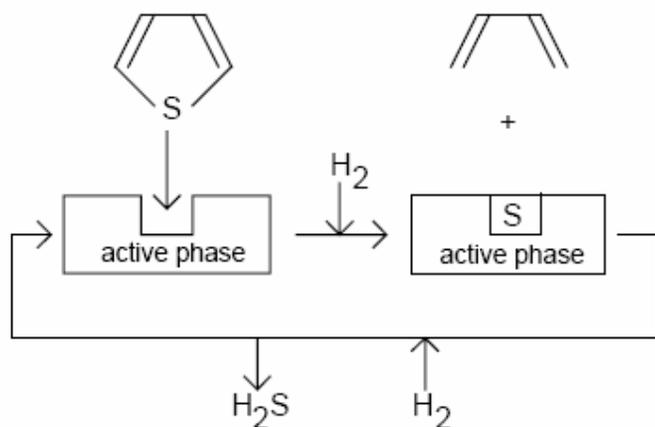
## *Гидрирование этилена на Pt, Ni*

### Предполагаемый механизм

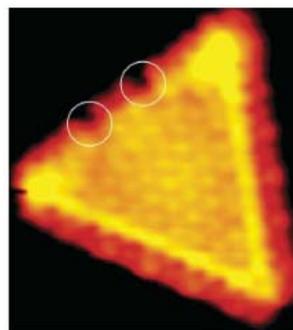


### Роль координационно ненасыщенных атомов

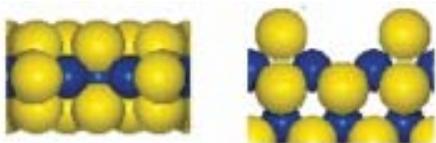
### Предполагаемый механизм



STM image of model MoS<sub>2</sub> nanocrystals on Au(111) showing missing S atoms after interaction with H<sub>2</sub>.



### Proposed structure of the active sites



Ball model of the active site  
(top and side view)

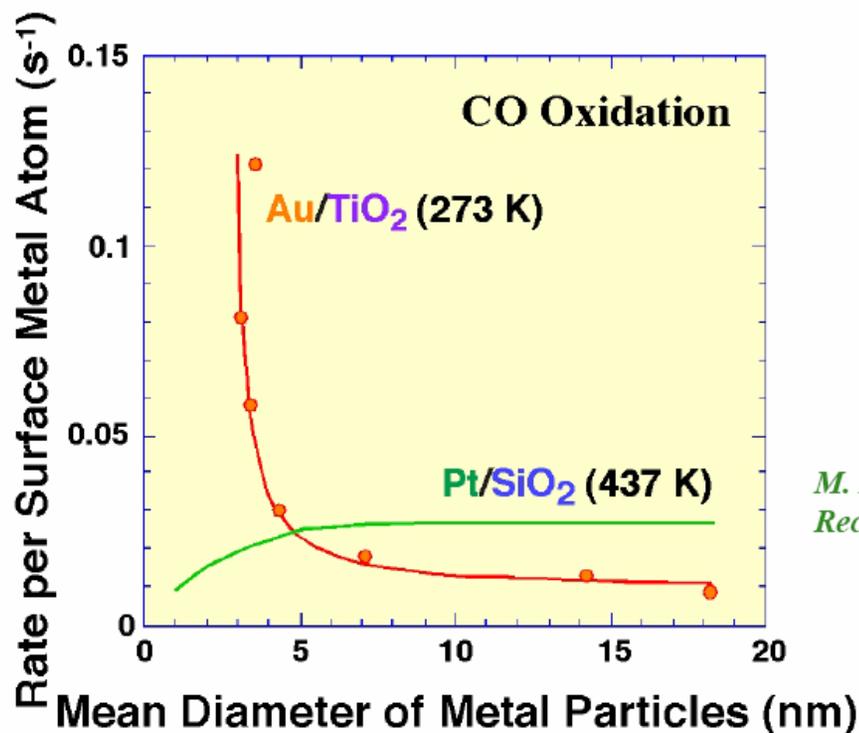
S. Helveg et al. Phys. Rev.  
Lett. 84 (2000) 951

# Размерные эффекты в катализе

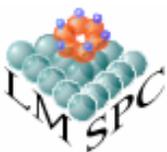
## Катализ на наночастицах золота

Bulk gold - inactive. Chemical inertness of Au is often attributed to its filled d-band ( $d^{10}s^1$ ).

