

2. Элементарные стадии химических реакций в адсорбционных слоях

Элементарные стадии реакций:

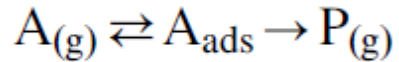
- адсорбция
- изомеризация
- рекомбинация
- диссоциативная адсорбция
-
- поверхностная диффузия

Спилловер (spillover)

Активные центры

J.R.H. Ross, Contemporary Catalysis 2019, Elsevier. Chapter 7, p.161-186.

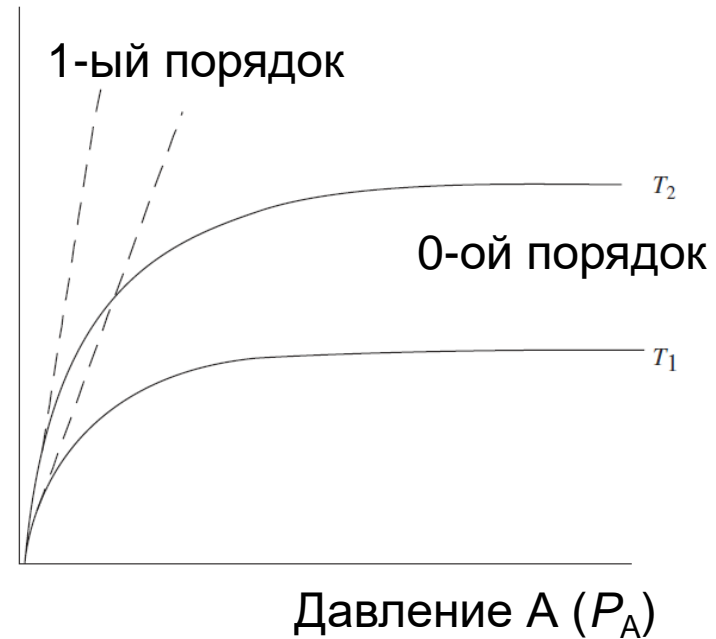
Примеры элементарных стадий - изомеризация



Скорость
реакции r_A

Если адсорбция описывается изотермой
Лэнгмюра, то

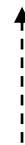
$$r_A = -dc_A/dt = k_T \cdot \theta_A = k_T \cdot b_A P_A / (1 + b_A P_A)$$



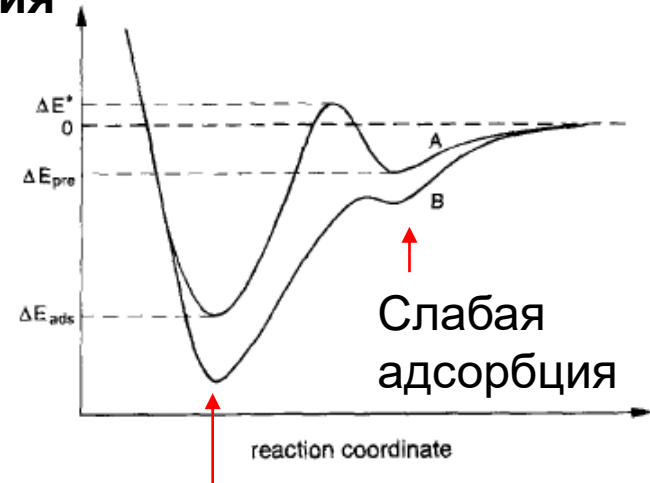
Формальная кинетика \longrightarrow Медленная стадия

*Степень заполнения
вместо концентрации*

*Скорость – в расчете
на единицу поверхности*

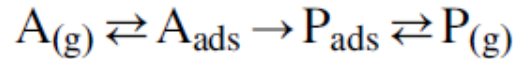


Поверхности
потенциальной
энергии



Прочная
хемосорбция

Отравление



Если P адсорбируется гораздо сильнее, чем A, то

$$r_A = -dc_A/dt = k_T \cdot \theta_A = k_T \cdot b_A P_A / (1 + b_A P_A + b_P P_P)$$

