

С.А. Шлыков, Н.Ю. Шаронов О.В., Лефедова

*Катализ в промышленности.  
Теория и прикладные  
каталитические процессы*

Учебное пособие



Иваново

2018

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Ивановский государственный химико-технологический университет

С.А. Шлыков, Н.Ю. Шаронов, О.В. Лефедова

**Катализ в промышленности.**  
**Теория и прикладные каталитические процессы**

Учебное пособие

Иваново, 2018

**Шлыков, С.А.**

Промышленный катализ. Теория и прикладные каталитические процессы: учеб. пособие / С.А. Шлыков, Н.Ю. Шаронов О.В., Лефедова; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2018. – 100 с.

Пособие отражает содержание курса лекций дисциплины «Катализ в промышленности. Теория и прикладные каталитические процессы».

При составлении курса лекций использованы материалы монографий, учебных пособий, материалов, найденных в сети интернет: И. Чоркендорфа, Н. Наймантсведрайта «Современный катализ и химическая кинетика», О.В. Крылова «Гетерогенный катализ», Н.Н. Лебедева, М.Н. Манакова, В.Ф. Швеца «Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза», материалы курсов лекций акад. Замараева К.И. и проф. Лисичкина Г.В., учебных пособий преподавателей кафедры физической и коллоидной химии ИГХТУ и пр.

Материал предназначен для самостоятельной работы аспирантов и студентов, желающих систематизировать свои знания в области химической кинетики. Курс лекций может быть рекомендован для использования при проведении практических занятий со студентами, обучающимися по направлению 04.03.00 – «Химия», а также при прохождении педагогической практики аспирантов направления 04.06.01 – Химические науки.

В подготовке курса лекций принимали участие аспиранты направления 04.06.01 – «Химические науки», профиль подготовки 02.00.00 – «Физическая химия».

Табл. 6. Рис. 71. Библиогр.: 29 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета

**Рецензенты:**

доктор химических наук, профессор Н.И. Гиричева (Ивановский государственный университет), доктор технических наук, профессор А.П. Ильин (Ивановский государственный химико-технологический университет)

© Шлыков С.А., Шаронов Н.Ю., Лефедова О.В., 2018  
© ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», 2018

## Список принятых сокращений

<b>АСМ (ССМ)</b>	Атомно-силовая микроскопия, или сканирующая силовая микроскопия
<b>ДМЭ</b>	Дифракция медленных электронов
<b>ИКС</b>	Инфракрасная спектроскопия
<b>МС</b>	Мессбауэровская микроскопия
<b>МСВИ</b>	Масс-спектроскопия вторичных ионов
<b>МФК</b>	Межфазный катализ
<b>ОРР</b>	Обратное резерфордское рассеяние
<b>ОЭС</b>	Оже-электронная микроскопия
<b>РНИ</b>	Рассеяние низкоэнергетических ионов
<b>РСА</b>	Рентгеноструктурный анализ
<b>РСМА</b>	Рентгеноструктурный микроанализ
<b>РФЭС</b>	Рентгеноэлектронная / фотоэлектронная спектроскопия
<b>ПЭМ</b>	Просвечивающая электронная микроскопия
<b>СБТСРП</b>	Спектроскопия ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения
<b>СДТСРП</b>	Спектроскопия дальней тонкой структуры рентгеновского поглощения
<b>СЗМ</b>	Сканирующая зондовая микроскопия
<b>СКР</b>	Спектроскопия комбинационного рассеяния
<b>СТМ</b>	Сканирующая туннельная микроскопия
<b>СЭМ</b>	Сканирующая электронная спектроскопия
<b>ТПД</b>	Температурно-программируемая десорбция
<b>ТОF</b>	Turnover frequency – «частота оборотов»
<b>TON</b>	Turnover number – «число оборотов»
<b>ТЭТО</b>	Топливные элементы на твердых оксидах
<b>УФС</b>	Ультрафиолетовая спектроскопия
<b>ФЭС</b>	Фотоэлектронная спектроскопия
<b>ЭМ</b>	Электронная спектроскопия
<b>ЭПР</b>	Электронный парамагнитный резонанс
<b>ЯМР</b>	Ядерный магнитный резонанс

# Тема 1

## Катализ как междисциплинарная наука.

### Катализ и современная индустрия

#### Лекция 1

*Катализ и его назначение в химии и современных химических технологиях. Теория и практика гомогенных, гетерогенных и биохимических процессов. Множественность пространственных масштабов в катализе. Химическая индустрия сегодня*

Явление катализа широко распространено в природе: почти все процессы, происходящие в живых организмах, являются каталитическими. Наверное, нет ни одного человека, который не слышал бы слова «катализ» или «катализаторы». Если спросить любого человека на улице: «Что такое катализатор?», вам ответят: «Это то, что используют в автомобилях для нейтрализации или очистки выхлопных газов». Несомненно, современную промышленность нельзя представить себе без использования катализаторов.

В химической промышленности каталитические процессы обеспечивают более 80 % продукции и около 20 % ВВП развитых стран. Не менее 90-95 % промышленных реакций – это каталитические процессы в химических и нефтехимических производствах.

Каталитические процессы используются также в пищевой, фармацевтической, металлургической, строительной и многих других отраслях промышленности. А что касается биотехнологии, которая в настоящее время бурно развивается, так там все процессы являются каталитическими [1, 2].

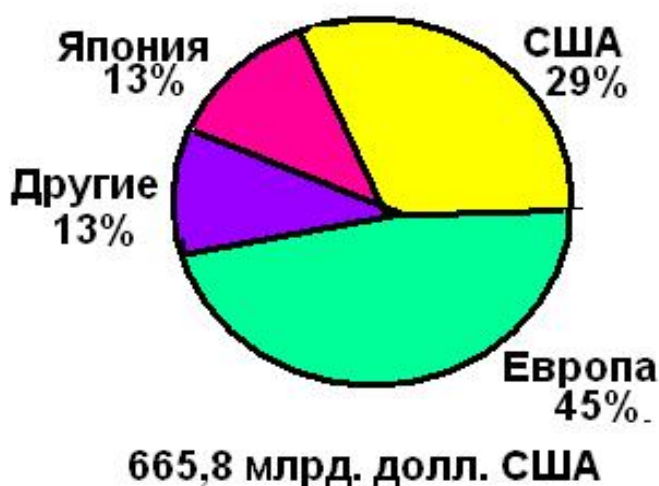


Рис.1. Производство крупнотоннажной химической продукции в мире.

Катализаторы незаменимы в следующих областях:

- производство топлива для транспорта. Во всем мире работают 440 нефтеперерабатывающих заводов;
- крупнотоннажной и тонкой химической технологии во всех отраслях химической индустрии; только крупнотоннажной химической продукции в мире производится почти на 700 млрд. долл. США (рис. 1) [1];
- предотвращение загрязнения среды через создание современных малоотходных технологий;
- снижение уровня загрязнения сточных вод, промышленных выбросов и выхлопных газов транспорта.

Для подбора эффективных катализаторов ученые и инженеры пользуются также методами электрохимии, квантовой химии, химии металлоорганических

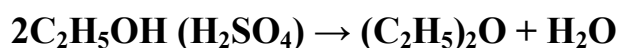
соединений. Для исследования катализаторов применяются разнообразные физические методы и приборы. Поэтому можно с полной уверенностью утверждать, что каталитическая химия находится «на стыке наук», т.е. это интенсивно развивающаяся область химии [1-3].



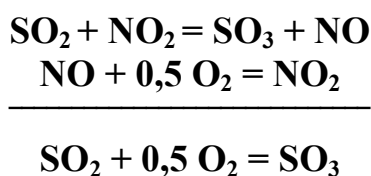
Рис.2. Междисциплинарные связи каталитической химии.

### *Открытие явления катализа*

Еще в XV в. алхимики обнаружили, что в присутствии серной кислоты, которая при этом не расходуется, этиловый спирт превращается в диэтиловый эфир (в гомогенной системе):



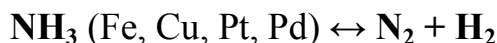
Тем не менее, первые научные сведения о катализе относятся к началу XIX в. В 1806 г. французские ученые Н. Клеман и Ш. Дезорм открыли реакцию окисления сернистого ангидрида до серного под действием диоксида азота, который в процессе не расходовался:



Это открытие было использовано для промышленного способа получения серной кислоты, так называемый камерный способ получения [1, 4].

В 1811 г. петербургский академик К.С. Кирхгоф открыл, что разбавленные кислоты способны вызывать превращение крахмала в глюкозу. В этом случае кислота также не расходовалась. В 1814 г. им же было установлено, что эту реакцию также может катализировать фермент диастаза из ячменного солода. Так было положено начало применению катализаторов биологического происхождения – ферментов.

Французский химик Л. Тенар в 1813 г. установил, что аммиак при нагревании разлагается на азот и водород под влиянием некоторых металлов таких, как железо, медь, серебро, платина:



В 1818 г. он же показал, что большое число твердых тел оказывает ускоряющее действие на разложение растворов перекиси водорода, а английский химик Г. Дэви открыл способность паров спирта и эфира окисляться кислородом на поверхности платины.

В 1822 г. немецкий химик И. Деберейнер установил, что водород и кислород соединяются на платине при обычной температуре. За этим последовало открытие и других фактов сильного положительного воздействия веществ на скорость химических реакций.

Все это привело к выделению особой группы явлений, названных немецким химиком Э. Митчерлихом *контактными* (1833 г.). Термин *катализ* (от греч. *κατάλυσις* – разрушение) для таких явлений был введен только в 1835 г. великим шведским химиком Й. Берцелиусом, который систематизировал и обобщил все известные к тому времени сведения об ускорении химических реакций под действием *катализаторов*.

В.Ф. Оствальд (1909 г.) показал, что катализатор ускоряет только термодинамически разрешенные процессы. За нахождение связи катализа с термодинамикой ему была присуждена Нобелевская премия.

Развитие понимания явления катализа весьма заметно отставало от его практического применения, о чем свидетельствует ниже приведенная диаграмма – рис.3 [4].

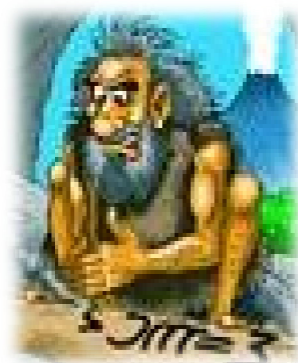
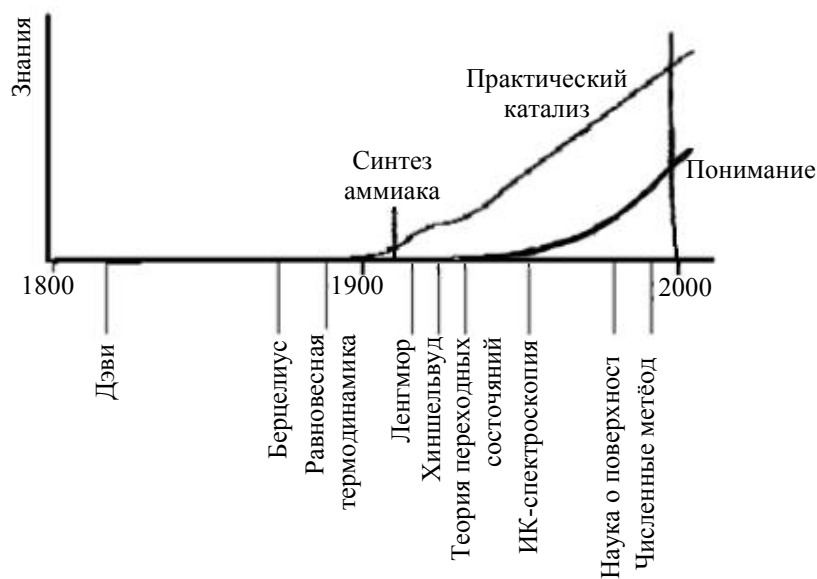


Рис.3. К истории развития и понимания сущности катализа.

Лишь в начале XX в. стали появляться работы, посвященные попыткам объяснения явления катализа. Так, П. Сабатье (1912 г.) предложил теорию промежуточных соединений и показал, что в присутствии катализаторов реакция идет по иному маршруту, чем в отсутствие катализатора. В 1912 г. он получил Нобелевскую премию за метод гидрогенизации органических соединений в присутствии мелкодисперсных металлов, который резко стимулировал развитие органической химии.

В 1910-1920 гг. практическое применение катализа было развито в работах В.Н. Ипатьева, который ввел в практику катализ при высоком давлении. В 1913 г. впервые был получен в промышленном масштабе аммиак каталитическим синтезом из азота и водорода. Автором каталитического синтеза аммиака является немецкий ученый Ф. Габер. За разработку научных основ процесса синтеза аммиака и за промышленное оформление его Ф. Габеру и К. Бошу в 1918 г. была присуждена Нобелевская премия.

Исследования механизма каталитических реакций стали возможны после работ И. Ленгмюра и С.Н. Хиншельвуда, посвященных изучению процессов адсорбции и созданию кинетической теории. Развитие теоретических представлений (например, теория переходного состояния) и приход в эту область спектральных методов (ИК спектроскопия) открыли новые возможности в установлении связи между каталитическими свойствами, составом и структурой материала.

Современное состояние науки о поверхности позволяет выявить структуру адсорбционных центров и их реакционную способность.

Определение параметров катализаторов представляет важный раздел катализа. Методы спектроскопии, микроскопии, рентгеновской дифракции, а также адсорбционно-десорбционные исследования или изучение реакций в объемной фазе – все это используется для выяснения природы и активности катализаторов. Подобные исследования позволяют глубже понять природу катализа, улучшить характеристики катализаторов или создать катализаторы нового типа.

Свойства поверхности твердых катализаторов определяются их составом и атомной структурой. С фундаментальной точки зрения исчерпывающим было бы описание характеристик катализаторов, при котором состояние всех поверхностных атомов определено непосредственно в условиях работы катализаторов или, как говорят, определено *in situ*. Однако, катализаторы – это довольно мелкие частицы, которые могут содержать промоторы, модификаторы, кроме того, поверхность катализаторов может изменяться в зависимости от условий, в которых он работает и пр. Поэтому во многих фундаментальных исследованиях сложные по структуре катализаторы заменяются упрощенными модельными системами. В промышленности основное внимание уделяется созданию активных, селективных, стабильных и механически прочных катализаторов. Для этой цели необходим инструментарий, позволяющий по структурным параметрам выделить эффективные катализаторы из менее эффективных. Для исследования катализаторов используются разнообразные методы спектроскопии, электронной микроскопии и дифракции рентгеновских лучей. Например,



при попадании на катализатор рентгеновских лучей рождаются фотоэлектроны, определение параметров которых составляет сущность рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС) – одного из самых мощных спектроскопических методов. Можно также нагревать катализатор и определять температуру, при которой интермедиаты реакции и ее продукты начинают десорбироваться с поверхности катализатора – метод температурно-программируемой десорбции и т.п.

В табл. 1 приведен ряд статистических данных по частоте использования различных методов для определения характеристик гетерогенных катализаторов [4, 5].

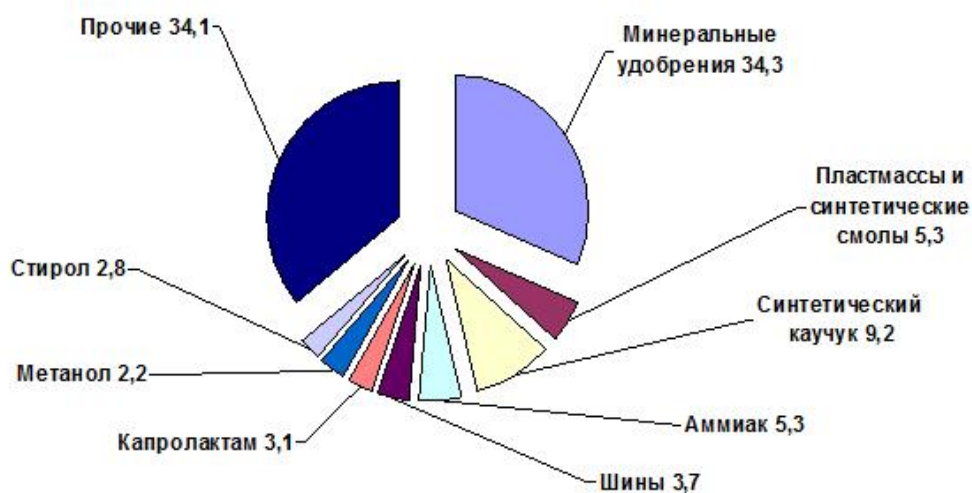
Таблица 1

Статистика частоты использования физико-химических методов анализа при исследовании поверхности твердых тел и катализаторов

Метод исследования	% исп.	Метод исследования	% исп.
Рентгеноструктурный анализ	49	Оже-электронная микроскопия (ОЭС)	7
Адсорбция (БЭТ)	46	Дифракция медленных электронов (ДМЭ)	5
ИК-спектроскопия	46	Спектроскопия комбинационного рассеяния (СКР)	5
Рентгеноэлектронная / фотоэлектронная спектроскопия	38	Мессбауэровская микроскопия (МС)	4
Температурно-программируемые методы	36	Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ)	4
Электронная спектроскопия (ЭМ, ПЭМ / СЭМ)	25	Рассеяние низкоэнергетических ионов (РНИ)	3
Ядерный магнитный резонанс (ЯМР)	23	Калориметрия	2
УФ-оптическая спектроскопия	16	Рассеяние нейтронов	1
Спектроскопия дальней тонкой структуры рентгеновского поглощения (СДТСРП, EXAFS)	14	Масс-спектроскопия вторичных ионов (МСВИ)	1
Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)	12	Обобщение данных, приведённых в 143 научных работах, обсуждаемых на 11-ом Международном конгрессе по катализу, Балтимор.1991.	
Спектроскопия ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (СБТСРП)	10		

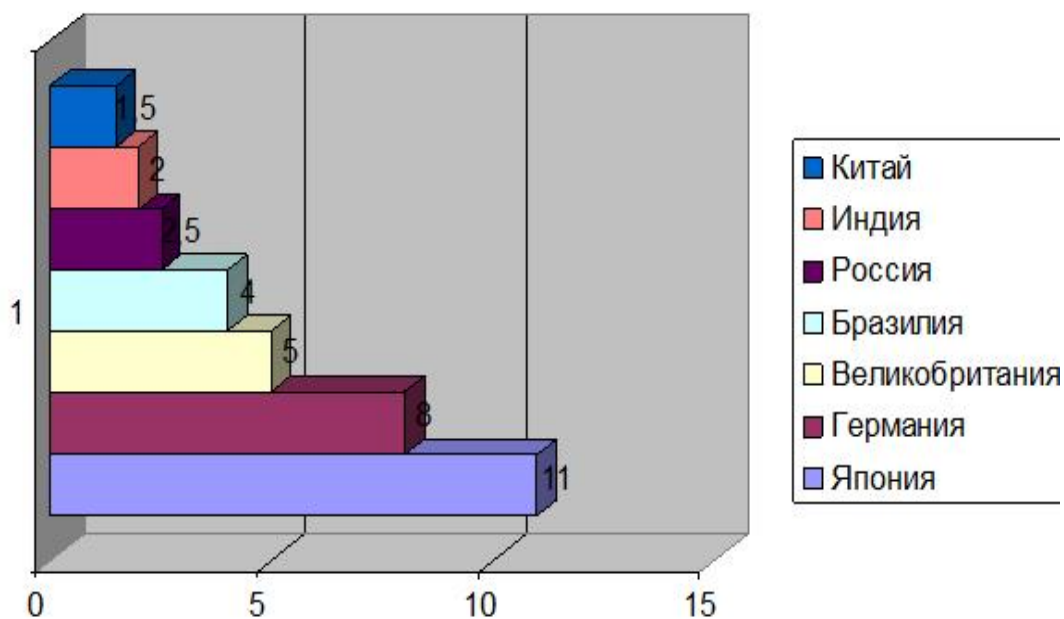
В настоящее время широкое развитие получают и численные методы, в частности моделирование поверхности катализаторов и их носителей с использованием аппарата квантовой химии.

На рис.4 показана структура экспорта основной химической продукции [5].



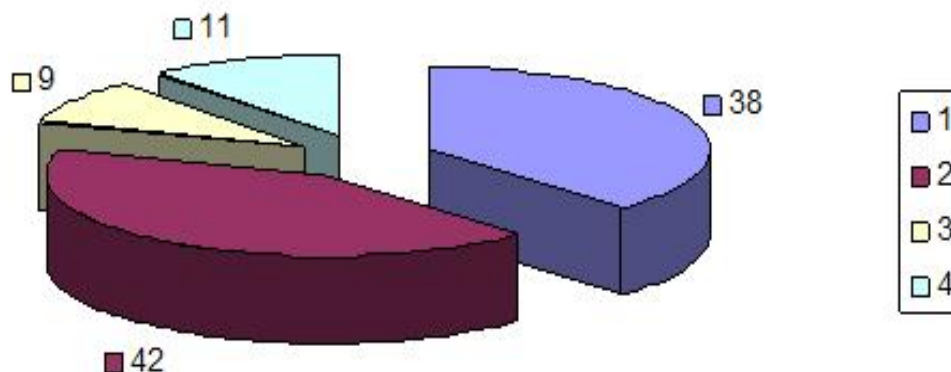
**Рис. 4. Товарная структура экспорта химической и нефте-химической продукции, %.**

Диаграммы, приведенные на рис. 5 и 6, иллюстрируют темпы роста химической продукции в ведущих странах-производителях.



**Рис.5. Прогнозируемые темпы роста химической промышленности ведущих стран-производителей в 2010÷2020 гг., %**

*Источник: American Chemistry Council*



1 – Средний Восток; 2 – Азия; 3 – Северная Америка; 4 – прочие страны.

**Рис.6. Новые мощности химической промышленности в 2010÷2020 гг., %.**  
*Источник: Strategic Resources Inc.*

Сравнение эффективности работы крупнейших российских и западных компаний–производителей химической продукции свидетельствует, что наблюдается определенное отставание наших предприятий по ряду показателей. Наглядным примером является сравнение показателей компаний «SABIC», Саудовская Аравия и «Сибур Холдинг», Россия (табл. 2).

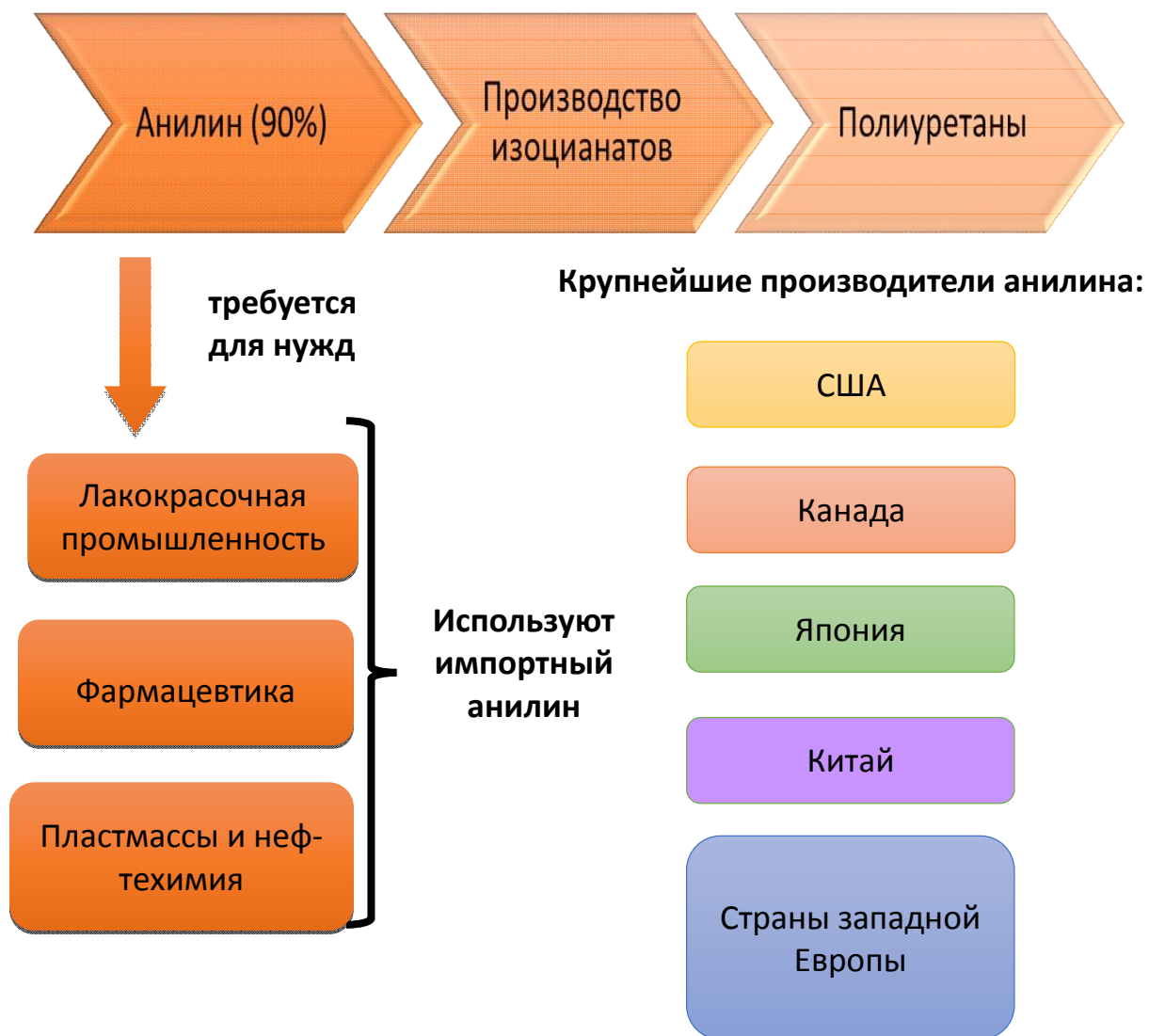
Таблица 2

Основные показатели деятельности химических компаний  
 SABIC и «Сибур Холдинг» (рассчитано по данным годовых отчетов компаний)

Компания	Объем оборота, млрд.\$	Численность занятых, тыс. чел.	Производительность труда, тыс. \$/чел
«SABIC» Саудовская Аравия	42.4	31	1400
«Сибур Холдинг» Россия	5.3	53	90

К многотоннажным производствам органического синтеза, в первую очередь, следует отнести производство анилина (рис. 7). Анилин используется в производстве изоцианатов, полиуретанов, лаков, красок, полимеров, в фармацевтике и пр.

Получение анилина представляет собой газофазный, реже гомофазный, каталитический процесс, использующий в качестве катализаторов металлы VIII группы периодической системы.

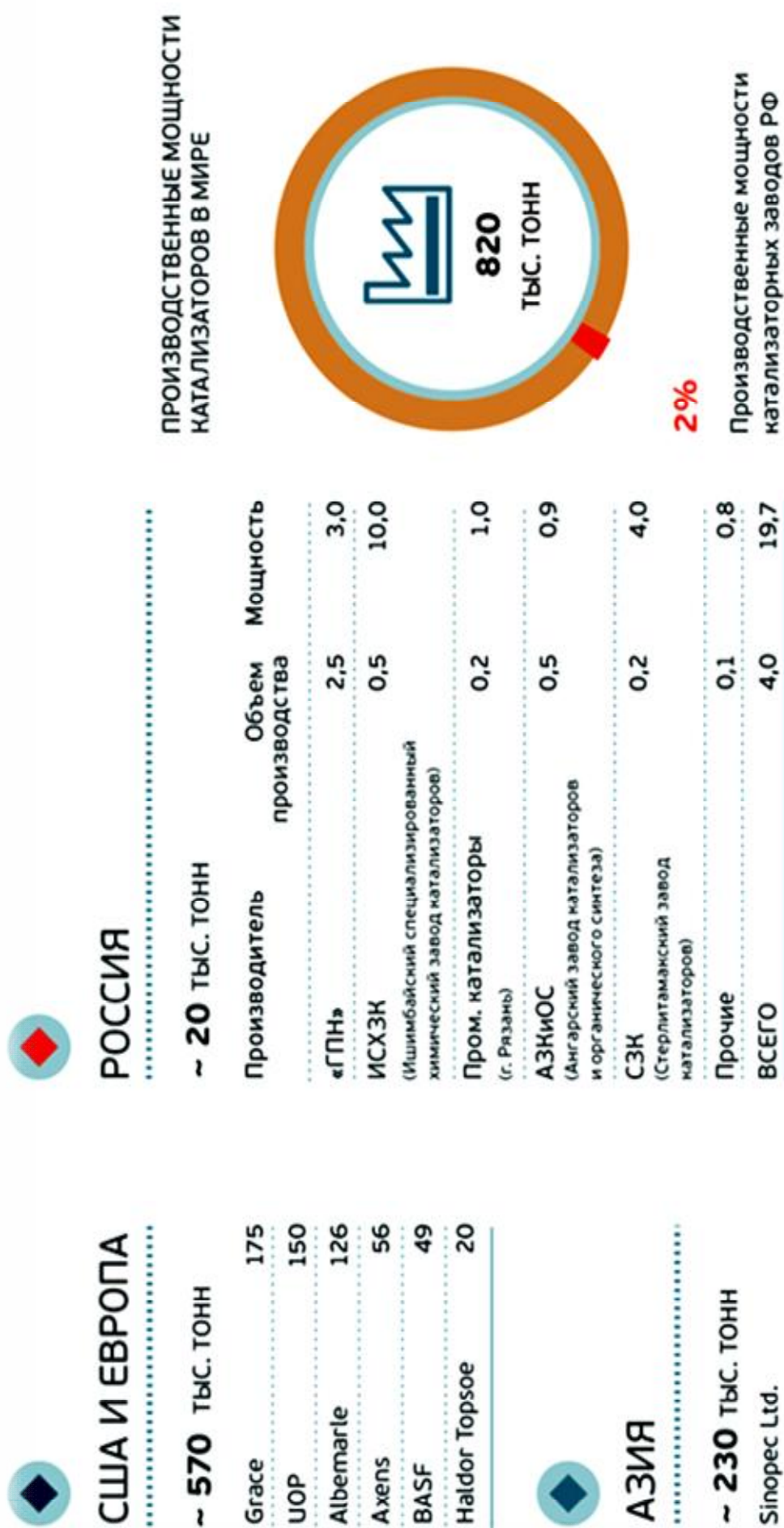


**Рис.7. Потенциальный рынок анилина.**

В табл. 3 приведены данные, иллюстрирующие мощности производства катализаторов в США, Европе и России [6].

Таблица 3

Мощности производств основных мировых стран-производителей катализаторов



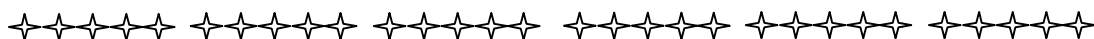
Как следует из вышеприведенных данных, Россия, к сожалению, значительно уступает странам крупнейшим производителям катализаторов.



Классификация всех каталитических процессов отвечает приведенной схеме. Для создания теоретических подходов с целью целенаправленного выбора катализаторов для проведения химических реакций необходимо ответить на вопросы «*почему – зачем* – *как*» действует катализатор в химических процессах, что обуславливает актуальность исследований, направленных на создание высокоэффективных, селективных и относительно дешевых катализаторов.

Классификация всех каталитических процессов отвечает приведенной схеме. Для создания теоретических подходов с целью целенаправленного выбора катализаторов для проведения химических реакций необходимо ответить на вопросы «*почему – зачем* – *как*» действует катализатор в химических процессах, что обуславливает актуальность исследований, направленных на создание высокоэффективных, селективных и относительно дешевых катализаторов.

**(Практическое занятие №1. Представление презентации, подготовленной с использованием современных, оригинальных статей, статистических данных, материала монографий и обзоров, материалов презентаций, приведенных в [5])**



## Тема 2

### Современные методы определения параметров катализаторов, структурные характеристики и каталитические свойства твердых катализаторов

#### Лекция 2

*Современные методы определения характеристик гетерогенных катализаторов. Основы различных физико-химических методов исследования структуры катализаторов (РСА, РЭС, РФЭС, СДТСРП ( EXAFS), ЭМ, ПЭМ, СЭМ)*

В промышленности наиболее предпочтительны гетерогенные катализаторы, так как они позволяют проводить химический процесс в непрерывном режиме, когда реагенты пропускают через реактор, наполненный твердым катализатором. Хотя не исключены и другие варианты, когда реагенты находятся в твердой и газовой фазах, а катализатор в жидкой фазе, как, например, это имеет место в случае каталитического окисления алмаза водяным паром, воздухом или др., а катализатор – ионы металлов в расплаве, или, например, процессы жидкофазного окисления или гидрогенизации. В данных процессах мы

имеем уже трехфазную систему: твердый катализатор, растворенный в жидкости реагент, окислитель или восстановитель, соответственно, кислород или водород, подается в систему в виде газа.

### **Требования, предъявляемые к промышленным катализаторам**

К промышленным катализаторам предъявляется целый список серьезных требований. Чрезвычайно желательно, чтобы они были *твердыми*, что обеспечивает проведение процесса в непрерывном режиме. Гетерогенные катализаторы должны быть *механически прочными* – иначе под действием потока реагента они превратятся в мелкую пыль и будут унесены из реактора. Для того чтобы производительность реактора была как можно выше, *концентрация активных центров* в единице объема катализатора должна быть максимально возможной. В противном случае придется использовать очень большой реактор, что экономически невыгодно. Непременным условием являются и такие требования к катализатору, как *низкая стоимость, химическая стойкость и нетоксичность*.

### **Главные свойства катализаторов**

Любой катализатор, в первую очередь, характеризуется тремя основными параметрами: *активностью, селективностью, стабильностью действия*.

*Активность* катализатора – это его производительность, характеризующая то, сколько реагента может превратиться на катализаторе в единицу времени. Обычно скорость каталитической реакции много больше некаталитической, поэтому характеристикой реакции является удельная скорость, рассчитанная как отношение:

$$r_{уд} = r_{кат} / g ,$$

где  $g$  – может быть массой катализатора,  $g$ , его поверхностью,  $m^2$ , поверхностью активного компонента,  $m^2$  или числом активных центров  $N_{ак}$ .

Формально активность катализатора можно оценить как соотношение скоростей каталитической и некаталитической реакций в определенных условиях.

Катализатор, *не смещая равновесия*, ускоряет время его достижения. Поэтому можно оценивать каталитическую активность по изменению энергии активации при условии проведения реакции в одних и тех же условиях, и близости значений множителей  $k_0$ . Отношение скоростей каталитической и некаталитической реакций в этом случае можно рассчитать как:

$$r_{кат} / r_{некат} = [e^{-E_{a(кат)}/RT}] / [e^{-E_{a(некат)}/RT}] = e^{[E_{a(некат)} - E_{a(кат)}] / RT}$$

Активность катализатора зависит от количества и природы активных центров  $N_{ак}$ , участвующих в каталитическом процессе. Поэтому в идеальном случае, когда все активные центры участвуют в катализе, ее определяют как максимальное количество молекул  $N_{мол}$ , прореагировавших на одном активном центре в единицу времени  $t$ :

$$A_{КТ} = N_{мол} / (N_{ак} \cdot t)$$

Эту величину называют *абсолютной активностью*, или **TOF** (*turnover frequency*) – «*частотой оборотов*». Размерность **TOF** – время<sup>-1</sup>.

В гетерогенном катализе активность катализатора пропорциональна величине работающей поверхности, на которой находятся активные центры. При этом следует учитывать, что в случае непористых катализаторов величины работающей и общей поверхности равны. В случае же пористых катализаторов работает только доступная для реагентов поверхность. Но число активных центров даже на доступной поверхности чаще всего неизвестно.

В качестве характеристики активности катализатора также используется величина **TON** (*turnover number*) – «*число оборотов*», определяемая как количество молей продукта, образовавшихся на одном моле катализатора до тех пор, пока катализатор полностью не потерял свою активность. У идеального катализатора параметр **TON** равен бесконечности. Значение каталитической активности используют в технологических расчетах при масштабировании процесса, т.е. при переходе от лабораторной установки к пилотной, полупромышленной и далее к промышленному реактору, для сравнительной оценки катализаторов при их подборе.