1987 - M. Haruta et al., Chem. Lett. 2 (1987) 405 – low temperature CO oxidation



*M. Haruta, Chem. Record 3(2003) 75.*



Laboratoire des Matériaux, Surfaces  
et Procédés pour la Catalyse

# Размерные эффекты в катализе

## *Катализ на наночастицах золота*

### Возможные причины высокой активности наночастиц золота

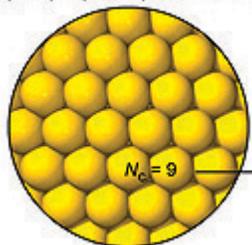
- Importance of low co-ordination sites
- Electronic influence of support
- Active sites at metal/support interface
- Quantum effects?



### Роль координационно ненасыщенных атомов

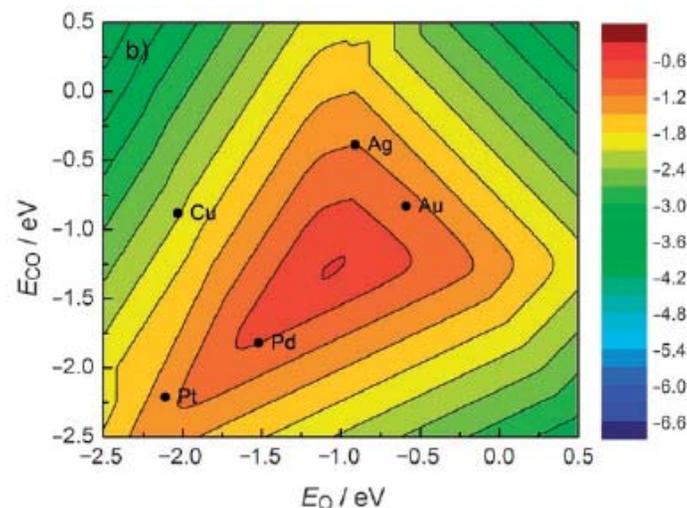
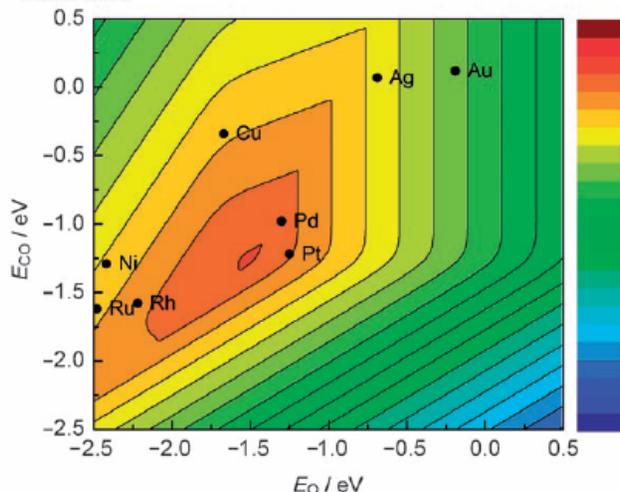
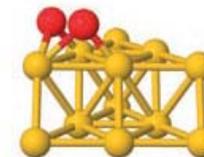
1. High-temperature conditions ( $T=600$  K,  $P_{O_2}=0.33$  bar,  $P_{CO}=0.67$  bar)