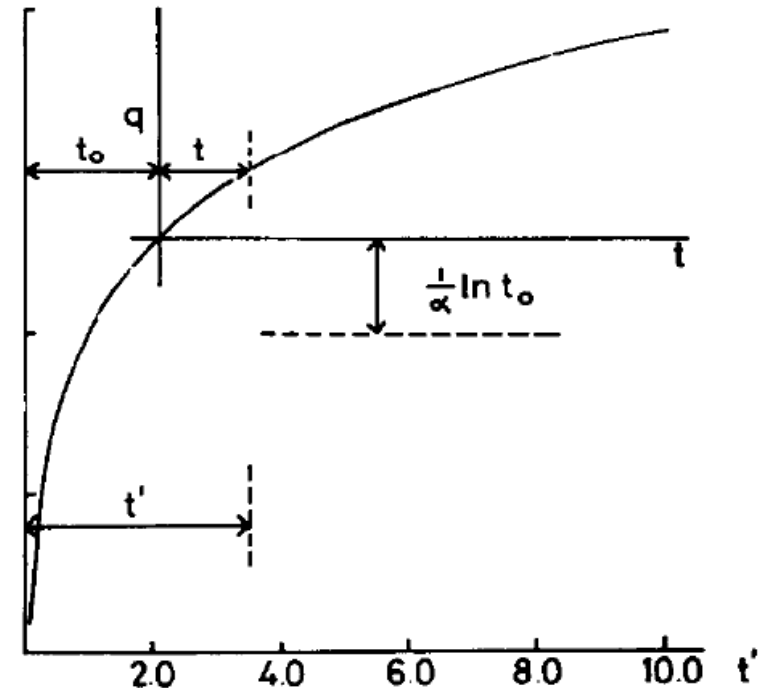
(1-ый порядок по A, -1-ый по P)

Кинетика адсорбции

Уравнение Рогинского-Зельдовича (Еловича)

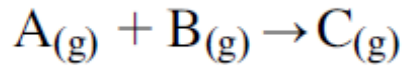
$$q = \frac{1}{\alpha} \ln(t + t_0) - \frac{1}{\alpha} \ln t_0$$

$$\frac{dq}{dt} = a \exp(-\alpha q)$$



S. Roginsky, J. Zeldowitsch, Acta Physicochim.
USSR, 1 (1934) 554-559

Примеры элементарных стадий - два адсорбата-реагента

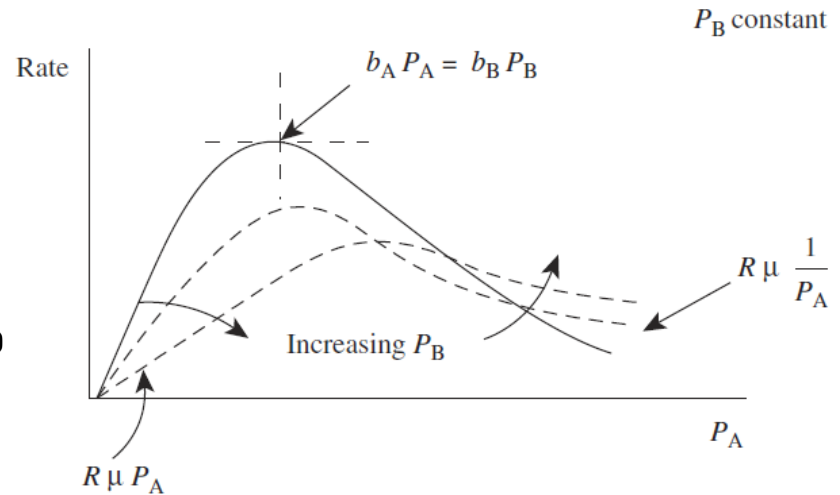


оба реагента адсорбируются, Лэнгмюр

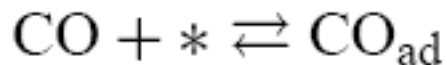
$$\theta_A = b_A P_A / (1 + b_A P_A + b_B P_B)$$

$$r_A = -dc_A/dt = k_T \cdot \theta_A \cdot \theta_B = k_T \cdot b_A P_A \cdot b_B P_B / (1 + b_A P_A + b_B P_B)^2$$

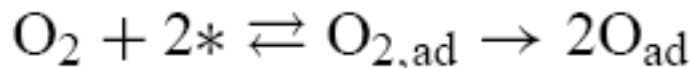
$$\theta_B = b_B P_B / (1 + b_A P_A + b_B P_B)$$



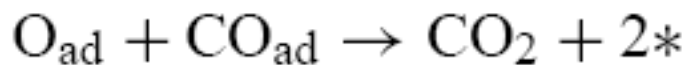
(окисление CO на металлах группы платины)