Характеристика катализатора, отражающая то, что он ускоряет химические превращения реагента в сторону образования определенного продукта из ряда возможных, называется *селективностью*.

Свойство катализатора направлять химический процесс в сторону образования определенного продукта объясняется следующим [1]. Вещества, которые способны превращаться с образованием различных продуктов, могут образовывать на разных активных центрах катализатора активированные комплексы различной конфигурации. Разница в конфигурациях активированного комплекса приводит к изменению направления процесса и образованию различных продуктов. Следует отметить, что из нескольких возможных реакций катализатор ускоряет не обязательно ту, для которой убыль потенциальной энергии максимальна. Селективность гетерогенных катализаторов может достигаться также и за счет их пористой структуры (рис. 1). Например, в случае узкопористых катализаторов, в которых диаметр сквозных пор меньше 1 нм, а активные центры располагаются на поверхности пор, в продуктах каталитического алкилирования толуола метиловым спиртом обнаруживается только *n*-ксилол, т.е. наименее разветвленный изомер, который проходит

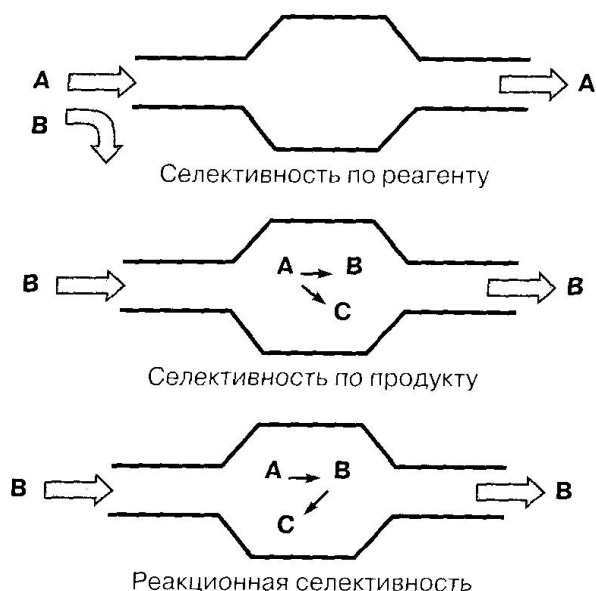


Рис. 1. Влияние пористой структуры катализатора на его селективность (цеолиты)



сквозь поры. А более объемные *o*- и *m*-ксилолы не образуются из-за пространственных затруднений при образовании соответствующих активированных комплексов, т.е. наблюдается **селективность по продукту** (рис. 2).

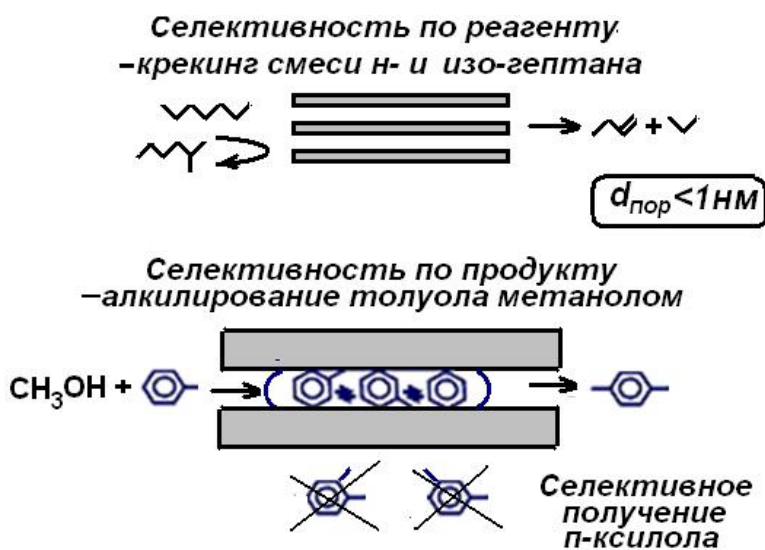


Рис. 2. Схема, иллюстрирующая молекулярно-селективные свойства узкопористого катализатора ( $d_{\text{пор}} < 1 \text{ нм}$ ).

На рис. 2 также в верхней части, представлена иллюстрация другого свойства катализатора – так называемая **селективность по реагенту**, т.е. способность катализировать превращение только определенных соединений данного класса. Строго говоря, это свойство лучше определять термином **избирательность** или **специфичность**. Таким образом, катализатор отличается высокой **избирательностью**, или **специфичностью**, если в ряду гомологов ускоряет реакцию только одного из них.

Свойство избирательности может быть обусловлено тем, что на катализаторе именно данное соединение образует активированный комплекс, а для других существуют те или иные ограничения. Например, на катализаторах с системой одинаковых сквозных пор молекулярного размера линейные алканы вступают в каталитическую реакцию: дегидрируются и ароматизируются, тогда как разветвленные не претерпевают превращений, поскольку активные центры для них недоступны (рис. 2).

Наиболее специфичными катализаторами являются ферменты, тогда как у металлических катализаторов специфичность невелика. Более селективны гомогенные катализаторы, которые работают в мягких условиях при температурах ниже  $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . С повышением температуры селективность катализаторов снижается, и при высокой температуре селективности уже не будет. В подавляющем большинстве случаев в присутствии катализатора, помимо основной реакции, протекают еще и побочные, параллельные или последовательные реакции. Доля прореагировавших исходных веществ с образованием целевых продуктов, выраженная в процентах или относительных единицах, характери-

зует селективность катализатора. Она зависит не только от природы катализатора, но и от параметров каталитического процесса, поэтому ее следует относить к определенным условиям проведения реакции.

**Стабильность** – важнейшее свойство катализатора характеризуется его способностью сохранять первоначальную активность и селективность во времени, т. е. иметь достаточную продолжительность работы с постоянной активностью и общий срок службы. Характеристикой стабильности является величина **TON**.

Эти свойства катализатора – **активность, селективность и стабильность** – самые важные. Они находятся в сложной взаимозависимости от многочисленных факторов, таких как температура, давление, природа и чистота реагентов и т. д.

Период стабильной работы (от момента установления стационарной активности до начала снижения ее) для разных катализаторов может сильно различаться. Так, промышленные железные катализаторы синтеза аммиака сохраняют активность в течение нескольких лет, тогда как алюмосиликатные катализаторы крекинга необходимо регенерировать через несколько секунд. Неограниченное время способны были бы работать лишь идеальные катализаторы, превращая огромные количества реагентов. На практике этого не наблюдается, даже самые активные катализаторы с течением времени дезактивируются. Специальная обработка катализаторов в определенных условиях, или регенерация, позволяет восстановить их активность.

Причины **дезактивации катализаторов** разнообразны. Прежде всего, со временем может **изменяться природа катализаторов** вследствие разрушения кристаллической структуры, распыления или спекания катализатора, выноса активного компонента из катализатора.

Причиной потери активности часто является **отравление** активных центров вследствие:

- наличия примесей в исходном сырье, которые адсорбируются на активных центрах и выводят их из строя;
- протекания побочных реакций – например, зауглероживание (коксование, образование продуктов уплотнения);
- хемосорбции молекул каталитических ядов на поверхности гетерогенных катализаторов.

Устранить эти причины или уменьшить их влияние возможно. Для этого необходима более полная очистка сырья, разработка новых, более стабильных, активных и селективных катализаторов и т. д.

Таким образом, исходя из вышеизложенного крайне важно и необходимо изучение строения и структуры гетерогенных катализаторов, необходима информация о состоянии поверхности катализатора перед началом процесса, в ходе его и по завершении реакции.

Методы спектроскопии, микроскопии, рентгеновской дифракции, а также адсорбционно-десорбционные исследования или изучение реакций в объемной фазе – все это используется для выяснения природы и активности катализаторов. Подобные исследования позволяют глубже понять природу катализа,

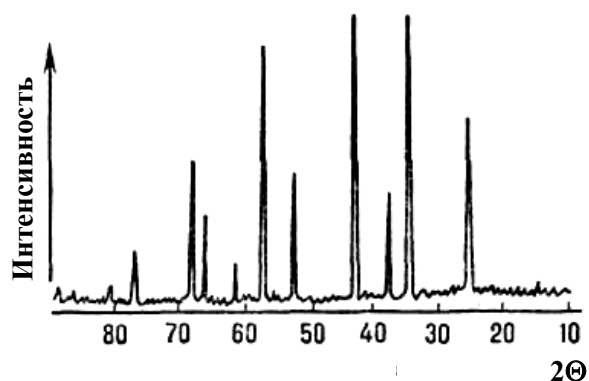
улучшить характеристики катализаторов или создать катализаторы нового типа. Свойства поверхности твердых катализаторов определяются их составом и атомной структурой. С фундаментальной точки зрения исчерпывающим было бы описание характеристик катализаторов, при котором состояние всех поверхностных атомов определено непосредственно в условиях работы катализаторов или, как говорят, определено *in situ*. Однако, катализаторы – это довольно мелкие частицы, которые могут содержать промоторы, модификаторы, к тому же поверхность катализаторов может изменяться в зависимости от условий, в которых он работает и пр. Поэтому во многих фундаментальных исследованиях сложные по структуре катализаторы заменяются упрощенными модельными системами. В промышленности основное внимание уделяется созданию активных, селективных, стабильных и механически прочных катализаторов. Для этой цели необходим инструментарий, позволяющий по структурным параметрам выделить наиболее активные катализаторы из менее эффективных. Для исследования катализаторов используются разнообразные методы спектроскопии, электронной микроскопии и дифракции рентгеновских лучей. Например, при попадании рентгеновских лучей на катализатор эмитируются фотоэлектроны, определение параметров которых составляет сущность рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС) – одного из самых мощных спектроскопических методов. Можно также нагревать катализатор и определять температуру, при которой интермедиаы и продукты реакции начинают десорбироваться с поверхности катализатора – метод температурно-программируемой десорбции.

Рассмотрим ряд методов наиболее подробно.

### РСА, РСМА

Рентгеноструктурный анализ наиболее старый метод, который используется при исследовании катализаторов. С его помощью идентифицируются фазовые состояния зерен внутри катализаторов по структурным параметрам кристаллической решетки и находятся размеры частиц.

При рассеянии атомами, находящимися в кристаллической решетке, рентгеновских лучей наблюдается их дифракция. В результате интерференции

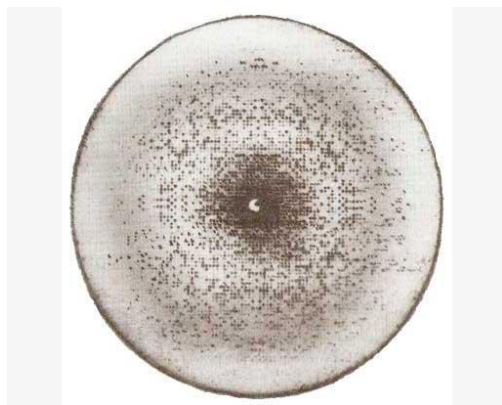


интенсивность упругого рассеяния монохроматических рентгеновских лучей резко возрастает при определенной ориентации кристаллической решетки по отношению к направлению падающих лучей. Определив значения углов  $2\theta$ , отвечающих максимумам интенсивностей рассеянных лучей и используя уравнение Брэгга, можно определить расстояние между плоскостями кристаллической решетки.

При рассеянии излучения порошком дифракционная картина представляет собой окружности, поскольку частицы ориентированы случайным об-

разом и определенные плоскости у небольшой доли частиц всегда могут быть ориентированы под нужным углом  $\theta$ .

В катализе метод **РСА** используют для определения фазового состава катализаторов. Но метод обладает ограничением: четкая дифракционная картина наблюдается только в случае наличия у образца дальнего порядка на значительном пространственном масштабе.



Однако, это ограничение является информативным, так как по ширине пика можно оценить размер рассеивающих плоскостей, т.е. фактически размер фазового образования.

Несомненное преимущество метода **РСА** связано с высокой проникающей способностью рентгеновских лучей, которая дает возможность исследовать катализаторы в реальных условиях в специально сконструированных *in-situ*-реакторах. Это позволяет проследить, например, за ходом

твердотельных реакций типа окисления, восстановления, сульфидирования, влияющих на активность катализатора [2].

В рентгеноспектральном микроанализе (**РСМА**) веществ регистрируется характеристическое рентгеновское излучение из зоны торможения электронов зонда в твердой мишени. Регистрация характеристического излучения, наблюдаемого в широком диапазоне длин волн от 14000 до 0,5 нм, часто затруднена тормозным излучением. Тормозное излучение является фоном, на котором необходимо регистрировать интенсивность линейчатого спектра характеристического излучения, поэтому, с этой точки зрения, регистрировать сигнал необходимо при малых величинах силы тока зонда и ускоряющего напряжения. Закономерности линейчатых спектров обусловлены строением электронных оболочек атомов мишени. Состояние электрона в атоме характеризуется четырьмя квантовыми числами. Так как энергия любого электрона зависит от квантовых чисел, то, задавая их различные разрешенные значения, можно построить всю систему уровней электронов в различных атомах. Если электроны зонда выбили электрон из какого-либо уровня, то в нём образовалась временная вакансия дырка. Установлено, что поперечное сечение ионизации К-оболочки составляет порядка  $10^{-23}$  см<sup>2</sup>. Такая мишень имеет поперечный диаметр около 0,001 нм, в то время как диаметр атома порядка 0,1 нм. Следовательно, более вероятно, что электроны зонда взаимодействуют с внешними валентными электронами атома и только тысячная их часть израсходуется на ионизацию К-оболочки. Заполнение дырки электроном с верхнего уровня вызывает каскад переходов. При каждом переходе выделяется энергия, которая излучается в виде характеристических рентгеновских квантов. В результате над поверхностью материала на фоне тормозного излучения можно зарегистрировать линейчатый спектр. Совокупность линий, возникающих при переходах электронов с дискретного ряда уровней на один общий, называется серией. Частоты линий определяются

атомным номером элемента вещества, в котором происходит торможение электронов зонда. Эти частоты не меняются при изменении энергии зондирующих электронов. Однако каждые серии линий возникают при превышении своего, свойственного этому элементу, потенциала возбуждения. Например, потенциал возбуждения К-серии для хрома 6 кВ, меди – 9 кВ, молибдена – 20 кВ. Если из атома удалён электрон с самого ближнего к ядру уровня, то возникает наиболее коротковолновая для анализируемого элемента К-серия рентгеновского спектра. Эта серия простая. Удаление электронов с более высоких уровней вызывает генерацию L-, M-, N-серий и т. д., которые являются сложными. Например, L-серия состоит из трёх подсерий, M – серия – из пяти подсерий и т.д. В соответствии с законом Мозли, можно определить диаграммные частоты линий спектра от элементов с различными атомными номерами. Вероятность излучения рентгеновского характеристического кванта, соответствующего в различных атомах одному и тому же переходу, возрастает с увеличением атомного уровня как  $Z^4$ . Интенсивность линии характеристического спектра зависит от силы тока зонда и энергии его электронов. Интенсивность пропорциональна количеству анализируемых атомов в матрице. Следовательно, расшифровывая частоты линий характеристического излучения и их интенсивности, можно выполнять идентификацию элементов и, используя эталоны, проводить количественные анализы веществ методом РСМА. Так как рентгеновское излучение генерируется из более глубоких слоёв, чем Оже-электроны, то этот метод более информативен относительно объёмного состава или состава заглублённых слоёв. Чувствительность рентгено-спектрального микроанализа зависит от силы тока зонда и его размера, выбора аналитической линии, химического состава матрицы, ускоряющего напряжения.

В целом схемы РСМА содержат те же узлы, что и ПЭМ: электронно-оптическую систему; рабочую камеру, в которой образцы можно перемещать, подвергать термическим воздействиям; вакуумные системы; систему регистрации вторичных электронов для визуализации области анализа на поверхности мишени; систему управления и регистрации сигналов с возможностью автоматической обработки данных. В установках РСМА дополнительно используются рентгеновские спектрометры для выделения и последующего измерения интенсивности линий. Спектрометры рентгеновского излучения делятся на два типа: приборы с дисперсией по длинам волн и приборы с дисперсией по энергиям. В приборах первого типа для получения рентгеновского спектра используется дифракция рентгеновского излучения на кристалле LiF, что обеспечивает высокое энергетическое разрешение при умеренной чувствительности. Приборы второго типа, хорошо совмещающиеся с ПЭМ, базируются на использовании барьерного кремниевого детектора, что обеспечивает высокую чувствительность при низком энергетическом разрешении, но достаточном для проведения элементного анализа. Хотя интенсивность характеристического рентгеновского излучения сложным образом зависит от концентрации исследуемого элемента, разработанные методы эмпирических поправок, базирующиеся на результатах большого числа измерений, выполненных с использованием эталонных образцов, позволяют проводить определение абсолютных концентраций [13].

## СДТСРП (EXAFS)

СДТСРП – спектроскопия дальней тонкой структуры рентгеновского поглощения или EXAFS-спектроскопия. В основе метода EXAFS-спектроскопии – Extended X-ray Absorption Fine Structure – лежит изучение формы спектров поглощения рентгеновского излучения атомами различных элементов, входящих в состав образца. Осцилляции, возникающие в указанных спектрах в области энергий выше края поглощения для атомов данного элемента, обусловлены интерференционными эффектами при рассеянии выбиваемых электронов на соседних атомах и несут информацию о строении первой, а также одной-двух последующих координационных сфер для поглощающих атомов.



Фотоэлектрон, выбиваемый при поглощении рентгеновского кванта с энергией  $\hbar\omega$  с внутренней оболочки  $i$ -го атома, может быть представлен в виде сферической волны и будет характеризоваться определенной волновой функцией. Дойдя до  $j$ -го атома, находящегося на расстоянии  $R_j$ , эта волна может быть рассеяна на  $180^\circ$ . Амплитуда результирующей волны в точке пространства, соответствующей  $i$ -му атому, будет равна  $\Psi_j = \Psi_0 + \Psi_{ij}$ . Интерференция расходящейся и сходящейся волн приведет к вариациям коэффициента поглощения рентгеновского излучения, величина которого будет пропорциональна плотности вероятности нахождения электрона у  $i$ -го атома. Таким образом при изменении энергии рентгеновских квантов коэффициент поглощения испытывает гармонические колебания с периодом, равным удвоенному расстоянию между поглощающим и каждым из соседних рассеивающих атомов. Рассматривая экспериментальное спектральное распределение коэффициента поглощения рентгеновского излучения  $\mu$  как функцию волнового числа  $k$  и расстояния  $R$  от поглощающих атомов до их ближайших соседей, используя преобразования Фурье по  $k$ , в результате получаем функцию радиального распределения  $g(R)$ , показывающую расстояние от атома, поглощающего рентгеновское излучение, до его ближайших соседей. При этом интенсивность пиков в распределении падает  $\sim R^{-2}$  вследствие быстрой потери энергии электронами при больших длинах пробега. Получив радиальные распределения для всех химических элементов, присутствующих в образце, можно найти радиусы, по крайней мере, двух-трех первых координационных сфер для каждого типа атомов и составить представление о строении твердого тела на уровне среднего порядка, в том числе и в случае аморфных образцов, для которых классические структурные методы рентгеновской или электронной дифракции неприменимы. Для реализации метода EXAFS-спектроскопии необходим мощный полихроматический рентгеновский источник, роль которого, как правило, выполняет синхротронное излучение (излучение, возникающее при торможении в магнитном поле релятивистских электронов, т.е. имеющих энергию более 0,5 МэВ). Монохроматизация рентгеновского излучения достигается за счет двух последовательных отражений падающего пучка от одинаковых кристаллографических плоскостей, например, Si, выполняющих роль дифракционных решеток, а измерение интен-

сивности рентгеновского излучения на входе и выходе из образца осуществляется с помощью ионизационных камер.

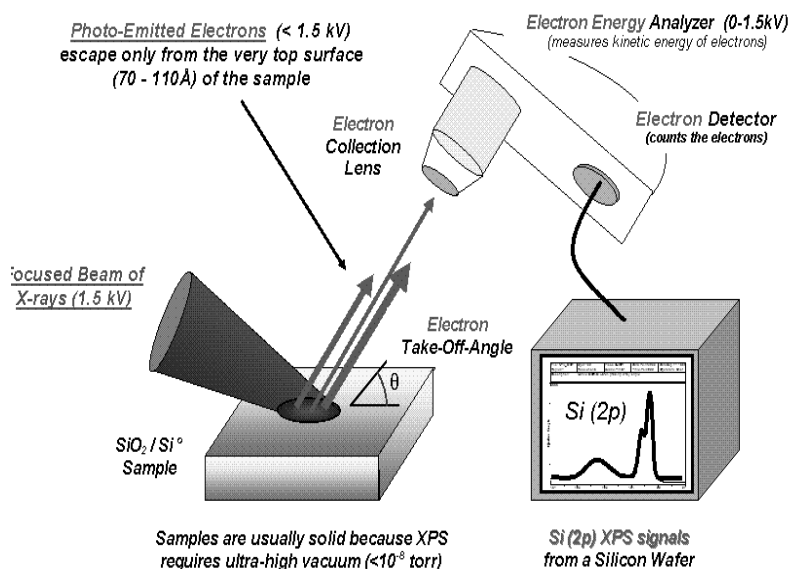
## РФЭС

До появления метода фотоэлектронной спектроскопии, основанного на явлении внешнего фотоэффекта, экспериментальную информацию об электронном строении атомов и молекул в основном получали из оптических спектров и спектров неупругого рассеяния электронов.

Метод РФЭС позволяет проводить не только элементный, но и химический анализ, поэтому разработавшие его шведские учёные под руководством К. Зигбана дали ему еще название электронная спектроскопия для химического анализа (ЭС-ХА).

В отличие от методов анализа, которые связаны с ионной или электронной бомбардировкой, это неразрушающий метод контроля, так как рентгеновское излучение, которое служит для возбуждения фотоэлектронов, почти не создаёт повреждений в большинстве материалов. Одно из преимуществ метода состоит в отсутствии необходимости проведения анализа в условиях высокого вакуума, который не хуже  $10^{-9}$ – $10^{-10}$  мм рт. ст. На образец направляется пучок монохроматического рентгеновского излучения с энергией фотонов  $h\nu$ . Атомы образца поглощают фотоны, и это поглощение является причиной эмиссии электронов. Электроны возбуждаются со всех уровней атома, на которых энергия связи  $E_n$  меньше  $h\nu$ , но с разной вероятностью, что проявляется в неодинаковости интенсивностей линий в спектре. По закону сохранения энергии сумма кинетической энергии  $E_k$  электрона и энергии, необходимой для его перевода с атомного уровня в вакуум, должна быть равна энергии рентгеновского фотона. Если известна величина  $h\nu$  и величина  $E_k$  измерена с помощью электронного спектрометра, то можно определить энергию связи на том или ином уровне. Это справедливо для свободного атома в газовой среде. А для связанного атома твёрдого тела нужно учесть работу выхода спектрометра, что делается в процессе калибровки спектрометра. Таким образом,  $E_n = h\nu - E_k + \phi_s$

Фотоэлектронную спектроскопию и рентгеноэлектронную спектроскопию иногда объединяют общим названием – "**электронная спектроскопия**". Разделение между двумя методами условно: при значениях  $h\nu$  до 60 эВ говорят о фотоэлектронной спектроскопии, при больших значениях энергии – о рентгеноэлектронной спектроскопии.



В фотоэлектронной спектроскопии используют монохроматическое излучение от гелиевого источника возбуждения [He(I) или He(II)], энергия фотона соответствует 21,2 и 40,8 эВ. Реже применяют резонансные линии излучения других инертных газов и монохроматизированное синхротронное излучение.

Энергетические спектры фотоэлектронов измеряют в фотоэлектронных спектрометрах, основные элементы которых – источник излучения, электростатический анализатор энергии электронов  $E_{кин}$  и детектор электронов для измерения интенсивности полос фотоэлектронного спектра, которая пропорциональна содержанию соответствующего элемента в образце.

Данный метод спектрального анализа отличается высокой абсолютной и относительной чувствительностью. Метод позволяет с большой точностью определять в растворах около восьмидесяти элементов в малых концентрациях, поэтому он широко применяется в биологии, медицине, геологии, почвоведении и других областях науки, а также в металлургии для исследований и контроля технологических процессов.

Рентгеновские спектры, возникающие при бомбардировке атомов мишени тяжёлыми ионами высокой энергии, дают информацию о распределении излучающих атомов по кратности внутренних ионизаций.



Рентгеноэлектронная спектроскопия находит применение для определения энергии внутренних уровней атомов, для химического анализа и определения валентных состояний атомов в химических соединениях. С помощью метода можно исследовать все элементы кроме водорода.

Для твердых тел фотоэлектронная спектроскопия позволяет определить положение уровня Ферми и распределение электронной плотности.

При изучении адсорбции могут быть установлены:

- характер присоединения молекулы к поверхности;
- тип взаимодействия молекулы с поверхностью;
- роль различных молекулярных орбиталей во взаимодействии с поверхностью и пр.

Важной характеристикой является изменение интенсивности полосы при изменении угла  $\alpha$  между направлением фотонов и нормалью к поверхности, а также угла  $\beta$  между нормалью к поверхности и направлением вылета фотоэлектронов. Установлено, например, что молекула CO присоединяется по граням (111) кристаллов Pt и Pd таким образом, что ось CO располагается вертикально, а при адсорбции по грани Pt (110) ось CO отклонена от нормали к поверхности на  $26^\circ$ . Относительные интенсивности полос фотоэлектронных спектров позволяют качественно судить о составе атомных орбиталей, линейная комбинация которых образует данную молекулярную орбиталь. Описание техники эксперимента и теоретических положений см. [8, 12, 13].



Важнейшей особенностью метода **РФЭС** является то обстоятельство, что фотоэлектронные пики подвержены существенным химическим сдвигам, т.е. энергия связи электронов зависит от химического окружения атома. Действительно, энергия электрона на внутренних оболочках определяется кулоновским взаимодействием с другими электронами и притягивающим потенциалом ядра. Чем больше электроотрицательность окружения, тем меньше электронная плотность, связанная с валентными электронами, и тем больше энергия связи электронов на внутренних оболочках. Эти сдвиги хорошо различимы, их величина может достигать 8-12 эВ. Значения энергии связи для атомов, входящих в состав различных химических соединений, табулированы, что позволяет проводить химический (а не только атомарный) анализ образцов путем сравнения экспериментальных энергий связи с табличными. РФЭС обеспечивает абсолютную чувствительность на уровне одной десятой монослоя ( $10^{-6}$ - $10^{-9}$  г).

С использованием РФЭС можно исследовать как проводящие образцы, так и диэлектрики, в том числе, полимеры. В последнем случае особенно важно добиться компенсации заряда, накапливающегося на образце вследствие фотоэлектронного эффекта, так как зарядка образца приводит к изменению энергий связи. Для этого образец в процессе получения фотоэлектронного спектра дополнительно облучается потоком медленных электронов.

До появления метода фотоэлектронной спектроскопии, основанного на явлении внешнего фотоэффекта, экспериментальную информацию об электронном строении атомов и молекул в основном получали из оптических спектров и спектров неупругого рассеяния электронов.

**ФЭС** – метод изучения электронного строения вещества, основанный на явлении фотоэффекта с использованием УФ – излучения. При поглощении фотона атомом среды испускается электрон (фотоэлектрон), причем энергия фотона  $h\nu$  за вычетом энергии связи  $E_{св}$  электрона передается фотоэлектрону и может быть измерена как его кинетическая энергия  $E_{кин}$ :  $E_{св} = h\nu - E_{кин}$ .

### ЭМ, СЭМ, ПЭМ



Электронная микроскопия (**ЭМ, СЭМ, ПЭМ**) позволяет непосредственно определять размер и форму частиц на носителе. Характеристическая длина волны электрона составляет менее 1 Å, что позволяет рассмотреть строение частиц на атомарном уровне. Исследование взаимодействия первичных электронов с образцом позволяет извлечь большой объем информации по его морфологии, кристаллографическому строению и химическому составу. Сканирующий электронный микроскоп (сканирующая электронная микроско-

пия, СЭМ) имеет растровое устройство, позволяющее перемещать узкий электронный пучок по поверхности, при этом детектируются вторичные, либо рассеянные назад электроны, вылетающие с различных участков поверхности. Контраст поверхности определяется ориентацией поверхности: поверхность, ориентированная к приемнику, выглядит светлее, чем поверхность, направленная в сторону от него. Вторичные электроны имеют энергию 5-50 эВ и зарождаются в поверхностном слое образца. Рассеянные назад электроны идут от более глубоких слоев и несут информацию о составе образца, поскольку более тяжелые элементы рассеивают электроны лучше и дают более светлое изображение.

**Метод ПЭМ** – просвечивающая электронная микроскопия – устройство подобное оптическому микроскопу, в котором оптические линзы заменены на электромагнитные. В ПЭМ пучок первичных электронов высокой энергии и плотности проходит через конденсатор, в котором формируется параллельный поток электронов, падающих на образец. Поскольку поглощение электронов в образце определяется его толщиной и плотностью, то прошедшие электроны формируют двумерную проекцию массы образца, которая контрастируется методами электронной оптики с целью получения изображения в светлом тоне. Изображения в темном тоне формируются с помощью дифрагировавших электронов, направление движения которых составляет небольшой угол с пучком прошедших электронов. Типичные параметры ПЭМ: энергия электронов 100-200 кэВ, вакуум –  $10^{-6}$  мбар, разрешение 0,5 нм, увеличение от  $3 \cdot 10^5$  до  $10^6$ .

В определении параметров катализаторов просвечивающая электронная микроскопия используется наиболее часто. В общем случае обнаружение частиц на носителе возможно, если имеется значительный контраст между частицами и носителем. Это является препятствием для исследования высокодисперсных частиц, в частности, на оксидных носителях.

Кроме спектральных, хотелось бы отметить методы, которые позволяют выявить неоднородность поверхности катализаторов, что является крайне важным. Неоднородность проявляется в том, что по мере увеличения степени заполнения поверхности снижается *дифференциальная теплота адсорбции*. Для их определения в вакуумированную систему с катализатором вводят малыми порциями адсорбат и измеряют теплоту адсорбции, выделяющуюся при каждом вводе адсорбата. Полученные зависимости теплоты адсорбции от степени заполнения свидетельствуют о характере энергетической однородности или неоднородности поверхности.



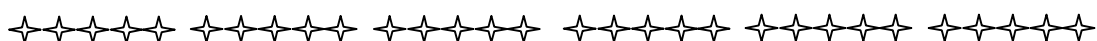
Изменение изотопного состава фракций десорбированного адсорбата в зависимости от характера поверхности.

**Дифференциальный изотопный метод (ДИМ)**, предложенный С.З. Рогинским в 60-е годы XX в. Определение неоднородности поверхности проводят с использованием стабильных или радиоактивных изотопов, например, сорбция стабильных изотопов кислорода  $^{16}\text{O}_2$ ,  $^{17}\text{O}_2$  и  $^{18}\text{O}_2$ . Если поверхность неоднородна, то при адсорбции сначала будут заполняться адсорбционные центры с высоким адсорбционным потенциалом, а потом – с более низким. При десорбции будет обратная картина – сначала молекулы десорбируются со слабых адсорбционных центров, а затем – с более сильных.

Измерения проводят следующим образом – запускают небольшую порцию одного изотопа (около трети монослоя), а затем адсорбируют второй изотоп в количестве, достаточном для заполнения второй трети монослоя, далее адсорбируют третий изотоп до полного заполнения монослоя. Десорбцию проводят ступенчато – маленькими фракциями и измеряют изотопный состав каждой фракции. Если состав всех фракций одинаков, то поверхность однородна, если он различен – сначала будет десорбироваться изотоп, который сорбировался последним, т.е. поверхность неоднородна.

Неоднородность поверхности можно выявить и другими методами, например, методом **термодесорбции**. Если на поверхности есть центры с различным адсорбционным потенциалом, то молекулы реагента будут адсорбироваться на них в разных формах, образуя адсорбционные комплексы различной структуры и с разной силой связывания. А при программированном нагреве десорбция разных адсорбированных форм будет происходить при различных температурах. Таким образом, можно получить картину распределения адсорбционных центров.

( **Практическое занятие №2**. Расшифровка и анализ различных видов молекулярных спектров. При проведении занятия рекомендуется использовать материал, приведенный в [13] )



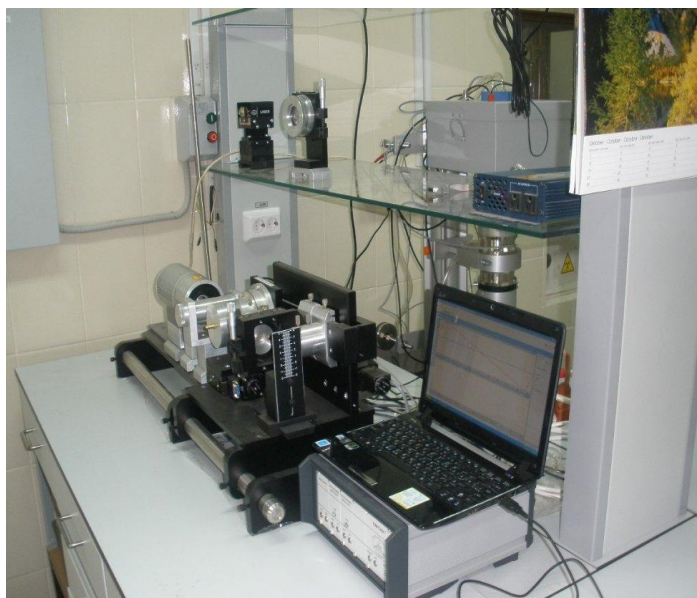
### Лекция 3

**Современные методы определения характеристик гетерогенных катализаторов. Основы различных физико-химических методов исследования структуры катализаторов (МС, МСВИ, РНИ, ОРР, ИКС, ДМЭ, СЗМ, АСМ, СТМ)**

#### МС

**Эффект Мессбауэра** – физическое явление, наблюдающееся в твердых телах. Оно состоит в испускании гамма-луча радиоактивным атомом, находящимся в связанном состоянии, без потери части энергии гамма-излучения за счет эффекта отдачи ядра и резонансном поглощении испущенного гамма-луча ядром стабильного атома, также находящегося в связанном состоянии. Это открытие, отмеченное Нобелевской премией по физике, было сделано в 1958 г.

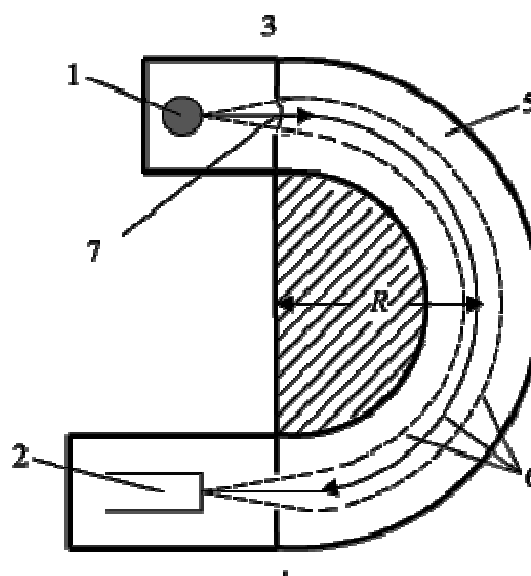
немецким аспирантом Рудольфом Мессбауэром, диссертационная работа которого была посвящена изучению влияния температуры на поглощение гамма-излучения ядрами. В своей работе он использовал радиоактивный нуклид осмий-191, претерпевающий  $\beta$ -распад с образованием радиоактивного иридия-191, переход которого в стабильное состояние сопровождается испусканием гамма-лучей. Неожиданный эффект, проявившийся в эксперименте,



заклучался в том, что вопреки ожиданию, понижение температуры приводило к усилению ядерной флуоресценции. Мессбауэру этого оказалось достаточным, чтобы понять, что речь идет о новом физическом явлении. Правильность предложенного им объяснения, несмотря на то, что на первый взгляд оно представлялось, по меньшей мере, странным, вскоре была подтверждена другими работами, продемонстрировавшими существование аналогичного эффекта для других нуклидов. Дальнейшие исследования в этом направлении быстро привели к созданию нового метода физико-химической диагностики твердых веществ, получившего название «*мессбауэровская спектроскопия*».