(a) Au (111) close packed surface



Close-packed surfaces

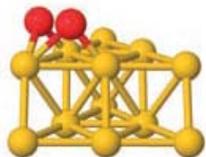
12-atom cluster



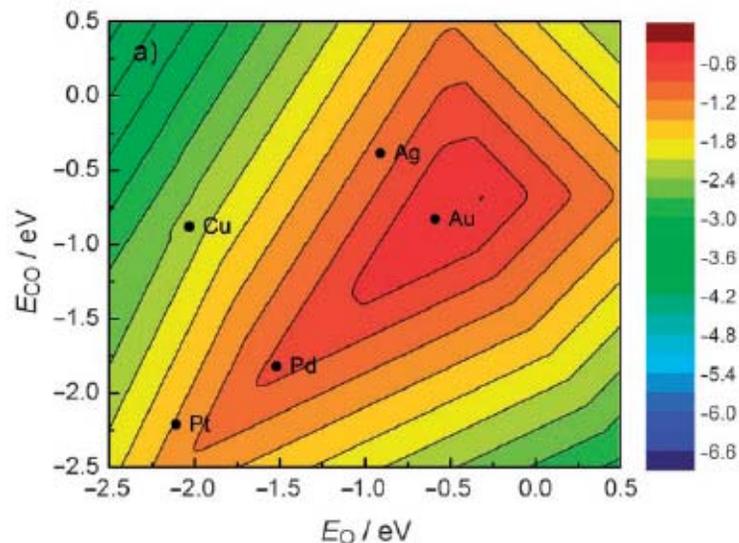
H. Falsig, B. Hvolboek, I.S. Kristensen, T. Jiang, Th. Bligaard, C. H. Christensen, and J. K. Nørskov, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 1 – 6

### Роль координационно ненасыщенных атомов

2. Low-temperature conditions ( $T=273\text{ K}$ ,  $P_{\text{O}_2}=0.21\text{ bar}$ ,  $P_{\text{CO}}=0.01\text{ bar}$ )



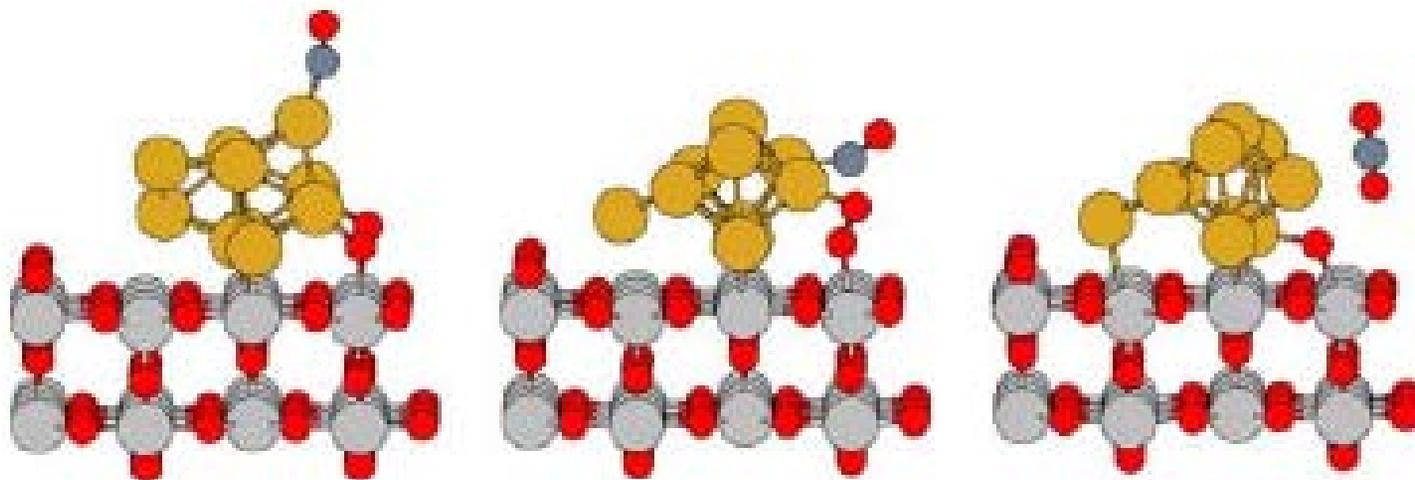
12-atom cluster



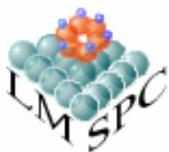
The ability of the metal atoms to activate reactants is substantially affected by the CN, and this may lead either to « positive » or negative size effects depending on the nature of the metal

H. Falsig, B. Hvolboek, I.S. Kristensen, T. Jiang, Th. Bligaard, C. H. Christensen, and J. K. Nørskov, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 1 – 6