адсорбция



диссоциативная адсорбция

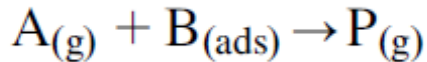


рекомбинация

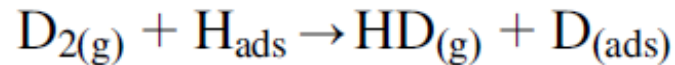
Langmuir-Hinshelwood:
эта стадия медленная

Другие распространенные схемы

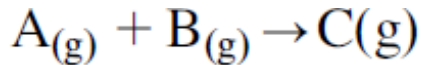
Eley-Rideal



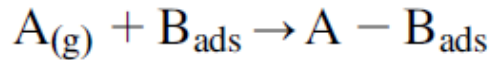
ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН



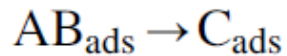
Mars - Van Krevelen



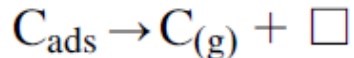
ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ, SO₂



(a) Adsorption of A on top of adsorbed B



(b) Reaction of adsorbed complex



(c) Desorption of product C



(d) Adsorption of B

Не-Лэнгмюровские изотермы адсорбции

См. С.Л.Киперман, Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций, М., Наука, 1964, глава III.

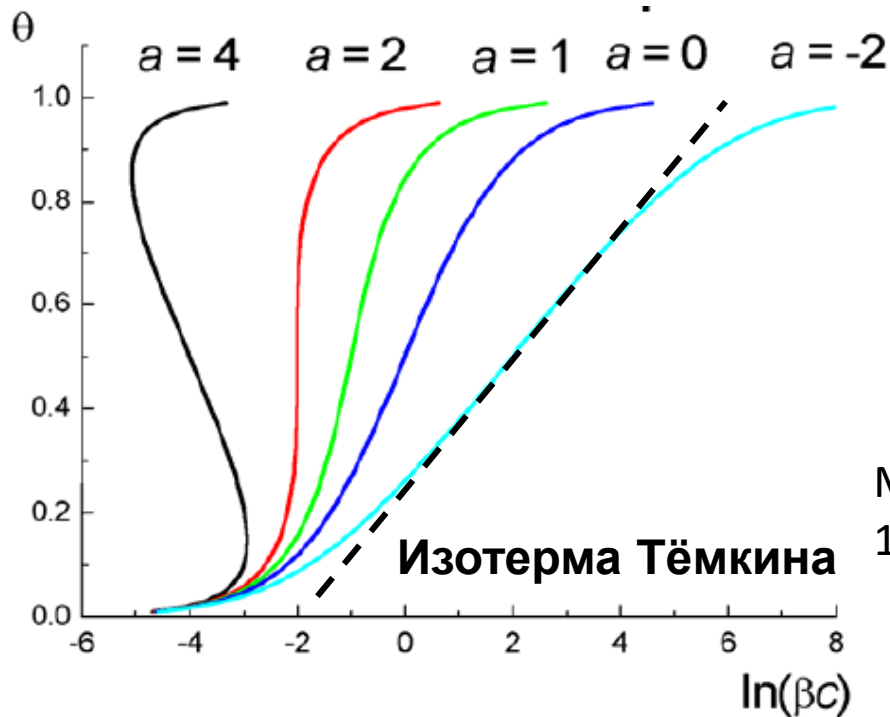
Изотерма Фрумкина

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \theta$$

$$\beta(E)c = \frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta)$$

аттракционная постоянная

A. Frumkin, Z. phys. Chem. 116 (1925) 466–484



Внимание!

$$a_{H(a)} = \left\{ \frac{\theta_{H(a)}}{1 - \theta_{H(a)}} \right\} \exp(g\theta_{H(a)})$$