Чтобы перейти от эффекта Мессбауэра (явления ядерного гамма-резонанса) к мессбауэровской спектроскопии, потребовалось найти какой-то способ модулировать энергию гамма-лучей по величине. Эта задача была изящно решена с помощью эффекта Допплера: движение источника  $\gamma$ -излучения в направлении наблюдателя, каковым в мессбауэровском эксперименте, как правило, является поглотитель или от него со скоростью  $v$ , имеющей, соответственно, знак  $+$  или  $-$ , приводит к изменению энергии поглощаемого гамма-кванта на величину  $\pm \delta_D = \pm (v/c) \cdot E_\gamma$ , где  $c$  - скорость света. Подстановка  $E_\gamma (^{119}\text{Sn}) = 23,88 \text{ кэВ}$  в уравнение показывает, что изменение энергии, отвечающее доплеровской скорости  $-v = 1 \text{ мм/с}$ , составляет примерно  $10^{-7} \text{ эВ}$ , т.е. для рассматриваемого мессбауэровского перехода оно сопоставимо по порядку величины с  $E = 0,25 \cdot 10^{-7} \text{ эВ}$ .

Процесс испускания гамма-квантов источником происходит изо-



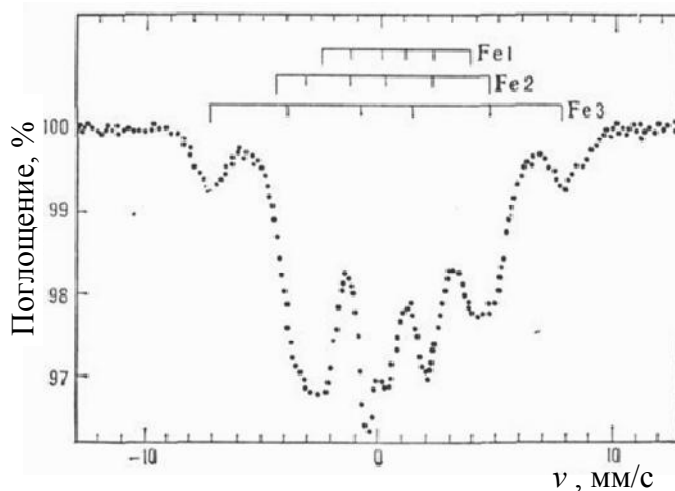
Магнитный спектрометр

тропно, т.е. с равной вероятностью во всех направлениях. С помощью свинцового экрана, имеющего отверстие, пучок гамма-квантов «коллимируют» в направлении детектора. На пути пучка устанавливают поглотитель. Поглотитель чаще всего представляет собой небольшое количество анализируемого порошкообразного вещества, равномерно распределенного по поверхности или объему измерительной ячейки. Если исследуемого вещества недостаточно для заполнения поверхности ячейки так, чтобы на ней не осталось незаполненных участков, перед проведением измерений образец смешивают с подходящим инертным наполнителем, не содержащим мессбауэровского элемента. В качестве такого инертного наполнителя при съемке спектров  $^{57}\text{Fe}$  можно использовать, например, сахарную пудру, растертый порошок активированного угля, порошок нитрида бора и другие вещества, лишь незначительно ослабляющие проходящий через них пучок гамма-квантов за счет нерезонансного поглощения, обусловленного фотоэффектом.

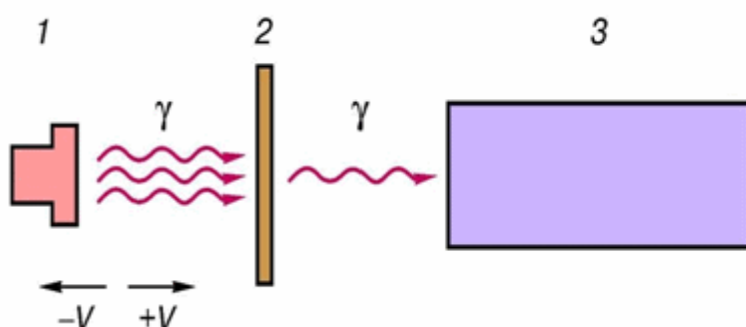
Несмотря на то, что съемка мессбауэровского спектра иногда может занять несколько дней или даже недель, информацию, содержащуюся в спектрах, можно тем не менее считать полученной «мгновенно». Это связано с тем, что возбужденное состояние, при распаде которого излучается мессбауэровский гамма-квант, характеризуется по обычным меркам очень коротким временем жизни. Это позволяет уподобить резонансный гамма-квант «мгновенной вспышке», дающей возможность увидеть то, что представляло собой окружение резонансного ядра в течение промежутка, сравнимого с временем жизни возбужденного состояния. По этой причине анализ мессбауэровских спектров в ряде случаев позволяет выяснить происхождение усредненных свойств, проявляющихся при использовании методов, обладающих большим характеристическим временем измерения, чем в мессбауэровских экспериментах ( $\tau_{\text{MS}}$ ). Естественно, что сказанное не относится к случаю, когда речь идет о каком-то процессе, протекающем во время регистрации спектра с соизмеримой с ней скоростью. Например, если речь идет об окислении образца на воздухе, спектральные вклады исходного и окисленного состояний будут зависеть от продолжительности измерений.

### ***Применение мессбауэровской спектроскопии в гетерогенном катализе***

Как правило, твердый катализатор представляет собой, достаточно сложную систему, содержащую мелкие частицы «активной фазы» диаметром 1-10 нм, распределенные по большой поверхности (порядка  $500 \text{ м}^2/\text{г}$ ) «инертного» носителя. В случае, когда активная фаза содержит мессбауэровский элемент, анализ спектров дает возможность получить информацию о свойствах катализатора и исполь-



зовать ее для объяснения особенностей протекания изучаемой реакции. Мессбауэровский элемент также может входить в состав одного из газообразных реагентов, адсорбирующихся на частицах катализатора. Известно, что назначение катализатора в общем случае заключается в том, чтобы сделать возможным



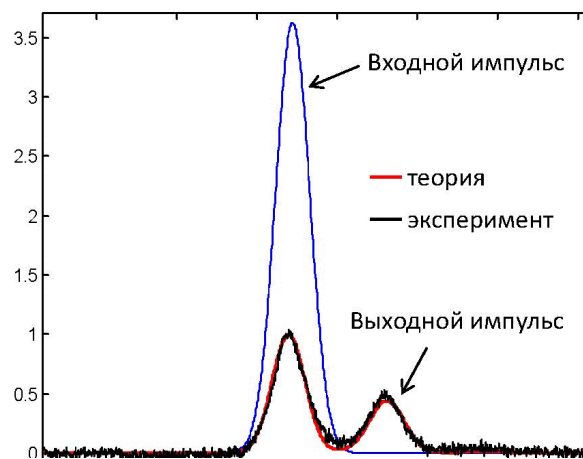
протекание реакции по пути, требующему более низкую энергию активации. В каждом конкретном случае задача сводится к выяснению того, что представляет собой путь реакции и почему его появление становится возможным в присутствии именно данного катализатора.

Естественно, что ответ на этот вопрос невозможен, если отсутствует детальная информация о состоянии границы раздела фаз. Для получения достаточно полных сведений о границе раздела фаз требуется привлечение многих методов диагностики. Среди них в некоторых случаях мессбауэровская спектроскопия оказывается особенно эффективной. Поскольку каталитическая активность так или иначе связана с границей раздела фаз, активная фаза катализатора должна обладать достаточно высокой удельной поверхностью, т.е. частицы активной фазы должны либо иметь малый размер, либо обладать высокой пористостью. Для предотвращения спекания частиц в процессе работы катализатора их изолируют друг от друга, применяя носитель, также имеющий высокую удельную поверхность. Для улучшения свойств катализатора часто используют специальные добавки – промоторы, что приводит к изменению состава границы раздела фаз. Кроме того, состав поверхности может претерпевать изменения в зависимости от свойств газовой среды. Иными словами, поверхность катализатора следует рассматривать в качестве динамической системы. Однако даже в тех случаях, когда состав и структура границы раздела достаточно хорошо известны, – это лишь необходимая предпосылка для выяснения главного вопроса о характере взаимодействий молекул газа с поверхностью, приводящих к появлению нового (каталитического) пути реакции.

Обычно выделяют два подхода: «локальный», основанный на рассмотрении конфигурации взаимного расположения отдельных атомов или групп атомов, и «коллективный», в котором используются представления зонной теории. Химические превращения на границе раздела фаз часто зависят от взаимодействий нанесенной фазы с носителем, в действительности не являющимся инертным с точки зрения каталитической реакции. Каталитические свойства, как правило, весьма чувствительны к особенностям методики приготовления катализатора. По этой причине исследование различных стадий синтеза катализатора может стать дополнительным источником информации, необходимой для оптимизации его характеристик. В общем случае следует также считаться с тем, что физико-химическое состояние катализатора до проведения реакции, в

процессе реакции и после ее завершения или (и) хемосорбции может существенно различаться. Поэтому диагностика состояния катализатора должна проводиться на каждой стадии процесса. Сказанное дает достаточное представление о сложности обсуждаемого вопроса.

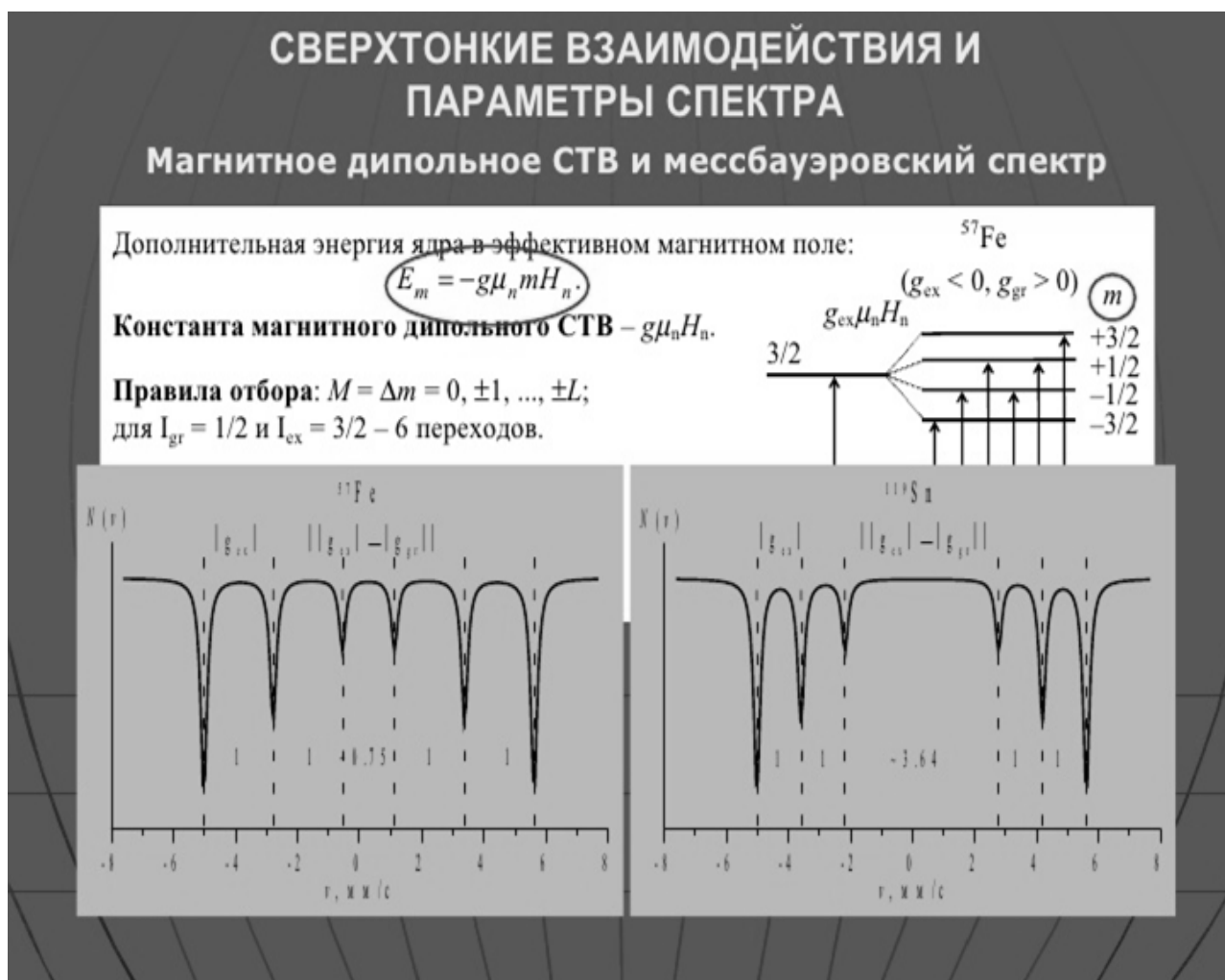
Выясним теперь, насколько условия проведения мессбауэровских измерений совместимы с требованиями каталитических экспериментов. Как отмечалось, ядерный гамма-резонанс в большинстве случаев является источником информации об атомах, находящихся в объеме частиц. В случае нанесенного катализатора высокая проникающая способность гамма-излучения позволяет “заглянуть” в поры, на которые приходится основная часть поверхности носителя. Для получения информации о поверхностных атомах активной фазы необходимо, чтобы их спектральный вклад был достаточно высоким. Аналогичное требование предъявляется к хорошему катализатору. С методической точки зрения существенное значение имеет выбор оптимальной толщины образца, используемого для проведения мессбауэровских измерений. Величина эффекта должна обеспечивать приемлемую продолжительность измерения, однако в то же время образец не должен быть слишком толстым, обеспечивая отсутствие эффектов насыщения. При проведении экспериментов с катализатором, содержащим небольшие количества мессбауэровского элемента, целесообразно его обогащение резонансным изотопом. Так, в случае железосодержащих катализаторов с носителем типа оксида алюминия использование обогащенного изотопа  $^{57}\text{Fe}$  позволяет исследовать образцы, в которых концентрация железа составляет менее 1 вес. %. Однако для мессбауэровской диагностики катализаторов, содержащих тяжелые элементы, сильно ослабляющие мягкое гамма-излучение за счет фотоэффекта, приходится использовать более “тонкие” образцы, и, соответственно, более высокие концентрации «резонансного элемента». При исследовании каталитических реакций необходимо учитывать высокую реакционную способность поверхностных атомов. По этой причине измерение спектров должно осуществляться непосредственно в реакционной среде без извлечения образца на воздух. Для этой цели разработаны измерительные ячейки различных типов в том числе позволяющие съемку спектров при температуре реакции. В свою очередь спектр, полученный повторно после извлечения катализатора на воздух, даст представление об изменениях, вызванных взаимодействием поверхности с присутствующими в воздухе молекулами кислорода, воды или других веществ. В случае катализаторов приходится считаться с возможностью образования на поверхности раздела фаз особых химических соединений – «поверхностных форм», неизвестных в «обычной химии», что осложняет их идентификацию. Самостоятельной задачей является поиск корреляций между информацией, содержащейся в мес-



мессбауэровских спектрах, всегда являющейся неполной применительно к любой каталитической реакции, и результатами каталитических тестов, характеризующих изучаемый процесс в целом.

**Основные достоинства метода:**

- мессбауэровский спектр – источник сведений об электронной оболочке резонансного атома и его локальном окружении в твердом теле. Спектральные параметры (изомерный сдвиг, квадрупольное расщепление, магнитное сверхтонкое поле) позволяют охарактеризовать состояние не только самого мессбауэровского атома, но и соседей, с которыми он образует химические связи;
- «динамические параметры» мессбауэровского спектра (f-фактор, доплеровский сдвиг второго порядка, эффект Гольданского-Карягина) позволяют получать разнообразную информацию о тепловых колебаниях как отдельных атомов, так и атомных группировок в структуре твердого тела;



– интенсивность резонансного поглощения (площадь спектра), зависит от содержания мессбауэровского элемента, что позволяет проведение количественных определений. Являясь неdestructивным методом физико-химической диагностики, мессбауэровская спектроскопия обеспечивает получение данных, непосредственно относящихся к веществу в твердом состоянии;



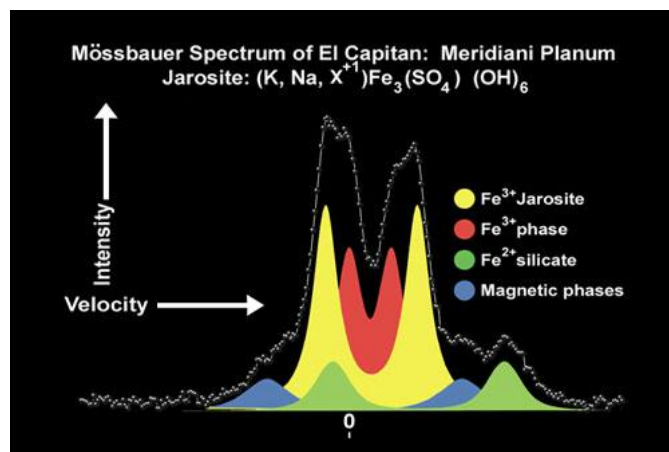
– мессбауэровская спектроскопия – инструмент исследования быстрых процессов. Это становится возможным благодаря сравнительно малому, по химическим меркам, времени жизни мессбауэровского уровня, а также – достаточно высокой частоте ларморовой прецессии ядерных спинов;

– мелкокристаллические и рентгеноаморфные вещества пригодны для изучения методом мессбауэровской спектроскопии. В случае веществ, способных находиться в магнитно-упорядоченном состоянии, мессбауэровские спектры позволяют охарактеризовать гранулометрический состав наночастиц.

### **Недостатки метода**

Главный недостаток метода заключается в очень малом числе «мессбауэровски активных элементов», реально пригодных для химических исследований. По сути такие элементы можно пересчитать на пальцах: железо ( $^{57}\text{Fe}$ ), олово ( $^{119}\text{Sn}$ ), сурьма ( $^{121}\text{Sb}$ ), европий ( $^{151}\text{Eu}$ ). В некоторых случаях этот недостаток удается частично восполнить, используя «зондовую мессбауэровскую спектроскопию, т.е. исследуя спектры удобных мессбауэровских изотопов, введенных в исследуемое вещество в виде примесных добавок. Особенно интересные возможности открывает применение «немагнитных» катионов  $^{119}\text{Sn}$  для изучения магнитно-упорядоченных веществ. Это обусловлено спиновой поляризацией  $^{119}\text{Sn}$ , приводящей к появлению магнитной сверхтонкой структуры, отсутствующей в спектрах собственных соединений олова.

Следует помнить, что, применяя примесные катионы в качестве зондовых, их спектры иногда могут оказаться нерепрезентативными, т.е. содержащаяся в них информация нельзя безоговорочно использовать для интерпретации свойств основного вещества [15].



### **МСВИ**

**Масс-спектрометрия вторичных ионов** *сокр.*, **МСВИ**; **ВИМС** (англ. *secondary ionization mass spectrometry сокр.*, **SIMS**) — деструктивный метод химического анализа поверхности, основанный на ионизации молекулярных или атомных монослоев посредством бомбардировки вещества сфокусированным пучком ионов ( $\text{Xe}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ga}^+$  и др.) с энергией до нескольких кэВ.

При бомбардировке поверхности вещества ионами, которые называют первичными, с кинетической энергией несколько кэВ происходит десорбция как нейтральных частиц, так и их ионов (см. рис.). В качестве бомбардирующих поверхность первичных ионов используют ионы инертных газов ( $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Xe}^+$ ), кислорода ( $\text{O}_2^+$ ,  $\text{O}^-$ ), а также металлов ( $\text{Ga}^+$ ,  $\text{In}^+$ ,  $\text{Bi}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ). Образующиеся при де-

сорбции ионы называют вторичными, регистрируемый масс-спектр которых дает информацию о химическом составе поверхности анализируемого материала.

Выход вторичных ионов в масс-спектрометр зависит от целого ряда факторов: массы первичных ионов, угла падения пучка на поверхность, угла приема выбитых ионов и состава поверхности материала. Чтобы гарантировать максимальную степень ионизации выбитых нейтральных атомов, на образец направляют пучок низкоэнергетических ионов, движущихся в цилиндрически симметричном магнитном поле. Для количественного анализа строят калибровочные кривые, поскольку коэффициент выхода вторичных ионов зависит от химического состава поверхностного слоя. Например, при одинаковых условиях выход ионов меди из алюминиевого сплава, содержащего 2% меди, превышает их выход из чистой меди.

Различают три типа **МСВИ**:

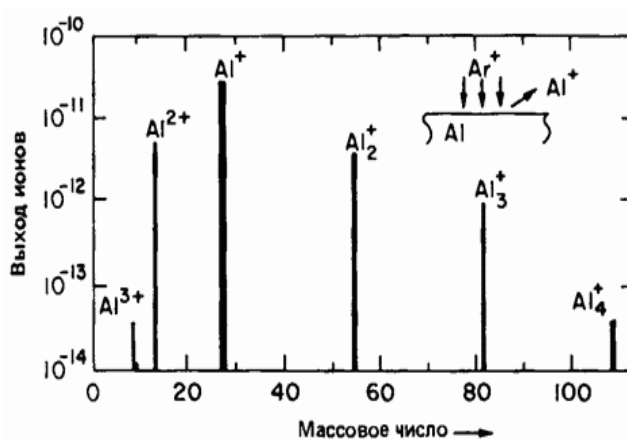
– статический – элементный анализ поверхностного монослоя;

– динамический – определение элементного состава нескольких слоев как функции глубины;

– **МСВИ**-изображение – сочетание двух предыдущих подходов, позволяющее установить соотношения между химическим составом и морфологией поверхности.

Современные методы **МСВИ** с применением системы фокусировок и использованием  $Ga^+$  в качестве ионного пучка позволяют достичь разрешения 50–60 нм.

Масс-спектрометрия вторичных ионов имеет гораздо большую чувствительность по сравнению с другими методами химического анализа поверхности (рентгеновским микроанализом, оже-спектроскопией), что позволяет обнаружить примеси или допирующие добавки с концентрацией порядка нескольких промилле.



- Масс-спектрометр — это вакуумный прибор, использующий физические законы движения заряженных частиц в магнитных и электрических полях, и необходимый для получения масс-спектра



У **МСВИ** есть недостатки: метод является деструктивным, поскольку с поверхности последовательно удаляются атомные слои; существует проблема в калибровке **МСВИ** масс-спектрометра, так как выход определенного иона ощутимо зависит от концентрации других элементов. Кроме того, для расшифровки спектра требуется знать изотопный состав и заряд образующихся ионов. **МСВИ** как метод поверхностного анализа на-

ходит свое применение в работе с полимерными материалами (определение состава олигомеров и структуры мономерных звеньев, выявление добавок), а также металлами, стеклом, бумагой, полупроводниковыми материалами, лекарственными средствами, биоматериалами, красками и покрытиями на разнообразных подложках.

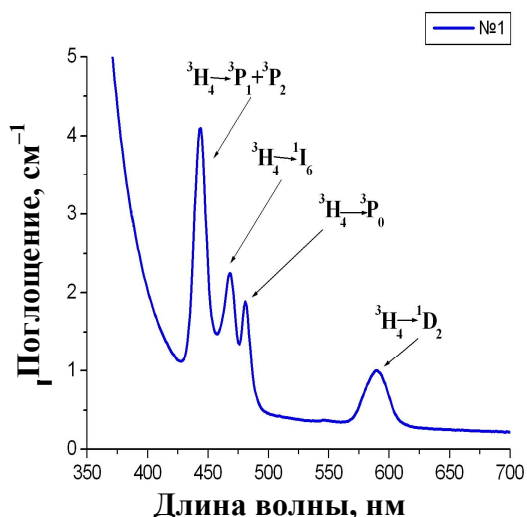
## РНИ

**РНИ** – рассеяние низкоэнергетических ионов. Метод основан на упругом рассеянии пучка ионов атомов благородных газов с энергией в несколько кэВ на поверхности твердого образца. Энергия рассеянных ионов определяется законами сохранения энергии и импульса и массой атомов твердого тела, на котором собственно и происходит рассеяние. Если детектор ионов расположен под углом  $90^\circ$  по отношению к падающему лучу, то легко получить соотношение:

$$E/E_0 = (M_m - M_{ion}) / (M_m + M_{ion}),$$

где  $E_0$  и  $E$  – энергия падающих ионов и их энергия после рассеяния, соответственно,  $M_{ion}$  – масса падающего иона,  $M_m$  – масса атома, с которым столкнулся ион.

Приведенное соотношение показывает, что спектр энергии рассеянных ионов эквивалентен спектру масс поверхностных атомов. Слева, на рисунке приведен **РНИ**-спектр для медного катализатора, нанесенного на оксид алюминия. Спектр показывает, что в соответствии с приведенной формой, первичные ионы при столк-



новении с тяжелыми элементами теряют меньше энергии, чем при столкновении с легкими элементами. Дисперсность частиц меди отражена в отношении интенсивностей пиков **Cu** : **Al** в соответствующем **РНИ** – спектре. Здесь получаемая информация аналогична той, которую мы имеем из **РФЭС**. Однако в данном случае получаемая информация относится исключительно к поверхностному слою. Следующие факторы определяют интенсивность рассеянного пучка: 1) сечение рассеяния для пары «падающий ион/атом мишени» и 2) вероятность нейтрализации ионов при их взаимодействии



вии с твердым телом. Именно последний фактор обеспечивает высокую чувствительность РНИ-спектроскопии к поверхностному слою: так для ионов He с энергией 1 кэВ, прошедших через один поверхностный слой, вероятность нейтрализации составляет 99 %. То есть большинство ионов, попавших в детектор, рассеиваются на внешнем слое атомов. Теории, позволяющей правильно рассчитывать сечения рассеяния и вероятность нейтрализации, в настоящее время не существует. Тем не менее, существуют вполне адекватные процедуры, позволяющие находить эти характеристики на основе данных, полученных для образцов сравнения. Способность РНИ-спектроскопии дать количественную информацию о составе внешнего слоя многокомпонентных материалов делает его мощным инструментом в изучении катализаторов.

Эквивалентным методу РНИ-спектроскопии является метод **ОРР** – *обратного резерфордовского рассеяния*. Отличие последнего от РНИ заключается в том, что в нем используются ионы высокой энергии. Обычно используется рассеяние таких ионов, как  $H^+$  и  $He^+$ , с энергией 1–5 МэВ на ядрах атомов мишени [4].

### ОРР

**Концепция метода.** Ядерно-физический метод исследования твердых тел, так называемый метод обратного резерфордовского рассеяния, основан на применении физического явления – упругого рассеяния ускоренных частиц на большие углы при их взаимодействии с атомами вещества. Этот метод достаточно давно используется в ядерной физике для определения состава мишеней путем анализа энергетических спектров обратно рассеянных частиц. Аналитические возможности резерфордовского рассеяния легких частиц получили широкое применение в различных областях физики и техники, начиная от электронной промышленности и заканчивая исследованиями структурных фазовых переходов в высокотемпературных соединениях. Возможная схема применения метода показана на рисунке. Коллимированный пучок ускоренных частиц с массой  $M_1$ , порядковым номером  $Z_1$  и энергией  $E_0$  направляется на поверхность объекта исследования. В качестве объекта исследования может быть достаточно тонкая пленка, масса и порядковый номер атомов которой равны, соответственно,  $M_2$  и  $Z_2$ .

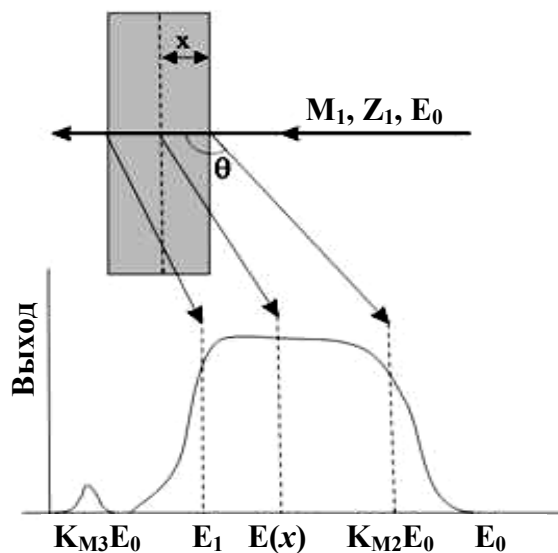
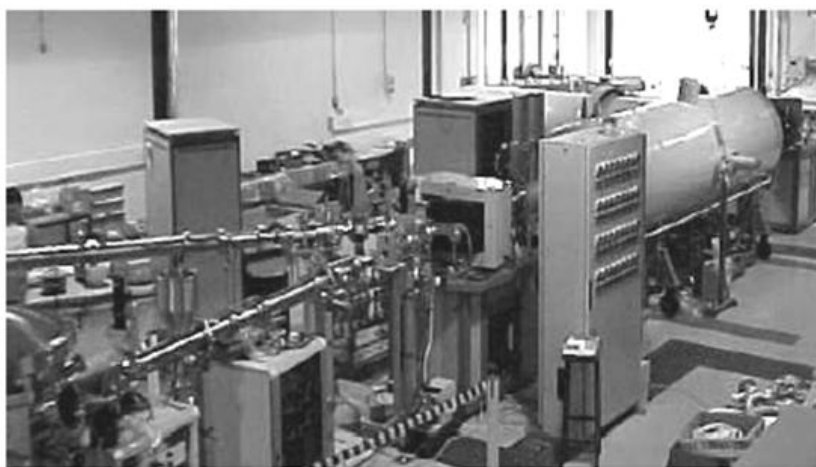


Схема применения метода обратного резерфордовского рассеяния

Часть ионов в пучке будет отражаться от поверхности с энергией  $K_{M2}E_0$ , а часть пройдет вглубь, рассеиваясь затем на атомах мишени. Здесь  $K_M$  – кинематический фактор, определяемый как отношение энергии частицы  $K_M E$  после

упругого рассеяния частицы на угол  $\theta$  на атоме мишени  $M$  к ее значению до столкновения  $E$ . Понятно, что кинематический фактор является функцией угла рассеяния. Рассеянные частицы, имеющие определенную энергию, выходят из мишени в разных направлениях, в одном из которых под углом  $\theta$  к направлению первоначального движения регистрируется их число и энергия. Если энергии частиц анализирующего пучка достаточно для того, чтобы достичь задней поверхности мишени, то рассеянные атомами этой поверхности частицы будут иметь энергию  $E_1$ . Общая картина рассеянных от пленки ионов представляет собой энергетический спектр обратно рассеянных частиц. В случае присутствия на поверхности пленки примеси, масса атомов которой равна  $M_3$ , на энергетических спектрах обратного рассеяния появится пик в области энергий  $K_{M_3}E_0$ . Пик будет расположен в низкоэнергетической области спектра, если  $M_3 < M_2$  и в высокоэнергетической, если  $M_3 > M_2$ .



*Тандемный ускоритель ионов*

Как следует из вышеизложенного, метод обратного Резерфордского рассеяния предполагает передачу энергии при процессах упругих взаимодействий двух тел. Это означает, что энергия налетающей частицы  $E_0$  должна быть намного больше энергии связи атомов в твердых телах. Поскольку последняя составляет величину порядка 10 – 20 эВ, то это условие всегда выполняется, когда для анализа используются ускоренные ионы с энергией в диапазоне от нескольких сотен кэВ до 2 – 3 МэВ. Верхняя граница энергии анализирующего пучка определяется таким образом, чтобы избежать возможных резонансных ядерных реакций при взаимодействии пучка с атомами мишени и примеси. Для экспериментальных исследований используются различные ускорители ионов, например, ускорители Ван-де-Графа. В качестве примера на рисунке показана установка для исследования обратного рассеяния с использованием так называемого тандемного ускорителя ионов.

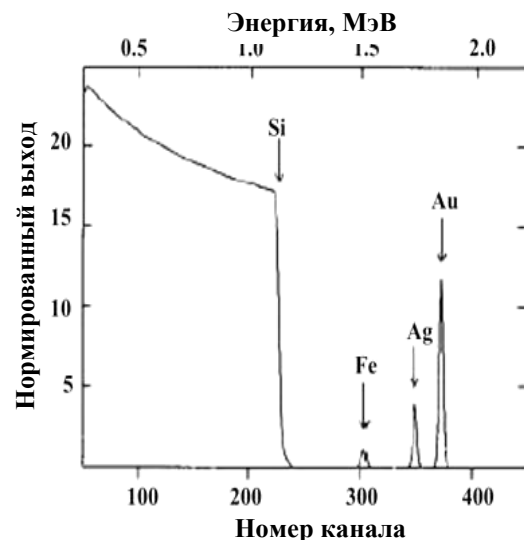
Кинематический фактор  $K_M$  может быть вычислен из модели упругого столкновения двух частиц с массами  $M_1$  и  $M_2$ . Как следует из законов сохранения импульса и энергии, кинематический фактор зависит только от угла рассеяния  $\theta$  и отношения масс частицы и атома мишени  $M_1/M_2$  (см. выше тоже в случае РНИ-спектров):

$$K_{M_2} = \left[ \frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right]^2$$

Таким образом, из зависимости кинематического фактора следует, что, во-первых, измеряя угол рассеяния и энергию рассеянных частиц, можно определить массу рассеивающих частиц, а во-вторых, для достижения хорошей чувствительности метода угол рассеяния должен быть достаточно большим, а масса налетающих частиц не слишком малой. Поскольку энергетическое разрешение используемых детекторов обычно не менее 20 кэВ, то для наиболее оптимальных условий экспериментов выбирают угол рассеяния порядка  $160^\circ$ , а в качестве анализирующего пучка обычно используют ускоренные ионы гелия.

### Аналитические возможности метода

Изложенные представления о возможностях метода в элементной избирательности и чувствительности к малым количествам примесных атомов касались лишь атомов, локализованных на поверхности мишени. Применение метода для определения пространственного распределения примесей и дефектов основано на возможности регистрировать разницу в энергии частиц  $\Delta E$ , рассеянных атомами, находящимися на разной глубине. Частица, попадающая в детектор, претерпев акт упругого рассеяния на некоторой глубине  $x$ , имеет меньшую энергию, чем частица, рассеянная атомами вблизи поверхности. Это связано, во-первых, с потерями энергии на пути в мишень и из нее, а, во-вторых, из-за различий в потерях энергии при упругом взаимодействии частицы с атомами, находящимися на поверхности и на глубине  $x$  [16].



Энергетический спектр ионов гелия с энергией 2 МэВ обратнорассеянных ионов

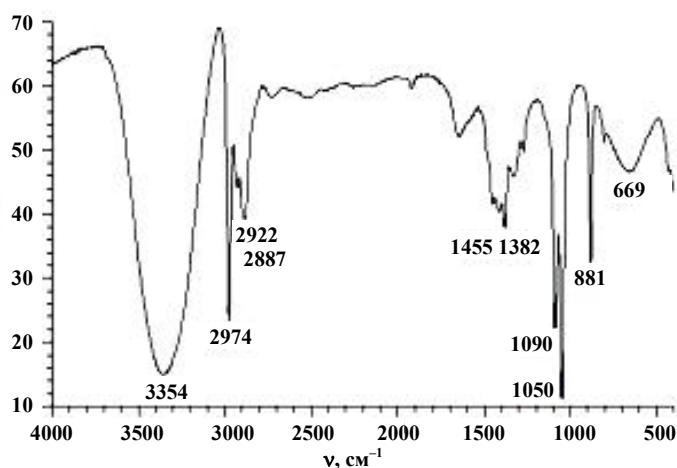
На рисунке, приведенном выше, показан пример энергетического спектра обратного рассеяния ионов. Стрелками отмечены положения пиков тех элементов, которые содержатся на поверхности исследуемого образца. Вместе с тем обнаружение той или иной примеси связано не только с энергетическим разрешением детектора, но и с количеством этой примеси в мишени, иными словами, с величиной сигнала от данной примеси на энергетическом спектре. Величина сигнала в спектрах обратного рассеяния зависит от порядкового номера элемента как  $Z_i^2$ .

### ИКС

**ИКС – инфракрасная спектроскопия** в катализе наиболее часто применяется для идентификации адсорбированных соединений и изучения механизма их хемосорбции на поверхности катализаторов. Довольно часто инфракрасные

спектры зондовых молекул **CO** и **NO** содержат ценную информацию о природе адсорбционных центров на поверхности катализаторов. Теория спектров достаточно подробно рассмотрена в учебном пособии [13] и изучалась в курсе физической химии. Напомним основные положения.