### Active sites at metal/support interface



L.M. Molina, B. Hammer,  
Applied Catalysis A: General  
291 (2005) 21–31



# Размерные эффекты в катализе

## *Катализ на наночастицах золота*

### Where are **Gold Catalysts** used?

- Air Purification: CO, HCHO, Odor
- H<sub>2</sub> Production: H<sub>2</sub>O shift, CO oxid.
- Propylene Epoxidation
- Aerobic Oxidation: alcohols, alkenes
- Direct H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Synthesis

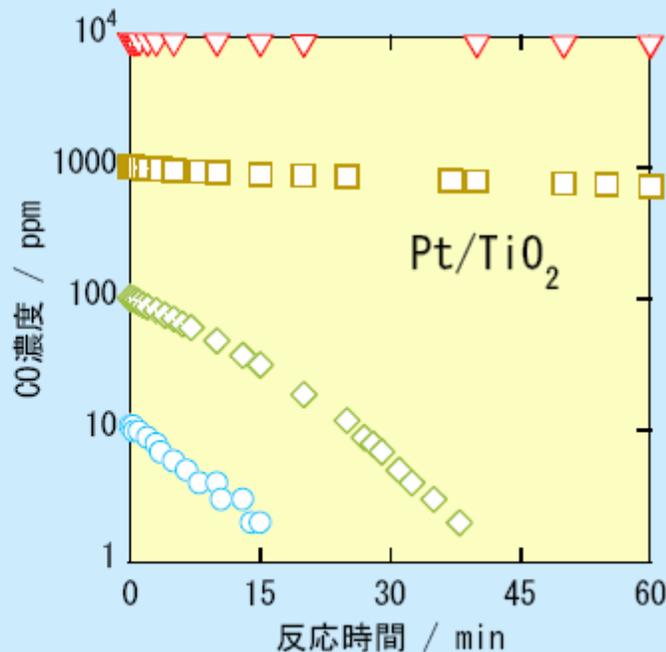
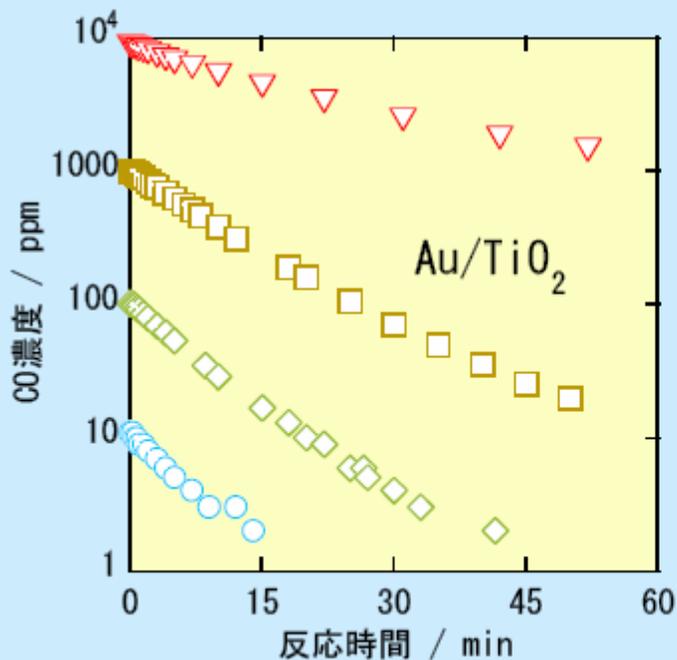
From Haruta

