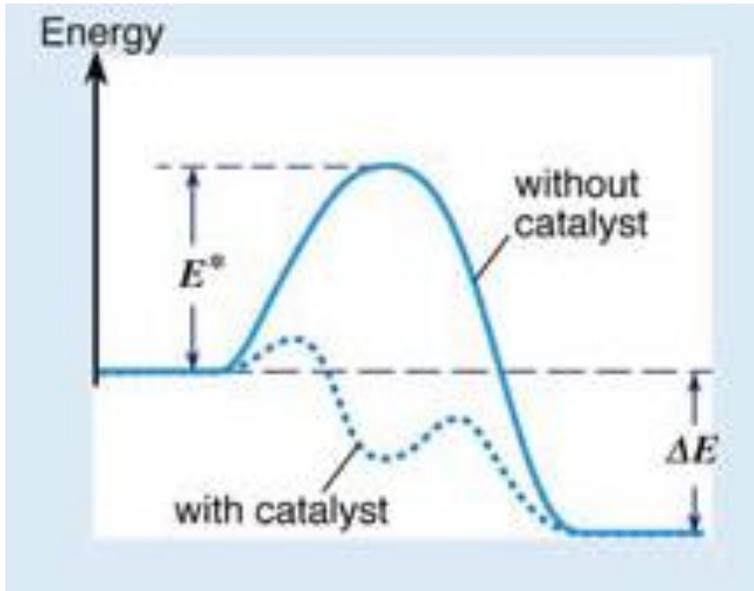


1. Гетерогенный катализ



История возникновения катализа как прикладного направления

Механизмы: Сабатье.....Лангмюр

Взаимосвязь с Surface Science и физической химией

Реальные и модельные катализаторы

Инструментальные методы исследования интермедиатов

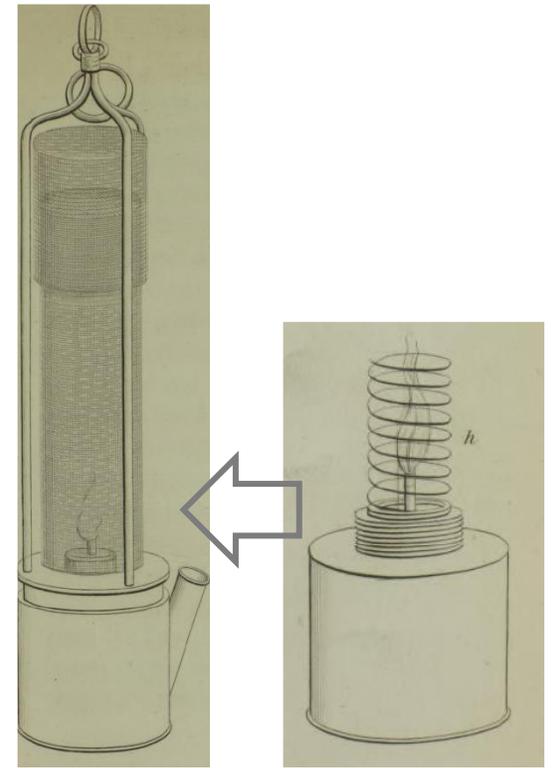
VIII. *Some new experiments and observations on the combustion of gaseous mixtures, with an account of a method of preserving a continued light in mixtures of inflammable gases and air without flame.* By Sir Humphry Davy, F. R. S. LL. D. V. P. R. I.

Read January 23, 1817.

«slow combustion of hydrogen and olefiant gas without flame»:

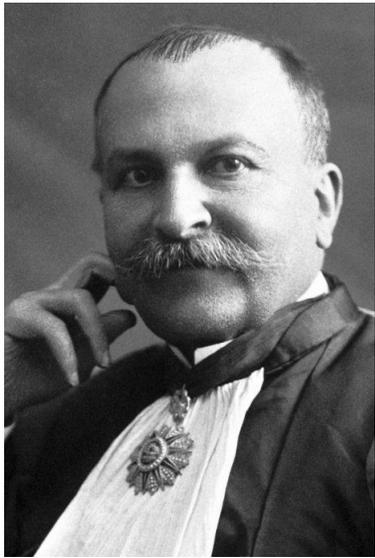


«I have tried to produce these phenomena with various metals; but I have succeeded only with platinum and palladium; with copper, silver, iron, gold, and zinc, the effect is not produced.



← Döbereiner's lighter (огниво Дёберейнера), 1823. Первое серийно производившееся устройство на основе гетерогенного катализа: аналог аппарата Киппа, выпускает наружу водород через дисперсную платину.

Catalysis is “the property of exerting on other bodies an action which is very different from chemical affinity. By means of this action, they produce decomposition in bodies, and form new compounds into the composition of which they do not enter” (Berzelius, 1835; перевод из Educ. quím., 21 (2010) 60-69).