**ИК-спектроскопия** – раздел спектроскопии, включающий получение, исследование и применение спектров испускания, поглощения и отражения в инфракрасной области спектра. Инфракрасная спектроскопия занимается главным образом изучением молекулярных спектров, так как в ИК области расположено большинство колебательных и вращательных спектров молекул. Наиболее широкое распространение получило исследование спектров поглощения, которые возникают в результате поглощения ИК-излучения при прохождении его через вещество. Это поглощение носит селективный характер и происходит на тех частотах, которые совпадают с некоторыми

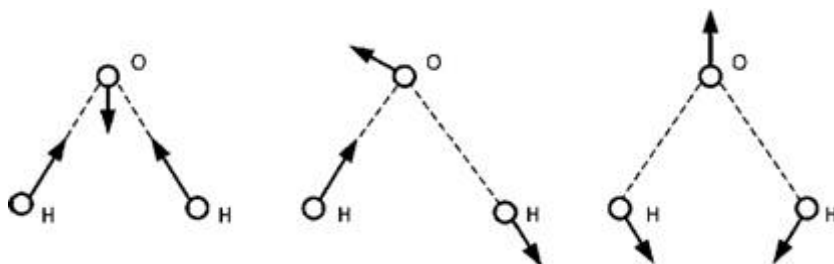


собственными частотами колебаний атомов в молекулах вещества и с частотами вращения молекул как целого, а в случае кристаллического вещества с частотами колебаний кристаллической решетки. В результате интенсивность ИК-излучения на этих частотах резко падает – образуются полосы поглощения. Количественная связь между интенсивностью  $I$  прошедшего через вещество излучения, интенсивностью падающего излучения  $I_0$  и величинами, характеризующими поглощающее вещество, дается законом Бугера-Ламберта-Бера. На практике обычно ИК-спектр поглощения представляют графически в виде зависимости от частоты  $\nu$  (или длины волны  $\lambda$ ) ряда величин, характеризующих поглощающее вещество: коэффициента пропускания  $T(\nu) = I(\nu)/I_0(\nu)$ ; коэффициента поглощения  $A(\nu) = [I_0(\nu) - I(\nu)]/I_0(\nu) = 1 - T(\nu)$ ; оптической плотности  $D(\nu) = \ln[1/T(\nu)] = \chi(\nu)cl$ , где  $\chi(\nu)$ -показатель поглощения,  $c$  - концентрация поглощающего вещества,  $l$  –толщина поглощающего слоя вещества. Поскольку  $D(\nu)$  пропорциональна  $\chi(\nu)$  и  $c$ , она обычно применяется для количественного анализа по спектрам поглощения.

Основные характеристики спектра ИК-поглощения: число полос поглощения в спектре, их положение, определяемое частотой  $\nu$  (или длиной волны  $\lambda$ ), ширина и форма полос, величина поглощения - определяются природой (структурой и химическим составом) поглощающего вещества, а также зависят от агрегатного состояния вещества, температуры, давления и др.

Изучение колебательно-вращательных и чисто вращательных спектров методами ИКС позволяет определять структуру молекул, их химический состав, моменты инерции молекул, величины сил, действующих между атомами в молекуле, и др.

Вследствие однозначности связи между строением молекулы и ее молекулярным спектром инфракрасная спектроскопия широко используется для качественного и количественного анализа смесей различных веществ (например, моторного топлива).



Изменения параметров ИК-спектров (смещение полос поглощения, изменение их ширины, формы, величины поглощения), происходящие при переходе из одного агрегатного состояния в другое, растворении, изменении температуры и давления,

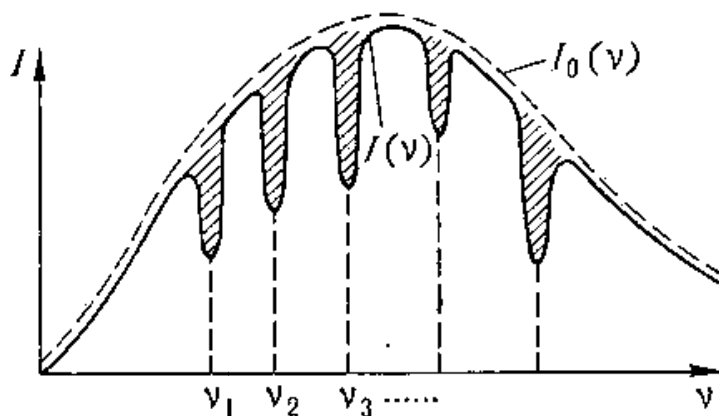
позволят судить о величине и характере межмолекулярных взаимодействий.

ИКС находит применение в исследовании строения полупроводниковых материалов, полимеров, биологических объектов и непосредственно живых клеток. Быстродействующие спектрометры позволяют получать спектры поглощения за доли секунды и используются при изучении быстропротекающих химических реакций. С помощью специальных зеркальных микроприставок можно получать спектры поглощения очень малых объектов, что представляет интерес для биологии и минералогии.

Инфракрасная спектроскопия играет большую роль в создании и изучении молекулярных оптических квантовых генераторов, излучение которых лежит в ИК-области спектра. Методами ИК-спектроскопии наиболее широко исследуются ближняя и средняя области ИК-спектра, для чего изготавливается большое число разнообразных, главным образом, двухлучевых, спектрометров. Далёкая ИК-область освоена несколько меньше, но исследование ИК-спектров в этой области также представляет большой интерес, так как в ней, кроме чисто вращательных спектров молекул, расположены спектры частот колебаний кристаллических решёток полупроводников, межмолекулярных колебаний и др.







Зависимость интенсивности падающего  $I_0(\nu)$  и прошедшего через вещество  $I(\nu)$  излучения.  $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots$  - собственные частоты вещества; заштрихованные области - полосы поглощения

### ДМЭ (ДЭНЭ, LEED)

**ДМЭ – дифракция медленных электронов** – метод исследования структуры поверхности твердых тел, основанный на анализе картин дифракции низкоэнергетических электронов с энергией 30-200 эВ, упруго рассеянных от исследуемой поверхности.

Использование для анализа поверхности электронов именно низких энергий обусловлено двумя основными причинами:

1. Длина волны де-Бройля для электронов с энергией 30–200 эВ составляет примерно 0,1-0,2 нм, что удовлетворяет условию дифракции на атомных структурах, а именно длина волны равна или меньше межатомных расстояний.

2. Средняя длина пробега таких низкоэнергетических электронов составляет несколько атомных слоев. Вследствие этого большинство упругих рассеяний происходит в самых верхних слоях образца, следовательно, они дают максимальный вклад в картину дифракции.

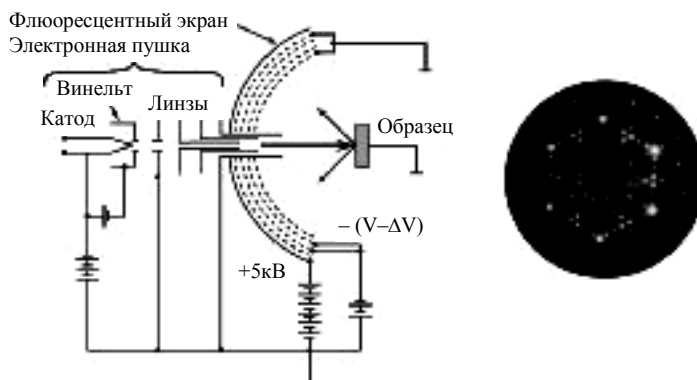
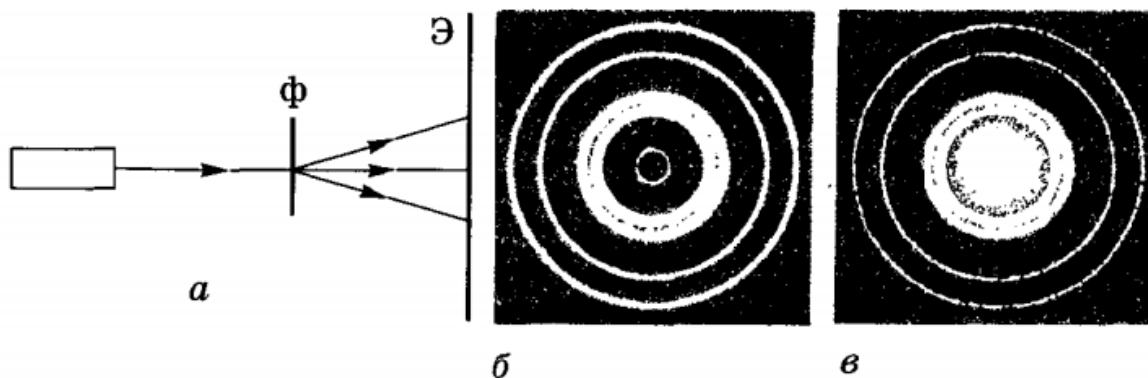


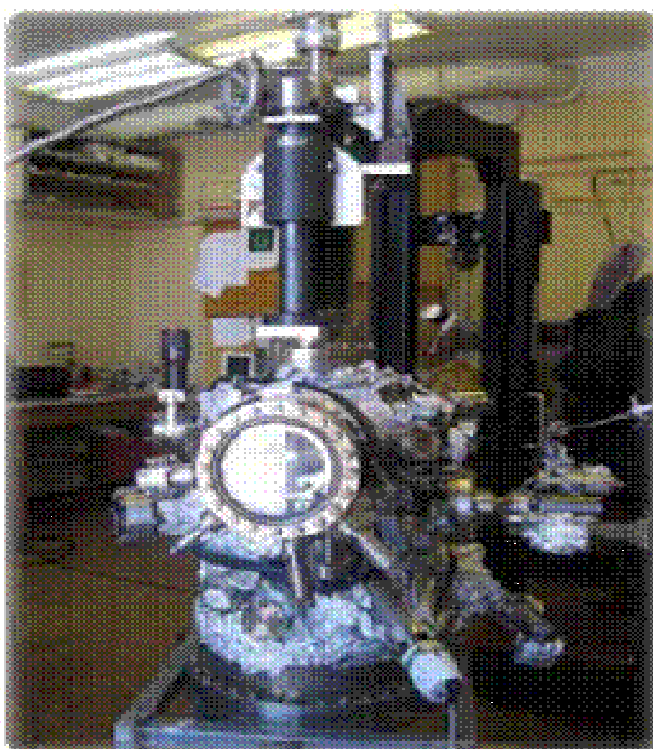
Схема стандартной четырехсеточной установки ДМЭ и вид картины ДМЭ от поверхности Si(111) на флуоресцентном экране



На рисунке представлена схема экспериментальной установки для прямого наблюдения картин ДМЭ. В электронной пушке электроны, испускаемые катодом (находящимся под отрицательным потенциалом  $V$ ), ускоряются до энергии  $eV$ , а затем движутся и рассеиваются на образце в бесполовом пространстве, поскольку первая сетка дифрактометра и образец заземлены. Вторая и третья сетки, находящиеся под потенциалом  $-V - \Delta V$ , служат для отсеечения неупруго рассеянных электронов. Четвертая сетка заземлена и экранирует другие сетки от флуоресцентного экрана, находящегося под потенциалом порядка  $+5$  кВ. Таким образом, электроны, упруго рассеянные на поверхности образца, после прохождения тормозящих сеток ускоряются до высоких энергий, чтобы вызвать флуоресценцию экрана, на котором и наблюдается дифракционная картина. В качестве примера на рисунке показана картина ДМЭ от атомарно-чистой поверхности Si(111)7x7.

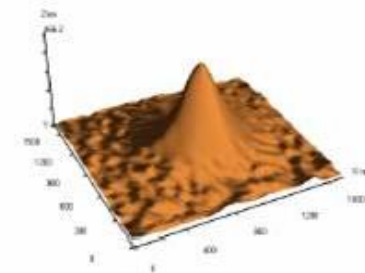
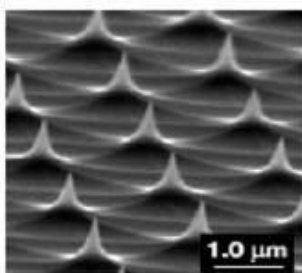
*Метод ДМЭ позволяет:*

- 1) качественно оценить структурное совершенство поверхности - резкими рефлексамии и низким уровнем фона;
- 2) определить обратную решетку поверхности из геометрии дифракционной картины;
- 3) оценить морфологию поверхности по профилю дифракционного рефлекса;
- 4) определить атомную структуру поверхности путем сравнения зависимостей интенсивности дифракционных рефлексов от энергии электронов (I-V кривых), рассчитанных для структурных моделей, по зависимостям, полученным в эксперименте [17].



### СЗМ

Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) – один из мощных современных методов исследования морфологии и локальных свойств поверхности твердого тела с высоким пространственным разрешением. За последние 10 лет сканирующая зондовая микроскопия превратилась из экзотической методики, доступной лишь ограниченному числу исследовательских групп, в широко распространенный и успешно применяемый инстру-



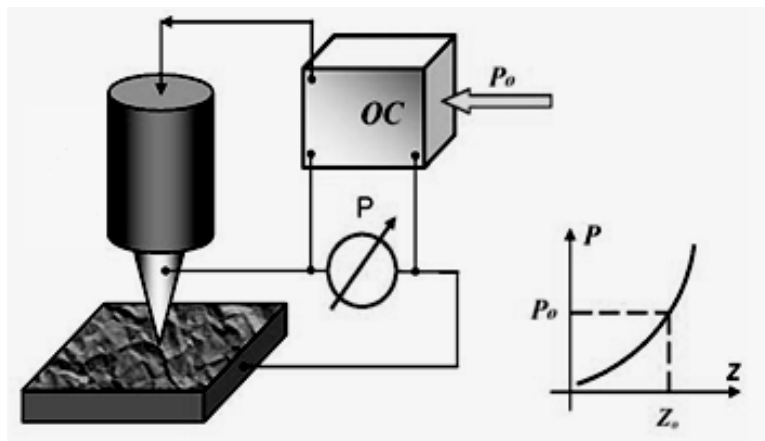
мент для исследования свойств поверхности. В настоящее время практически ни одно исследование в области физики поверхности и тонкопленочных технологий не обходится без применения методов СЗМ. Развитие сканирующей зондовой микроскопии послужило также основой для развития новых методов в нанотехнологии – технологии создания структур с нанометровыми масштабами.

В сканирующих зондовых микроскопах исследование микрорельефа поверхности и ее локальных свойств проводится с помощью специальным образом приготовленных зондов в виде игл.



Рабочая часть таких зондов (острие) имеет размеры порядка десяти нанометров. Характерное расстояние между зондом и поверхностью образцов в зондовых микроскопах по порядку величин составляет 0,1 – 10 нм. В основе работы зондовых микроскопов лежат различные типы взаимодействия зонда с поверхностью. Так, работа туннельного микроскопа основана на явлении протекания туннельного тока между металлической иглой и проводящим образцом; различные типы силового взаимодействия лежат в основе работы атомно-силового, магнитно-силового и электросилового микроскопов.

Рассмотрим общие черты, присущие различным зондовым микроскопам. Пусть взаимодействие зонда с поверхностью характеризуется некоторым параметром  $P$ . Если существует достаточно резкая и взаимно однозначная зависимость параметра  $P$  от расстояния зонд – образец  $P = P(z)$ , то данный параметр может быть использован для организации системы обратной связи (ОС), контролирующей расстояние между зондом и образцом. На рисунке схематично показан общий принцип организации обратной связи сканирующего зондового микроскопа. Система обратной связи поддерживает значение параметра  $P$  постоянным, равным величине  $P_0$ , задаваемой оператором. Если расстояние «зонд – поверхность» изменяется, например, увеличивается, то происходит изменение, соответственно, увеличение параметра  $P$ . В системе ОС формируется разностный сигнал, пропорциональный величине  $\Delta P = P - P_0$ , который усиливается до нужной величины и подается на исполнительный элемент. Исполнительный элемент обрабатывает данный разностный сигнал, приближая зонд к поверхности или отодвигая его до тех пор, пока разностный сигнал не станет равным нулю. Таким образом, можно поддерживать расстояние «зонд-образец» с высокой точностью.



В существующих зондовых микроскопах точность удержания расстояния зонд–поверхность достигает величины  $\sim 0,01 \text{ \AA}$ . При перемещении зонда вдоль поверхности образца происходит изменение параметра взаимодействия  $P$ , обусловленное рельефом поверхности. Система ОС обрабатывает эти изменения, так что при перемещении зонда в плоскости  $X, Y$  сигнал на исполнительном элементе оказывается пропорциональным рельефу поверхности. Для получения СЗМ изображения осуществляют специальным образом – организованный процесс сканирования образца. При сканировании зонд вначале движется над образцом вдоль определенной линии (строчная развертка), при этом величина сигнала на исполнительном элементе, пропорциональная рельефу поверхности, записывается в память компьютера. Затем зонд возвращается в исходную точку и переходит на следующую строку сканирования (кадровая развертка), и процесс повторяется вновь. Записанный таким образом при сканировании сигнал обратной связи обрабатывается компьютером, и затем СЗМ изображение рельефа поверхности  $Z = f(x, y)$  строится с помощью средств компьютерной графики. Наряду с исследованием рельефа поверхности, зондовые микроскопы позволяют изучать различные свойства поверхности: механические, электрические, магнитные, оптические и многие другие. Процесс сканирования поверхности в сканирующем зондовом микроскопе имеет сходство с движением электронного луча по экрану в электроннолучевой трубке телевизора. Зонд движется вдоль линии (строки) сначала в прямом, а потом в обратном направ-



лении (строчная развертка), затем переходит на следующую строку (кадровая развертка). Движение зонда осуществляется с помощью сканера небольшими шагами под действием пилообразных напряжений, формируемых цифро-аналоговыми преобразователями. Регистрация информации о рельефе поверхности производится, как правило, на прямом проходе. Информация, полученная с помощью сканирующего зондового микроскопа, хранится в виде **СЗМ** кадра [14].

### СТМ

Сканирующий туннельный микроскоп (**СТМ**) – первый из семейства зондовых микроскопов - был изобретен в 1981 году швейцарскими учеными Гердом Биннигом и Генрихом Рорером [14,15]. В своих работах они показали, что это достаточно простой и весьма эффективный способ исследования поверхности с пространственным разрешением вплоть до атомарного. Настоящее признание данная методика получила после визуализации атомарной структуры поверхности ряда материалов и, в частности, реконструированной поверхности кремния. В 1986 году за создание туннельного микроскопа Г.Биннигу и Г.Рореру была присуждена Нобелевская премия по физике.



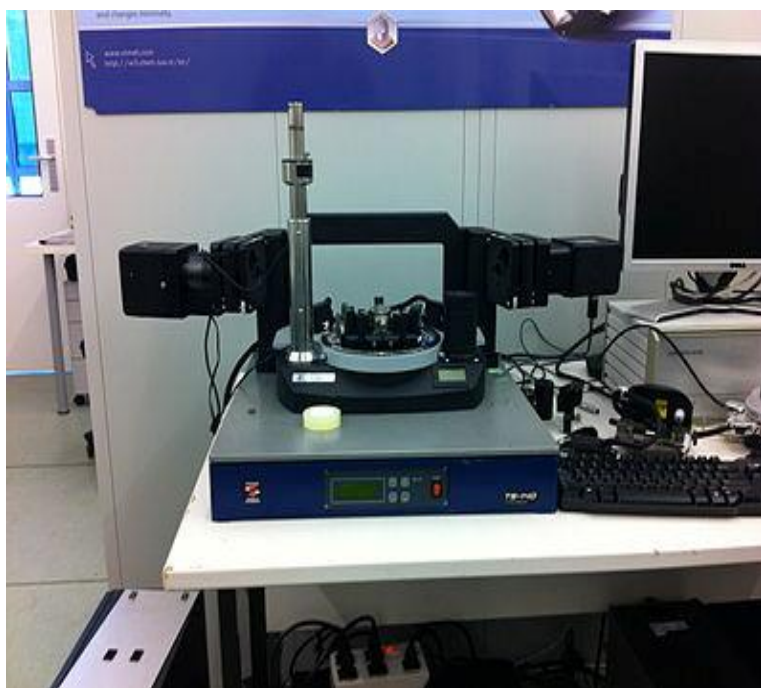
Сканирующая туннельная микроскопия является вершиной сканирующих зондовых методов. В ней очень тонкое острие (радиус кривизны порядка 100 ангстрем) находится близко к поверхности и поддерживается небольшая разность потенциалов (напряжение смещения) между острием и поверхностью. Согласно законам классической физики, между образцом и острием ток не должен проходить, но при расстояниях 0,5 нм в силу вступают законы квантовой механики и электроны начинают туннелировать через зазор, обеспечивая туннельный ток на уровне 1 нА, который поддается измерению. Сканирующий туннельный микроскоп может работать в различных модах. Наиболее часто эксперименты проводятся в условиях постоянства тока. Вся система измерения делается миниатюрной, чтобы обеспечить высокое значение резонансных частот и устанавливается на гасящих вибрацию подставках, чтобы исключить внешние воздействия. Скорость сканирования достаточно высока, поэтому на получение изображения тратится от 1 до 10 с. Снимая одновременно несколько изображений подряд можно проследить за развитием динамических процессов на поверхности, таких как диффузия или химическая реакция. Чрезвычайно высокая степень разрешения в **СТМ** связана с эффектом туннелирования, который наблюдается при перекрытии свободных уровней поверхности и занятых уровней на острие, поэтому в **СТМ** наблюдаются не атомы, а фактически плотности состояний в окрестности уровня Ферми. К сожалению, с помощью **СТМ** можно определять плоские проводящие поверхности, типа поверхности металлов или полупроводников, он не пригоден для исследо-

вания поверхности катализаторов на оксидных носителях. В случае последних следует использовать атомно-силовую микроскопию – АСМ.

### АСМ (ССМ)

Атомно-силовая микроскопия или сканирующая силовая микроскопия (ССМ) основана на измерении слабых, но детектируемых сил порядка нескольких наноньютонов, действующих между тонким наконечником и атомами на поверхности. Наконечник подвешивается на гибком коромысле, называемым *кантилевером*, и располагается на субнанометрическом расстоянии от поверхности.

При сканировании образца в плоскости «х-у» наконечник периодически испытывает притяжение или отталкивание от поверхности, то есть его положение на оси «z» меняется.



Эти отклонения могут быть измерены с помощью лазера и фотодетектора. Используется несколько режимов работы атомно-силового микроскопа:

– наконечник находится на расстоянии нескольких ангстрем от поверхности образца и взаимодействие между ними складывается из взаимодействий атомов (контактный метод или *«контактная мода»*);

– расстояние между наконечником и образцом составляет от 2 до 30 нм. В этом случае взаимодействие

наконечника и поверхности можно трактовать как взаимодействие микроскопических тел (бесконтактный метод или *«бесконтактная мода»*). Этот метод используется при исследованиях доменной структуры магнетиков;

– стандартным проведением исследований в последнее время считается метод, сочетающий константный и бесконтактный методы, называемый динамическим. В этом случае кантилевер колеблется и при максимальном отклонении в сторону образца лишь касается его. При приближении к поверхности осцилляции становятся затухающими. Данный метод с успехом применяется при изучении малых частиц, находящихся на плоских подложках и используемых в качестве модельных катализаторов. В результате экспериментатор получает информацию о топографии поверхности.

**Практическое занятие №3.** Расшифровка и анализ различных видов молекулярных спектров. При проведении занятия рекомендуется использовать материал, приведенный в [13].

### Тема 3

#### Реакционная способность поверхности твердых катализаторов, универсальность гетерогенного катализа

##### Лекция 4

*Требования, предъявляемые к современным катализаторам. Физическая адсорбция. Химическое связывание и химическая адсорбция. Анализ различных моделей катализа. Наиболее значимые закономерности поведения реакционной способности поверхности. Универсальность гетерогенного катализа.*

В лекции 2 (тема 2) мы уже отмечали основные свойства и требования, предъявляемые к промышленным катализаторам. Однако даже если мы в лабораторных условиях получили для некоторой реакции превосходный показатель числа оборотов реакции на один активный центр и высокую селективность в отношении целевого продукта, то остается вопрос: будут ли данные образцы катализаторов эффективными и в промышленных условиях? К сожалению, это не обязательно, главным образом из-за того, что эти образцы сначала должны быть превращены в материал, обладающий следующими свойствами:

- высокой активностью на единицу объема предполагаемого реактора;
- высокой селективностью по отношению к целевому продукту при высоком уровне конверсии исходного соединения, достигаемом в предполагаемом реакторе, а также низкой селективностью по отношению к побочным продуктам, усложняющим проблему утилизации отходов;
- способностью сохранять в течение длительного времени свою активность;
- при быстрой потере активности способностью к ее восстановлению;
- воспроизводимостью параметров при получении;
- высокой термической устойчивостью по отношению к спеканию и нарушениям структуры и низкой летучестью в зоне работы реактора, например, когда побочным продуктом реакции является пар;
- высокой механической прочностью по отношению к дроблению, например, под давлением или при формовке;
- высокой износостойкостью – сопротивлением к истиранию.

Катализаторы обычно разрабатываются под определенные процессы, т.е. **для конкретной реакции, конкретного реактора и конкретных термодинамических условий**. Процессы тепло- и массопереноса накладывают дополнительные требования по морфологии и теплопроводности катализаторов. Например, даже если катализатор удовлетворяет всем перечисленным требованиям, но ему нельзя придать желаемую форму – это может быть форма стержней или таблеток для снижения термодинамического сопротивления слоя катализатора – то он никогда не будет использоваться на практике.

Наконец, чтобы катализатор был принят промышленностью, следует, прежде всего, рассмотреть экономические факторы, а также степень оригинальности для повышения конкурентоспособности [1, 2, 4, 6, 9].

Экспертами компании «Catalitica» [18] были сформулированы правила, которыми следует руководствоваться на практике с целью тестирования ката-

лизаторов и определения их соответствия основным требованиям:

1. **Определи, какова цель тестирования:** состоит ли она, например, в определении удельной реакционной способности или реакционного механизма, или стоит задача промышленного использования катализатора?
2. **Используй эффективную стратегию тестирования:** какие параметры, какие требования являются наиболее важными и каков путь их наиболее эффективного определения?
3. **Выбери правильный тип реактора для тестирования:** имеется большое число разнообразных реакторов. Например, трубчатый реактор и емкостной реактор с постоянным перемешиванием являются наиболее предпочтительными для лабораторных испытаний, но другие устройства также могут быть интересны с точки зрения моделирования реальных промышленных условий.
4. **Установи реальную картину течения реагентов:** она обычно считается установленной для трубчатого реактора и емкостного реактора с постоянным перемешиванием, но выполняются ли все другие условия, требуемые для идеального смешения компонентов? Например, считается твердым правилом то, что диаметр реактора должен быть, по крайней мере, в 10 раз больше диаметра частиц катализатора, чтобы избежать влияние стенок реактора. Количество катализатора должно быть достаточно большим, чтобы не возникали аксиальные градиенты концентраций компонентов. Толщина слоя катализатора должна в 50 раз превышать диаметр частиц. Более толстые каталитические слои были бы еще предпочтительнее, но при этом возникают проблемы с появлением градиентов температуры и высоким перепадом давления.
5. **Обеспечь постоянство температуры:** даже малые отклонения от измеряемой температуры могут сильно сказаться на активности, поскольку скорость реакции, согласно уравнению С. Аррениуса, экспоненциально зависит от температуры. Градиенты температуры могут возникать и в каталитическом слое из-за выделения или поглощения тепла в ходе реакции.
6. **Минимизируй влияние транспортных процессов:** если нас интересует внутренняя кинетическая производительность катализатора, важно устранить транспортные ограничения, поскольку их наличие может привести к побочным результатам. С этой точки зрения полезно начинать тестирование в следующих условиях: использовать малые каталитические частицы, для устранения транспортных ограничений; исследования проводятся при низкой степени конверсии, что исключает возникновение градиентов температуры. Такие исследования следует выбирать при изучении кинетики реакции. Иногда может оказаться необходимым введение в катализатор инертного материала; исследования проводятся при умеренных температурах, что также позволяет избежать градиентов температуры.
7. **Получи значимые данные для катализатора:** обычно представляет интерес число оборотов реакции на один активный центр, определяющее кинетическую



тику процесса. Важны также и другие характеристики – селективность и выход реакции, что позволяет оценить промышленный потенциал катализатора. Активность катализатора также может быть охарактеризована: удельной скоростью реакции на единицу массы или объема катализатора; пространственной скоростью, т.е. скоростью потока газа на объем слоя катализатора, при которой достигается определенная степень конверсии при данной температуре. Не рекомендуется выражать активности через температуру, при которой достигается определенная степень конверсии, что нередко делается в прикладных исследованиях, поскольку общая скорость каталитической реакции сложным образом зависит от температуры.

8. **Определи стабильность катализатора:** как быстро он теряет свою активность и в чем причина его дезактивации? Насколько катализатор чувствителен к различному роду примесей, которые могут присутствовать в исходном потоке в реальных условиях.
9. **Следи хорошей экспериментальной практике:** всегда проводи сравнение полученных экспериментальных данных с результатами, установленными для идеальных условий. Проверяй воспроизводимость полученных данных и отсутствие тривиальных ограничений, типа термодинамических, на данный эксперимент. Для ясности и чистоты опыта проведи также эксперимент в реакторе как в отсутствие катализатора, так и при наличии только инертного компонента, если такой используется наряду с катализатором, чтобы выявить, например, возможное взаимодействие со стенками реактора.
10. **Интерпретируй результаты в однозначном смысле:** описывай все детали особенности условий, при которых тестировался катализатор, и представляй информацию об активности, селективности и конверсии в форме, обеспечивающей однозначное определение этих параметров.

**Катализ – это циклический процесс**, который начинается с адсорбции реагентов на поверхности катализатора. Обычно, хотя бы один из реагентов диссоциирует, при этом идет разрыв связи, в чем и состоит суть каталитического действия. Рассмотрим физикохимию процессов адсорбции и диссоциации молекул на примере газа на поверхности металла. При приближении атома или молекулы к поверхности твердого тела он попадает в потенциальное поле, создаваемое атомами металла. Во взаимодействии атомов адсорбата с атомами металла возможны два режима – физическая и химическая адсорбция.

**Физическая адсорбция** – слабые взаимодействия, не предполагающие формирование химических связей между адсорбатом и поверхностью, т.е. обобществления электронов. Ответственное за физическую адсорбцию взаимодействие разбивают на две части: сильное отталкивание на малых расстояниях и ван-дер-ваальсовские взаимодействия на средних расстояниях порядка нескольких ангстрем.

**Химическая адсорбция или химическое связывание** – образование химической связи с поверхностью. Наиболее важные характерные черты хемосорбции хорошо воспроизводятся моделью Ньюнса-Андерсена [4, 19, 20]. Данная модель хорошо воспроизводит основные особенности формирования

связи между адсорбатом и металлом и перестройки соответствующих волновых функций, описывающих атомные и молекулярные орбитали.

Рассмотрим анализ результатов, полученных при описании простой идеализированной системы – адсорбцию электронного газа на поверхности переходного металла, характеризующегося наличием  $d$ -орбиталей, представляющих огромный интерес для катализа. При сближении адсорбата с металлом его электронные уровни уширяются и сдвигаются вниз по энергиям, что означает большую устойчивость адсорбата, находящегося на поверхности. Взаимодействие металл/атомарный адсорбент обычно характеризуется энергией связи около 5 эВ. Данное взаимодействие иллюстрирует рис. 1.

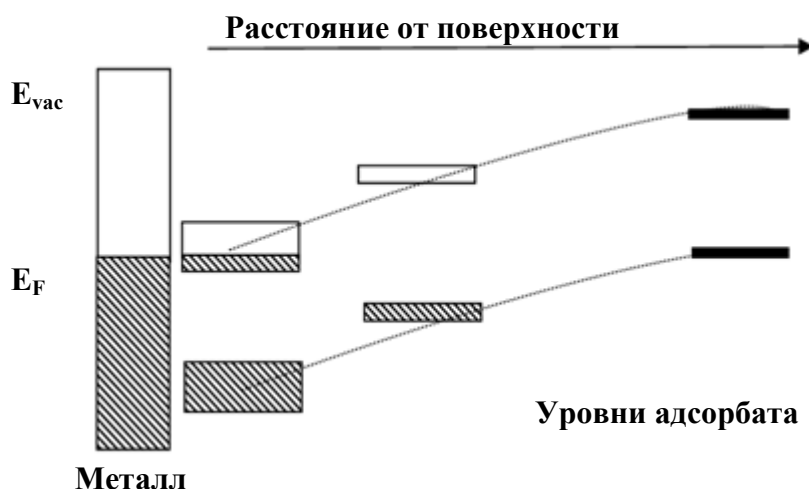


Рис. 1. Энергетические уровни адсорбата уширяются и сдвигаются вниз по энергиям при сближении с поверхностью металла с широкой  $sp$ -зоной. Первоначально свободный верхний электронный уровень адсорбата заполняется, когда из-за взаимодействия с ним опускается ниже уровня Ферми металла.

Плотность состояний переходных  $d$ -металлов определяется широкой  $sp$ -зоной и узкой, но емкой  $d$ -зоной, которые обе заполнены частично. Взаимодействие с  $d$ -зоной приводит к уширению и сдвигу уровня адсорбата (рис. 2), аналогично, как и в случае адсорбции электронного газа (рис. 1).

Сильное взаимодействие с электронной системой  $d$ -зоны приводит к расщеплению уровней адсорбата на связывающие и разрыхляющие уровни. Часть уровней адсорбата, расположенных ниже уровня Ферми, заполняется электронами.

### ***Адсорбция молекул на поверхности переходного металла***

Рассмотрим хемосорбцию молекулы, имеющей две орбитали – связывающую и разрыхляющую на поверхности переходного металла. В качестве молекулы выступает молекула водорода, у которой на связывающей орбитали имеется два электрона, и разрыхляющая орбиталь свободна. Схема, отражающая взаимодействия, приведена на рис. 3.

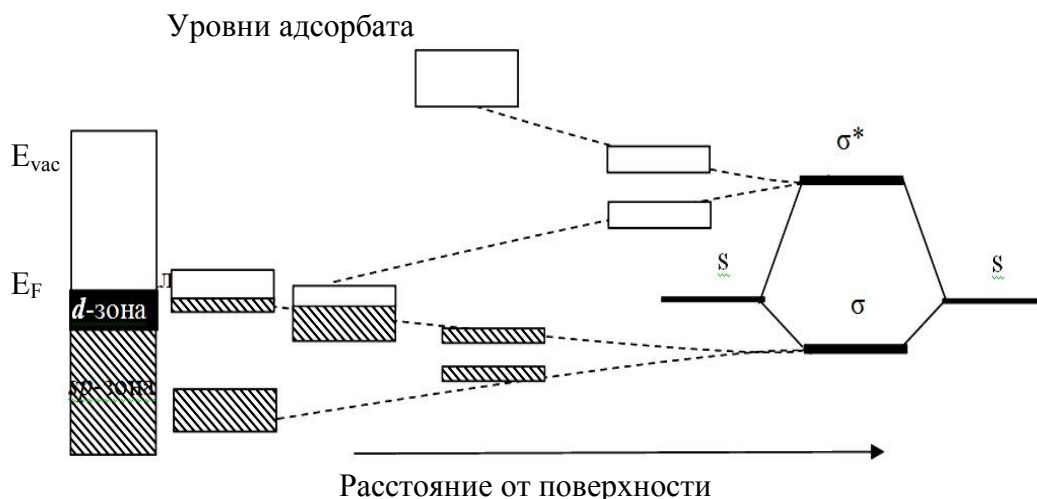


Рис. 3. Связывающая  $\sigma$  и разрыхляющая  $\sigma^*$  орбитали молекулы взаимодействуют с широкой  $sp$ -зоной и узкой  $d$ -зоной переходного металла. В первом случае происходит уширение и сдвиг уровней, во втором – их расщепление с формированием связывающей и разрыхляющей орбиталей. В случае, если электроны заполняют разрыхляющую орбиталь, происходит ослабление связи и возможна диссоциация молекулы.