# Размерные эффекты в катализе

## Катализ на наночастицах золота

# CO removal from Ambient Air

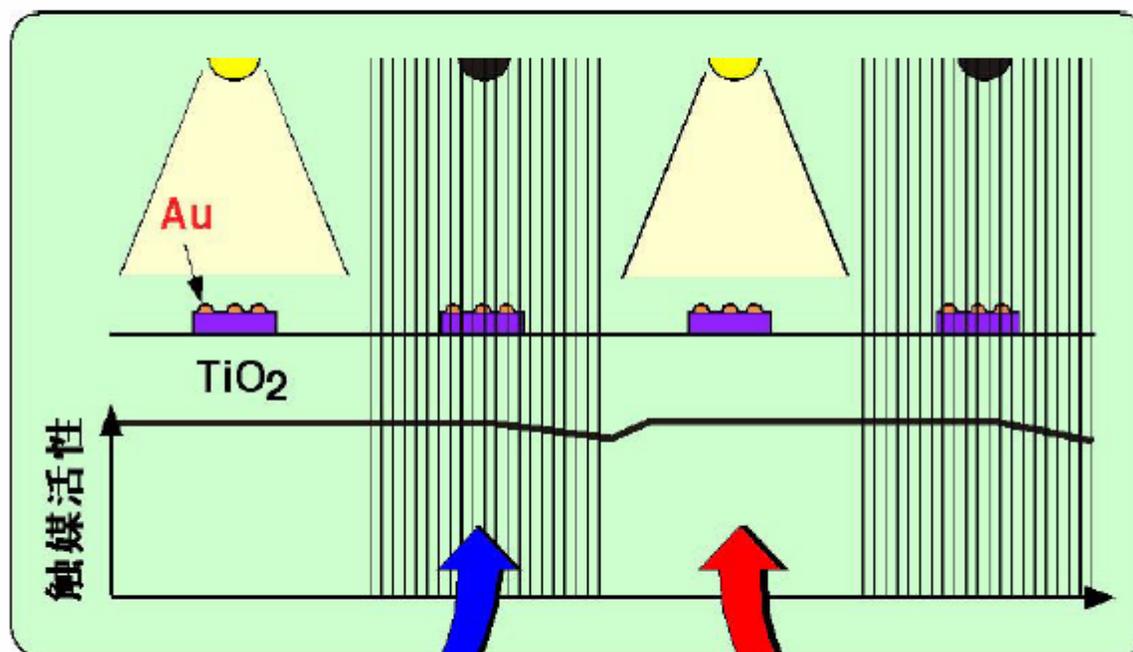
- 0.1 g catalyst is used for 12L room air at room temp..
- **Gold** catalyst covers a wide range of CO concentration.



# Размерные эффекты в катализе

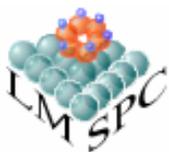
## Катализ на наночастицах золота

### Regeneration of $\text{Au}/\text{TiO}_2$ Catalyst by Photo Irradiation



Activity decreases due to the accumulation of contaminants.

Regeneration by photo irradiation?



Laboratoire des Matériaux, Surf  
et Procédés pour la Catalyse

# Gold Catalyst as an Odor Eater

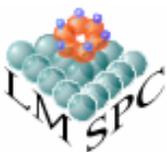
1992, "Beauty Toilet", Matsushita Housing Products Co.,

From Haruta

## Catalysis by gold: potential applications

1. pollution and emission control technologies;
2. chemical processing of a range of bulk and speciality chemicals;
3. the emerging 'hydrogen economy' for clean hydrogen production and fuel cell systems;
4. sensors to detect poisonous or flammable gases or substances in solution.





Laboratoire des Matériaux, Surfaces  
et Procédés pour la Catalyse

# Управление селективностью на наноуровне

## Селективная блокировка граней нанокристаллов

**Пример:** Тонкая очистка этилена от ацетилена на Ni катализаторах

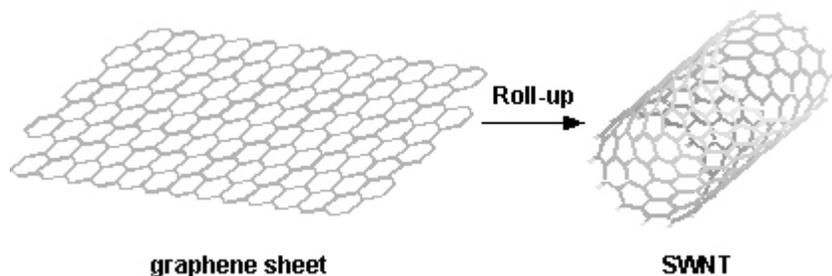
Показано, что частичное зауглероживание Ni катализаторов позволяет увеличить селективность по гидрированию ацетилена в этилен от 12 до 97%

Как это работает?