Это просто другая форма записи (чаще в зарубежных источниках)

$$a = -g/2$$

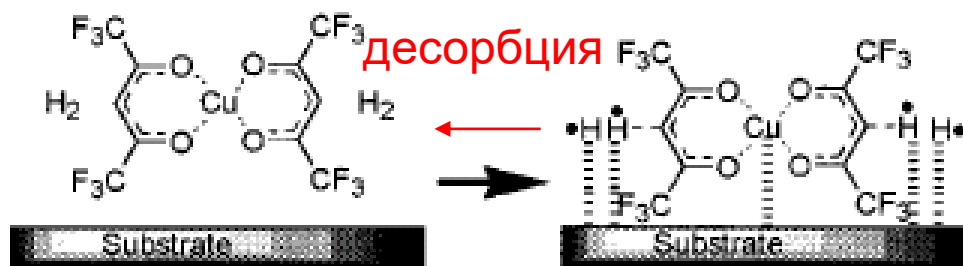
M. Temkin, V. Pyzhev, Acta Physicochim. USSR, 12 (1940) 3270

$$\theta = \frac{1}{f} \ln \frac{1 + a_0 p}{1 + a_1 p},$$

(0 и 1 отвечают самой сильной и самой слабой адсорбции), f – фактор неоднородности

Продукт может занимать адсорбционные места и никогда не десорбироваться (chemical vapor deposition, CVD)