Paul Sabatier (нобелевская премия 1912): *«for his method of hydrogenating organic compounds in the presence of finely disintegrated metals whereby the progress of organic chemistry has been greatly advanced in recent years»*

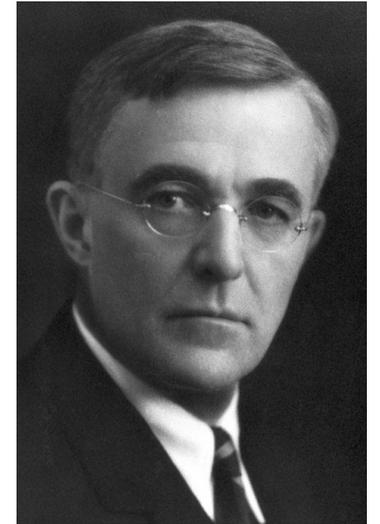
Образование химического соединения-интермедиата;

принцип Сабатье: энергия связи в интермедиате не слишком низкая, но и не слишком высокая (это привело к понятию volcano plot и многочисленным перекосам в понимании таких корреляций)

Irving Langmuir (нобелевская премия 1932, «for his discoveries and investigations in surface chemistry»)

Возможность образования адсорбированных интермедиатов, изотермы адсорбции.

“Most finely divided catalysts must have structures of great complexity. In order to simplify our theoretical consideration of reactions at surfaces, let us confine our attention to reactions on plane surfaces. If the principles in this case are well understood, it should then be possible to extend the theory to the case of porous bodies. In general, we should look upon the surface as consisting of a checkerboard ...”



Gerhard Ertl (нобелевская премия 2007, «for his studies of chemical processes on solid surfaces»)

Прямая идентификация адсорбированных интермедиатов, с количественным определением заполнений поверхности + динамика адсорбатов



Гетерогенный катализ

Surface Science

Плохие (реальные) поверхности

Модельные поверхности

Идеальные поверхности

Реальные катализаторы

Модельные катализаторы

Реакционные центры

Элементарные процессы

монокристаллические

жидкие

Вакуумные техники

Спектроскопия, микроскопия

Электрокапиллярные методы

Заполнения

Термодинамика

Изотермы

Геометрия

Ориентация

Time resolved techniques

Динамика адсорбатов

Объекты (катализаторы)

Loading = «загрузка» (мас.% или г/см² геом.)



Catalyst/support	Pt loading/%	Particle size nm
Ion-exchanged/oxidized C	3.5	1.20 ± 0.4
Impregnated/C	4.4	1.70 ± 0.5
Colloidal “Turkevich”/C	5.5	2.50 ± 0.9
Colloidal “Bönnemann”/C	3.7	2.10 ± 1
Sintered impregnated/C	4.0	7.80 ± 2.5

Удельная (specific) активность:
скорость на г или на см²
истинной поверхности катализатора

Истинная поверхность не всегда
равна сумме поверхностей
частиц (бывают блочные катализаторы)



Размерные/«структурные»
эффекты

«Электронные» эффекты

«Структурные» интерпретации размерных эффектов

Полтораки О.М., Воронин В.С.

Митозедрия как новый метод изучения активных центров кристаллических катализаторов.- Ж. Физ. Хим., 1966, т. XL, вып. И, 2671-2687.

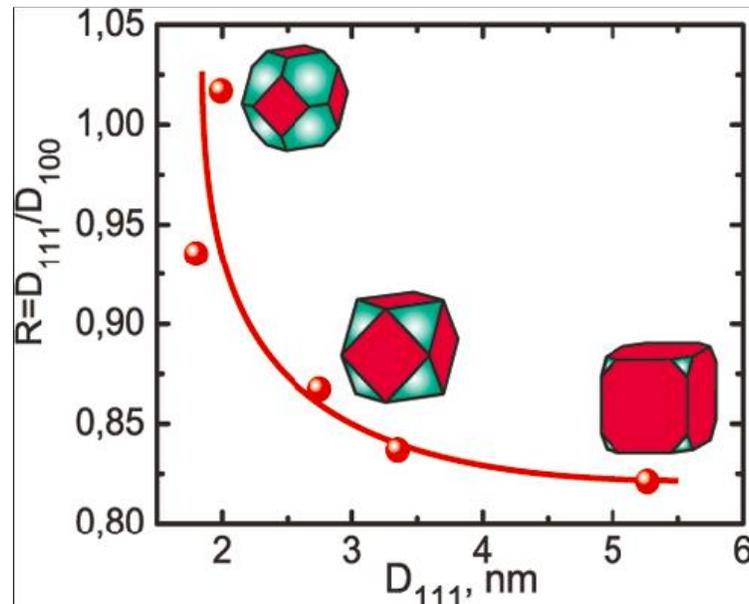
Kinetic analysis of cluster size dependent activity and selectivity

Dmitry Yu. Murzin*

Journal of Catalysis 276 (2010) 85–91

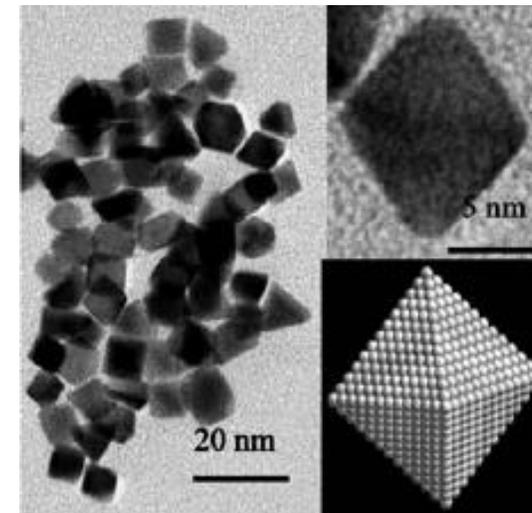
$$\begin{aligned}\Delta G_{ads} &= \Delta G_{ads,terraces}(1 - f_{edges}) + \Delta G_{ads,edges}f_{edges} \\ &= \Delta G_{ads,terraces} + f_{edges}(\Delta G_{ads,edges} - \Delta G_{ads,terraces})\end{aligned}$$

$$f_{edges} = \frac{N_{edges}}{N_{edges} + N_{square_faces} + N_{triangular_faces}}$$