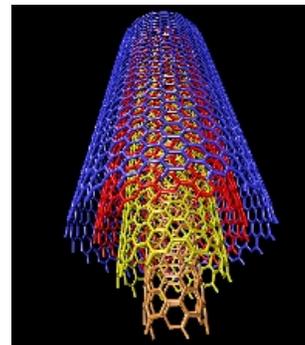


# Каталитический рост углеродных волокон

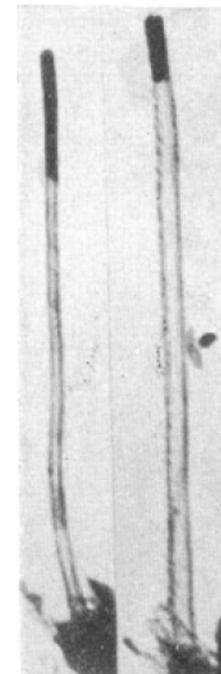
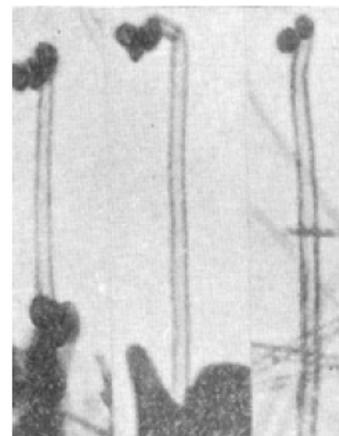
## Одностенные нанотрубки



## Многостенные нанотрубки



Magnification X 20000



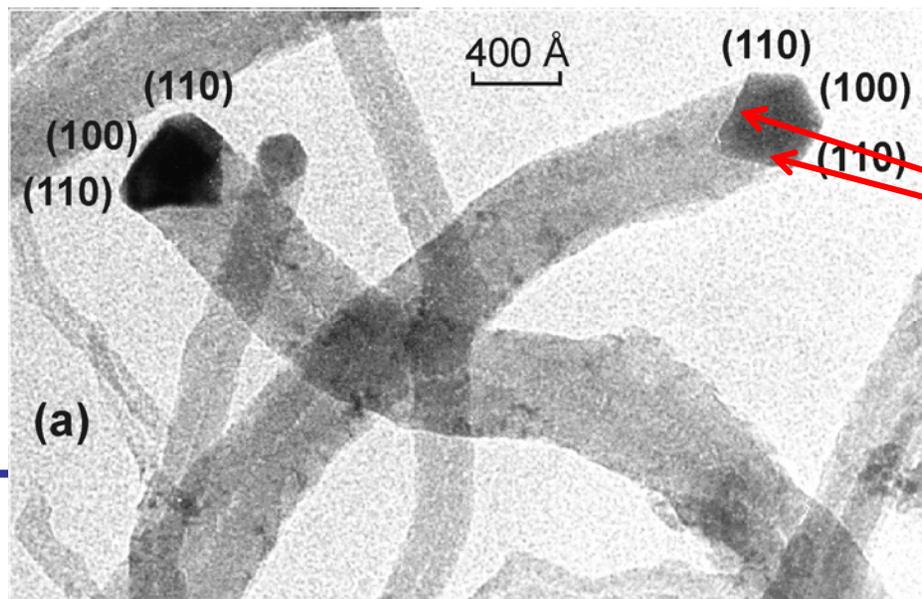
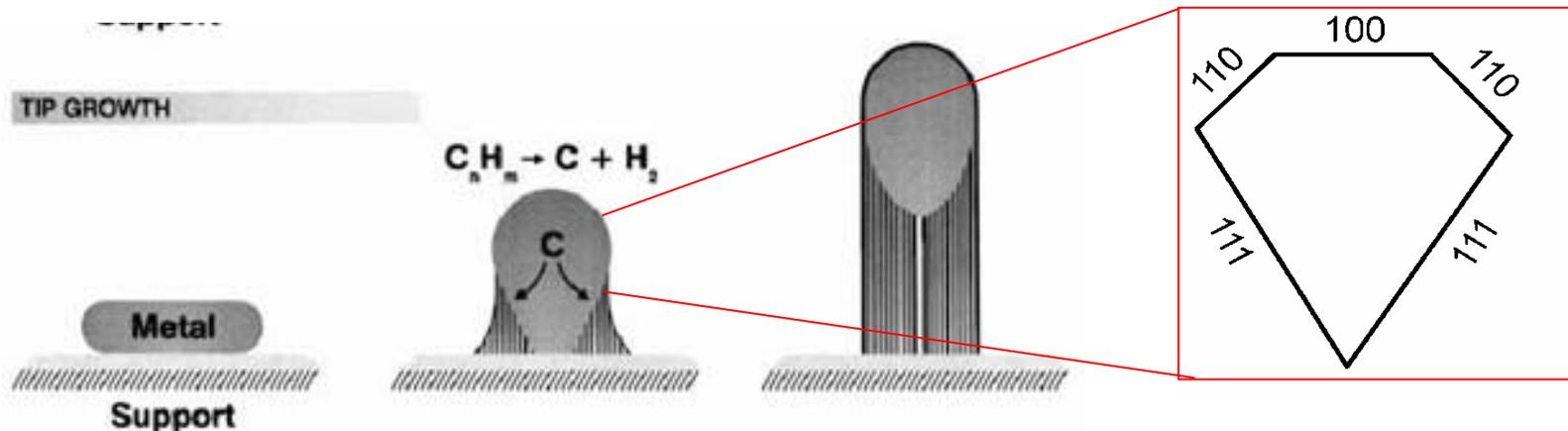
## Открытие углеродных нанотрубок