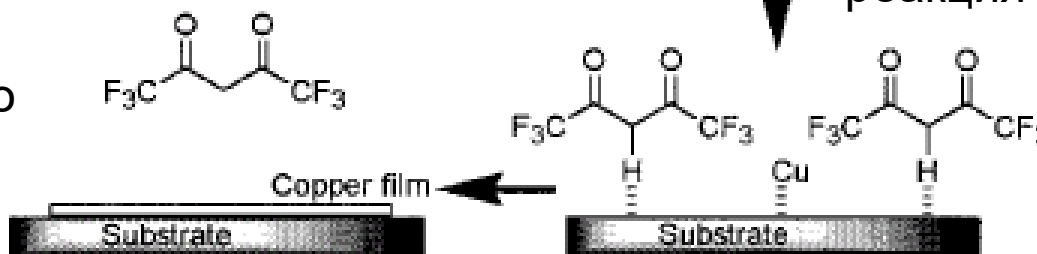
диффузионный
подвод реагента



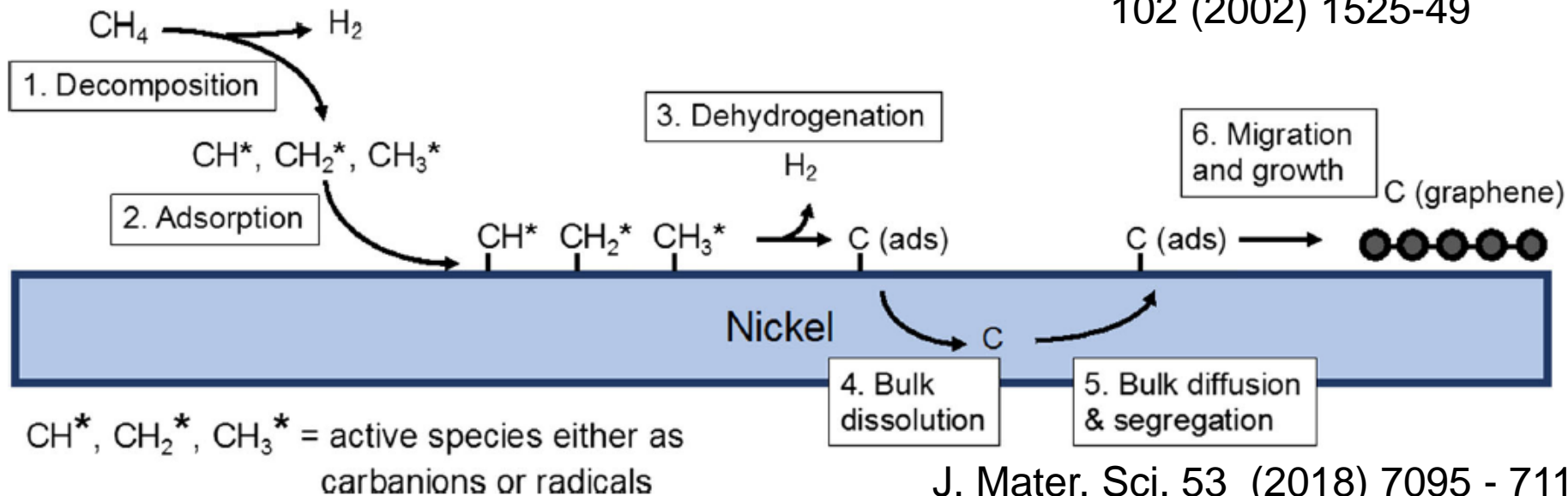
адсорбция

реакция

ОТВОД
ПОБОЧНОГО
ПРОДУКТА

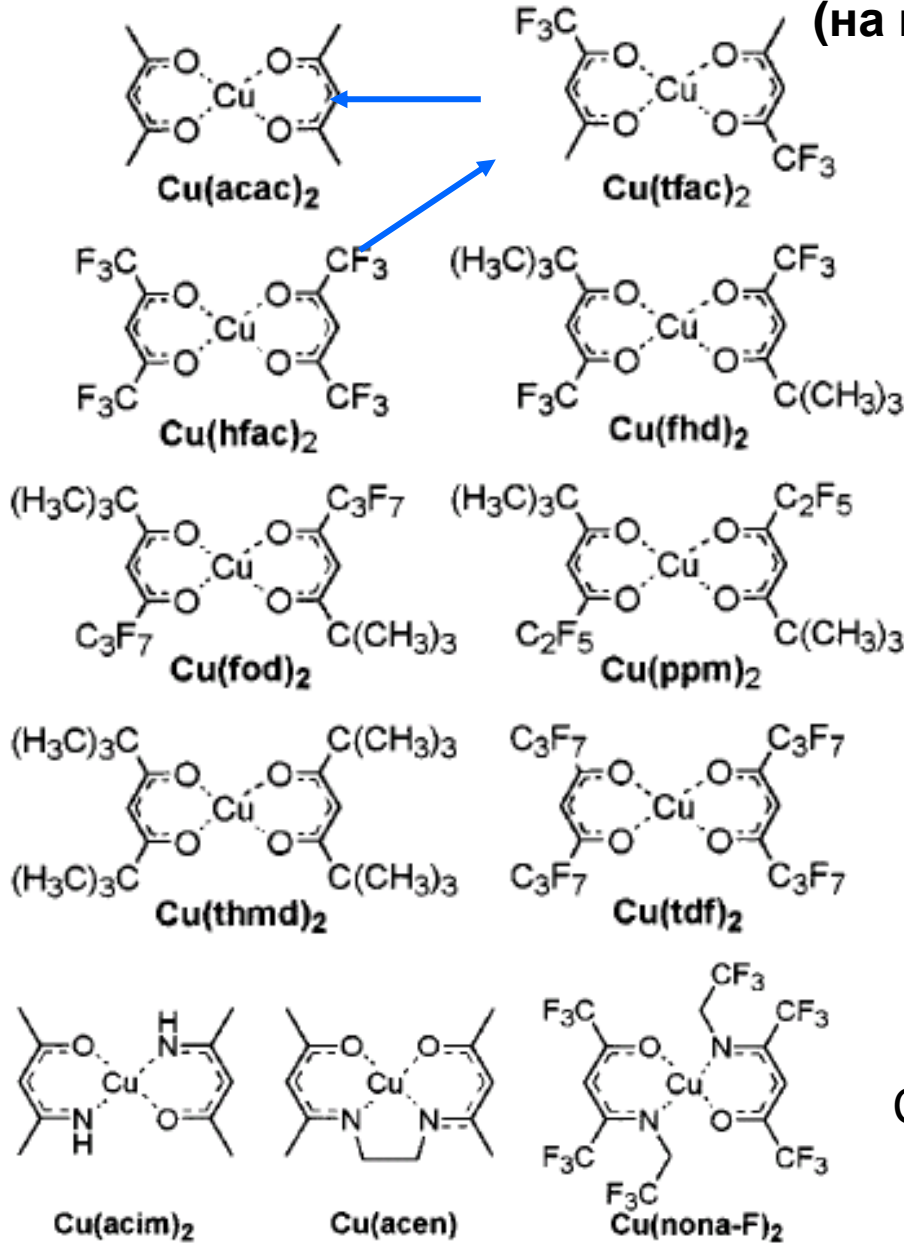


Chem. Rev.
102 (2002) 1525-49



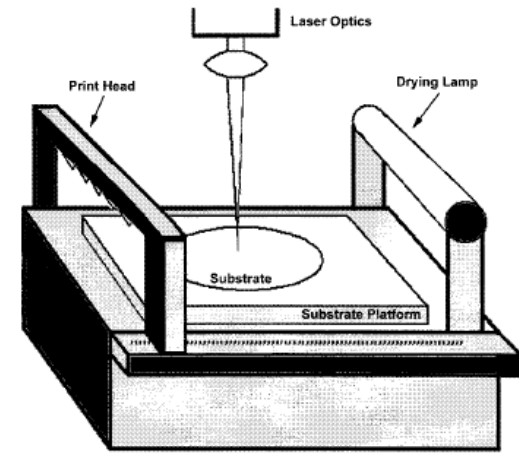
J. Mater. Sci. 53 (2018) 7095 - 7111

β -дикетонаты – прекурсоры МОСVD (на примере меди)