J. Phys. Chem. C 2011, 115, 5429–5434

Преимущественная кристаллографическая ориентация поверхности



Chem. Sci., 2012, 3, 136–147

Типичный эксперимент в surface science:

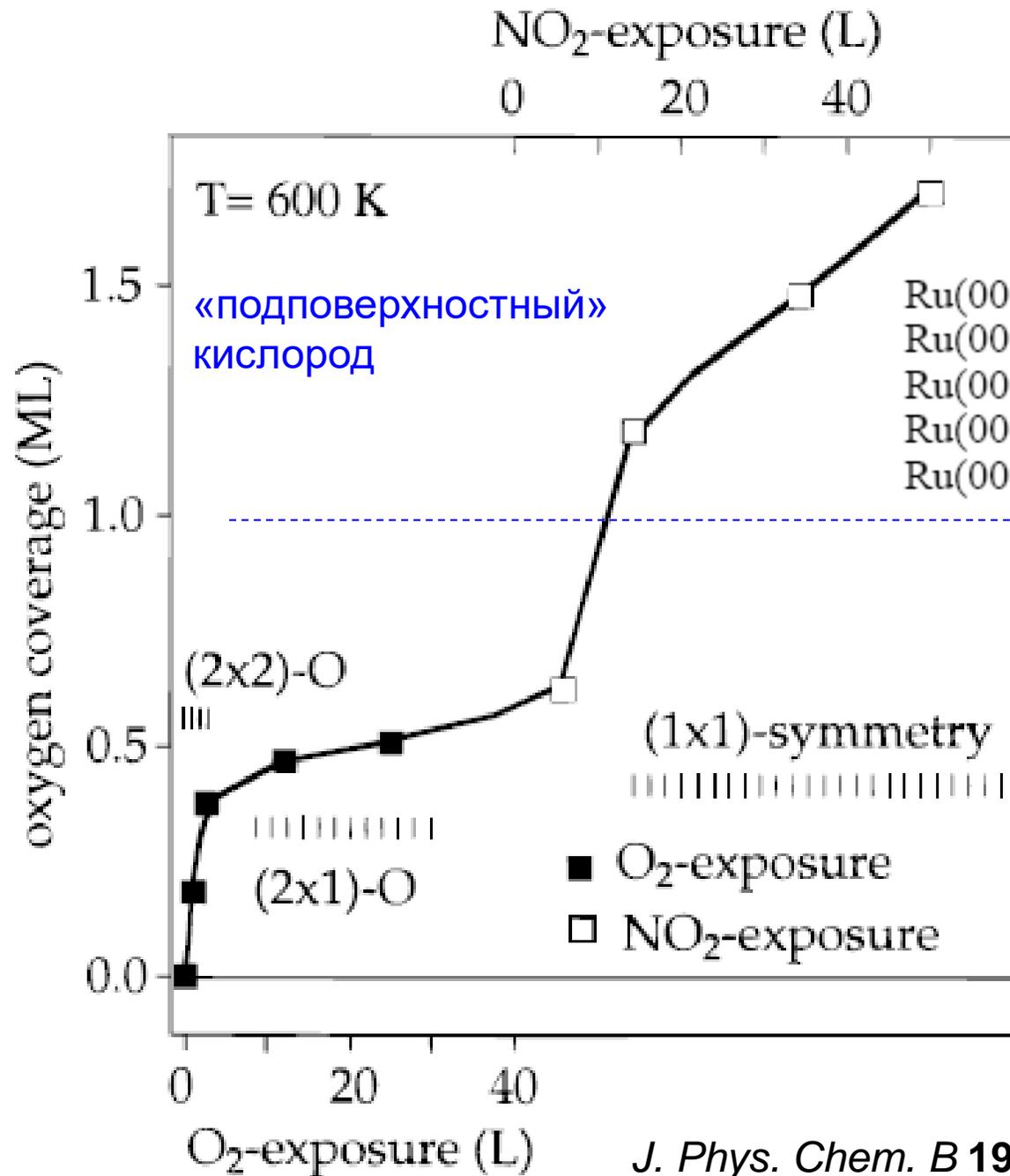
Preparation of the Ru(0001) sample was performed by repeated cycles of Ar⁺ ion sputtering ($5 \mu\text{A}/2 \text{ kV}/2 \times 10^{-5}$ mbar of Ar) and baking the sample at 1100 K in an oxygen back-pressure of 10^{-7} mbar for 10 min. Final annealing of the sample to 1600 K removes the residual oxygen on the surface. With LEED the sample showed a bright (1×1) pattern with low background intensity.