Необходимо отметить, что связывающая и разрыхляющая орбитали вносят вклад хемосорбционной связи молекулы. Заполнение исходной разрыхляющей орбитали вносит упрочняющий вклад в связь с поверхностью, но в то же время ослабляет внутримолекулярную связь в молекуле водорода. В этом лежит ключ к пониманию причины диссоциации молекул при адсорбции. Не исключено, что диссоциация молекулы может произойти и в переходном состоянии, когда она прогибается к поверхности, увеличивая тем самым степень перекрывания ее орбиталей и орбиталей  $d$ -состояний. Заполнение электронами разрыхляющих орбиталей называют также «*обратным донорством*».

### ***Закономерности поведения энергии хемосорбции атомов и молекул***

При приближении атома, энергия занятого разрыхляющего уровня которого  $\epsilon_a$ , к поверхности металла он сначала адсорбируется вследствие взаимодействия с  $sp$ -гибридизованными электронами металла. Например, если мы имеем изолированный атом кислорода, то на  $p$ -орбитали находятся четыре электрона, и, по мере сближения с поверхностью металла,  $2p$ -уровни уширяются и сдвигаются вниз по энергии в результате взаимодействия с электронной  $sp$ -системой металла. Все уровни, находящиеся ниже уровня Ферми, заполняются электронами, что приводит к формированию сильной связи, обусловленной электронной  $sp$ -системой, энергия которой составляет  $-5$  эВ. В данном случае взаимодействует  $sp$ -зона переходных металлов.

При хемосорбции атома кислорода возможно взаимодействие  $2p$ -орбиталей с узкой  $d$ -зоной переходного металла, локализованной вблизи уровня  $\epsilon_d$ , которая возмущена  $sp$ -электронами. В этом случае систему можно представить, как двухуровневую, которую иллюстрирует рис. 4.

Согласно приведенному рис. 4, орбиталь кислородных уровней сдвигается вниз и гибридизуется с орбиталями *d*-зоны переходного металла таким образом, что орбитали адсорбата расщепляются на связывающую и несвязывающую компоненты. Это позволяет оценить выигрыш в энергии связи по энергии гибридизации  $E_{d-hyb}$ :

$$E_{d-hyb} = 2\varepsilon_+ + 2f\varepsilon_- - 2f\varepsilon_d - 2\varepsilon_a ,$$

где *f* – степень заполнения *d*-зоны,  $\varepsilon_+$  и  $\varepsilon_-$  – энергии связывающей и разрыхляющей орбиталей соответственно.

В определении прочности связи «*атом/d-металл*» основную роль играют три параметра:

– степень заполнения *d*-зоны;



Рис. 4. Схематическая иллюстрация изменения локальной электронной структуры атома кислорода, адсорбированного на поверхности переходного металла родия, плотность состояния которого показана на правом крайнем рисунке. Гибридизация *2p*-орбиталей кислорода с *sp*-зоной переходного металла определена для идеализированной модели металла. Результат гибридизации – сдвиг вниз и уширение *2p*-уровня. Гибридизация орбиталей этого уровня и орбиталей *d*-зоны родия приводит к плотности состояний хемсорбированного атома, в которых связывающая и разрыхляющая орбитали разделены [21]

– степень взаимодействия между волновыми функциями электронов атома и *d*-электронов металла;

– разность энергетических уровней электрона в исходном атоме и центра *d*-зоны.

У двухатомных молекул, рассматриваемых ниже, валентные электроны находятся на *5σ*, *1π*- и *2π*-орбиталях. В общем случае *1π*-уровень заполнен и находится низко по энергии, поэтому взаимодействие с металлами определяется только *5σ*- и *2π*-орбиталями. Первая из них относится к связывающей, а вторая – разрыхляющей для молекулярной связи.

Рассмотрим адсорбцию молекулы **CO**, которая является фаворитом среди

тестовых молекул у исследователей поверхности. Это связано с тем, что молекулы **CO** устойчивы и демонстрируют разнообразное химическое поведение при адсорбции, которое легко прослеживается методами колебательной спектроскопии.

Изменения, происходящие при адсорбции молекул, аналогичны тем, которые отмечены и для атомов: взаимодействие **5σ**- и **2π**-орбиталей и *sp*-орбиталей электронов металла приводит к уширению и сдвигу вниз данных электронных уровней молекул. На величине энергии адсорбции сказывается гибридизация с *d*-орбиталями металла, в результате которой происходит расщепление орбиталей на связывающие и разрыхляющие. Окончательный результат взаимодействий иллюстрирует рис. 5 (сравни с рис. 4 для адсорбции атома).

На рис. 5 сначала показан характер изменения структуры **5σ**- и **2π**-уровней при взаимодействии молекулы **CO** с алюминием – металлом электронного газа, имеющего только *sp*-зону. Показано, что в результате взаимодействия оба уровня уширяются и сдвигаются вниз. Появившийся дополнительный структурный элемент на сдвинутом вниз **5σ**-уровне является результатом взаимодействия **5σ**- и **4σ**-орбиталей молекулы **CO**, которое усложняет общую картину, но не изменяет глобального эффекта. Аналогичный результат получается при взаимодействии молекулы **CO** с орбиталями *sp*-зоны платины. Гибридизация с *d*-орбиталями приводит к формированию связывающей и разрыхляющей орбиталей, проекции которых (*необходимо помнить!*) располагаются на уровне адсорбата. Из рис. 5 следует, что гибридизация «**5σ** – **5d**» дает комбинацию заполненных, связывающих орбиталей и почти заполненных разрыхляющих, в то время как взаимодействие «**2π** – **5d**» дает только связывающие орбитали.

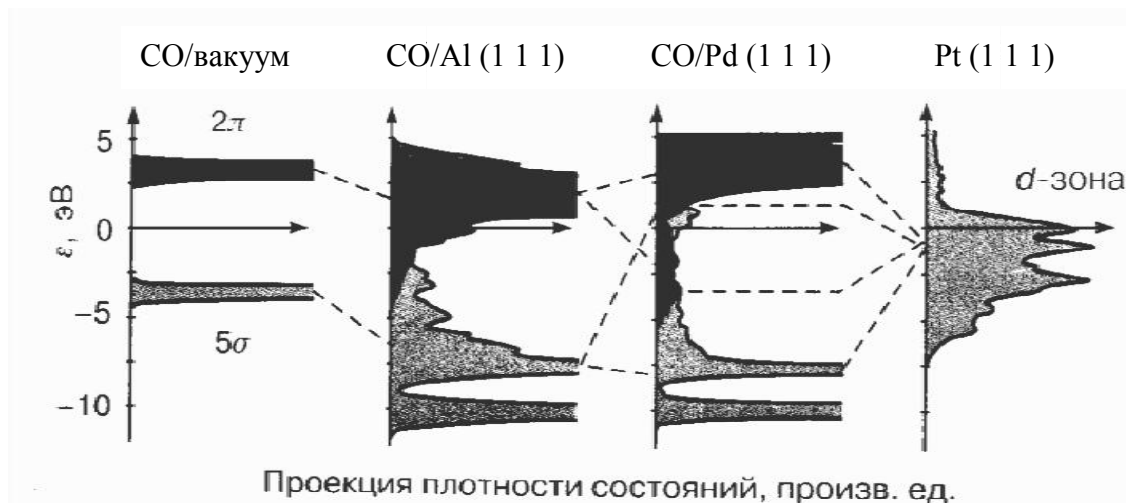


Рис.5. Результаты самосогласованного расчета электронной структуры молекулы **CO**, адсорбированной на **Al** и **Pt**. Узкие **5σ**- и **2σ**-уровни уширяются и сдвигаются вниз при взаимодействии с электронной системой *sp*-зоны **Al**. При взаимодействии с орбиталями *d*-зоны **Pt** происходит разделение на связывающие и разрыхляющие уровни. Приведенная для **CO** на **Pt** диаграмма показывает, что вклад от **5σ**-орбитали в энергию адсорбции мал, в то время как **2π-d** четко усиливает связь, поскольку здесь оказываются занятыми только связывающие орбитали [22].

Что касается энергии адсорбции, то взаимодействие  $5\sigma$ - и  $2\pi$ -орбиталей с орбиталями  $sp$ -зоны опять дает большой и отрицательный, т.е. стабилизирующий, вклад в химическую связь. Вклад от гибридизации  $E_{d-hyb}$  весьма полезен, аналогично, как и при адсорбции атома.

Деформации и напряжения в поверхностном слое влияют на степень перекрытия электронных орбиталей атомов, поэтому сказываются на электронном строении и реакционной активности поверхности. Хотя степень заполнения  $d$ -зоны при этом остается прежней, ее ширина и положение центра зоны  $\varepsilon_d$  изменяются при изменении степени перекрытия орбиталей. При вытягивании атома адсорбента из поверхностного слоя координационное число уменьшается, что понижает степень перекрытия  $\sigma$ -орбиталей и приводит к сужению зоны. Таким образом, проводя деформацию твердого тела или прикладывая напряжение, можно менять реакционную способность поверхности.

Следует отметить, что молекулы CO и подобные им прочнее связываются с недокоординированными центрами типа ступеней или дефектов на поверхности. Причина в том, что поверхностные атомы у таких центров не имеют некоторых соседей, и перекрытие орбиталей выражено в меньшей степени, что делает  $d$ -зону более узкой. Следовательно, середина зоны поднимается вверх, что обеспечивает более прочное связывание адсорбата.

### ***Особенности поведения реакционной способности поверхности.***

#### ***Физическая и химическая адсорбция. Диссоциация молекул***

На рис. 6 показаны кривые потенциальной энергии для гипотетической молекулы  $N_2$ , приближающейся к поверхности с правой стороны диаграммы.

При подходе к поверхности молекула сначала испытывает слабые ван-дер-ваальсовы взаимодействия с поверхностью. Если молекула потеряет энергию, приобретенную за счет взаимодействия с поверхностью, она может быть захвачена в неглубокой потенциальной яме и перейдет в состояние физической адсорбции. При низких температурах физическая адсорбция используется для определения площади поверхности катализатора (см. метод низкотемпературной адсорбции газов). Если молекула способна перестроить свою электронную конфигурацию, например, за счет взаимодействия с  $sp$ - и  $d$ -электронами металла, то молекула перейдет в состояние хемосорбции. В зависимости от расстояния до поверхности и прочности химической связи, молекула с большей или меньшей вероятностью может преодолеть потенциальный барьер, разделяющий физическую и химическую адсорбцию (см. рис. 6). Обычно этот барьер невысок, но в значительной мере зависит от природы рассматриваемой системы. Кроме того, поскольку энергия хемосорбции зависит от ориентации молекул на поверхности, то реальный потенциал взаимодействия «молекула/поверхность» выглядит более сложно. Если продолжать приближать молекулу к поверхности, то она будет испытывать сильное отталкивание, и ее потенциальная энергия будет повышаться. Для двухатомных молекул можно предположить, что переходному состоянию к их диссоциации отвечает их ориентация параллельно поверхности. Энергетические барьеры, разделяющие состояния физической, химической и диссоциативной адсорбции представляют

собой цепочки реакций по которой молекула переходит из газовой фазы в состояние диссоциативной адсорбции. Важно уметь правильно рассчитывать высоты этих барьеров, так как они играют ключевую роль в определении скорости реакции.

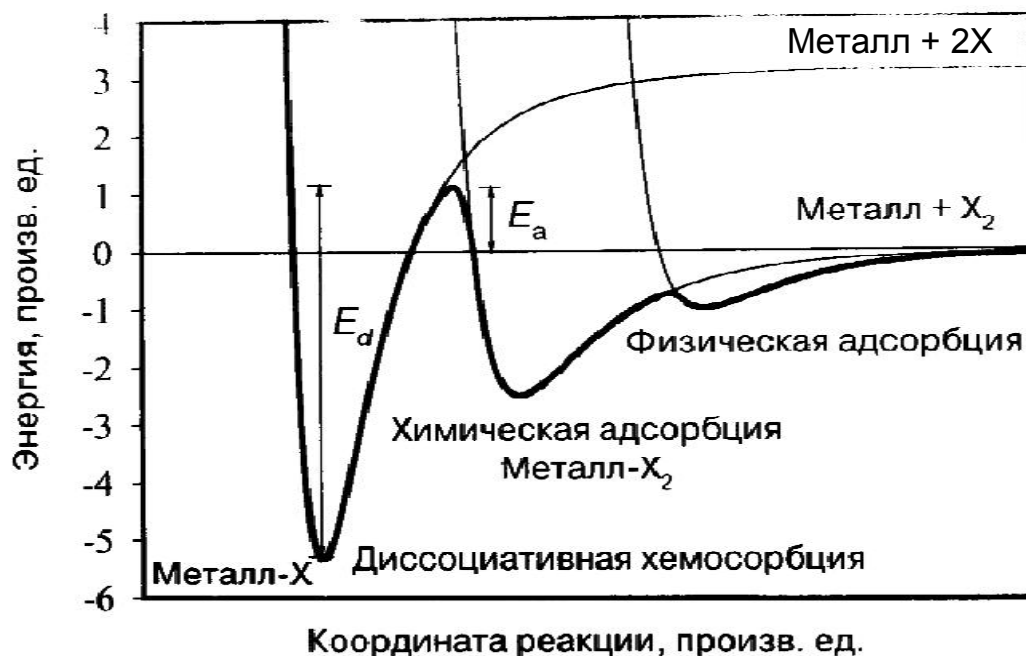


Рис.6. Схематическое, сильно упрощенное, представление потенциальной энергии взаимодействия молекулы  $N_2$  с поверхностью металла в зависимости от координаты реакции. На больших расстояниях молекула испытывает слабое ван-дер-ваальсовское притяжение, обеспечивающее физическую адсорбцию молекул. На следующей стадии происходит химическая адсорбция, связанная с формированием химической связи. Если молекула способна преодолеть барьер  $E_a$ , то произойдет диссоциация молекулы на два хемосорбированных атома. Энергия, необходимая для десорбции этих атомов, равна  $E_d$  [4].

### *Диссоциативная адсорбция молекулы азота на поверхности рутения*

Барьер для диссоциации молекулы на поверхности существенно ниже, чем соответствующий барьер в газовой фазе, где он составляет около 9,8 эВ (945 кДж/моль) и где формируются два свободных радикала N. Для реакции на поверхности конечное состояние энергетически более выгодно, так как два атома N связаны с атомами металла. Первоначально атом азота находится в центрах с тройной координацией, и оба атома азота контактируют с одним и тем же атомом металла. В этом состоянии они отталкиваются друг от друга за счет диффузии, при котором им приходится преодолевать невысокие активационные барьеры. Если поверхность гладкая, то два атома азота связаны с четырьмя атомами и переходное состояние подвергается более сильному воздействию. В случае ступенчатой поверхности взаимодействие осуществляется уже

с пятью атомами переходного металла. Расположение атомов адсорбата, при котором они связаны с разными атомами металла, является более устойчивым по сравнению с расположением, при котором разные атомы адсорбата взаимодействуют с одним и тем же атомом металла. Таким образом, диссоциация идет более предпочтительно на ступенях, аналогично тому, как и на дефектах поверхности.

Для того чтобы пошла диссоциация, необходимо взаимодействие  $d$ -зоны с разрыхляющей  $2\pi$ -орбиталью, обеспечивающее заполнение последней. В этом и заключается *суть катализа – раскрытие одних связей и формирование других*. За счет взаимодействия с поверхностью потенциальный барьер снижается, а формирующиеся фрагменты молекулы становятся способными к образованию иных соединений.

### ***Закономерности диссоциативной адсорбции***

Для эффективного взаимодействия разрыхляющих орбиталей с  $d$ -зоной металла важно ее высокое расположение, т.е. необходима малая величина разницы ( $\epsilon_{2\pi} - \epsilon_d$ ). С этим связано, например, почему молекула **СО** не диссоциирует на меди и почему реакционная способность возрастает при движении по серии переходных металлов в периодической системе элементов влево.

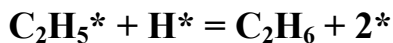
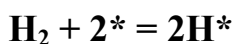
Энергия конечного состояния также сказывается на высоте энергетического барьера диссоциации. Если рассматривать диссоциацию молекулы **СО** на металлах **Ni**, **Pd** и **Pt**, то получим незначительное снижение барьера, хотя у платины  $d$ -зона лежит ниже, матричный элемент –  $\Delta E_{d-hyb}$  у нее имеет существенно большее значение, что компенсирует это низкое значение. Тем не менее, **СО** диссоциирует на никеле и не диссоциирует на платине. Это связано с тем, что атомы **С** и **О** связываются с никелем более сильно, чем с платиной.

Таким образом, можно заключить, что диссоциативная адсорбция становится более предпочтительной при движении влево, а ассоциативная адсорбция – вправо по группам металлов. Так, молекулярная адсорбция **СО** на **Pd** и **Ag** более выгодна, чем адсорбция продуктов диссоциации. Отметим, что теплоты адсорбции атомов **С** и **О** изменяются более резко при движении по периодической системе, чем теплоты адсорбции молекул **СО**. Аналогичная ситуация и для молекулы **NO**, но для нее энергия диссоциации ниже, и она более реакционноспособна, чем **СО**.

### ***Переходные состояния и влияние степени покрытия поверхности гидрирования этилена (для самостоятельного изучения)***

Для понимания сущности каталитической реакции необходимо выяснение характера переходного состояния. Сделать это можно методами численного моделирования. Рассмотрим реакцию гидрирования этилена до этана с использованием катализатора – благородного металла. Этилен может адсорбироваться двояким образом: через формирование слабой  $\pi$ -связи, когда связь « $-C=C-$ » находится над атомами металла (\*), или через формирование более прочной двойной  $\sigma$ -связи, когда два атома углерода связаны с двумя атомами металла. Механизм реакции следующий:





Рассмотрим поверхность (111) металла. На ней водород адсорбируется диссоциативно и, как полагают, находится на поверхности металла в полостных центрах с тройной координацией. М. Нойрок с сотрудниками провел вычисления методом функционала плотности структуры описываемой системы в различных состояниях на поверхности (111) палладия вплоть до образования этилового радикала. Схема потенциальной энергии, начиная с момента появления атома **H** на поверхности, приведена на рис. 7.

Из диаграммы следует, что этилен адсорбируется в состояние с  $\pi$ -связью, при этом теплота адсорбции составляет 30 кДж/моль, а затем переходит в состояние с двойной  $\sigma$ -связью, что понижает энергию системы еще на 32 кДж/моль. На лимитирующей стадии реакционные фрагменты должны преодолеть энергетический барьер высотой 88 кДж/моль.

Наиболее вероятное переходное состояние (хотя менее предпочтительное) показано на приведенном рис. 7. Это состояние представляет собой трехцентровой комплекс «Pd–C–H», в котором атом H связан с тем же атомом металла, с которым связан атом углерода молекулы этилена. Состояние, в котором атомы адсорбата связываются с одними и теми же атомами металла, является менее устойчивым по сравнению со случаем образования связи с разными атомами металла. По этой причине трехцентровое переходное состояние лежит по энергии на 88 кДж/моль выше по сравнению с наиболее устойчивым состоянием адсорбата. В переходном состоянии идет разрушение связей «Pd–C» и «Pd–H», и к  $\text{C}\text{H}_2$ -группе адсорбированного этилена добавляется атом водорода. При достижении переходного состояния этиловый радикал  $\text{C}_2\text{H}_5^*$  образуется легко и имеет энергию адсорбции на 37 кДж/моль меньше энергии адсорбции атомов H, принятой за уровень отсчета энергии (рис. 7). Приведенная диаграмма также дает и значение энергетического барьера для обратной реакции дегидрогенизации этиловых радикалов. Рассмотренный выше случай характерен для *низких степеней заполнения* поверхности адсорбатом.

Наиболее вероятное переходное состояние (хотя менее предпочтительное) показано на приведенном рис. 7. Это состояние представляет собой трехцентровой комплекс «Pd–C–H», в котором атом H связан с тем же атомом металла, с которым связан атом углерода молекулы этилена. Состояние, в котором атомы адсорбата связываются с одними и теми же атомами металла, является менее устойчивым по сравнению со случаем образования связи с разными атомами металла. По этой причине трехцентровое переходное состояние лежит по энергии на 88 кДж/моль выше по сравнению с наиболее устойчивым состоянием адсорбата. В переходном состоянии идет разрушение связей «Pd–C» и «Pd–H», и к  $\text{C}\text{H}_2$ -группе адсорбированного этилена добавляется атом водорода. При

достижении переходного состояния этиловый радикал  $C_2H_5^*$  образуется легко и имеет энергию адсорбции на 37 кДж/моль меньше энергии адсорбции атомов H, принятой за уровень отсчета энергии (рис. 7).

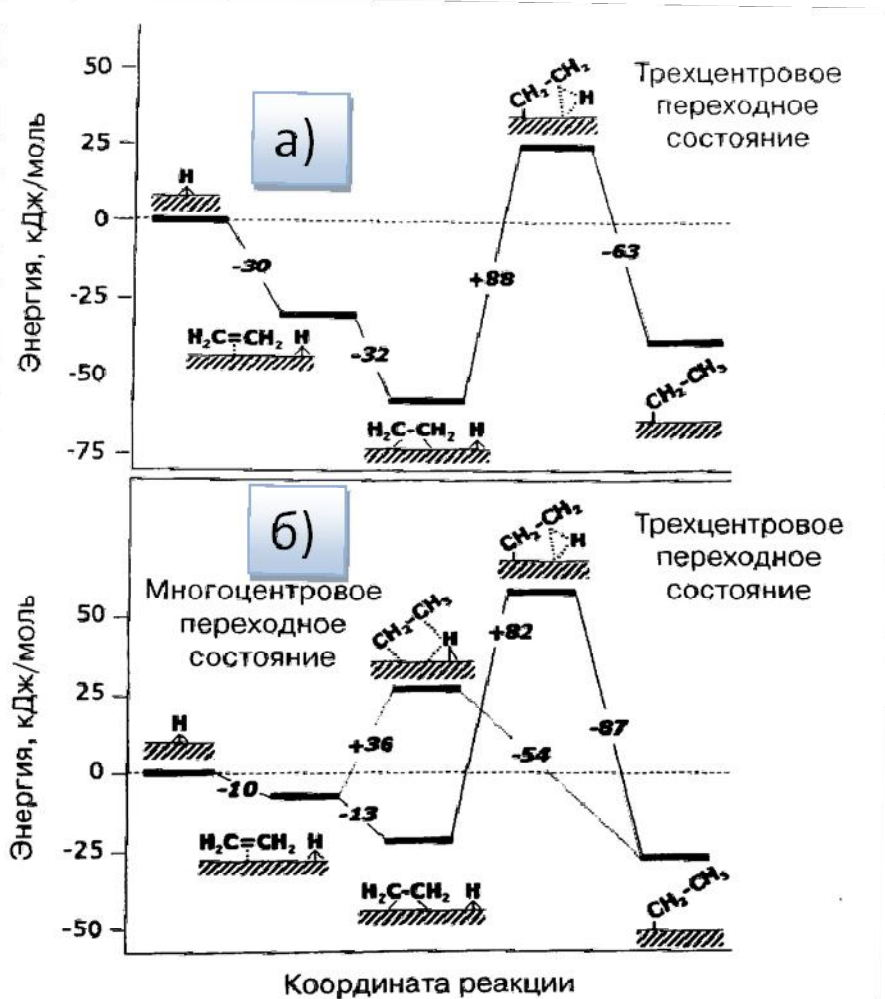


Рис. 7. Диаграмма потенциальной энергии процесса гидрирования этилена до интермедиата этила ( $C_2H_5$ ) на поверхности (111) Pd. Нулевому уровню отвечает энергия адсорбированного атома H.

а) низкие степени заполнения поверхности, этилен адсорбирован с образованием достаточно прочной  $\sigma$ -связи, когда два атома углерода связываются с двумя атомами металла. В трехцентровом переходном состоянии водород и углерод связываются с одним атомом металла, что приводит к увеличению энергии системы и создает энергетический барьер для процесса гидрирования до этиловых радикалов;

б) при высоких степенях покрытия поверхности открывается еще один канал реакции, в котором менее прочно связанный с поверхностью  $\pi$ - $C_2H_4$  формирует многоцентровое переходное состояние с близлежащим атомом водорода, связанным с атомом металла. Это основной канал гидрирования этилена [23].

Приведенная диаграмма также дает и значение энергетического барьера для обратной реакции дегидрогенизации этиловых радикалов. Рассмотренный выше случай характерен для низких степеней заполнения поверхности адсорбатом.

Наиболее вероятное переходное состояние (хотя менее предпочтительное) показано на приведенном рис. 7. Это состояние представляет собой трехцентровый комплекс «Pd–C–H», в котором атом Н связан с тем же атомом металла, с которым связан атом углерода молекулы этилена. Состояние, в котором атомы адсорбата связываются с одними и теми же атомами металла, является менее устойчивым по сравнению со случаем образования связи с разными атомами металла. По этой причине трехцентровое переходное состояние лежит по энергии на 88 кДж/моль выше по сравнению с наиболее устойчивым состоянием адсорбата. В переходном состоянии идет разрушение связей «Pd–C» и «Pd–H», и к  $\text{CH}_2$ -группе адсорбированного этилена добавляется атом водорода. При достижении переходного состояния этиловый радикал  $\text{C}_2\text{H}_5^*$  образуется легко и имеет энергию адсорбции на 37 кДж/моль меньше энергии адсорбции атомов Н, принятой за уровень отсчета энергии (рис. 7). Приведенная диаграмма также дает и значение энергетического барьера для обратной реакции дегидрогенизации этиловых радикалов. Рассмотренный выше случай характерен для *низких степеней заполнения* поверхности адсорбатом.

При *высоких степенях заполнения* будет превалировать другой механизм, так как водород и этилен на поверхности находятся ближе, что и открывает новый механизм между слабо  $\pi$ -связанным этиленом и ближайшим атомом водорода (*предлагается для самостоятельного изучения, см. [4, стр.298-300]*).

**Принцип Сабатье.** Для активации взаимодействие молекул с поверхностью должно быть не очень сильным и не очень слабым. Сабатье предположил, что должна быть оптимальная скорость реакции в зависимости от теплоты адсорбции.

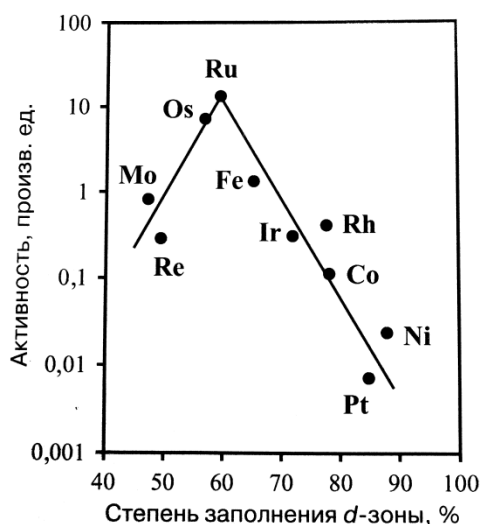


Рис.8. Каталитическая активность различных металлов на носителях в синтезе  $\text{NH}_3$  [24].

Металлы, находящиеся в левой части периодической системы, способны легко обеспечить диссоциацию молекулы  $\text{N}_2$ , но образующиеся атомы сильно связываются с поверхностью и поэтому химически менее активны. Молекулы из правой части периодической системы не способны вызвать диссоциацию  $\text{N}_2$ . Таким образом, «оптимальными металлами» следует принять **Fe, Ra, Os**. Подобные зависимости называются «*вулканическими*».

## Возможность настройки реакционной способности поверхности

Возможно ли изменение активности конкретного металла?

Во-первых, можно повлиять изменением структуры катализатора. Но более открытая структура атома характеризуется меньшим координационным числом. Это приведет к сужению *d*-зоны, сдвигу ее положения вниз, если она заполнена меньше, чем наполовину и вверх – если заполнение более половины. Данное положение иллюстрирует табл. 1.

Во-вторых, напряжения в монослое металла, нанесенном на другой металл с иной постоянной решетки, также может существенно повлиять на каталитическую активность. На рис.9 приведены данные, иллюстрирующие диссоциацию метана на поверхности никеля. Сам по себе никель практически пассивен к этой реакции. Для увеличения скорости реакции необходимо сдвинуть *d*-зону вверх, что может быть достигнуто путем формирования монослоя никеля на подложке, имеющей большую постоянную решетки.

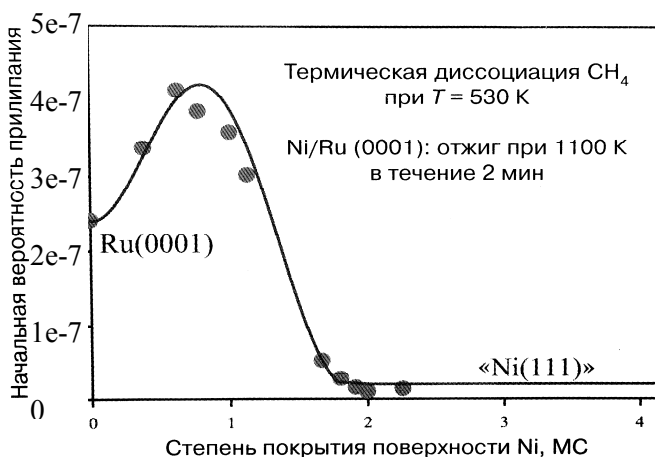


Рис.9. Реакционная способность монослоя **Ni** на поверхности **(0001) Ru** по отношению к диссоциативной адсорбции метана. При нулевой степени заполнения поверхности имеем активность (коэффициент реакционного прилипания) чистого рутения. При нанесении сплошного монослоя никеля вероятность диссоциации достигает максимума. При формировании нескольких монослоев реакционная способность снижается до присущей поверхности **(111) Ni** [22].

Таблица 1

Энергии активации для реакции диссоциации **NO** и десорбции **N<sub>2</sub>** с двух различных граней кристаллов родия

Реакция	Rh (111)	Rh (100)
$\text{NO}^* + * \rightarrow \text{N}^* + \text{O}^*$	$65 \pm 6$	$37 \pm 5$
$2\text{N}^* \rightarrow \text{N}_2 + 2^*$	$118 \pm 5$	$225 \pm 5$

Этого можно достичь, используя рутений в качестве подложки, к монослою никеля на данной подложке *d*-зона поднимается вверх на 0,29 эВ. Кроме того, в сплаве никеля и рутения идет сегрегация с выходом атомов никеля на поверхность. В данном случае монослой обладает высокой стабильностью. На рис. 9 в качестве меры реакционной способности никеля по отношению к диссоциативной адсорбции метана используется вероятность реакционного прилипания молекулы. Молекулы метана устойчивы, поэтому их трудно активиро-

вать. В результате вероятность реакционного прилипания оказывается малой и составляет величину порядка  $10^{-7}$ .

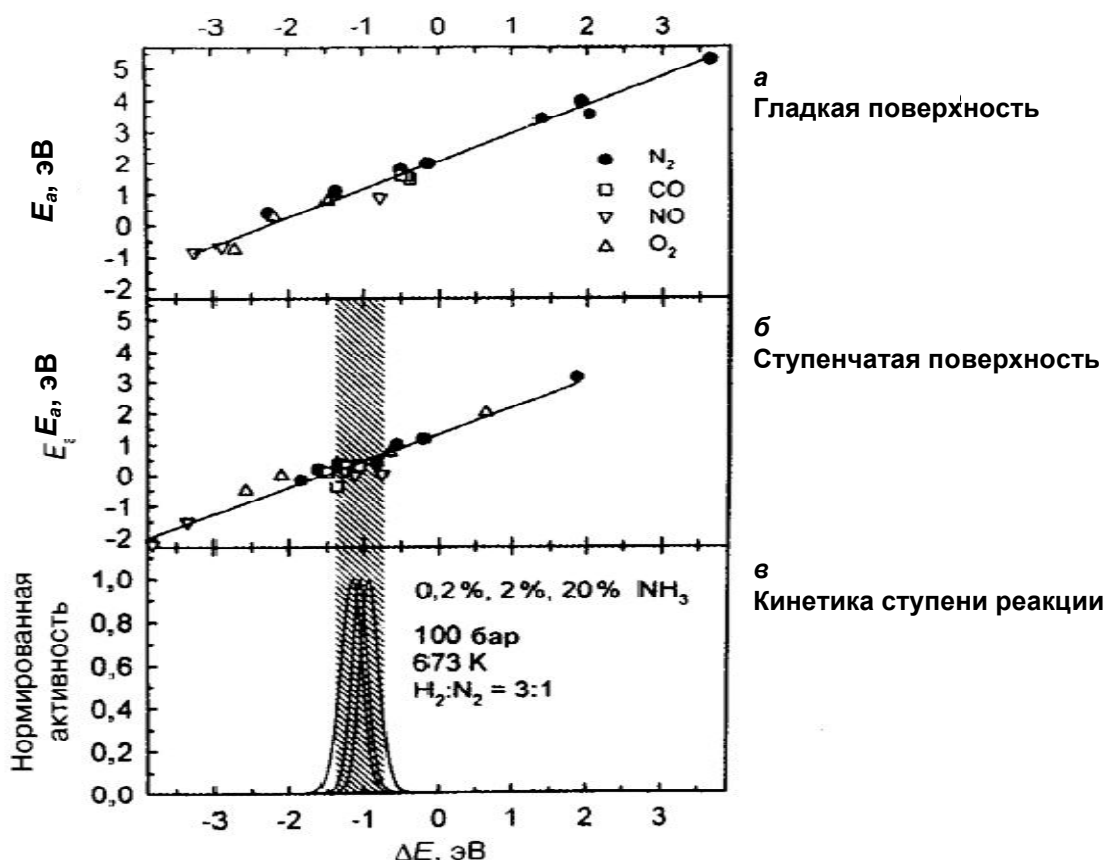


Рис.10. Соотношения Бренстеда-Эванса-Поляни между энергиями диссоциации двухатомных молекул и теплотами адсорбции продуктов диссоциации для ряда атомно-гладких и плотноупакованных поверхностей типа (111) ГКЦ – кристаллов, (110) ОЦК - кристаллов и (0001) ГПУ – кристаллов (а); (б) – то же самое для ступенчатых поверхностей, у которых активным является так называемый В5-центр. При переходе к ступенчатым поверхностям наклон прямых не изменяется, есть только небольшой сдвиг по энергии активации: (в) – нормированная каталитическая активность по отношению к синтезу  $NH_3$  при различных его концентрациях [26].

Отметим, что рутений каталитически более активен, чем никель, однако растянутый монослой обладает большей активностью, чем рутений и никель в обычной форме.

### Универсальность гетерогенного катализа

Обоснование принципа Сабатье для реакций, в которых диссоциация является важной ступенью реакционного механизма, может быть получено в рамках метода функционала плотности. Такие реакции включают два этапа: диссоциацию молекул с сильной связью, например,  $N_2$ , и дальнейшую реакцию полученных при диссоциации атомов, например,



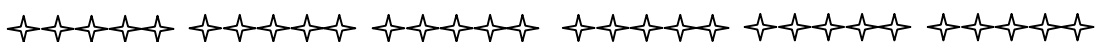
Г.К. Норсков с сотрудниками показал, что зависимость активационной энергии диссоциации –  $E_a$  от энергии адсорбции получающихся при диссоциации атомов, обозначенной как  $\Delta E$ , является линейной – рис. 10. Зависимость справедлива для четырех двухатомных газов и большого числа  $d$ -металлов. Такая зависимость имеет место и для плотноупакованных, и для ступенчатых поверхностей. В последнем случае зависимость характеризуется тем же углом наклона, но сдвигается в область меньших значений энергий активации. Все это подтверждает универсальность линейной связи между энергией активации и теплотой адсорбции продуктов диссоциации. Подобная связь была получена еще в работах Бренстеда–Эванса–Поляни. Недавно такие соотношения найдены для реакций диссоциации, приведенных на рис. 10, а также реакций с участием короткоцепочечных углеводородных фрагментов типа реакций гидrogenизации этилена, дегидrogenизации этилена и этиловых радикалов.

