

Название дисциплины: «Экспериментальные методы исследования гетерогенных катализаторов».

Краткая аннотация: Спецкурс предлагается для обучения студентов, специализирующихся в областях химии, имеющих отношения к гетерогенному катализу.

Целью настоящего спецкурса является ознакомление студентов, специализирующихся в области гетерогенного катализа, с методами исследования гетерогенных катализаторов и с теоретическими основами используемых методов. Данный спецкурс позволит студентам ориентироваться в выборе наиболее информативного метода исследования конкретного гетерогенного катализатора.

Уровень высшего образования – специалитет

Содержание разделов дисциплины:

Темы разделов:

№	Наименование раздела	Содержание раздела
1	Методы измерения скорости гетерогенной каталитической реакции.	Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций (ГКР). Степень превращения в гетерогенном катализе и скорость реакции. Активный центр и число оборотов. Типы лабораторных реакторов для исследования кинетики ГКР.
2	Диффузионная кинетика.	Внешняя и внутренняя диффузия. Методы оценки влияния диффузионных процессов на кинетику ГКР.
3	Исследование каталитической активности методами «отклика». Основы метода ТАР	Методы отклика, импульсный реактор. Принцип работы установок ТАР и основы математического аппарата обработки данных кинетических экспериментов.
4	Кинетика дезактивации гетерогенных катализаторов.	Основные типы кинетики дезактивации. Гистерезис скорости каталитической реакции. Выводы о причинах дезактивации основанные на кинетических данных.
5	Основы кинетики топохимических реакций	Основные уравнения кинетики топохимических реакций. Афинность кинетических кривых и зависимость энергии активации от степени превращения.
6	Неизотермические методы исследования гетерогенных	Аппаратурное оформление неизотермических методов исследования. Основы анализа результатов неизотермических методов исследования

	катализаторов (ТПВ, ТПД, ТПО, ТПР).	катализаторов.
7	Магнитометрические методы исследования катализаторов, содержащих ферромагнетик.	Основные понятия физики магнитных явлений. Применение магнитометрического метода к катализаторам, содержащим ферромагнетики. Применение метода для исследования топохимической кинетики в изотермических и неизотермических условиях.
8	Введение в методы исследования поверхности. Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).	Поверхность твердого тела. Концентрации элементов в объеме и на поверхности. Физические основы метода РФЭС.
9	Применение метода РФЭС для исследования катализаторов.	Количественный элементный анализ и анализ химического состояния в методе РФЭС. Химический сдвиг и спутниковая структура спектров. Примеры практического использования метода РФЭС для исследования катализаторов.
10	Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия, Оже-электронная спектроскопия и дифракция медленных электронов для исследования катализаторов.	Физические основы методов ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии, Оже-электронной спектроскопии и дифракции медленных электронов, и применение этих методов для исследования катализаторов. Сравнение возможностей, преимуществ и недостатков методов исследования поверхности.
11	ИК-Фурье спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния в исследовании гетерогенных катализаторов.	Центры адсорбции и катализа. Роль гидроксильного покрова. Бренстедовские и Льюисовские кислотные центры поверхности. Молекулы-зонды. Применение ИК-спектроскопии для исследования кислотно-основных свойств поверхности методом адсорбции молекул-зондов. Практическое применение метода. Физические основы метода спектроскопии комбинационного рассеяния. Применение метода для исследования структуры катализатора.
12	ЭПР-спектроскопия в гетерогенном катализе.	

Темы семинарских занятий:

№	Тема
1	Определение скорости каталитической реакции и диффузионные процессы на примере синтеза Фишера-Тропша.
2	Топохимическая кинетика, уравнение Авраами-Ерофеева, уравнение сжимающейся сферы, диффузионные уравнения.
3	Применение магнитных измерений для оценки размера частиц металла в условиях in situ.

4	
5	

Рекомендуемая литература:

Основной учебник курсивом

1. Киперман С.Л. *Основы химической кинетики в гетерогенном катализе.*
2. Франк-Каменецкий Д.А. *Основы макрокинетики.*
3. Розовский А.Я. *Гетерогенные химические реакции, Кинетика и макрокинетика.*
4. Селвуд П. *Магнетохимия.*
5. Чернавский П.А., Панкина Г.В. Лунин В.В. «Успехи Химии», т.80, №6, сс.605-631, 2011г.
6. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / под ред. Д. Бриггс, М.П. Сих. М.: Мир, 1987. 598 с.
7. Е.А. Паукштис *Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе*, Новосибирск, Наука, 1992. 255 с.
8. А.А Давыдов *ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов*, Новосибирск, Наука, 1984, 245 с.
9. Дж. Стенсел. *Спектроскопия комбинационного рассеяния в катализе*, М., Мир, 1994.

Дополнительная литература:

1. Нефёдов В.И. *Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений.* Справочник. М: Химия, 1984. 256 с.
2. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy.* Chigasaki: ULVAC-PHI, Inc., 1995. 261 p.
3. Watts J.F., Wolstenholme J. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES.* Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2005. 224 p.
4. Д.В. Сивухин. *Общий курс физики. Оптика.* М., Наука, 1980.

Интернет-ресурсы:

1. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, <http://srdata.nist.gov/xps/>
2. <http://xpssimplified.com/index.php>

Преподаватели:

Чернавский Петр Александрович

Ткаченко Серней Николаевич

Маслаков Константин Игоревич

Харланов Андрей Николаевич

Фионов Александр Викторович

Текущий контроль успеваемости

Вопросы нулевого уровня (для контроля ранее приобретенных знаний и навыков):

- 1) Дайте определения следующим понятиям: скорость химической реакции, порядок реакции, эффективная энергия активации.
- 2) Что такое намагниченность насыщения, коэрцитивная сила и остаточная намагниченность.
- 3) В каких случаях колебание будет активно в ИК-спектре, а в каких в спектре комбинационного рассеяния.

Вопросы и задачи первого уровня (для контроля усвоения лекционного материала).

- 1) В чем состоит особенность гетерогенных реакций с точки зрения определения скорости процесса.
- 2) Какие требования предъявляются к экспериментальным реакторам для кинетических экспериментов.
- 3) Что необходимо предпринять, чтобы проводить эксперимент в кинетической области.
- 4) Как найти удельную поверхность металлических частиц в нанесенном катализаторе из данных по термодесорбции водорода.
- 5) Как определять эффективную энергию активации из неизотермических экспериментов.
- 6) В чем состоит метод Фридмана для определения зависимости энергии активации от степени превращения.
- 7) В каких случаях из магнитных измерений можно получить информацию о размерах частиц нанесенного металла.
- 8) Какими свойствами должна обладать молекула-зонд. Как оценить льюисовскую и бренстедовскую кислотность поверхности по ИК-спектрам молекул-зондов.
- 9)

Вопросы и задачи третьего уровня (для решения в качестве домашнего задания):

- 1) Докажите, что температура начала гетерогенной реакции в неизотермическом режиме растет с увеличением скорости нагрева.
- 2) В каких случаях из данных ТПД можно определить энергию активации десорбции, а в каких только теплоту адсорбции.
- 3) Дайте качественную интерпретацию результатам ТПВ (преобладание процессов зародышеобразования или процессов роста зародышей новой фазы, роль диффузионных процессов).
- 4) Предложите метод оценки размеров частиц нанесенного металла, полагаясь на данные магнитных измерений.
- 5) Дайте качественную оценку льюисовским кислотным центрам поверхности по спектру адсорбированного монооксида углерода.
- 6)