Low Energy
Electron Diffraction

The (1×1)-O phases were prepared in a two-step procedure. First, the sample was exposed to 30 langmuirs of O₂ (Messer Griesheim, purity 99.998%), resulting in a (2×1)-O phase on Ru(0001). Next, this overlayer was exposed to 15 langmuirs of NO₂ (Messer Griesheim, purity 98%, main contaminants HNO₃ with volume concentration $\leq 1.5\%$ and H₂O with volume concentration $\leq 0.5\%$) which transforms the (2×1)-O into a (2×2)-3O¹⁰ and eventually into a (1×1)-1O overlayer structure. Even higher NO₂ doses lead to the formation of subsurface oxygen, keeping the (1×1)-O overlayer on the surface. The coverage was determined by the integral thermal desorption O₂ signal which is calibrated against the ideal O coverage of the (2×1)-O (assumed to be 0.5 ML). To

Лэнгмюр – единица
экспозиции (мкторр*с)

МОНОСЛОЙ



T = 600 K

«подповерхностный»
кислород

(2x2)-O

(2x1)-O

(1x1)-symmetry

■ O₂-exposure

□ NO₂-exposure

NO₂-exposure (L)

0 20 40

O₂-exposure (L)

J. Phys. Chem. B **2001**,
105, 3752-3758

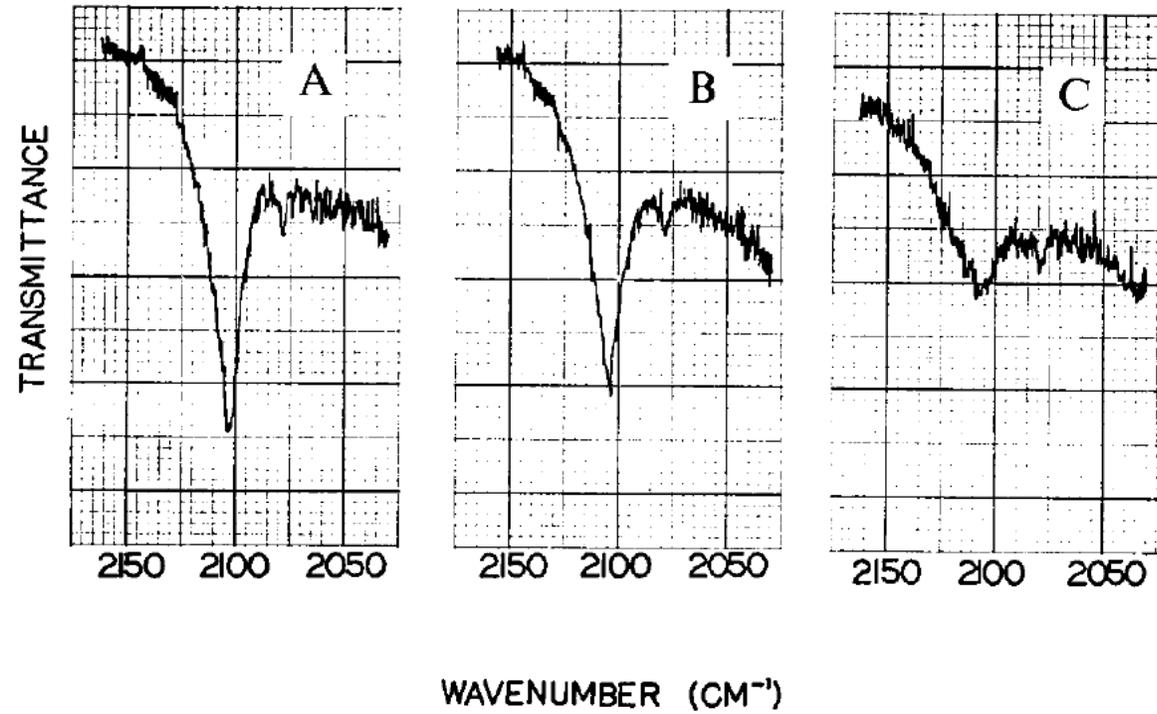
work function (eV)

Ru(0001)	5.37
Ru(0001)-(2x2)-O	5.65
Ru(0001)-(2x1)-O	6.0
Ru(0001)-(2x2)-3O	6.4
Ru(0001)-(1x1)-O	6.7

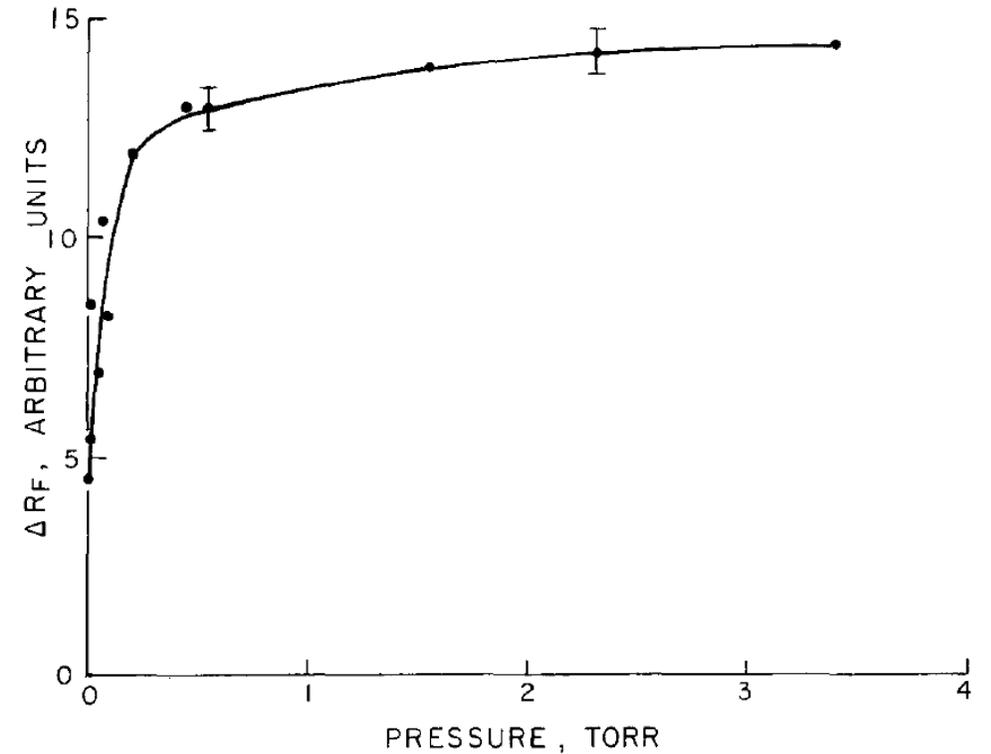
Langmuir (L) – единица
«экспозиции»:
10⁻⁶ Torr * 1 с