### SWCNT:

Ijima S, Ichihashi T. Nature **1993**;363:603–5.  
Bethune DS, Kiang CH, De Vries MS, Gorman G,  
Savoy R, et al. Nature **1993**; 363:605–7.

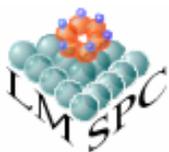
**MWCNT:** L. Radushkevich, V. Lukyanovich,  
Zhurnal Fizicheskoy Khimii (J. Phys. Chem., in  
Russian) 26 (**1952**) 88-95.

# Каталитический рост углеродных волокон и селективная блокировка поверхности углеродом



**Селективная блокировка (111) грани**

Частичное зауглероживание Ni катализаторов → увеличение селективности по гидрированию ацетилена в этилен от 12 до 97%



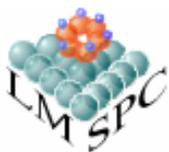
Laboratoire des Matériaux, Surfaces  
et Procédés pour la Catalyse

## Заключение: что дальше?

- Дизайн каталитических наноматериалов с заданными свойствами (теория)
- Неплатиновые катализаторы
- Новые экологически чистые каталитические процессы
- Каталитические процессы для получения энергии из возобновляемых источников

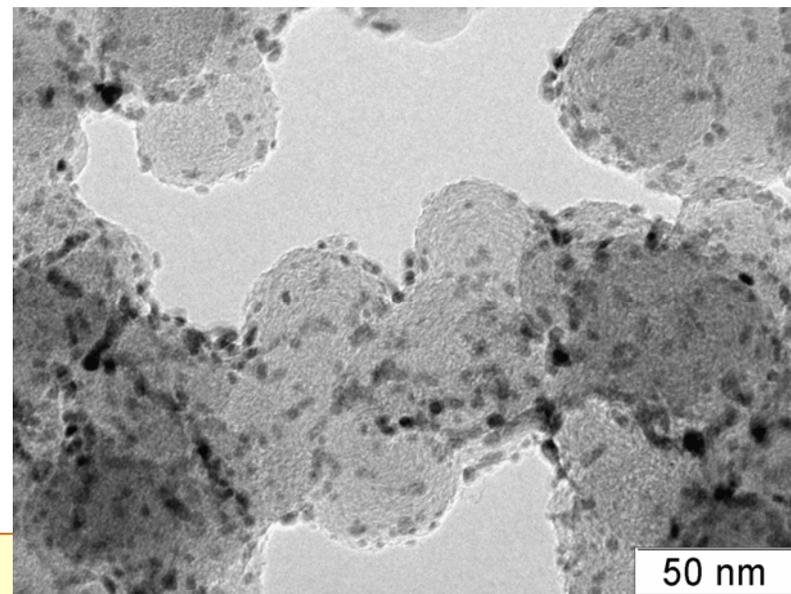
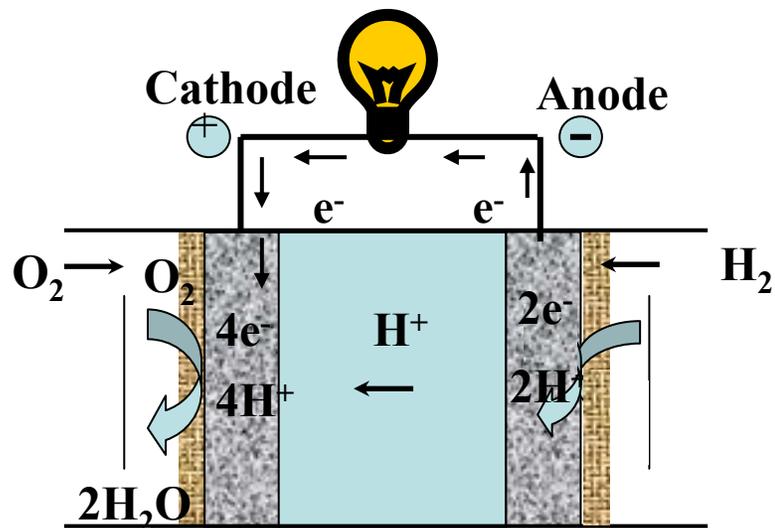


# Топливные элементы как источники энергии будущего



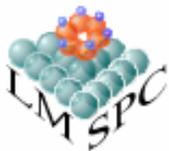
Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse

Compare to a battery



## Fuel cells → Advantages:

- High energy efficiency
- Low (if any) emissions
- Can be fed by fuels produced from renewable energy sources
- Low noise
- Operational safety
- Flexible power output
- Modular construction



Laboratoire des Matériaux, Surfaces  
et Procédés pour la Catalyse

---

# Анимация





Laboratoire des Matériaux, Surfaces  
et Procédés pour la Catalyse