precursor	evaporation temp ($^{\circ}\text{C}$)
$\text{Cu}(\text{hfac})_2$	120
$\text{Cu}(\text{tfac})_2$	135–160
$\text{Cu}(\text{acac})_2$	180–200
$\text{Cu}(\text{thmd})_2$	100
$\text{Cu}(\text{ppm})_2$	100
$\text{Cu}(\text{fod})_2$	-
$\text{Cu}(\text{acim})_2$	287
$\text{Cu}(\text{acen})$	204
$\text{Cu}(\text{nona-F})_2$	85–105

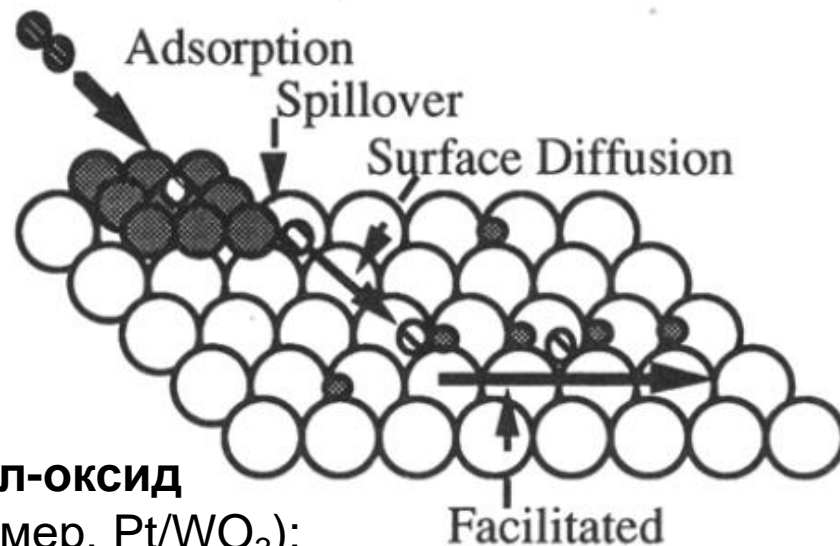
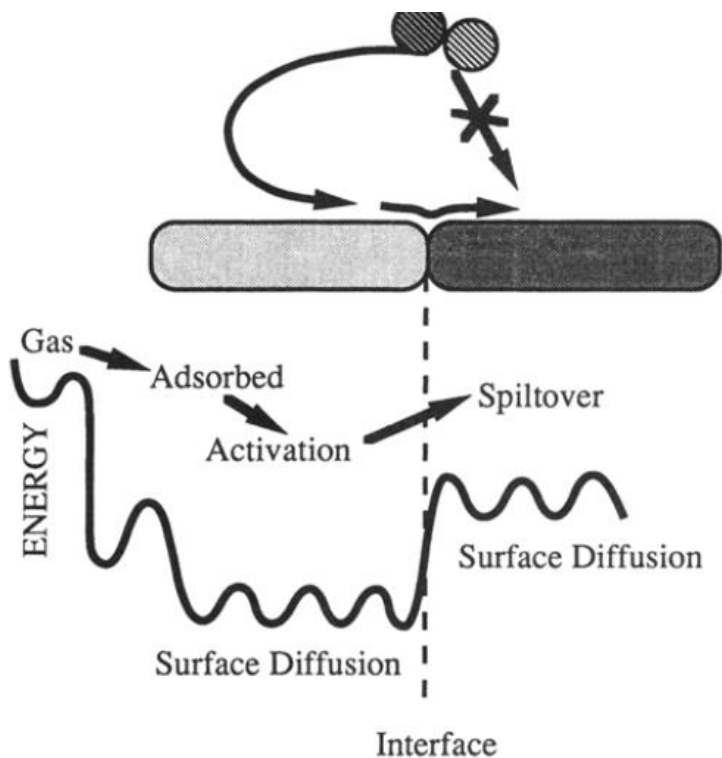
$p \ll 1 \text{ атм}$