J. Phys. Chem. B **1997**, 101, 11185-11191

ИК-спектроскопический эксперимент в surface science (CO на Cu):

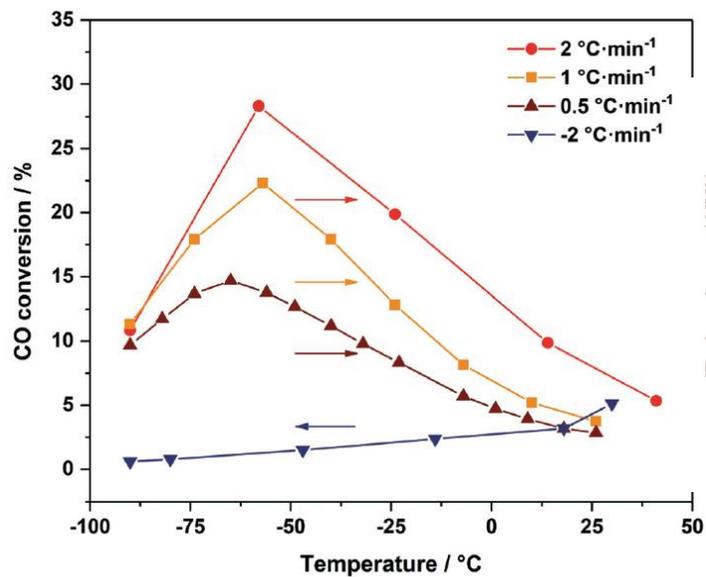
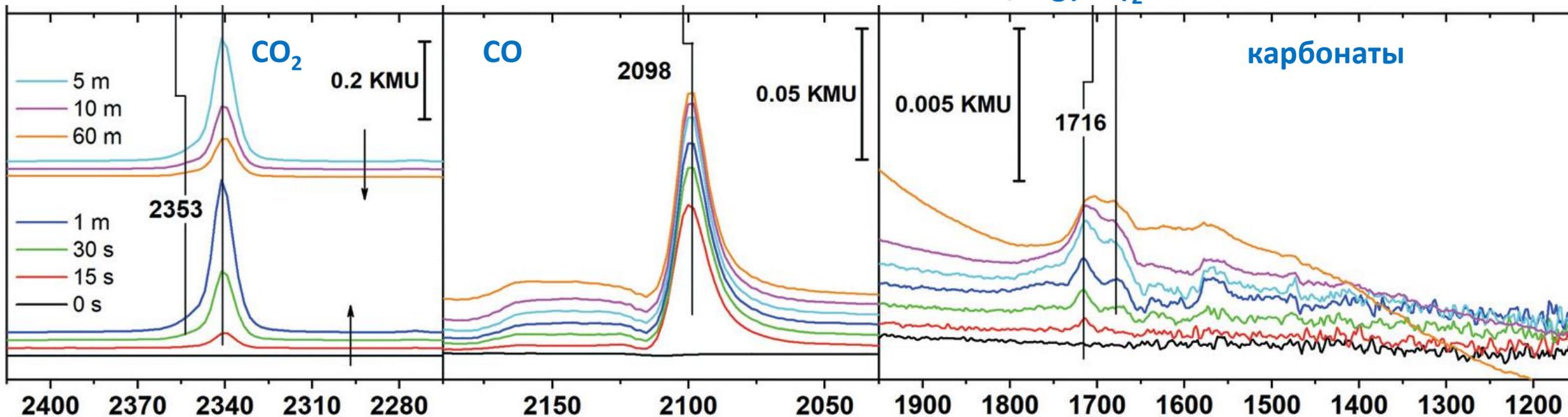


Infrared bands of CO on copper with various pressures of CO. (A) 2.3 Torr, (B) 0.20 Torr, (C) 0.02 Torr.