Скомбинировав данные по диссоциации  $N_2$  на ступенчатой поверхности и кинетическую модель синтеза аммиака – рис. 10, можно установить, что скорость реакции зависит от теплоты адсорбции атомов  $N$ . При этом можно сразу получить идеализированную «вулканическую кривую», аналогичную изображенной на рис. 7. Следовательно, оптимальным для синтеза аммиака будет катализ на ступенчатой поверхности, связывающей атомы  $N$ , с теплотой адсорбции около 100 кДж/моль. Более сильное связывание будет способствовать диссоциации молекул азота, но будет препятствовать участию атомов азота в последующих реакциях. При более слабом связывании слишком большой окажется энергия активации диссоциации. Таким образом, оптимальным является катализатор, для которого энергия активации и теплота адсорбции достигают тщательно сбалансированного компромисса, что находится в соответствии с принципом Сабатье. Выполнимость соотношения Бренстеда–Эванса–Поляни для реакций диссоциации оставляет и ряд вопросов: почему зависимость между энергией активации и теплотами адсорбции продуктов линейна? Почему данная зависимость зависит от структуры поверхности катализатора? Почему она не зависит от природы адсорбата? Ответить на эти вопросы можно, если рассмотреть структуру переходного комплекса реакции диссоциации, которая практически одинакова для всех исследованных систем. Структура переходного металла не зависит от природы молекул субстрата, таким образом, плотноупакованные поверхности и ступенчатые поверхности, данные по которым отражает рис. 9, формируют две группы. Далее диссоциация характеризуется переходным комплексом, образующимся на поздней стадии, когда два атома удалены друг от друга на достаточное расстояние так, что они утратили свою молекулярную идентификацию. Это означает, что изменения в характеристиках переходного комплекса следуют изменения конечного состояния атомов – продуктов диссоциации, которые определяются теплотами адсорбции. Так как структура переходного комплекса зависит от структуры поверхности – гладкая, ступенчатая – соотношения Бренстеда–Эванса–Поляни будут выполняться для каждой из поверхностей с собственными числовыми параметрами.

Установление универсальных соотношений между энергиями активации и теплотами адсорбции для отдельных классов реакций можно рассматривать как

более точное и количественное выражение принципа Сабатье. Эти соотношения дают основу для целенаправленного поиска новых материалов для катализаторов через оптимизацию силы взаимодействия между интермедиатами и поверхностью.

**Практическое занятие №4.** При проведении занятия рекомендуется использовать материал, приведенный в [4], с.85-488 )



## Тема 4

### Кинетика поверхностных реакций, микрокинетическое моделирование практически значимых реакций

#### Лекция 5

*Простейшие поверхностные реакции. Адсорбция и десорбция. Роль латеральных взаимодействий в катализе. Диссоциативные реакции и интермедиаты в поверхностных реакциях.*

Раскрытие каталитического процесса в терминах элементарных реакций, определение каталитических параметров соответствующих ступеней составляют сердцевину понимания каталитических реакций на молекулярном уровне. Зная кинетические параметры элементарных стадий, а также термодинамические характеристики, например, теплот адсорбции, можно создать микрокинетическую модель, описывающую реакцию в целом. Другой путь состоит в подборе параметров, входящих в выражение для скорости реакции, полученной для определенного ее механизма.

Рассмотрим эти два подхода.

#### *Адсорбция и «прилипание» молекул»*

Скорость адсорбции молекул газа определяется частотой их столкновений с поверхностью и коэффициентом прилипания (аккомодации):

$$r_{\text{ads}} = [(P_A \cdot \theta) / N_0 \cdot (2\pi m k_B T)] S_0(T) = k^+ P_A \cdot \theta .$$

При равновесии скорости адсорбции и десорбции равны:

$$r_{\text{des}} = k^- P_A \cdot \theta .$$

Из равенства скоростей можно получить изотерму адсорбции Лэнгмюра:

$$\theta_A = K_A P_A / (1 + K_A P_A) .$$

Расчет коэффициента прилипания можно рассчитывать по уравнению аррениусовского типа:

$$S = S_0 \cdot e^{(-\Delta E_{\text{акт}} / K_B T)} .$$

Энергия активации стадии прилипания имеет небольшую величину, так высокие значения характерны для процессов, сопровождающихся разрывом связи.

Измерение числа заключенных поверхностью молекул как функции вре-

мени ее выдержки в атмосфере газа – это наиболее прямой путь определения коэффициента прилипания. Важно убедиться в установлении теплового равновесия между газом и адсорбционным слоем, поэтому эксперимент следует проводить с особой тщательностью. Необходимо знать степень заполнения поверхности, определенную другим методом, для того чтобы учесть возможную десорбцию. Если молекула занимает один адсорбционный центр, то кинетика будет описываться уравнением первого порядка. При диссоциативной адсорбции газов типа  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$  порядок реакции второй. Для разложения метана степень использования поверхности составляет 0,5 по отношению к числу поверхностных атомов никеля.

Довольно часто адсорбции предшествует образование подвижного прекурсора, в состоянии которого адсорбат, будучи физически адсорбированным, диффундирует по поверхности до достижения свободного центра адсорбции. В этом случае скорость адсорбции и коэффициент прилипания остаются постоянными вплоть до достижения определенной степени заполнения поверхности, после чего вероятность прилипания резко падает. Если прекурсор находится только на свободных поверхностных центрах, то его называют внутренним, если же он формируется на уже занятых центрах, то он называется внешним.

Давление, при котором надо проводить эксперимент, зависит от коэффициента прилипания. Обычно давление  $10^{-6}$  Тор в течение одной секунды достаточно для формирования одного монослоя адсорбата, если вероятность прилипания 100 %. Величина  $10^{-6}$  Тор·с называется ленгмюром и обозначается как «Л», представляет очень важную характеристику, широко используемую в науке о поверхности. Однако соответствие между ленгмюром и монослоем не всегда выполняется достаточно точно. Так, при адсорбции  $\text{H}_2$  на поверхности (100) Са для получения правильных значений коэффициента прилипания необходимо рассчитывать экспозицию более аккуратно. В общем случае необходимо привести в равновесие газ и поверхность, чтобы они имели одну и ту же температуру. Это может быть проблематично, так как при низких температурах молекулы чаще сталкиваются между собой, а не с исследуемой поверхностью.

Наличие примесей или грязи в газе и на исследуемой поверхности также может привести к изменению коэффициента прилипания, особенно, если последний имеет малую величину. Например, если коэффициент прилипания некоторого газа составляет величину порядка  $10^{-6}$ , а примесный газ присутствует в количестве одна часть на миллион, а его коэффициент прилипания велик, например, как у СО, то между этими газами будет проходить заметная конкуренция в процессе адсорбции.

Важную роль может играть и неоднородность поверхности, как например, при адсорбции  $\text{N}_2$  на чистой тщательно подготовленной поверхности Ru (001). Для данной поверхности коэффициент прилипания составляет величину порядка  $10^{-10}$ , соответствующая энергия активации 42 кДж/моль. Если все дефекты поверхности рутения задекорировать (блокировать) атомами золота, то коэффициент прилипания падает до  $10^{-15}$ , а энергия активации возрастает до 130 кДж/моль. Коэффициенты прилипания при диссоциативной адсорбции для ряда газов и металлов приведены в табл. 2.



Коэффициенты прилипания для диссоциативной адсорбции ряда газов

Молекула	Поверхность	Температура, К	$S_0$	$E_{\text{act}}$ , кДж/моль
$H_2$	Cu(100)	250	$5 \cdot 10^{-13}$	48
$D_2$	Ca(100)	250	$2 \cdot 10^{-13}$	48
$CH_4$	Ni(111)	500	$2 \cdot 10^{-8}$	48
$CH_4$	Ni(100)	500	$7 \cdot 10^{-8}$	48
$CH_4$	Cu(100)	1000	$8.6 \cdot 10^{-9}$	48
$N_2$	Ru(001)	400	$1 \cdot 10^{-10}$	48
$N_2$	Ru/Au(001)	670	$5 \cdot 10^{-15}$	48

Коэффициенты прилипания для молекулярной адсорбции молекул типа  $CO$ ,  $NO$ ,  $C_2H_6$  и т.п. лежат в пределах от 0,1 до 1,0. Имеются системы, у которых коэффициенты прилипания остаются примерно постоянными вплоть до высоких степеней заполнения поверхности. В этом случае молекулы обычно попадают в состояние прекурсора и свободно двигаются по поверхности вне зависимости от того, заняты центры адсорбции или нет.

### *Десорбция*

Важность изучения десорбции определяется тем, что она является заключительной стадией каталитического цикла и составляет основу метода температурно-программируемой десорбции. ТПД – метод исследования закономерностей адсорбции, распада и реакций соединений на поверхности (основы метода см. самостоятельно). Схема установки для проведения температурно-программируемой десорбции приведена на рис. 1.

На рис. 2 приведены примеры ТПД кривых для процессов, соответствующих реакциям нулевого, первого и второго порядков. При десорбции реакция будет иметь нулевой порядок, когда скорость десорбции не зависит от степени заполнения поверхности; это имеет место для относительно больших островков серебра на поверхности рутения (рис. 2, а), когда десорбция идет с краев островка. Кривая имеет легко распознаваемый экспоненциальный вид на начальной стадии. Такой случай встречается редко.

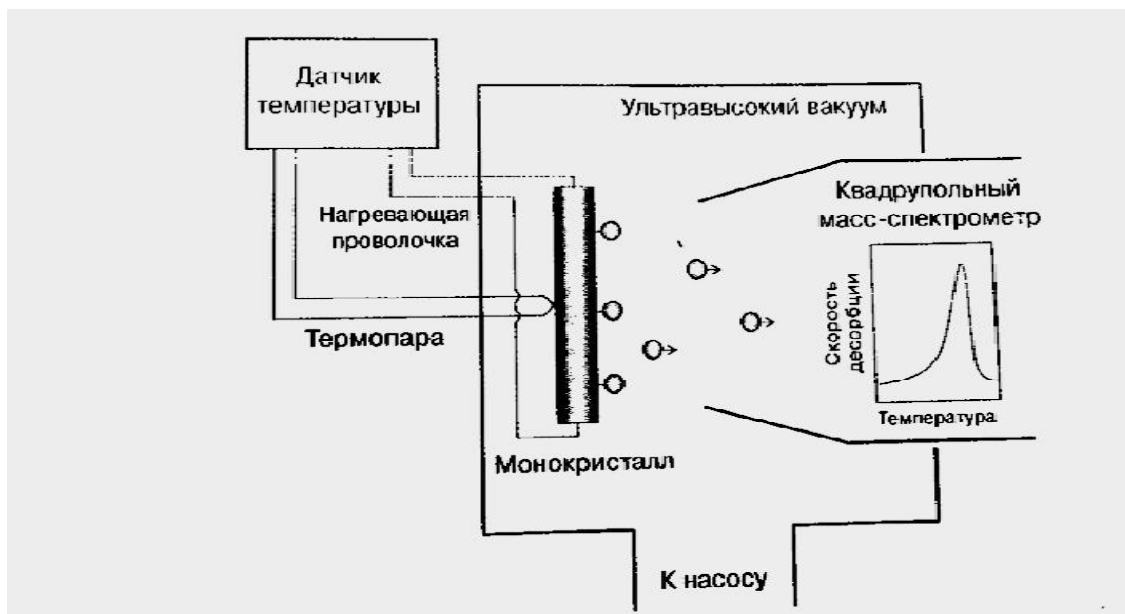


Рис.1. Схема экспериментальной установки по изучению температурно-программируемой адсорбции в ультравысоком вакууме. Кристалл нагревается за счет джоулева тепла, выделяемого в титановой проволочке, температура измеряется с помощью термопары, прикрепленной к тыльной стороне кристалла. Типичная скорость нагрева кристалла 1-5 К/с. За десорбцией газа следят с помощью масс-спектрометра. Если скорость откачки достаточно высока, то амплитуда сигнала на масс-спектрометре пропорциональна скорости десорбции. На рисунке показана типичная кривая ТПД [3].

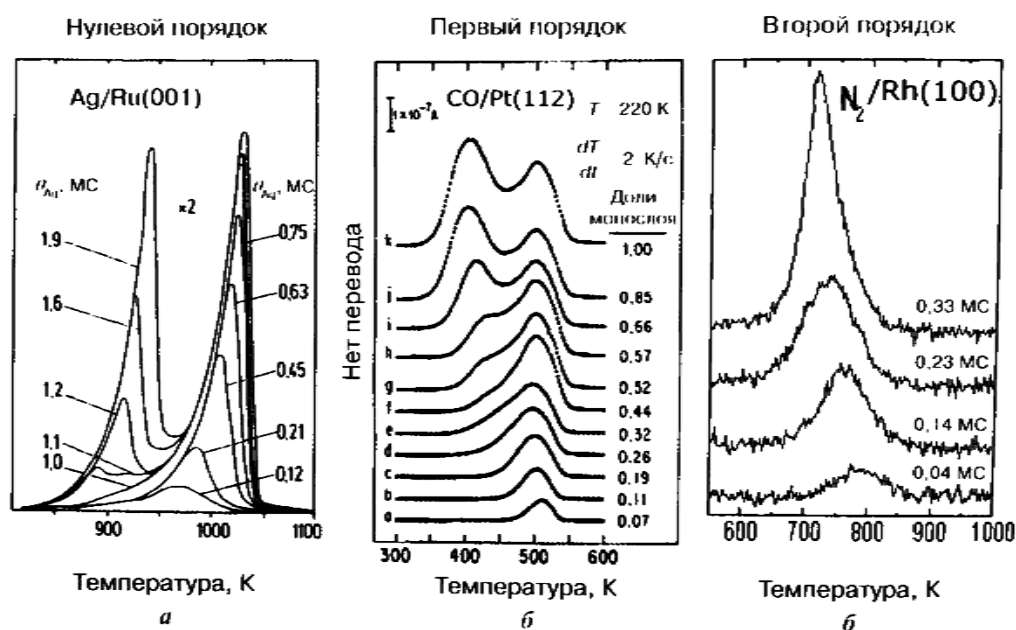
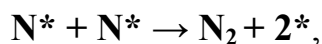


Рис.2. Данные температурно-программируемой десорбции, соответствующие кинетическим реакциям нулевого, первого и второго порядков; для десорбции **Ag** с поверхности рутения (**а**), **CO** со ступенчатой поверхности платины (**б**) и **N<sub>2</sub>** с поверхности родия (**в**). Указанные степени заполнения отвечают условиям начала эксперимента [4].

Данные рис. 2,б отвечают реакции первого порядка, которая наблюдается для молекул СО на ступенчатой поверхности Pt (112). Эта поверхность представляет собой набор террас по граням (111) и ступеней по граням (100). При степени заполнения ниже 1/3 монослоя СО занимает центры только на ступенях, при более высоких степенях заполнения занимают и террасы, что выражается в появлении двух четких максимумов на кривой ТПД.

Так как СО более прочно связан со ступенями, соответствующий максимум на кривой ТПД появляется при более высоких температурах. Следует отметить, что максимум не смещается по мере степени заполнения поверхности, что является характерной чертой реакции первого порядка. В данном случае мы говорим о двух типах адсорбционных центров (\*) на поверхности.

Рис. 2,в соответствует реакции десорбции второго порядка, имеющей место для атомов азота на поверхности родия (\*). Так как десорбция соответствует схеме реакции:



то скорость реакции изменяется как  $\theta^2$ . Характерной особенностью реакций десорбции второго порядка является сдвиг максимума в сторону более низких температур с ростом степени заполнения поверхности, что обусловлено сильной зависимостью скорости десорбции от  $\theta$ .

### *Количественная интерпретация данных ТПД*

**Площадь** под кривой ТПД (рис. 2) пропорциональна начальной степени заполнения поверхности адсорбатом. При соответствующей калибровке этой кривой, например, в сочетании с данными по дифракции медленных электронов или данными о насыщаемости поверхности, можно использовать ТПД для нахождения степени заполнения поверхности. Набор кривых ТПД содержит ценную информацию о поверхностных концентрациях и степенях заполнения поверхности соединениями, определение которых в сочетании с данными о структуре, колебательных спектров и реакционной способности делает этот метод ценным в практическом отношении.

Температура, при которой начинается интенсивная десорбция молекул, показывает насколько прочно они связаны с поверхностью [4]. Используя соответствующее уравнение:

$$r = -(d\theta/dt) = k_{des} \cdot \theta = k_0 \cdot \exp[-E_{des}(\theta)/RT]$$

$$T = T_0 + \beta t, \text{ где } \beta - \text{ скорость нагрева,}$$

можно найти теплоту адсорбции, так как она обычно равна энергии активации, входящей в данное уравнение.

Притяжение или отталкивание между адсорбированными молекулами делает параметры  $k_0$  и  $E_{des}$  зависимыми от степени заполнения поверхности.

Величина предэкспоненты  $k_0$  имеет величину порядка  $10^{-13} \text{ с}^{-1}$ . Если молекула адсорбируется на активный центр и остается неподвижной, а десорбиру-

ется через состояние подвижного прекурсора, то предэкспоненциальный фактор должен быть на два-три порядка выше стандартного, т.е. выше приведенного значения.

Если десорбционный процесс следует непосредственно кинетике реакции первого порядка, то, поделив скорость десорбции на текущее значение степени заполнения и построив зависимость логарифма этого отношения от обратной температуры, легко получить зависимость аррениусовского типа. Эта процедура хорошо работает при низких степенях заполнения поверхности, так как латеральными взаимодействиями в поверхностном случае в этом случае можно пренебречь. Для адсорбции СО степень заполнения, например, должна быть не более 0,3. Как отмечалось выше, поскольку как энергия активации стадии десорбции, так и предэкспоненциальный множитель являются зависимыми от степени заполнения, то при проведении ТПД может проявляться *компенсационный эффект*. Это выражается в наличии линейной зависимости между  $E_{адс}$  и предэкспоненциальным множителем.

Несмотря на то, что ТПД-метод является незаменимым инструментом катализа и науки о поверхности, тем не менее, он имеет ряд ограничений:

- эксперименты по ТПД проводятся в неравновесных условиях, так как температура постоянно повышается;
- кинетические параметры в ходе анализа не остаются постоянными, так как меняется температура и степень заполнения;
- в зависимости от температуры могут меняться диффузионные процессы, происходить реконструкция поверхности.

Вследствие указанных причин обработку данных следует проводить с особой осторожностью.

### ***Роль латеральных взаимодействий в поверхностном слое***

Кинетическое уравнение, отражающее зависимость скорости реакции от степени заполнения, включает среднюю концентрацию адсорбата на поверхности и часто оказывается непригодным в силу наличия «соседей» на поверхности. По этой причине изменяются силы связей с поверхностью и их реакционная способность. Взаимодействие между адсорбированными молекулами сводится преимущественно к отталкивательным состояниям, оно становится наиболее ощутимым при высоких степенях заполнения. Надлежащий анализ влияния ближайших соседей на реакционную способность следует рассматривать как влияние локального окружения на отдельно взятую молекулу. Это возможно с использованием метода Монте-Карло. На рис. 3 и 4 показано, как взаимодействие в адсорбционном слое влияет на распределение молекул на поверхности. Энергия латеральных взаимодействий не может быть измерена экспериментально, но может быть рассчитана численными методами. Данные рис. 3 относятся к распределению молекул одного компонента на поверхности, при различных энергиях ближайшего окружения и следующих за ними соседей. Полученные результаты свидетельствуют о том, что отталкивательные взаимодействия способствуют относительно равномерному распределению молекул на поверхности и формированию упорядоченных структур при высоких степе-

нях заполнений. Комбинированное взаимодействие – отталкивание между ближайшими соседями и притяжение между следующими соседями приводит к четко выраженной структуре (2x2) при высоких степенях заполнений.

На рис. 4 представлены результаты для бинарной смеси молекул **A** и **B**, распределенным по квадратной решетке однотипных центров. Рассмотрим реакцию между **A** и **B** с образованием **AB** и проверим, можно ли ее скорость представить как:  $r = k\theta_A\theta_B$ .

Возможны два варианта.

**Первый** – молекулы одного типа притягиваются, а разных типов – отталкиваются. В этом случае идет сегрегация молекул **A** и **B**, которые формируют островки и лишь слабо смешиваются друг с другом. В этом случае очевидно, что скорость реакции будет пропорциональна не поверхностным концентрациям **A** и **B**, а долям этих молекул на периметрах островов, степеням заполнения.

**Второй** – отталкивание между однотипными молекулами и притяжение между молекулами разных типов приводит к почти идеальному упорядочиванию молекул **A** и **B**, которое является наиболее предпочтительным для осуществления поверхностной реакции между ними. Отметим, что в случае «все отталкиваются» также происходит хорошее перемешивание молекул **A** и **B** на поверхности. Данные положения справедливы в случае отсутствия учета латеральных взаимодействий.

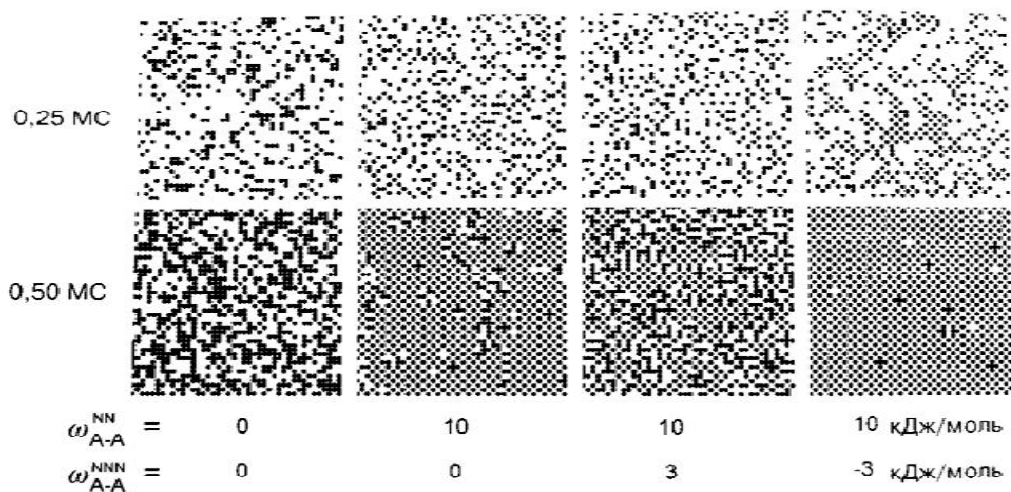


Рис.3. Влияние латеральных взаимодействий на распределение одного адсорбированного компонента **A** на поверхности. Энергия адсорбции каждого **A** рассчитывается по уравнению:  $E_{\text{adc}}^i = E_0^i + \sum \mathbf{n}_j \cdot \omega_{ij}$ , энергии парных взаимодействий показаны в нижней части рисунка. В расчетах учитывались ближние **NN** взаимодействия и следующих за ближайшими соседями **NNN** взаимодействия [4].

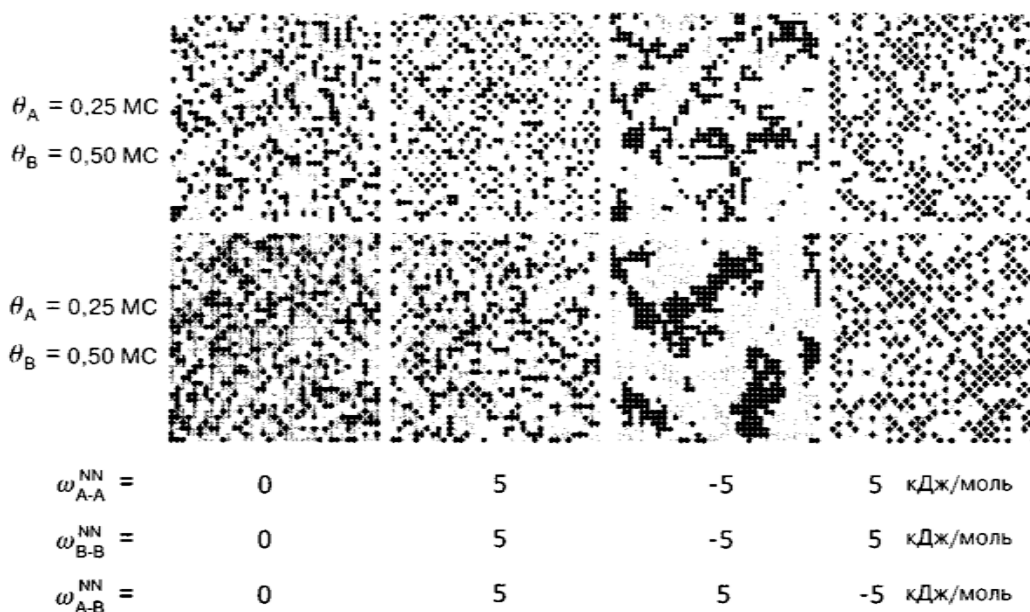


Рис.4. Распределение компонентов бинарной смеси **A** и **B** по поверхности для различных комбинаций сил отталкивания (+) и притяжения (-), полученные методом Монте-Карло [4].

### *Диссоциативные реакции на поверхности*

Элементарные стадии, которые сопровождаются разрывом связи в катализе, представляют важный класс реакций. ТПД представляет такую возможность, но это будет справедливо только для соединений, десорбирующихся с поверхности. Если же на поверхности остаются продукты реакции, то необходимо привлекать и другие методы – ИКС, масс-спектрометрии, МСВИ. При детектировании диссоциации молекулы **NO** на поверхности родия хемсорбированные молекулы **NO** будут детектироваться в виде характеристических вторичных ионов – **RuNO<sup>-</sup>** или **Ru<sub>2</sub>NO<sup>+</sup>**, в то время как продукты диссоциации наблюдаются как ионы **RuN<sup>+</sup>**. При низких степенях заполнения поверхности диссоциация **NO** на поверхности **Ru(100)** начинается при  $T=175$  К и завершается при  $T = 250$  К. Этому соответствует энергия активации 37 кДж/моль. Атомы азота рекомбинируют и десорбируются в виде **N<sub>2</sub>** при более высоких температурах – от 600 до 800 К с энергией активации 275 кДж/моль. Атомы кислорода в исследованном диапазоне температур остаются на поверхности. Поскольку степень заполнения исходно была малой, а компоненты на поверхности отталкиваются при попадании в соседние центры, то молекулы **NO** избегают друг друга и атомов – продуктов диссоциации. Следовательно, как показано в эксперименте, скорость диссоциации следует кинетике элементарных реакций первого порядка, а константа скорости имеет аррениусовский вид. Картина кардинально меняется при высоких степенях заполнения. При заполнении поверхности **NO**, равном 0,37, если бы все молекулы диссоциировали, то полная степень покрытия поверхности равнялась бы 0,75, что является очень большой величиной. Однако полной диссоциации не происходит, поскольку отталкивание между **NO** и уже образовавшимися атомами замедляет реакцию диссоциации настолько, что при 400 К десорбция начинает преобладать над диссоциацией и

часть молекул **NO** покидает поверхность. Десорбированные молекулы освобождают поверхность, так что оставшиеся на поверхности мгновенно диссоциируют, как если бы они находились на свободной поверхности.

При полном заполнении поверхности молекулами **NO** процесс диссоциации заблокирован, пока при повышении температуры не произойдет частичная десорбция молекул **NO**, после чего оставшиеся молекулы мгновенно диссоциируют. В данном случае диссоциация первоначально подавляется вследствие блокировки центров адсорбции, а не из-за латеральных взаимодействий.

Моделирование методом Монте-Карло позволяет воспроизвести экспериментальные данные по скорости реакций и поверхностным концентрациям компонентов. В моделировании поверхность **Ru(100)** была представлена квадратной решеткой однотипных центров. Следовательно, вероятность присоединения молекулы **NO** к активному центру атомами **N** или **O** в расчет не принималась. Значения кинетических параметров для диссоциации и десорбции в пределе нулевой степени заполнения поверхности были взяты из эксперимента, была сделана поправка на влияние ближних соседей, также считалось, что имеется слабое отталкивание между молекулами **NO** – 6 кДж/моль, более сильное отталкивание между **NO** и атомами – 17 кДж/моль, очень сильное отталкивание между атомами – 30 кДж/моль. Так как учитывалось взаимодействие только между ближайшими соседями, то в результате атомы преимущественно образовывали структуру (2x2) или более рыхлые решетки, когда ближайšie к атомам центры предпочтительно оставались свободными.

Каждый численный эксперимент начинался со случайного распределения некоторого числа молекул **NO** по поверхности при выбранной степени ее заполнения. Молекулы могли диффундировать по поверхности, так что невыгодные энергетические конфигурации, например, несколько молекул на одном центре, исключались, особенно при низких степенях заполнения. При высоких степенях заполнения молекулы формировали в энергетически невыгодные конфигурации. Поскольку взаимодействие молекул **NO–NO** слабее взаимодействия **NO–N** и **NO–O**, то молекулы **NO** сжимаются в островки, а атомы из-за сильного отталкивания принимают оптимальную структуру c(2x2). В таких островках все химические процессы заблокированы, пока температура не поднимется до значения, при котором разрыв связи **Ru–NO** становится возможен и начинается процесс десорбции. В результате появляются свободные центры, которые мгновенно используются для диссоциации молекул **NO**, и поверхность заполняется атомами, формирующими почти идеальную структуру c(2x2). Взаимодействие между ближайшими соседями влияет на реакцию диссоциации. Такое влияние обусловлено тем, что для осуществления диссоциации требуется наличие ансамбля центров, обладающих определенной конфигурацией. Молекулы типа **NO** диссоциируют при существенном перекрытии ее  $2\pi^*$ -орбиталей и электронной плотности металла. Для этого необходимо изогнуть молекулу, находящуюся в полостном центре над атомом металла. Ясно, что в такой процесс автоматически вовлекается несколько атомов металла.

Таким образом, кинетика поверхностных реакций достаточно сложна, если становится необходимым принять во внимание латеральные взаимодейст-

вия, а также формирование определенных конфигураций у ансамблей атомов и молекул. *Сравните эти требования со схемой Лэнгмюра-Хиншельвуда, которая ограничена пределом низких степеней заполнения поверхности!* Моделирование методом Монте-Карло позволяет учесть локальные процессы в глобальной картине, наблюдаемой в реальных кинетических экспериментах.

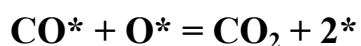
Такое моделирование дает много полезной информации о кинетике реакций, протекающих на заполненных адсорбтом поверхностях, такая ситуация доминирует во многих реальных каталитических процессах [4]. Однако, и это моделирование имеет ряд упрощающих предположений о типе адсорбционных центров, парном аддитивном взаимодействии и соотношении Бренстеда-Эванса-Поляни с помощью которого из энергий адсорбции получают энергии активации. Кроме того, практически невозможно извлечь из эксперимента энергии латеральных взаимодействий, поэтому они часто используются как подгоночные параметры, что делает их зависимыми от принятой модели.

### ***Интермедиаты в поверхностных реакциях***

Известно, что в каталитических реакциях интермедиаты часто распадаются на продукты, которые мгновенно десорбируются, метод ТПД позволяет проследить за этой стадией. Метод можно использовать для изучения катализаторов с высокой удельной поверхностью в трубчатом реакторе, хотя пики в этом случае получаются уширенными за счет транспортных процессов. Существенные преимущества метода в этом случае дает использование монокристаллов или частиц на плоской поверхности.

### ***Ассоциативные взаимодействия***

Спектроскопия температурно-программируемых реакций дает прямую возможность проследить кинетику элементарных поверхностных реакций при условии, что десорбция не является лимитирующей стадией процесса. На рис. 5 показана зависимость от температуры скорости реакции:



Предварительно на поверхности адсорбируют небольшое количество CO и O, после чего температуру поверхности линейно повышают со временем и процесс образования CO<sub>2</sub> отслеживается с помощью масс-спектра. Поскольку десорбция CO<sub>2</sub> идет быстрее, чем поверхностная реакция между CO\* и O\*, то скорость десорбции совпадает со скоростью предшествующей реакции.



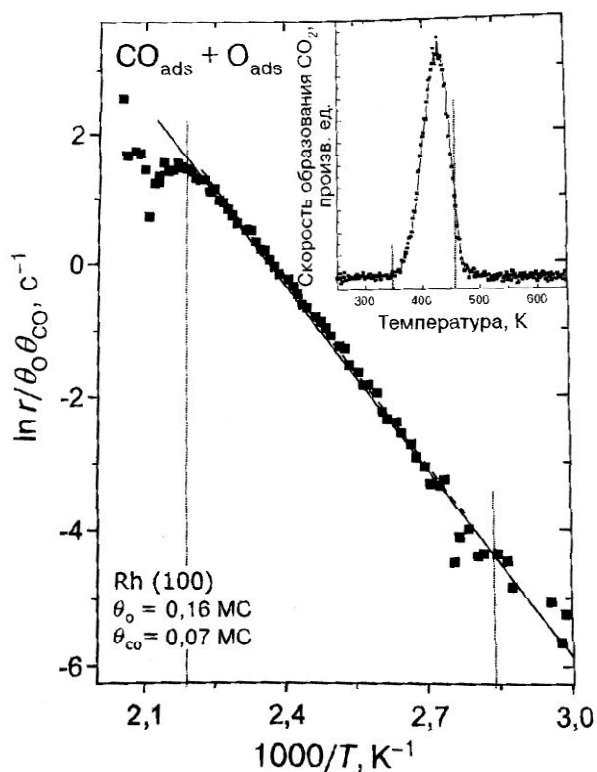


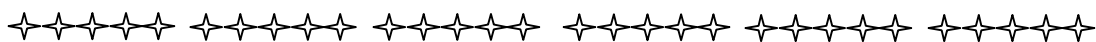
Рис.5. Кривая кинетики температурно-программируемой реакции и соответствующая аррениусовская зависимость позволяют провести расчет кинетических параметров для элементарной реакции между **СО** и **О** на поверхности **Ru (100)** [28]

При известных начальных степенях заполнения поверхности для **СО\*** и **О\*** и условии отсутствия **СО** на поверхности к концу эксперимента по **ТПД** можно определить текущие степени заполнения поверхности для **СО\*** и **О\***, т.е. для любой точки на кривой **ТПД**, приведенной на рис. 5. Кинетику поверхностных реакций, при которых продукт остается на поверхности, можно проследить, используя метод масс-спектрометрии вторичных ионов (**МСВИ**).

Таким образом, основываясь на данных науки о поверхности и методах типа **ТПД**, можно определить большинство кинетических параметров элементарных стадий, составляющих каталитический процесс. Так как короткоживущие интермедиаты не могут быть зафиксированы, т остается полагаться на методы численного моделирования или на оценки параметров. Другая возможность – подгонка параметров некоторой модели, обеспечивающей наилучшее согласие с экспериментом для скоростей полных реакций.

( Практическое занятие №5. Ем-

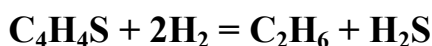
кость монослоя и реакция синтеза аммиака. При проведении занятия рекомендуется использовать материал, приведенный в [4], стр.481-482 )



## Лекция 6

### **Кинетические параметры и различные кинетические модели. Микрокинетическое моделирование в катализе**

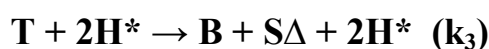
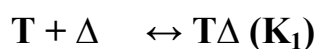
Степенной закон для скорости реакции, константы скорости, константы равновесия для адсорбции и теплоты адсорбции можно установить на основании кинетической модели и экспериментальных данных по кинетике. Рассмотрим кинетические параметры, извлекаемые в модели Лэнгмюра-Хиншельвуда на примере реакции гидрообессеривания тиофена на промотированном сульфидом никеля катализаторе **MoS<sub>2</sub>**:





Следует отметить, что на скорости реакции сказывается наличие  $\text{H}_2\text{S}$ . Поэтому для установления степенного закона для скорости реакции необходимо измерить ее для различных давлений компонентов газовой смеси – тиофена, водорода и сероводорода. Построение зависимостей скорости реакции от давления, а также их аппроксимаций степенными законами дают значения порядков реакций, соответственно, для тиофена, водорода и сероводорода – 0,8; 0,93 и 0,4. Возможна обработка кинетических кривых также в двойных логарифмических координатах.