CVD-printing (1 – 400 мкм)

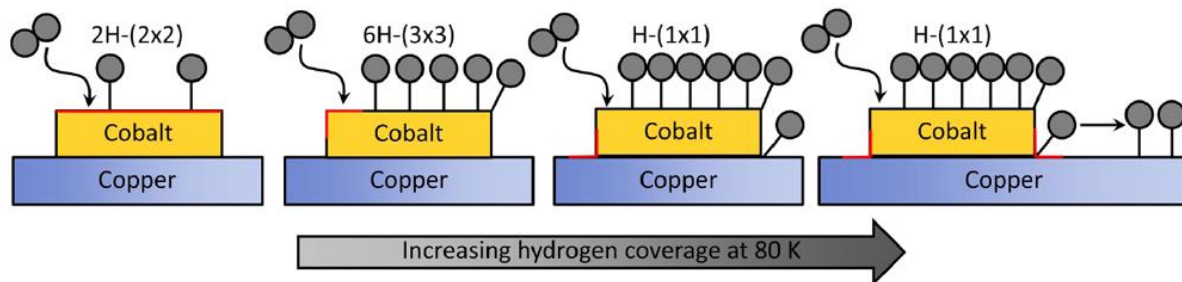
Spillover (спиловер-эффект)

Chem. Rev. 95 (1995) 759-788



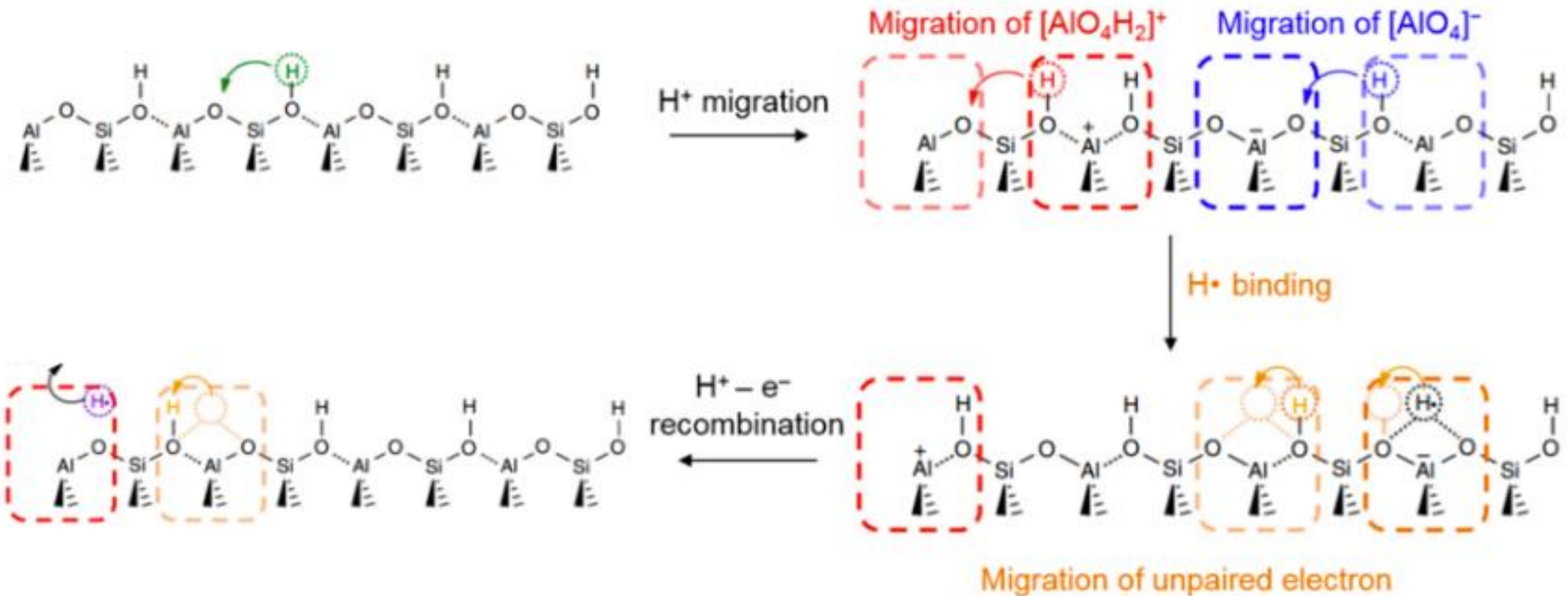
Металл-оксид
(например, Pt/WO₃);
аналогично металл-окисленный углерод