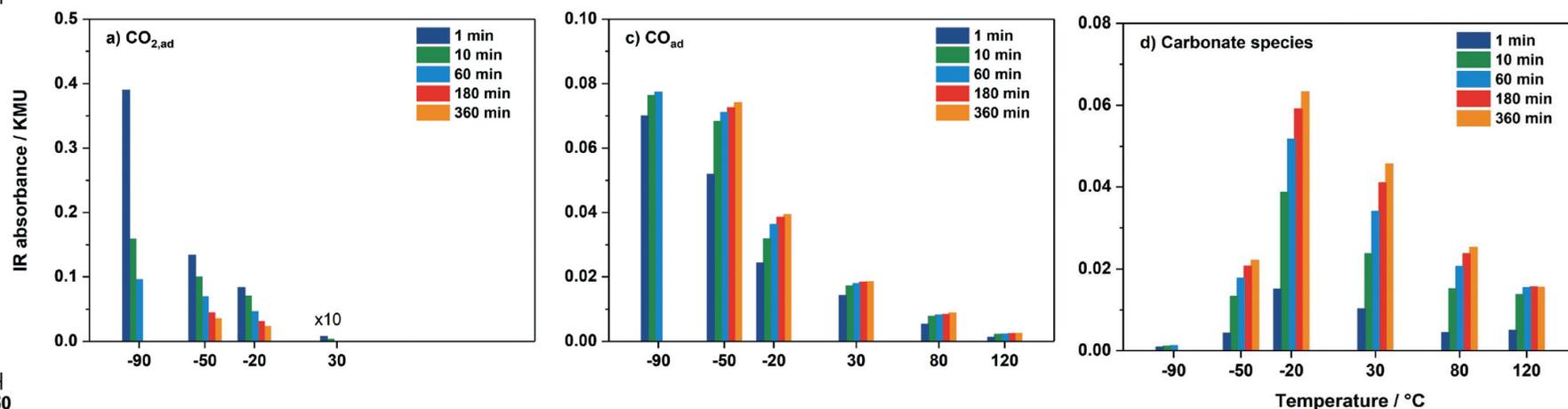


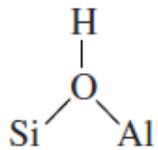
Типичный эксперимент в гетерогенном катализе: *in situ* ИК-спектроскопия

Au/Mg(OH)₂

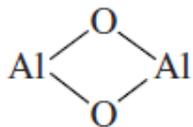


Wavenumber / cm⁻¹



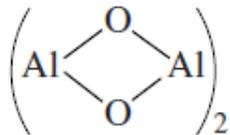


2229

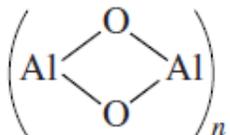


Цеолиты

2220



2210



2200

A nucleus of the Al_2O_3 phase anchored to BAS

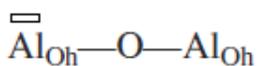
2190

 Al_2O_3 nucleus

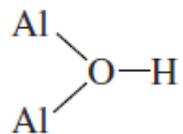
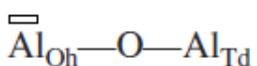
Оксиды Al