# Топливные элементы как источники энергии будущего

## Characteristics of Mercedes-Benz FC car

- ✓ 700-bar hydrogen tank in the sandwich floor unit
- ✓ Operating range of ~ 400 km
- ✓ Electric motor output 100 kW
- ✓ Speed 170 km / h
- ✓ A compact fuel cell stack
- ✓ A lithium-ion battery



## TOYOTA FUEL CELL HYBRID VEHICLE:

предположительно поступит в продажу в  
2015 году в Японии, Калифорнии, и  
Германии

## Daimler/Mercedes-Benz B-Class F-CELL

### Production

В 2013-2014 гг предполагается  
производство десятков тысяч экземпляров

- ✓ Manufacture of a small series started in 2009
- ✓ In December 2010, Mercedes-Benz delivered the first of a total of 200 B-Class F-CELL cars in Germany and the United States.

<http://www.toyota.com>

DE STRASBOURG



UNIVERSITÉ  
DE STRASBOURG



Laboratoire des Matériaux, Surfaces  
et Procédés pour la Catalyse

# Топливные элементы как источники энергии будущего



## TOYOTA FUEL CELL HYBRID VEHICLE:

предположительно поступит в продажу в  
2015 году в Японии, Калифорнии, и  
Германии



## Daimler/Mercedes-Benz B-Class F-CELL

### Production

В 2013-2014 гг предполагается  
производство десятков тысяч экземпляров

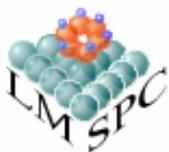
- ✓ Manufacture of a small series started in **2009**
- ✓ In December **2010**, Mercedes-Benz delivered the first of a total of 200 B-Class F-CELL cars in Germany and the United States.

<http://www.toyota.com>

UNIVERSITÉ  
DE STRASBOURG



UNIVERSITÉ  
DE STRASBOURG



Laboratoire des Matériaux, Surfaces  
et Procédés pour la Catalyse

# Acknowledgements

Финансовая поддержка



Фильм: Pierre-Alexandre Gross (PhD student, Strasbourg)

# Спасибо за внимание!