Теперь рассмотрим возможную кинетическую схему реакции обессеривания, обозначив тиофен «Т», который адсорбируется на вакансиях серы, обозначенных как «Δ», а водород адсорбируется диссоциативно на всех центрах, которые обозначены как «\*»:



Учитывая баланс центров:

$$\theta_{\text{T}} + \theta_{\text{S}} + \theta_{\Delta} = 1 \quad \text{и} \quad \theta_{\text{H}} + \theta_* = 1$$

используя модель Лэнгмюра-Хиншельвуда, можно получить уравнение:

$$r = N_a k_3 \theta_{\text{T}} \theta_{\text{H}}^2 = \\ = (N_a k_3 K_1 K_2 P_{\text{T}} P_{\text{H}_2}) / [(1 + K_1 P_{\text{T}} + K_4^{-1} P_{\text{H}_2\text{S}})(1 + K_2 P_{\text{H}_2}^{0.5} + K_2 P_{\text{H}_2}^{0.5})^2]$$

Экспериментальные данные и данные, соответствующие вышеприведенному уравнению, показали хорошее согласование. Значения констант скорости находили из тангенса угла наклона в координатах «*скорость реакции – давление газа*». Порядок по водороду отвечал 0,93, что является близким к единице. Это является указанием на слабую адсорбцию водорода. Как следствие, членом  $K_2^{1/2} \cdot P_{\text{H}_2}^{1/2}$  можно пренебречь. Измерение констант равновесия с температурой соответствует теплоте адсорбции тиофена, равной  $58 \pm 5$  кДж/моль, в то время как энергия активации для лимитирующей стадии достигает величины  $84 \pm 5$  кДж/моль. Хорошее согласование следует ожидать, если измерения относятся именно к исследуемой реакции, например, в отсутствие наложения транспортных, диффузионных ограничений и т.п. Найденные значения констант скорости говорят о сильной адсорбции тиофена и сероводорода и слабой адсорбции водорода –  $K_{\text{T}}=5,3$ ;  $K_{\text{H}_2}=0,011$ ;  $K_{\text{H}_2\text{S}}=35,8$ .

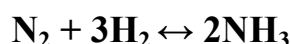
Приведенный пример показывает, что кинетические параметры могут быть определены из данных по кинетике реакции. Но при этом нужно быть уверенным в том, что отсутствуют транспортные (диффузионные) ограничения. В вышеприведенных исследованиях это требование выполнялось, так как катализатор был непористым.

## Скорости реакции, энергия активации и порядки реакции

Микрокинетическое моделирование позволяет избежать подгонки кинетических параметров. Микрокинетическое моделирование представляет собой своего рода искусство, начало которому было положено в середине 1980 гг. в работах Штольце и Норскова. В качестве примера можно рассмотреть реакцию синтеза аммиака.

Первым шагом в микрокинетическом моделировании является составление набора всех возможных элементарных стадий исследуемой реакции, которые вовлечены в каталитический процесс.

Полная реакция синтеза аммиака выглядит как:



Далее расписываются все возможные стадии, определяется лимитирующая стадия, стадии, которые можно считать квазиравновесными. Для синтеза аммиака считается, что лимитирует диссоциация молекулы азота –  $\text{N}_2$ . Дифференциальные уравнения вместе с условием квазиравновесия позволяют выразить степени заполнения поверхности участниками реакции через парциальные давления реагентов, константы равновесия и степени заполнения поверхности другими интермедиатами.

$$\begin{aligned} \text{N}_2 + * \leftrightarrow \text{N}_2^* \cdot (d\theta_{\text{N}_2}/d\tau) &= P_{\text{N}_2} k_1^+ \cdot \theta^* - k_1^- \cdot \theta_{\text{N}_2} = 0 \\ \rightarrow \theta_{\text{N}_2} &= K_1 \cdot P_{\text{N}_2} \cdot \theta^* \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{N}_2^* + * \rightarrow 2\text{N}^* &- \text{лимитирующая стадия,} \\ r = r^+ - r^- &= k_2^+ \cdot \theta_{\text{N}_2} \cdot \theta^* - k_2^- \cdot \theta_{\text{N}}^2 \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \text{N}^* + \text{H}^* \leftrightarrow \text{NH}^* + * (d\theta_{\text{NH}}/d\tau) &= k_3^+ \cdot \theta_{\text{N}} \cdot \theta_{\text{H}} - k_3^- \cdot \theta_{\text{NH}} \cdot \theta^* = 0 \\ \rightarrow \theta_{\text{N}} &= \theta_{\text{NH}} \cdot \theta^* / K_3 \cdot \theta_{\text{H}} \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \text{NH}^* + \text{H}^* \leftrightarrow \text{NH}_2^* + * (d\theta_{\text{NH}_2}/d\tau) &= k_4^+ \cdot \theta_{\text{NH}} \cdot \theta_{\text{H}} - k_4^- \cdot \theta_{\text{NH}_2} \cdot \theta^* = 0 \\ \rightarrow \theta_{\text{NH}} &= \theta_{\text{NH}_2} \cdot \theta^* / K_4 \cdot \theta_{\text{H}} \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \text{NH}_2^* + \text{H}^* \leftrightarrow \text{NH}_3^* + * (d\theta_{\text{NH}_3}/d\tau) &= k_5^+ \cdot \theta_{\text{NH}_2} \cdot \theta_{\text{H}} - k_5^- \cdot \theta_{\text{NH}_3} \cdot \theta^* = 0 \\ \rightarrow \theta_{\text{NH}_2} &= \theta_{\text{NH}_3} \cdot \theta^* / K_5 \cdot \theta_{\text{H}} \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \text{NH}_3^* \leftrightarrow \text{NH}_3 + * (d\theta_{\text{NH}_3}/d\tau) &= -k_6^+ \cdot \theta_{\text{NH}_3} \cdot \theta_{\text{H}} + k_6^- \cdot P_{\text{NH}_3} \cdot \theta^* = 0 \\ \rightarrow \theta_{\text{NH}_3} &= 1/K_6 \cdot (P_{\text{NH}_3} \cdot \theta^*) \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \text{H}_2 + 2* \leftrightarrow 2\text{H}^* (d\theta_{\text{H}}/d\tau) &= k_7^+ \cdot P_{\text{H}_2} \cdot \theta_{\text{H}}^2 = 0 \\ \rightarrow \theta_{\text{H}} &= (K_7 \cdot P_{\text{H}_2} \cdot \theta^*)^{1/2} \end{aligned} \quad (7)$$

Степени заполнения поверхности для всех адсорбированных соединений, которые не обязательно могут быть измерены экспериментально, далее могут быть выражены через константы равновесия и парциальные давления.

Таким образом, можно записать:

$$\theta_{N_2} = K_1 \cdot P_{N_2} \cdot \theta^* \equiv a_1 \cdot \theta^* \quad (8)$$

$$\theta_N = (P_{NH_3} \cdot \theta^*) / [K_3 K_4 K_5 K_6 \cdot (K_7 P_{H_2})^{3/2}] \equiv a_3 \cdot \theta^* \quad (9)$$

$$\theta_{NH} = (P_{NH_3} \cdot \theta^*) / (K_4 K_5 K_6 K_7 \cdot P_{H_2}) \equiv a_4 \cdot \theta^* \quad (10)$$

$$\theta_{NH_2} = (P_{NH_3} \cdot \theta^*) / [K_5 K_6 \cdot (K_7 P_{H_2})^{1/2}] \equiv a_5 \cdot \theta^* \quad (11)$$

$$\theta_{NH_3} = (P_{NH_3} \cdot \theta^*) / K_6 \equiv a_6 \cdot \theta^* \quad (12)$$

$$\theta_H = (K_7 P_{H_2})^{1/2} \cdot \theta^* \equiv a_7 \cdot \theta^* \quad (13)$$

Долю свободных центров можно определить из условия, что сумма всех степеней заполнения равна единице, например,

$$\theta^* = 1 - \sum a_i \cdot \theta^* \rightarrow \theta_i = 1 / (1 + \sum a_i) , \quad (14)$$

где коэффициенты  $a_i$  зависят только от констант равновесия и парциального давления.

Далее долю свободных центров можно выразить через парциальные давления и константы равновесия:

$$\theta_* = \frac{1}{1 + K_1 P_{N_2} + \frac{P_{NH_3}}{K_3 K_4 K_5 K_6 \sqrt{(K_7 P_{H_2})^3}} + \frac{P_{NH_3}}{K_4 K_5 K_6 K_7 P_{H_2}} + \frac{P_{NH_3}}{K_5 K_6 \sqrt{K_7 P_{H_2}}} + \frac{P_{NH_3}}{K_6} + \sqrt{K_7 P_{H_2}}} . \quad (15)$$

Возвращаясь к записи полной реакции из уравнения (2):

$$r = r^+ - r^- = k_2^+ \cdot \theta_{N_2} \cdot \theta^* - k_2^- \cdot \theta_N^2$$

получим:

$$r = k_2^+ \cdot K_1 \cdot P_{N_2} \cdot \theta_2^* - k_2^- [P_{NH_3} / K_3 K_4 K_5 K_6 (K_7 P_{H_2})^{3/2}]^2 \cdot \theta^{*2} . \quad (16)$$

При введении констант равновесия, например,  $K_2 = k_2^+ / k_2^-$  уравнение (16) записывается в более удобной форме:

$$r = k_2^+ \cdot K_1 \cdot P_{N_2} \cdot [1 - (P_{NH_3}^2 / K_1 K_2 K_3^2 K_4^2 K_5^2 K_6^2 K_7^3 P_{H_2}^3 P_{N_2})] \cdot \theta^{*2} . \quad (17)$$

При равновесии скорость реакции равна нулю, тогда:

$$P_{NH_3}^2 / P_{H_2}^3 \cdot P_{N_2} = K_1 K_2 K_3^2 K_4^2 K_5^2 K_6^2 K_7^3 = K_G . \quad (18)$$

Полученное соотношение показывает, произведение констант равновесия в знаменателе уравнения (17) равняется константе равновесия для синтеза аммиака. Таким образом, скорость реакции можно записать в удобном виде:

$$r = k_2^+ \cdot K_1 \cdot P_{N_2} \cdot [1 - (P_{NH_3}^2 / K_G \cdot P_{H_2}^3 \cdot P_{N_2})] \cdot \theta^{*2} , \quad (19)$$

где выражение в скобках показывает, насколько реакция удалена от равновесия, а множитель перед скобками равен скорости реакции при нулевой конверсии. Также отметим, что скорость реакции пропорциональна квадрату доли свободных центров.

**Энергия активации и порядки реакции.** Важными параметрами любой реакции являются порядок реакции и энергия активации. В кинетических исследованиях эксперименты проводятся вдали от равновесия, поэтому скорость реакции нас интересует в большей степени. Для реакции синтеза аммиака будем иметь:

$$n_{N_2} = 1 - 2\theta_{N_2} \quad (20)$$

$$n_{H_2} = 3\theta_N + 2\theta_{NH} + \theta_{NH_2} - \theta_H \quad (21)$$

$$n_{NH_3} = -2(\theta_N + \theta_{NH} + \theta_{NH_2} + \theta_{NH_3}) \quad (22)$$

Для энергии активации, соответственно, имеем выражение:

$$E^{app} = E_2^{act} + \Delta H_1 - 2\Delta H_1 \cdot \theta_{N_2} - 2(\Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 + 1.5\Delta H_7) \cdot \theta_N - 2(\Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 + \Delta H_7) \cdot \theta_{NH} - 2(\Delta H_5 + \Delta H_6 + 0.5\Delta H_7) \cdot \theta_{NH_2} - 2\Delta H_6 \cdot \theta_{NH_3} - \Delta H_7 \cdot \theta_{NH_3} \quad (23)$$

Как видно, через степени заполнения поверхности, входящие в уравнения (20 - 23), кинетические параметры сильно зависят от условий проведения эксперимента. Для нахождения констант можно определить, например, измерив количество атомарного азота на поверхности Fe или Ru, тем самым определить произведение констант  $k_2^+ K_1$ . Можно также сравнить это значение с рассчитанной по известной диаграмме потенциальной энергии, что дает достаточно подробную информацию о переходном состоянии. Кроме того, произведение указанных констант можно объединить в один член, который ответственен за образование атомарного азота, так как, несмотря на то, что в условиях реакции молекулы азота находятся в равновесии с адсорбционной фазой, состояние последней, в частности ее статистическая сумма, никакой роли не играет. Аналогичным образом, но на более крупном масштабе сокращаются и статистические суммы, входящие в  $K_G$  в уравнениях (18, 19). В уравнении (24) множитель 2 возникает из-за того, что скорость относится к атомам азота, а переходное состояние – к молекуле, при диссоциации которой появляются два атома.

$$r_+ = \frac{2\theta_{\pm} \nu M}{N_0 A} = \frac{2q'_{\pm} k_B T}{q_{N_2} h} \theta_{N_2} \theta_* = \frac{2q'_{\pm} q_{N_2} V}{q_{N_2} q_{gas} h} P_{N_2} \theta_*^2 \quad (24)$$

Скорость прямой реакции – уравнение (24) – можно записать обычным образом, введя коэффициент прилипания:

$$\begin{aligned} r_+ &= k_2^+ K_1 P_{N_2} \theta_*^2 = \frac{2q'_{\mp} V}{q_{gas} h} P_{N_2} \theta_*^2 = \frac{2\theta_{\mp 0} e^{-\Delta E_{act}/k_B T} V}{q_{3D-trans} q_{rot} q_{vib} h} P_{N_2} \theta_*^2 = \\ &= \frac{2\theta_{\mp 0} e^{-\Delta E_{act}/k_B T} V h^3}{V(2\pi m k_B T)^{3/2} q_{rot} q_{vib} h} P_{N_2} \theta_*^2 = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{2q'_{\mp 0} e^{-\Delta E_{\text{act}}/k_B T} h^2}{N_0 \sqrt{2\pi m k_B T} \cdot 1 / N_0 \cdot (2\pi m k_B T) q_{\text{rot}} q_{\text{vib}}} P_{N_2} \theta_*^2 = \\
&= \frac{P_{N_2} S_1(T)}{N_0 \cdot (2\pi m k_B T)} \theta_*^2 \quad (25)
\end{aligned}$$

Коэффициент прилипания можно рассчитать в рамках теории переходного состояния. Колебательная статистическая сумма:

$$q_{\text{vib}} = \frac{e^{-h\nu/2k_B T}}{1 - e^{-h\nu/2k_B T}} = e^{-h\nu/2k_B T} \quad (26)$$

поскольку  $h\nu \gg k_B T$ . Вращательная статистическая сумма равна  $q_{\text{rot}} = k_B T / 2\varepsilon_{\text{rot}}$  ( $\varepsilon_{\text{rot}} = 0.248$  мэВ). Для плотности активных центров на поверхности Fe (111) имеем  $N_0 = 1/3^{1/2} \cdot a = 1/14.3 \text{ \AA}^2$ . Переходное состояние включает пять нарушенных мод – три поступательных и две вращательных, а шестая мода отвечает координате реакции, на которой идет диссоциация. Все эти моды характеризуются относительно низкими частотами, но поскольку они ограничены переходным состоянием, можно принять, что  $h\nu_i \gg k_B T$ , и можно считать моды вырожденными:

$$q'_{\mp 0} = \prod_{i=1}^5 \frac{e^{-h\nu_i/2k_B T}}{1 - e^{-h\nu_i/2k_B T}} = e^{-h \sum_i \nu_i / 2k_B T} \quad (27)$$

В результате имеем:

$$S_0(T) = \frac{e^{(-\Delta E_{\text{act}} + \frac{1}{2}h\nu - \frac{1}{2}h \sum_i \nu_i)/k_B T} \cdot h^2 E_{\text{rot}}}{\sqrt{3} a^2 \pi m (k_B T)^2} = S_0^0 e^{(-E_{\text{act}} + \frac{1}{2}h\nu - \frac{1}{2}h \sum_i \nu_i)/k_B T} \quad (28)$$

При 500 К предэкспоненциальный множитель равен  $S_0^0 = 1.49 \cdot 10^{-5}$ , что иллюстрирует уменьшение энтропии, связанное с пространственным ограничением движения молекулы при ее переходе из газовой фазы в адсорбционное состояние. В данном случае измерения приводят к небольшому отрицательному значению энергии активации, то есть  $\Delta E_{\text{measured}} = -0,034$  эВ, которое нужно сравнить с (20).

Если принять, что:

$$\Delta E_{\text{app}} = k_B T^2 \frac{\delta \ln[S_0(0)]}{\delta T} = \Delta E_{\text{act}} - \frac{1}{2} h \nu + \frac{h}{2} \sum \nu_i - 2k_B T, \quad (29)$$

то получим не совсем корректное значение коэффициента прилипания, если он сопоставляется с данными эксперимента, но с правильной величиной кажущейся энергии активации для аккомодации молекул (рис. 1). Теоретический расчет показывает, что ее значение около 0,1 эВ. Таким образом, диссоциация молекул азота лимитирует процесс получения азота не из-за высокого энергетического

барьера, а вследствие уменьшения энтропии молекул  $N_2$  в переходном состоянии, предшествующем их диссоциации. Обычно энергия активации реакции превышает значение  $k_B T$ , поэтому достаточно редко, когда кажущаяся энергия активации оказывается отрицательной. Данный пример демонстрирует, что изменение энтропии может играть важную роль, и не обязательно энергия активации является величиной, лимитирующей скорость процесса.

Микрокинетическое моделирование существенно повышает степень нашего понимания процесса. Например, интуитивно можно полагать, что реакционно более активная поверхность будет способствовать диссоциации азота более эффективно. Однако при этом возрастает концентрация атомов азота на поверхности, что делает более затруднительным процесс превращения реагентов в аммиак. Более желательным было бы дестабилизировать азот на поверхности при сохранении неизменной величины коэффициента прилипания.

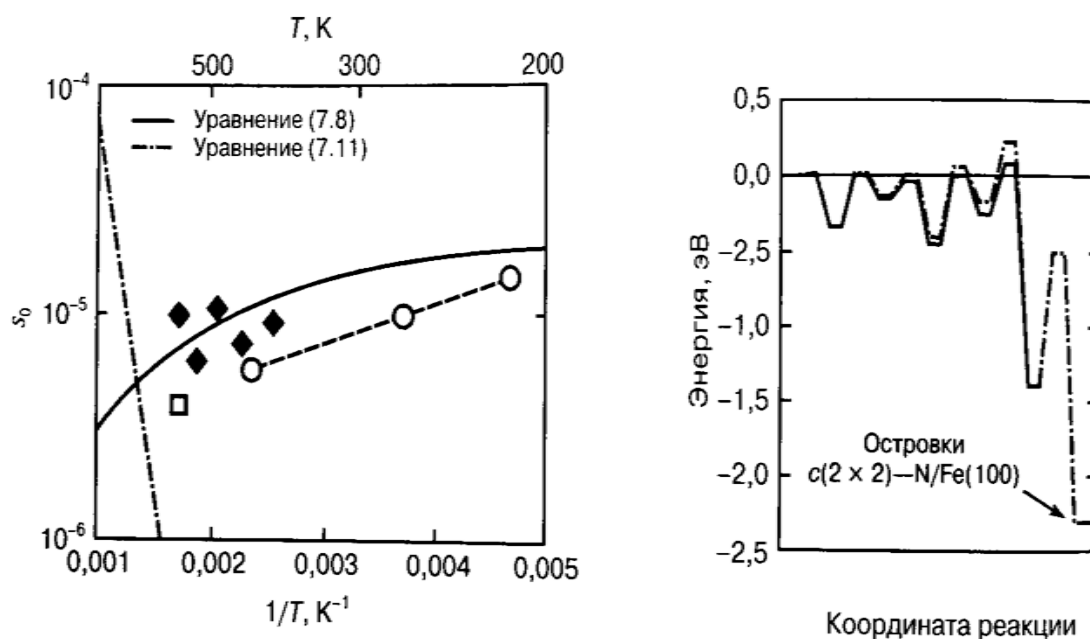


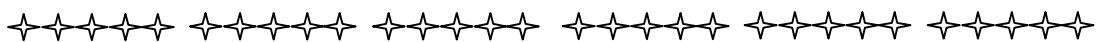
Рис.1. Сравнение экспериментальных и полученных с учетом уравнения (23) с энергией активации 0,03 эВ расчетных данных для коэффициента прилипания молекул  $N_2$  на поверхности  $Fe(111)$  (а) и диаграмма потенциальной энергии для молекулы азота, диссоциирующей на поверхности  $Fe(111)$  (б). Теоретическое значение энергии активации  $-0,1$  эВ хорошо согласуется с величиной 0,03 эВ [29].

Микрокинетическая модель должна тестироваться с использованием реальных катализаторов. Если микрокинетическая модель хорошо соответствует с экспериментальными данными, это еще не означает, что модель абсолютна правильна, поскольку можно предложить другой набор элементарных стадий, который приведет к такому же результату.

Промышленные каталитические процессы обычно описываются степенными законами, но описание скорости реакции в виде степенной функции по сути является некоторой параметризацией экспериментальных данных и практически ничего не говорит о механизме реакции. С одной стороны, это говорит о том, что исследование кинетики неразрывно связано с изучением механизма реакции, с другой – микрокинетические модели могут хуже описывать экспери-

ментальные данные, но позволяют исследователю сконцентрировать внимание на тех стадиях, которые являются определяющими в оптимизации процесса.

( **Практическое занятие №6.** *Нахождение кинетических параметров для реакции десорбции азота с поверхности Fe(111). Рассмотрение реакции синтеза аммиака. При подготовке рекомендуется использовать материал, приведенный в [4], стр. 333-335, 339-342 )*



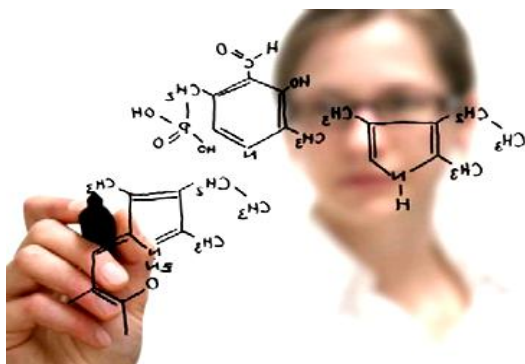
## Тема 5

### Практика гетерогенного катализа в нефтехимии, гидроочистке, производстве бензина и пр.

#### Лекция 7

**Практически значимые каталитические процессы, протекающие с участием водорода. Водород и топливные элементы**

Любое научное исследование, имеющее практическую значимость, может предполагать переход от лабораторных испытаний к разработке технологии и внедрению ее в промышленность. Термодинамика дает ответ на вопрос возможен процесс с термодинамической точки зрения или запрещен, дает обоснование того, как может повлиять температура и давление на степень превращения исходного соединения, необходим отвод продуктов реакции или нет. Кинетика позволяет обоснованно подходить к выбору условий проведения процесса. А нужна



ли математика? Рассмотрим пример. Пусть в системе имеются частицы с разным размером и в разных количествах. Как определить средний размер частиц?

Математик найдет среднестатистическое, то есть найдет сумму произведений размеров каждой частицы на их количество и разделит эту сумму на общее число всех частиц.

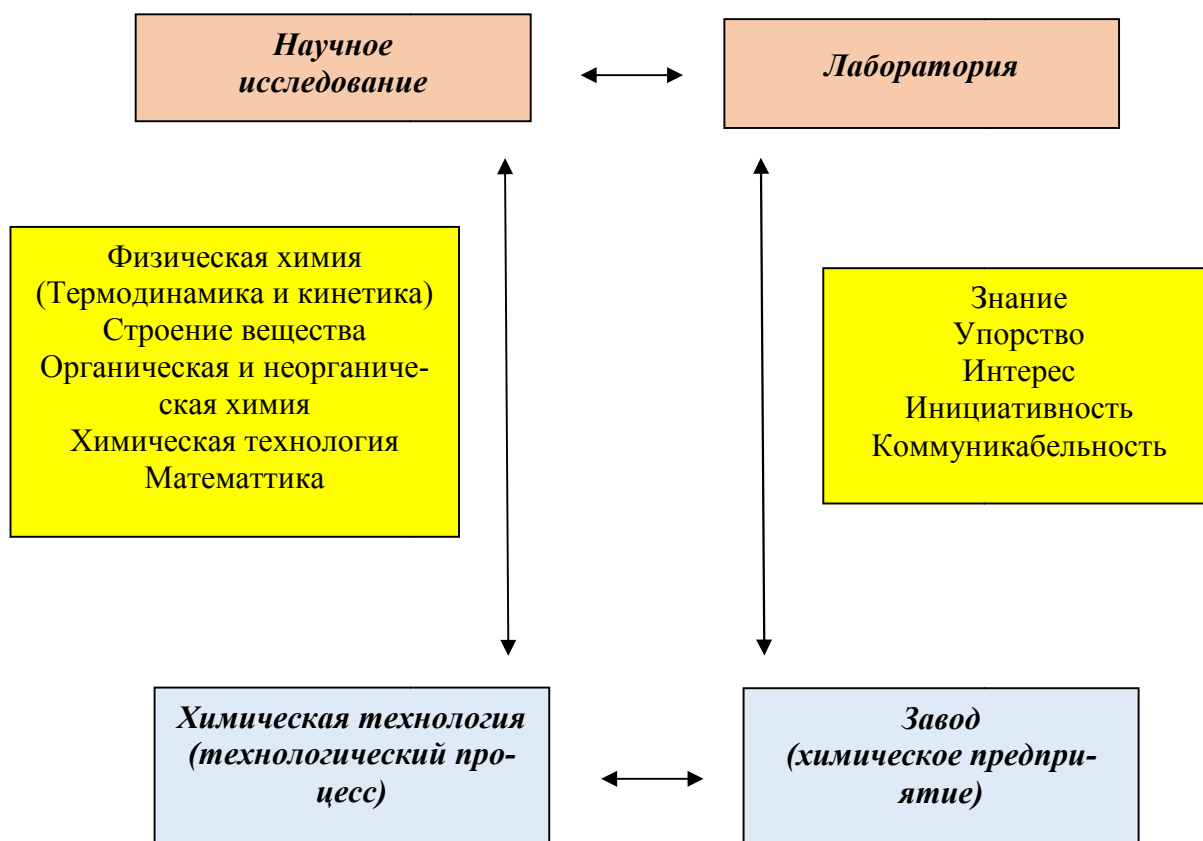
Технолог найдет средний размер частиц как среднеарифметическое от частиц с самым большим и с самым маленьким размером, то есть возьмет размер самой крупной и самой маленькой частицы и разделит на два.

Кинетика и математика позволяют строить кинетические модели, которые позволяют предсказывать и подтверждать условия и механизм реакции, а это в свою очередь обеспечит высокий выход и качество продукта. Если же подбор условий осуществляется хаотически, то это приводит к огромным экономическим затратам. Схема, иллюстрирующая взаимосвязь науки и производства, приведена ниже.



## Каков же путь от колбы к реальной технологии?

Сначала осуществляется переход от колбы к лабораторному реактору. Технолог формирует техническое задание на данный этап работ, указываются цели и задачи работы в конкретном проекте по созданию реактора. Составляется эскиз реактора, технический чертеж и соответствующая техническая документация.



Реактор проектируется в деталях: корпус, днище, крышка, резьбовые соединения, электрическая часть, оборудование для контроля, системы автоматического регулирования, регистрирующие приборы и пр. Лабораторный реактор небольших размеров от 1 до 5 литров.

Следующий этап – создание опытно-экспериментального реактора, отличающегося от лабораторного размером и производительностью. Затем осуществляется переход к опытно-промышленному реактору, который в 10÷20 раз больше предыдущего. Завершением данного этапа работ является создание промышленного реактора. Технолог на каждом из этапов создания реактора вы-



дает техническое задание на основе предыдущих стадий разработки и полученных результатов.

Техническое задание включает:

1. Основание для выполнения НИОКР.
2. Наименование НИОКР.
3. Цели, задачи и исходные данные для выполнения НИОКР.
  - 3.1. Цель работы.
  - 3.2. Основные задачи.
  - 3.3. Исходные данные для проведения работ.
4. Технические требования к НИОКР.
5. Этапы выполнения НИОКР.
6. Техничко-экономические требования.
7. Требования по видам обеспечения.
8. Требования к сырью, материалам и комплектующим изделиям.
9. Требования по обеспечению конфиденциальности.
10. Порядок выполнения и приемки этапов НИОКР.

Задача технолога – нахождение оптимальных параметров, при которых получается качественный продукт. Совместная задача технолога и механика подобрать оптимальный тип аппарата.

Юридические документы, необходимые при разработке технологии:

- 1) договор между заказчиком и исполнителем;
- 2) структура цены или смета – составляется для отчетности;
- 3) прочие документы.

Таким образом, совместные усилия научных работников и технологов предприятий – важное условие успеха.

Катализ включает процессы, протекающие на разных пространственных и временных масштабах. Эти масштабы охватывают огромный диапазон размеров от огромных емкостей заводов по переработке нефти – расход до 5 двухсотлитровых бочек в секунду, до небольших элементов, использующихся для нейтрализации выхлопных газов.

В настоящее время в России сильна привязка к природному топливу. Однако такая привязка может и закончиться, что отражают цифры, приведенные в табл. 1.

Таблица 1

Известные запасы природного топлива, ежегодное потребление и время, оставшееся до исчерпания ресурсов

Показатель	Нефть	Газ	Уголь
Разведанные мировые запасы	$\sim 1.6 \cdot 10^{14}$ , л	$\sim 1.4 \cdot 10^{14}$ , м <sup>3</sup>	$\sim 1.6 \cdot 10^{14}$ , т
Ежегодное потребление	$\sim 4.3 \cdot 10^{12}$ , л	$\sim 2.4 \cdot 10^{12}$ , м <sup>3</sup>	$\sim 4.5 \cdot 10^{14}$ , т
Время истощения ресурсов	~ 40 лет	~ 60 лет	~ 200 лет

Однако следует учитывать, что приведенные цифры базируются на разведанных запасах. Наиболее экологически безопасным следует считать источники, использующие солнечную энергию и энергию ветра. Земля получает от солнца огромное количество энергии. В ясный день, когда солнце находится в зените, Земля каждую секунду получает от Солнца поток энергии, равный 1 кДж/м<sup>2</sup>. Эта величина в 10 000 раз превышает современный уровень потребления энергии (табл. 2).

Таблица 2

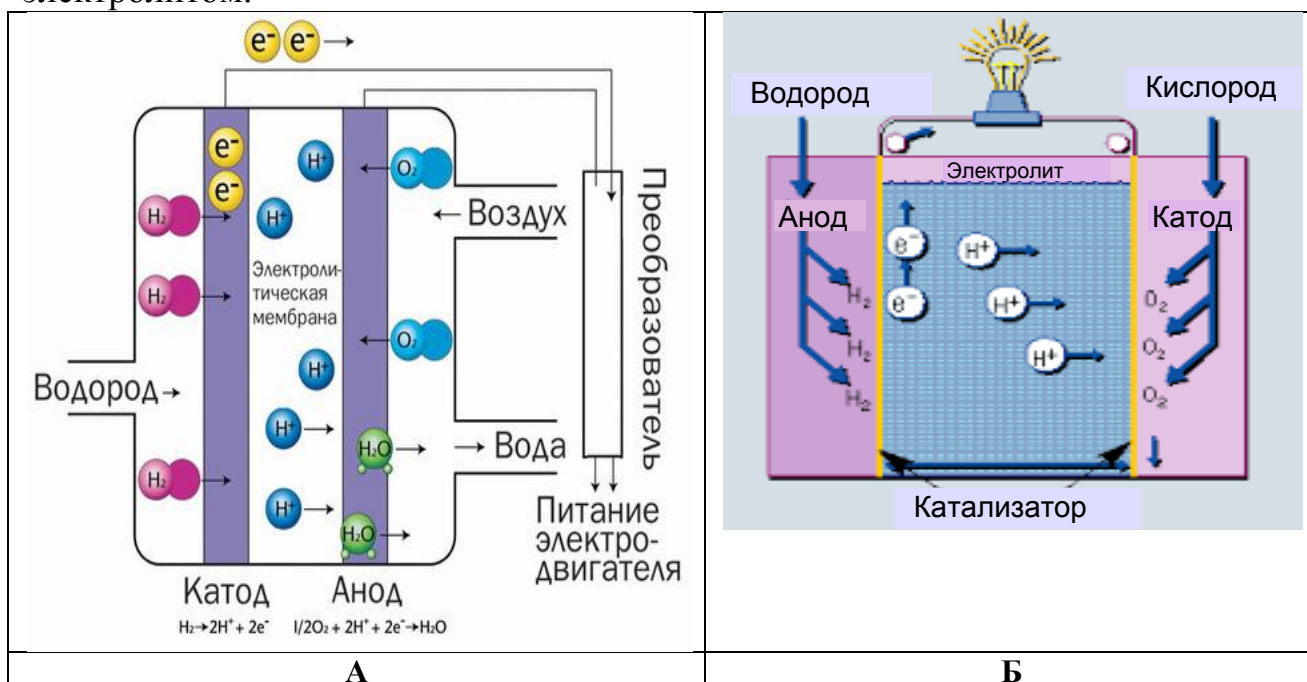
Поступающая солнечная энергия и сравнение с уровнем ее потребления

Энергия, поступающая от Солнца	$3.8 \cdot 10^{24}$ , Дж/год
Расход энергии, связанной с деятельностью человека	$3.8 \cdot 10^{20}$ , Дж/год
Потребление электрической энергии	$4.6 \cdot 10^{19}$ , Дж/год

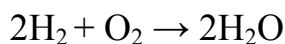
Солнечный свет представляет, по сути, неисчерпаемый источник энергии. Имеется возможность – до 20 % – преобразования солнечной энергии в электрическую. К сожалению, стоимость преобразователей энергии остается очень высокой.

В связи с вышеизложенным, задача создания новых источников энергии является чрезвычайно важной и актуальной. Наибольшее внимание на современном этапе уделяется водороду. Он может быть получен традиционным способом из воды под действием электрического тока с эффективностью до 70 %. **Водород** является *идеальным топливом* для топливных элементов.

Принцип работы топливного элемента впервые описан Грове в 1939 г. В настоящее время разработано несколько схем работы топливного элемента, наиболее важными являются топливный элемент с ионообменной мембраной (А) и топливный элемент на твердых оксидах (Б). Топливный элемент представляет собой слоистую структуру, образованную анодом, катодом и твердым электролитом.



Водород вступает в реакцию на аноде – чаще всего это наноразмерные частицы **Pt** или **Pt/Ru**, осажденные на проводящую графитовую подложку, где он распадается на протон и электрон. Электрон уходит через внешнюю цепь, связанную с катодом, на котором кислород восстанавливается до ионов кислорода на той же каталитической системе, что и у анода, а протон проходит через протонопроводящую мембрану до катода и реагирует с ионами кислорода, что приводит к образованию воды, в результате полная реакция выглядит как:



Поскольку ионообменная мембрана пропускает только ионы, то электроны вынуждены перемещаться по внешней цепи, что создает электродвижущую силу в системе. Напряжение, создаваемое в таком элементе, определяется уравнением Нерста:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln(P_{\text{H}_2\text{O}} / (P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}))$$

Так как на каждую молекулу воды приходится два электрона, прошедшие через внешнюю цепь, а величина  $\Delta G$  относится к одному моллю, то напряжение в цепи будет равно разности  $\Delta G$ , поделенной на заряд, относящийся к одному моллю воды,  $-2eN_a$ :

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - (RT/2eN_a) \cdot \ln(P_{\text{H}_2\text{O}} / (P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}))$$

Стандартный потенциал элемента для реакции водорода с кислородом определяется свободной энергией образования молля воды (газа):

$$\varepsilon^0 = \Delta G^0 / (2eN_a) = -(-228,53 \text{ кДж/моль}) / (2 \cdot 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}) = 1,19 \text{ В}$$

Из-за большого числа кинетических потерь на практике напряжение составляет около 0,7–0,8 В, а максимальная плотность тока равна 0,5 А/см<sup>2</sup>. Протообменные мембраны типа Нафийон работают только во влажных условиях, то есть в системе должна присутствовать вода, что ограничивает верхний предел рабочих температур 100 °С. Обычно ионообменные мембраны работают при температуре около 80 °С, что делает их перспективными для применения в автомобилях, компьютерах, мобильных телефонах. В 60-х годах они были разработаны для космической программы Gemini. К сожалению, высокая стоимость топливных элементов пока не позволяет их широко использовать в качестве альтернативы обычным источникам энергии, основанным на сжигании природного топлива.