-Al-OH

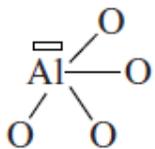
2175-2178



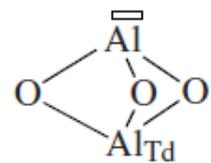
2185-2195



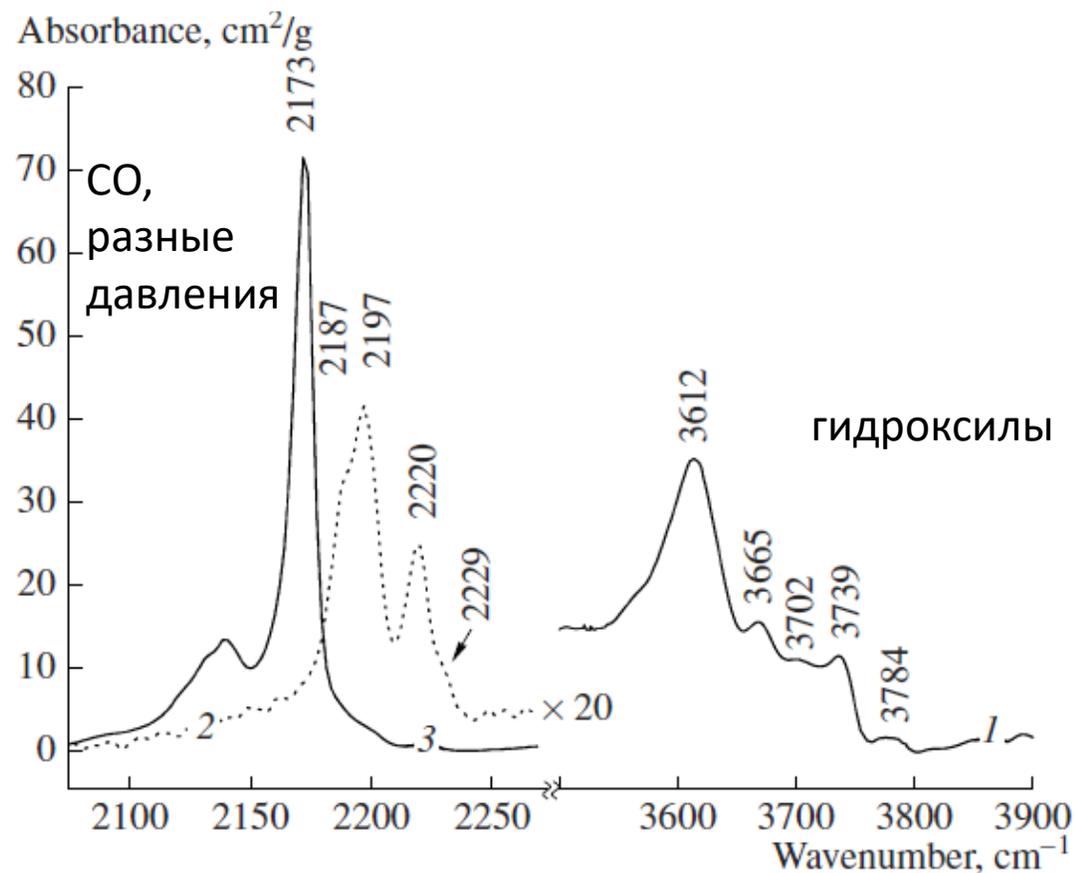
2203-2235



2238-2242

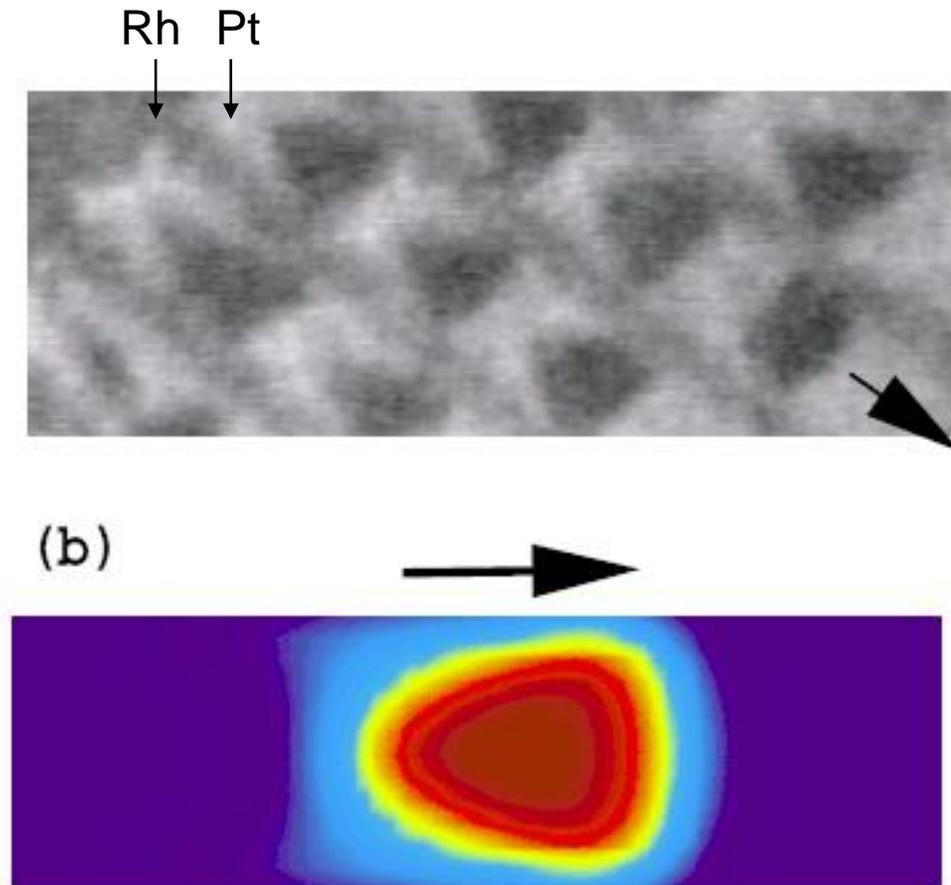


ИК-спектроскопия для исследования состояния поверхности катализаторов (по состоянию $\text{CO}_{\text{ад}}$)



Surface Science: фотоэмиссионная электронная микроскопия (PEEM)

H. H. Rotermund, W. Engel, M. Kordesch, and G. Ertl,
Nature (London) **343**, 355 (1990).



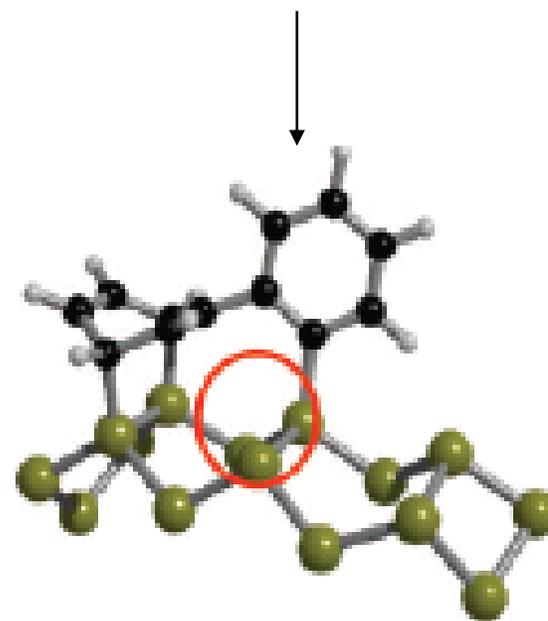
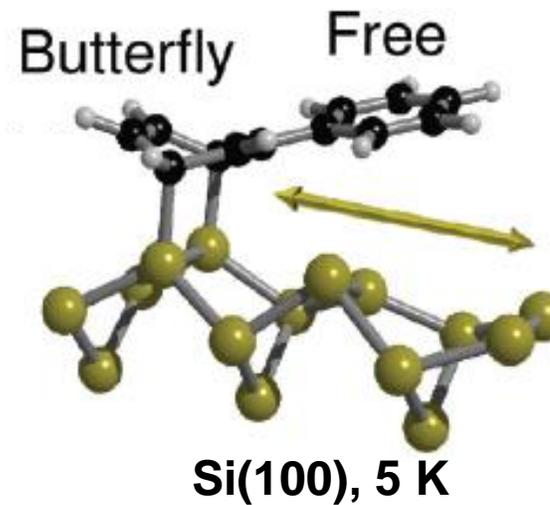
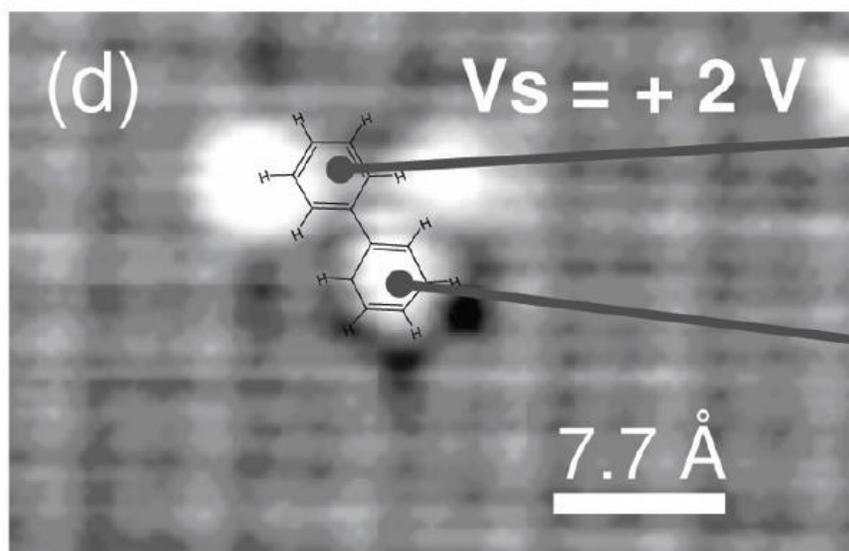
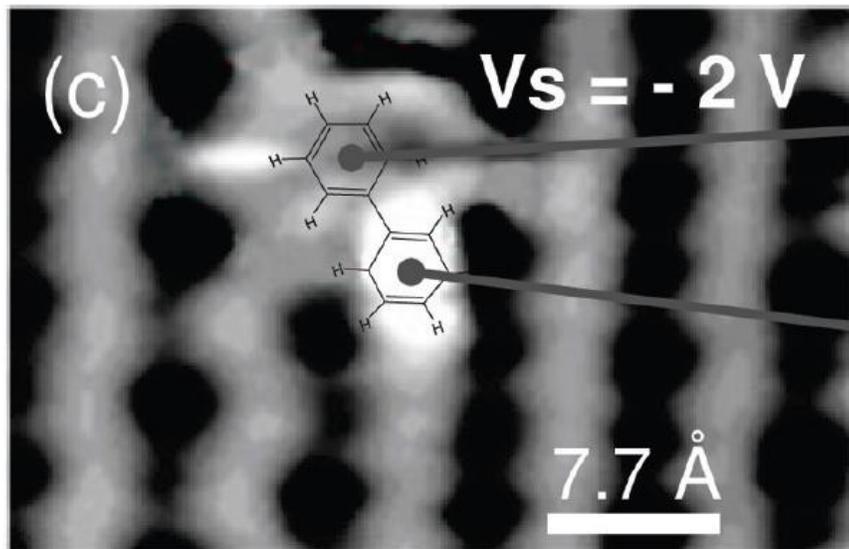
Окраска = работа выхода электрона
(повышается при адсорбции CO, еще
сильнее при адсорбции O)

↑
10 мкм
↓

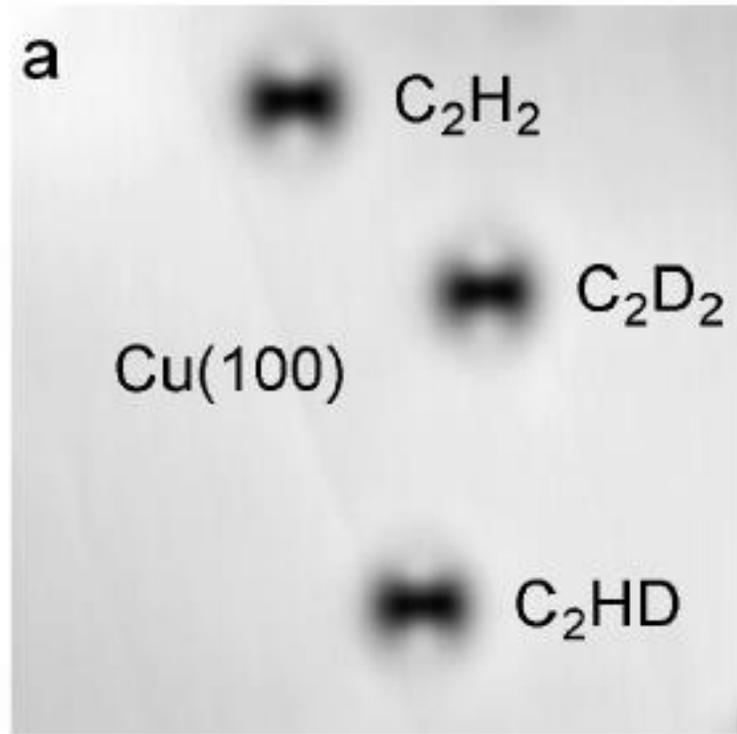
Пространственное разрешение:
~ 1 мкм

Разрешение по времени: ~ 1 мс

Surface Science:
СТМ визуализация превращения
адсорбированных молекул



Surface science:
IETS, inelastic tunneling spectroscopy -
колебания адсорбированных молекул



$5.6 \times 5.6 \text{ nm}^2$