Значительная часть ограничений связана с материалом анода. Активным элементом анода служит высокодисперсный металл, нанесенный на графит, впрессованный в мембрану. В качестве металла используют платину, так как она обладает высокой активностью по отношению к диссоциации водорода, но достаточно чувствительна к следовым количествам примесей, например, к **СО** в водороде.

Наличие примесей составляет важную проблему для использования топливных элементов в подвижных потребителях энергии, поскольку водород для них, по крайней мере, на начальной стадии эксплуатации, предполагается получать путем разложения углеводородов или метанола на конверсионных систе-

мах, находящихся непосредственно на потребителях. Это связано с тем, что в настоящее время нет подходящих сред для хранения водорода. В таких системах СО является обязательным побочным продуктом, и поскольку СО связывается с платиной сильнее, чем водород, а топливные элементы работают при низких температурах, то содержание СО должно поддерживаться на уровне нескольких миллионных долей.

Катализатор, находящийся на аноде менее чувствителен к отравлению СО за счет использования сплавов платины с другими металлами типа рутения, сурьмы или олова [4]. Решение проблемы СО возможно при использовании протонопроводящих мембран, работающих при высоких температурах, когда идет десорбция СО. Решение проблемы возможно при каталитическом удалении СО из водорода. Альтернативный подход состоит в использовании топлив, в состав которых не входит углерод, например, аммиака. Топливные элементы с протонопроводящими мембранами также могут работать непосредственно на метаноле.

В топливных элементах на твердых оксидах (ТЭТО) через электролитную мембрану проходит ион  $O^{2-}$ . Для обеспечения значительной подвижности ионов требуются высокие рабочие температуры – 700-800 °С. Это делает использование ТЭТО независимыми от природы топлива, но предъявляет определенные требования к поведению материалов, используемых в качестве анода, например, никеля (наиболее предпочтителен), палладия, платины или кобальта, при взаимодействии с водородом или водой при высоких температурах. Металл электродов обычно диспергируется на поверхности твердого электролита, в качестве которого обычно используется стабилизированный иттрием карбид циркония. Многие фундаментальные проблемы, связанные с технологией создания ТЭТО, сходны со встречающимися в катализе: скорость адсорбции, диссоциация, окисление металла и восстановление оксида, диффузия ионов металла в электролит.

В то время как топливные элементы с ионообменными мембранами наиболее подходят для эксплуатации в подвижных системах и переносных устройствах, ТЭТО наиболее удобно использовать на стационарных объектах. Высокая рабочая температура делает их гибкими в отношении используемого топлива, в частности, в отношении метанола. Выделяемое в ТЭТО тепло может быть использовано для производства электрической энергии. По этой причине эффективность ТЭТО составляет около 60 %, в то время как для топливных элементов с протонопроводящими мембранами даже в оптимальных условиях эта величина достигает 45 %.

Топливный элемент непосредственно превращает химическую энергию в электрическую. Такое превращение по своей природе является высокоэффективным процессом. Так что термодинамически достижимая эффективность составляет около 100 %. Эффективность реального топливного элемента определяется выражением:

$$E_{\text{макс}} = \Delta G / \Delta H = 1 - T \Delta S / \Delta H$$

в то время как в цикле Карно:

$$\eta_{\text{макс}} = 1 - T_1/T_2$$

Эффективность более 100 % соответствует ситуации, когда тепло окружающей среды напрямую преобразуется в электрическую энергию, что представляет лишь академический интерес. На практике в элементе имеются потери, связанные с перенапряжением в элементе и резистивными потерями в мембране. В результате эффективность топливных элементов на практике составляет 40-60 %. У современных турбин, используемых для генерации электрического тока, она достигает 50 %. Однако следует заметить, что эффективность тепловых машин ограничена по термодинамическим соображениям, в то время как в топливных элементах она определяется свойствами материала и поэтому может быть повышена.

Топливные элементы как источники электрической энергии не обладают существенно лучшей эффективностью в сравнении с тепловыми турбинами, но они предпочтительнее двигателей внутреннего сгорания автомобилей.

Водород обладает высоким энергосодержанием на единицу массы (142 МДж/кг) по сравнению с обычным углеводородным сырьем, для которого оно составляет 47 МДж/кг. Но водород представляет собой газ с очень низкой плотностью, в стандартных условиях 1 кг водорода занимает объем 12 м<sup>3</sup>. Перевод водорода в сжиженное состояние повышает его плотность до 71 кг/м<sup>3</sup>, но здесь возникают проблемы, связанные с необходимостью работать с криогенными жидкостями. Рассмотрим процесс хранения водорода в топливном баке при высоких давлениях. Автомобиль средних размеров при экономичном двигателе может проехать 600 км, затратив 40 л бензина. Предположим, что аналогичная машина сконструирована с использованием технологии топливного элемента и имеет в два раза более высокую эффективность, что представляет собой весьма оптимистический прогноз. Хранение 5 кг водорода, необходимого для преодоления расстояния в 600 км, в топливном баке объемом 40 л возможно только при давлении 1500 бар!

Департамент Энергии США нацелен на поиск способа хранения водорода, при котором 1 кг водорода занимал бы объем не более 16 л, а содержание водорода составляло бы не менее 6.5 вес. %. В этом случае «хранилище» слоя 5 кг водорода весило бы 77 кг и занимало объем 80 л.

В табл. 3 приведены возможные кандидаты носителей энергии, которые можно использовать для генерации водорода непосредственно на транспортном средстве. Все перечисленные кандидаты удовлетворяют требованиям, предъявляемым Департаментом Энергии США. Прекрасным средством хранения водорода были бы гидриды металлов, но для развития этой технологии потребуется еще немало лет. Например, MgH содержит 7,6 вес. % водорода, но проблема состоит в том, что водород не высвобождается при температуре ниже 300 °С, то есть гидриды металлов достаточно устойчивы, и потребуется еще немало сил, чтобы гидриды металлов можно было бы эксплуатировать при температуре окружающей среды, а водород выделялся при давлении в несколько бар.

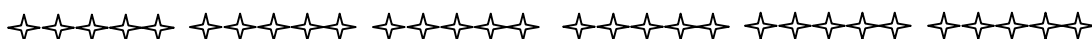
Таблица 3

Содержание водорода и объем, приходящийся на 1 кг водорода, в потенциальных носителях энергии. При конверсии соединений предполагается использование воды для обеспечения максимального выхода водорода

Соединение	CH <sub>3</sub> OH	NH <sub>3</sub>	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>
Водород, вес. %	18.7	17.6	10.0	43.8
Удельный объем, л/кг H <sub>2</sub>	6.7	7.6	7.6	3.3

Согласно данным табл. 3, керосин является прекрасным кандидатом на роль главного носителя энергии.

( Практическое занятие №7. Рассмотрение реакции синтеза аммиака, технологические аспекты его получения. Использование и роль промоторов и ингибиторов. При подготовке рекомендуется использовать материал, приведенный в [4], стр. 370-382 )



## Тема 6

### Каталитические процессы и защита окружающей среды

#### Лекция 8

*Актуальные направления развития каталитической химии. Мембранный катализ. Межфазный катализ. Бифазный катализ, катализ в ионных жидкостях. Катализ в среде сверхкритических растворителей. Переход к «умным» и полифункциональным катализаторам*

Синтез катализаторов – интенсивно развивающаяся область каталитической химии. Разрабатываются новые подходы и методы получения катализаторов, совершенно новые типы катализаторов, а также новые способы осуществления каталитических реакций.

Рассмотрим некоторые сравнительно новые направления в катализе в целом [1].

#### Актуальные направления развития каталитической химии

Среди других актуальных направлений развития каталитической химии, связанных со способами осуществления каталитических реакций, следует отметить три сравнительно новых типа катализа: **мембранный, межфазный и бифазный**. Первые два были разработаны во второй половине XX века, последний в конце 1990-х годов XX века.

#### Мембранный катализ

**Мембранный катализ** основан на избирательном переносе через катализатор, как через мембрану, одного из веществ, участвующих в реакции. Мембраной, т.е. мембранным катализатором, может служить либо сам катализатор

или какой-либо пористый материал с нанесенным на него каталитически активным веществом.

**Монолитные мембранные катализаторы (ММК)** обычно представляют собой металлическую фольгу или тонкостенную трубку. Для реакций с участием водорода ММК служат **Pd** и его сплавы, с участием **Ag**. При этом водород или кислород, пропускаемые с одной стороны ММК, проникают через катализатор в атомарной форме, активной для присоединения к молекулам, адсорбированным на противоположной поверхности катализатора. В результате этого увеличивается общая скорость реакций, возрастает селективность катализатора в реакциях образования продуктов неполного гидрирования или окисления. Например, на ММК из Pd-сплава селективно происходит гидрирование циклопентадиена в циклопентен (выход 98 %), а на катализаторах из Ag – окисление спиртов в альдегиды. Высокая селективность реакции обусловлена также тем, что степень заполнения поверхности катализатора субстратом не зависит от степени заполнения ее газом, поступающим через катализатор. При дегидрировании и дегидроциклизации удаление из зоны реакции образующегося водорода, благодаря его диффузии через мембрану, подавляет обратные и побочные процессы. На ММК возможен также мембранный катализ с переносом водорода и азота в виде атомов через мембрану из Fe; на противоположной поверхности они соединяются в молекулы  $\text{NH}_3$ , концентрация которых намного превосходит равновесную для реакции молекулярных  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$  в тех же условиях.

**Пористые мембранные катализаторы (ПМК)** обычно представляют собой пористые пластины или трубки, у которых поверхностный слой или весь объем каталитически активен (рис.1).

В отличие от монолитных катализаторов, они не обеспечивают подведения атомарного реагента в зону реакции, но позволяют подавать большие количества газообразного реагента или более равномерно распределять его в жидком.



Рис.1. Схема работы ПМК с нанесенным слоем катализатора

Преимущество мембранного катализа перед обычным обусловлено также избирательным переносом энергии, необходимой для реакции. Если реакция на одной из поверхностей катализатора сопровождается уменьшением энергии Гиббса системы, то на другой поверхности становится возможной реакция с



возрастанием энергии Гиббса. Кроме того, перенос тепла, которое выделяется при экзотермическом присоединении водорода, протекающем на одной поверхности катализатора, облегчает проведение на другой его стороне сопряженной эндотермической реакции дегидрирования без сложных теплообменных устройств (рис. 2).



Рис.2. Сопряжение реакций на ММК

Так, сопряжение дегидрирования нафтенов или олефинов с гидродеалкилированием гомологов бензола на ММК повышает скорости обеих реакций и выходы целевых продуктов по сравнению с теми, которые наблюдаются при раздельном их осуществлении.

### Межфазный катализ

**Межфазным катализом (МФК)** называют ускорение реакций между химическими соединениями, находящимися в различных фазах. Как правило, это реакции между солями, растворенными в воде или присутствующими в твердом состоянии, с одной стороны, и веществами, растворенными в органической фазе, с другой, это процесс, идущий в гетерогенных условиях. В отсутствие катализатора такие реакции обычно протекают медленно, они неэффективны или не происходят вообще. Даже использование перемешивания не дает желаемого эффекта.

**МФК** позволяет решить проблему избирательной растворимости и реакционной способности реагентов, он делает возможными или ускоряет реакции в малополярных растворителях между ионными соединениями и органическими, не растворимыми в воде веществами.

В качестве катализаторов (переносчиков) в системах «жидкость – жидкость» используют четвертичные аммониевые, фосфониевые или арсониевые соли, а в системах «жидкость – твердое тело» – макроциклические комплексоны: краун-полиэфиры, криптанды и пр. Наибольшее распространение получили катализаторы межфазного переноса, такие как: тетрабутиламмоний иодид (ТБАИ), тетрабутиламмоний бромид (ТБАБ), тетрабутиламмоний бисульфат (ТБАБС или «катализатор Брэндстрема»), бензилтриэтиламмоний хлорид (ТЭБАХ или «катализатор Макоши»), триоктилметиламмоний хлорид (ТОМАХ или «катализатор Старкса»).

Основная функция катализатора состоит в переносе анионов реагирующей соли в органическую фазу в форме ионных пар. В апротонных растворителях они фактически не сольватированы и ничем не экранированы, за исключением, может быть, их противоионов, следовательно, они обладают высокой реакционной способностью.

Таким образом, МФК имеет значительные преимущества по сравнению с общепринятыми методами, так как:

- не требуются дорогостоящие безводные или апротонные растворители;
- обеспечиваются более высокие скорости реакций и/или более низкие температуры реакций;
- во многих случаях можно использовать более простое оборудование;
- вместо алкоголятов, амида натрия, гидрида натрия или металлического натрия можно использовать водные растворы гидроксидов щелочных металлов.

Кроме того, имеются еще и особые преимущества, такие как, например, возможность осуществления реакций, которые не идут в других условиях; изменение селективности; более высокие выходы в результате подавления или полного исключения побочных реакций.

### **Бифазный катализ**

***Бифазный катализ (нельзя путать с межфазным!!!)*** – сравнительно новый тип осуществления каталитических реакций, разработанный на рубеже XX и XXI вв. В большинстве промышленных процессов основного и тонкого органического синтеза, так же, как и в нефтехимии, необходимы новые подходы к решению существующих экономических и экологических проблем, связанных с большими энергетическими затратами и загрязнением окружающей среды. Достижения последних лет в химии расплавов смесей органических и неорганических солей, которые принято называть "***ионными жидкостями***" или "***низкотемпературными расплавами солей***", могут частично решить упомянутые выше проблемы.

Новый класс жидкостей, а именно ионные жидкости, был открыт в конце XIX в. Первая публикация вышла в 1888 г. В ней С. Габриэль сообщал о нитрате этаноламмония, который имеет температуру плавления 52-55 °С.

В 1914 г. П. Вальден получил первую ионную жидкость с температурой плавления ниже комнатной: нитрат этиламмония  $[\text{EtNH}_3]^+ [\text{NO}_3]^-$ , который имеет температуру плавления 12 °С. После этого ионные жидкости на время были забыты и считались лишь лабораторным курьезом. В 1951 г. Ф. Харли получил ионные жидкости из хлороалюминатов, которые использовал для электроосаждения алюминия. В 1981 г. хлороалюминаты впервые были использованы как растворители и катализаторы одновременно для проведения реакции Фриделя – Крафтса.

В 1990 г. нобелевский лауреат И. Шовен применил ионные жидкости для двухфазового катализа. В этом же году Р. Остерйонг использовал ионные жидкости для полимеризации этилена при участии катализатора Циглера-Натта. Прорыв в исследовании наступил в 1992 г., когда Дж.Вилкес и М.За-

воротко сообщили о получении первых ионных жидкостей, устойчивых к воздуху и влаге – солей имидазолия с анионами  $[\text{BF}_4]^-$  и  $\text{MeCO}^{2-}$ .

Большинство известных жидкостей являются молекулярными. Это означает, что независимо от того полярные они или неполярные – они состоят из молекул. В отличие от молекулярных жидкостей, независимо от степени диссоциации, ионные жидкости состоят, в основном, из ионов. Свойства и поведение таких жидкостей при использовании их в качестве растворителей или катализаторов (каталитических сред) сильно отличаются от свойств молекулярных жидкостей.

Ионные жидкости, содержащие четвертичный катион аммония или фосфония, например,  $\text{R}_4\text{N}^+$ ,  $\text{R}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+$  и др. и анион  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{BF}_4^-$  и др. – нелетучие и сильнополярные соединения, в жидком состоянии они диссоциированы. Температура плавления их ниже  $100^\circ\text{C}$ , давление пара  $\sim 0$ .

В начале кислые ионные жидкости рассматривали как эффективные катализаторы Фриделя-Крафтса, в то время как расплавы фосфониевых галогенидов успешно использовали для реакций нуклеофильного замещения в ароматическом кольце. В дальнейшем было показано, что ионные жидкости являются эффективными катализаторами многих процессов переработки углеводородов, таких как олигомеризация, алкилирование, диспропорционирование и др. Осуществляется каталитическая реакция следующим образом. В реакторе при  $T_{\text{комн}}$  находятся две фазы: раствор реагента в воде и раствор катализатора в ионной жидкости. При увеличении температуры образуется одна фаза и в ней идет реакция. По окончании реакции температура снижается, и снова имеем в реакторе две фазы: раствор продукта в воде и раствор катализатора в ионной жидкости. Использование ионных жидкостей, как и сверхкритических растворителей, позволяет резко уменьшить вредные выбросы.

### Катализ в среде сверхкритических растворителей

Возможность использования воды в сверхкритическом состоянии была упомянута в описании гидротермального метода синтеза катализаторов. В последние годы получили распространение исследования каталитических реакций в среде сверхкритических растворителей, прежде всего в среде углекислого газа, находящегося в сверхкритическом состоянии – рис. 3.



Рис.3. Фазовая диаграмма  $\text{CO}_2$ :

- 1 - точка равновесия «твёрдое тело – жидкость – газ» (тройная точка);
- 2 - критическая точка,
- СК - область сверхкритического состояния

Применение СК CO<sub>2</sub> в качестве растворителя имеет следующие преимущества:

- отлично смешивается с водородом;
- физиологически не вызывает опасений, стерилен и бактериостатичен;
- негорюч и не является взрывчатым веществом, следовательно, в технологическом цикле нет необходимости в специальных устройствах против возгорания и взрыва;
- безопасен для окружающей среды, не дает сточных вод и отработанных растворителей, тем самым исключает обычные дополнительные расходы;
- для производственных целей может быть получен в больших количествах, запас его в сжиженной форме является показателем уровня техники.

Ожидается, что все это может, с одной стороны, привести к повышению активности и селективности катализаторов, с другой – к сбережению окружающей среды, поскольку в процессе не используются органические растворители и даже вода.

### **Переход к «умным» и полифункциональным катализаторам**

**«Умные» катализаторы** – это металлокомплексные катализаторы, в которых металлокомплекс связан с молекулой олигомера.

**Преимущество** таких катализаторов состоит в том, что их растворимость в реакционной среде меняется с температурой: при температуре реакции – они **растворимы**, т.е. работают как гомогенные катализаторы, а при снижении температуры растворимость уменьшается и они выпадают в осадок, т.е. приобретают преимущества гетерогенных катализаторов. В настоящее время наблюдается тенденция перехода от однокомпонентных катализаторов простого состава к сложным многокомпонентным и **полифункциональным**. Последние имеют на поверхности участки, различающиеся по характеру каталитического действия. На полифункциональных катализаторах в одном аппарате за один проход реакционной смеси осуществляется ряд последовательных химических превращений и часто, особенно в случае неустойчивости промежуточных веществ, достигается лучший выход целевого продукта по сравнению с разделением процесса с помощью монофункциональных катализаторов. Полифункциональными являются, например, катализатор Н.А.Лебедева для получения дивинила из этилового спирта, алюмоплатиновый катализатор для производства высокооктановых бензинов и др.

Объем мирового производства катализаторов составляет не менее 820 тыс. т/год; выпускается около 250 основных типов катализаторов, каждый тип включает ряд разновидностей. Между однородными по назначению катализаторами, производимыми в различных странах или разными фирмами, имеются определенные различия, особенно между катализаторами новых процессов. Повсеместно наблюдается концентрация производства катализаторов. Создаются крупные катализаторные фабрики и цехи, позволяющие улучшить качество продукции, механизировать и автоматизировать производство, а сами катализаторы, производившиеся ранее только для потребления внутри предприятий,

стали поступать как товарные продукты на внутренние и международные рынки.

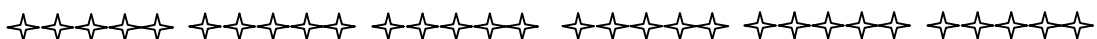
( **Практическое занятие №8.** *Рассмотрение реакции синтеза метанола с анализом схемы превращений, обсуждения кинетических и технологических параметров. При подготовке рекомендуется использовать материал, приведенный в [4], стр. 354-465 )*

## **Лекция 9**

**Катализ и экология. Примеры практического использования процессов каталитического восстановления**

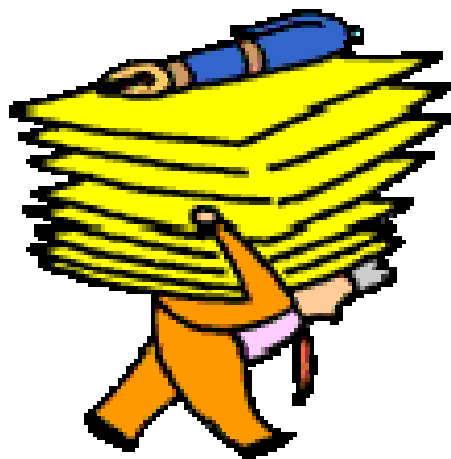
Предлагается проведение лекции в виде дискуссии при соответствующей предварительной самостоятельной подготовке аспирантов с использованием материалов презентаций 25-28, 30, приведенных в [5].

( **Практическое занятие №9.** *Представление презентации, подготовленной с использованием собственных научных данных с включением краткого обсуждения использованных методов анализа и их результатов для подтверждения объективной оценки полученной информации )*

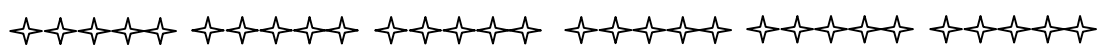


## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кулакова, И.И. Основы катализа. Ч.1. Конспект лекций. / И.И. Кулакова, Г.В. Лисичкин. М.: МГУ, 2014. – 112 с.
2. Крылов, О.В. Гетерогенный катализ. / О.В. Крылов. – М.: Академкнига, 2004. – 680 с.
3. Лефедова, О.В. Химическая кинетика и катализ. Учебное пособие. / О.В. Лефедова, Н.Ю. Шаронов, Ю.Е. Романенко; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2016. 167 с.
4. Чоркендорф, И. Современный катализ и химическая кинетика. / И. Чоркендорф, Х. Наймантсведрайт. – Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2010.– 599 с.
5. Лефедова, О.В. Лекции-презентации к курсам дисциплин «Химическая кинетика», «Катализ в промышленности. Теория и прикладные каталитические процессы». Электронное пособие. / О.В. Лефедова. – Иван. гос. хим.-технол. ун-т: Иваново, 2017. 30 презентаций с пояснениями.
6. Зорин, С.В. Тенденции развития российского рынка катализаторов процессов нефтепереработки. / С.В. Зорин. Журн. Сибирская нефть. № 120. 2015. т.4. с.38-43.
7. Замараев, К.И.. Химическая кинетика. Ч.3. / К.И. Замараев. Новосибирск. 2003. – 91 с.
8. Бремер, Г.Б. Введение в гетерогенный катализ. / Г.Б. Бремер, К.П.Вендландт. М.: Мир, 1981.– 160 с
9. Танабе, К. Катализаторы и каталитические процессы. / К. Танабе. М.: Мир, 1993, 172 с.
10. Романовский, Б.В. Развитие теоретических представлений в гетерогенном катализе (1950-е годы). Вклад российских ученых. / Б.В. Романовский. 2005. № 7.
11. Вишняков, А.В. Физическая химия. / А.В. Вишняков, Н.Ф. Кизим. М.: Высш. шк., 2012.– 840 с.
12. Романовский, Б.В. Основы катализа. / Б.В. Романовский. М., 2012. 154 с.
13. Лефедова, О.В. Молекулярная спектроскопия. / О.В. Лефедова, С.А. Шлыков. Иван. гос. хим.-технол. ун-т.– Иваново, 2016. – 96 с.
14. Современные методы исследования конденсированных систем. Конспект лекций. Белорусский государственный университет. Минск, 2015. – 78 с.
15. Фабричный, П.Б. Мессбауэровская спектроскопия и ее применение для диагностики неорганических материалов. Курс лекций. / П.Б. Фабричный, К.В. Похолок. М.: МГУ, 2012.– 142 с.
16. Миронов, В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии: учебное пособие. / В. Л. Миронов. М.: Техносфера, 2004.– 114 с.
17. Введение в физику поверхностей. / Оура Кендзиро [и др.]; пер. с англ. – М.: Наука, 2006. – 490 с.



18. F.M. Dayzenberg. Characterization on Catalyst Development: An Iterative Approach. ACS Symposium Series, Vol.411. New York. ACS, 1989.
19. D.M. News. Phys. Rev. Vol. 178. 1969. P.1023.
20. P.W. Anderson. Phys. Rev. Vol. 124. 1969. P/41.
21. B.Hammer, J.K.Norskov. Adv. Catal.2000. Vol.18. P.71
22. B.Hammer, J.K.Norskov. Phys. Rev. Lett. 1996. Vol.76. P.2141
23. M.Neurok, V.Pallassana. J. Am. Chem. Soc. 2000. Vol.122. P.1150
24. A.Ozaki, K.Aika. Catalysis. Vol.1
25. R.C. Egberg, I. Chorkendorf. J. Cftal. Lett. 2001. Vol.77. P.207
26. J.K.Norskov and seter. J. Catal. 2002. Vol.209. P.275
27. J.M. Niemantsvetdriet. Spectroscopy in Catalysis. Weinheim.Wiley-WCH. 2000
28. M.J. Hopstaken, J.M. Niemantsvetdriet. Surf. Sci. 1999. Vol. 433-435. P.69
29. J.J. Mortensen, L.B. Hansen. J. Catal. 1999. Vol.182. P.499.



**Темы к проведению диспутов по оценке современного состояния катализа и каталитических технологий в отечественной и зарубежной практике, для понимания научной картины мира:**

1. «Современная химическая промышленность. Задачи, перспективы, роль каталитических технологий в химической промышленности» (на основе монографий О.В. Крылова «Гетерогенный катализ» // Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: Академкнига. 2004 и Elaine A. Gelder. The hydrogenation of nitrobenzene over metal catalysts» PhD Thesis. The University of Glasgow. – 2005. – 311 с.)
2. «Современный катализ. Проблемы, решения, перспективы (на основе монографии О.В. Крылова «Гетерогенный катализ» // Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: Академкнига. 2004.
3. «Критический анализ и оценка различных подходов при изучении кинетики каталитических поверхностных реакций» (по монографии И. Чоркендорфа «Современный катализ и химическая кинетика» / И. Чоркендорф, Наймантсведрайт // ИД: Интеллект. - Долгопрудный. – 2011. – 504 с.).
4. «Практика отечественного и зарубежного гетерогенного катализа, и их роль в отечественной и зарубежной химической промышленности» (на основе монографий О.В. Крылова «Гетерогенный катализ» // Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: Академкнига. 2004 и И. Чоркендорфа «Современный катализ и химическая кинетика» / И. Чоркендорф, Наймантсверайт // ИД: Интеллект. - Долгопрудный. – 2011. – 504 с.
5. «Современный мир и организация малоотходных, безотходных и экологически чистых каталитических технологий» (на основе материалов современных отечественных и зарубежных статей).

**Примеры заданий для решения творческих задач**

1. Подобрать и систематизировать примеры достижений науки в области современных методов исследования поверхности катализаторов, обсудить возможные парадоксы, противоречия и закономерности при анализе взаимосвязей «структура-строение-свойство-реакционная способность-селективность» действия гетерогенного катализатора.
2. «Современные методы исследования катализаторов как первый шаг в раскрытии тайн его строения, прогнозирования каталитической активности и выдачи рекомендаций для проведения каталитических процессов».



### **Темы рефератов (варианты)**

1. Роль разделяющей поверхности в гетерогенных и гетерогенно-каталитических процессах.
2. Структурный анализ поверхности гетерогенных катализаторов как ключ к раскрытию строения и свойств катализаторов.
3. Специфика химических каталитических процессов и организация современных схем производств.
4. Общие проблемы ученых и технологов при интеграции науки с производством и решении прикладных задач.
5. Катализ как концептуальная наука, но далекая от зрелости.
6. Решение задач в области современной каталитической химии – как органичное сочетание науки, искусства экспериментатора и технологов промышленных предприятий.
7. Химическая индустрия и роль в ней каталитических процессов.

### **Список монографий и статей для собеседования**

1. Темкин, О.Н. Каталитическая химия. / О.Н. Темкин. Сорос. образ. журн. – 1996. № 1. С. 57-65.
2. Крылов, О.В. Журн. "Природа". – 1997. – №1. С. 124-128.
3. Крылов, О.В. Журн. Экология и жизнь. – 1999. – № 4. С. 32-37.
4. Крылов, О.В. Росс.хим.журн. – 1997. – Т.41. – №3. 124-136.
5. Kay Kin Yeong, Asterios Gavrilidis, Raif Zarf, Volker Hessel. Catalysis. Today. 2003.
6. Бучаченко, А.Л. Химия как музыка. / А.Л. Бучаченко.– Тамбов-М.-С.Петербург, Баку, Вена: Нобелистика. 2004.– с. 191.
7. Крылов, О.В. Гетерогенный катализ. / О.В. Крылов. – М.: Академкнига, 2004. – 680 с.
8. Gelder, E.A. The hydrogenation of nitrobenzene over metal catalysts» PhD Thesis. / E.A. Gelder. The University of Glasgow. – 2005. – 311 p.
9. Bond G.C. Metall-Catalysed Reaction of Hydrocar-bonds. Library of Congress Cataloging in Publication. Data United Kingdome. 2005.
10. Кустов, Л.М. Катализ и "зеленая" химия. / Кустов Л.М., Белецкая И.П. Катализ в промышленности. 2006. № 3. С. 3-11.
11. Чоркендорф, И. Современный катализ и химическая кинетика. / И. Чоркендорф, Х. Наймантсведрайт. – Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2010.– 599 с.
12. Кондратьев В.Б. Мировая химическая промышленность. 2011. [www.perspectivy.info](http://www.perspectivy.info) / [cykimena /ekdom / mirovajapromy-shlennost](http://cykimena/ekdom/mirovajapromy-shlennost). 2011-05-04.htm.

Примеры контрольных заданий, тестов, перечень тем для написания эссе, проведения диспутов и обсуждений в рамках "круглого стола" можно найти в следующих учебно-методических материалах:

1. Лефедова, О.В. Молекулярная спектроскопия: учеб.-метод. пособие для аспирантов / О.В. Лефедова, С.А. Шлыков; Иван. гос. хим.-технол. ун-т – Иваново, 2016. – 95 с. <https://www.isuct.ru/e-lib/ru/node/836>
2. Лефедова, О.В. Химическая кинетика и катализ: учеб. пособие / О.В. Лефедова, Н.Ю. Шаронов, Ю.Е. Романенко; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2016. – 167 с. <https://www.isuct.ru/e-lib/ru/node/835>
3. Химическая кинетика и катализ: тесты для проведения практических занятий с аспирантами / сост. : О.В. Лефедова; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново, 2016. – 48 с. <https://www.isuct.ru/e-lib/ru/node/793>

**Перечень вопросов к зачету:**

1. Что такое катализ и зачем он необходим?
2. Катализ и химическая индустрия.
3. Катализ и экологически чистая химия.
4. Каталитические реакции. Ассоциативная, диссоциативная и конкурентная адсорбция.
5. Обзор механизмов каталитических реакций. Механизм и кинетика Лангмюра-Хиншельвуда и механизм Ридиела-Или.
6. Определение параметров катализаторов: обзор методов.
7. Рентгеноструктурный анализ (РСА).
8. Спектроскопия дальней тонкой структуры рентгеновского поглощения (СДТСРП, EXAFS).
9. Электронная спектроскопия (ЭМ, ПЭМ, СЭМ).
10. Мессбауэровская спектроскопия (МС).
11. Ионная спектроскопия: масс-спектроскопия вторичных ионов, рассеяние низкоэнергетических ионов, обратное резерфордское рассеяние (МСВИ, РНИ, ОРР).
12. Инфракрасная спектроскопия (ИКС).
13. Исследование поверхности катализаторов: обзор методов.
14. Дифракция медленных электронов (ДМЭ).
15. Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ, СТМ и АСМ).
16. Требования, предъявляемые к твердым катализаторам, структура металлов и их поверхностей.
17. Кристаллография поверхности металлов.
18. Характеристики малых частиц и пористых материалов.
19. Носители катализаторов, получение нанесенных катализаторов, катализаторы без носителей.
20. Тестирование катализаторов.
21. Реакционная способность поверхности: физическая адсорбция и химическое связывание.
22. Химическая адсорбция: обзор моделей адсорбции.

23. Закономерности поведения реакционной способности поверхности.
24. Универсальность гетерогенного катализа.
25. Кинетика поверхностных реакций. Простейшие поверхностные реакции.
26. Кинетические параметры, извлекаемые из модели Лангмюра-Хиншельвуда.
27. Микрокинетическое моделирование.
28. Практика гетерогенного катализа на примере процессов, протекающих с участием водорода.
29. Переработка нефти и нефтепродуктов. Общие представления о нефтехимических процессах.
30. Катализ и защита окружающей среды.
31. Каталитическая нейтрализация выхлопных газов.
32. Каталитический «нейтрализатор», дезактивация катализаторов, механизмы и кинетика реакций.
33. Процессы селективного каталитического восстановления.
34. Процессы селективного каталитического восстановления для использования в транспортных средствах.
35. Химическая индустрия и их роль в каталитических процессах.

<b>Список принятых сокращений</b>	4
<b>Тема 1. Катализ как междисциплинарная наука. Катализ и современная индустрия</b>	4
<i>Лекция 1. Катализ и его назначение в химии и современных химических технологиях. Теория и практика гомогенных, гетерогенных и биохимических процессов. Множественность пространственных масштабов в катализе. Химическая индустрия сегодня</i>	4
<b>Тема 2. Современные методы определения параметров катализаторов, структурные характеристики и каталитические свойства твердых катализаторов</b>	13
<i>Лекция 2. Современные методы определения характеристик гетерогенных катализаторов. Основы различных физико-химических методов исследования структуры катализаторов (РСА, РФЭС, РЭС, СДТСРП (EXAFS), ЭМ, ПЭМ, СЭМ)</i>	13
<i>Лекция 3. Основы различных физико-химических методов исследования структуры катализаторов (МС, МСВИ, РНИ, ОРР, ИКС, ДМЭ, СЗМ, СТМ)</i>	26
<b>Тема 3. Реакционная способность поверхности твердых катализаторов, универсальность гетерогенного катализа</b>	46
<i>Лекция 4. Требования, предъявляемые к современным катализаторам. Физическая адсорбция. Химическое связывание и химическая адсорбция. Анализ различных моделей катализа. Наиболее значимые закономерности поведения реакционной способности поверхности. Универсальность гетерогенного катализа</i>	46
<b>Тема 4. Кинетика поверхностных реакций, микрокинетическое моделирование практически значимых реакций</b>	62
<i>Лекция 5. Простейшие поверхностные реакции. Адсорбция и десорбция. Роль латеральных взаимодействий в катализе. Диссоциативные реакции и интермедиа-ты в поверхностных реакциях</i>	62
<i>Лекция 6. Кинетические параметры и различные кинетические модели. Микрокинетическое моделирование в катализе</i>	72
<b>Тема 5. Практика гетерогенного катализа в нефтехимии, гидроочистке, производстве бензина и пр.</b>	79
<i>Лекция 7. Практически значимые каталитические процессы, протекающие с участием водорода. Водород и топливные элементы</i>	79
<b>Тема 6. Каталитические процессы и защита окружающей среды</b>	86
<i>Лекция 8. Актуальные направления развития каталитической химии</i>	86
<i>Лекция 9. Катализ и экология. Примеры практического использования процессов каталитического восстановления</i>	92
<b>Библиографический список</b>	93
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ</b>	95

Учебное издание

**Шлыкoв** Сергей Александрoвич

**Шарoнoв** Николай Юрьевич

**Лeфeдoвa** Ольга Валeнтинoвнa

**«Катaлиз в прoмышлeннoсти. Тeория и прикладные  
катaлитическeе прoцeссы»**

Учебное пособие

Рeдaктoр В.Л. Рoдичeвa

Пoдписaнo в пeчaть 09.02.2018. Фoрмaт 60 × 84 1/16. Бумaгa писчaя.

Усл. пeч. л. 5,81. Тирaж 50 экз. Зaкaз

ФГБОУ ВО «Иванoвский гoсударствeнный  
химикo-тeхнoлoгический университет»

153000, г.Иванoвo, Шeрeмeтeвский пр., 7