Металл-металл (островки адорбируют H₂ диссоциативно, подложка – нет)



J. Phys. Chem. Lett
5 (2014) 3380-3385

Spillover (спиловер-эффект)



Chemisorption of H₂ and CO at 298 K on Mechanical Mixtures of C and Pt/C

carbon to Pt/C ratio	amount adsorbed (10 ¹⁹ /g of sample)		H/Pt ratio
	H atoms	CO molecules	
0 (Pt/C only)	9.84	3.3	3.2
3:1	16.29	1.76	21
9:1	20.34	0.72	66
20:1	23.81	0.34	160
50:1	21.49	0.14	360
99:1	21.83	0.06	700

10¹³ – 10¹⁵ H/cm² C

Summary of Hydrogen Diffusion Coefficients on Oxide Surfaces

accepting surface	diffusion coefficient (cm ² /s)	temp (K)
WO ₃ to make H _x WO ₃	7 × 10 ⁻⁶	300
Ce-Y zeolite	10 ⁻¹⁰	413
Y-zeolite	10 ⁻¹⁵	298
Al ₂ O ₃	9 × 10 ⁻¹⁵	673
exchange with OH on zeolite	10 ⁻¹⁰	293
	10 ⁻⁶	473
SiO ₂ in Pd/SiO ₂	1.5 × 10 ⁻³	413
SiO ₂ (Pt/SiO ₂ source)	10 ⁻⁴ –10 ⁻⁵	473

Ru(001):

2.5 × 10⁻⁷ cm²/s at 260 K1.3 × 10⁻⁶ cm²/s at 330 K

Pt

~ 10⁻⁶ cm²/s at 333-348K

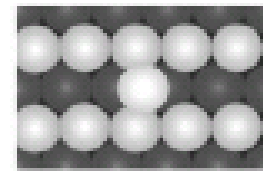
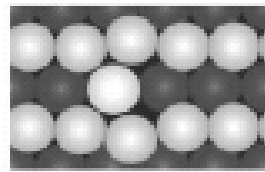
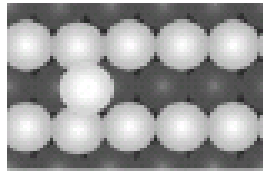
Энергии активации

~4 kcal/mol

5.7 kcal/mol

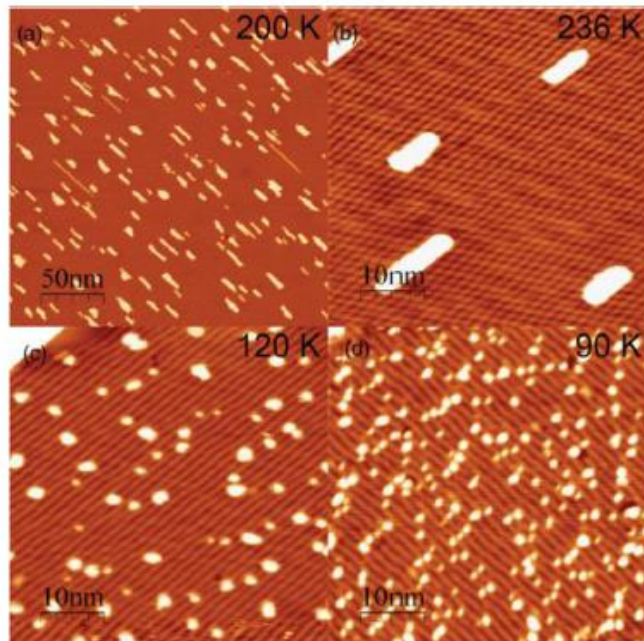
Поверхностная диффузия

Phys. Rev. B 74 (2006)
153406



Прямая СТМ-
визуализация (W)

	Activation energy E (eV)	Frequency prefactor ν (s^{-1})
Single jumps α	0.84 ± 0.06	$2.2(\times 11.3^{\pm 1}) \times 10^{13}$
Double jumps β	1.44 ± 0.13	$7.9(\times 127.3^{\pm 1}) \times 10^{21}$
Rebound jumps β_R	1.03 ± 0.06	$1.4(\times 10.3^{\pm 1}) \times 10^{16}$

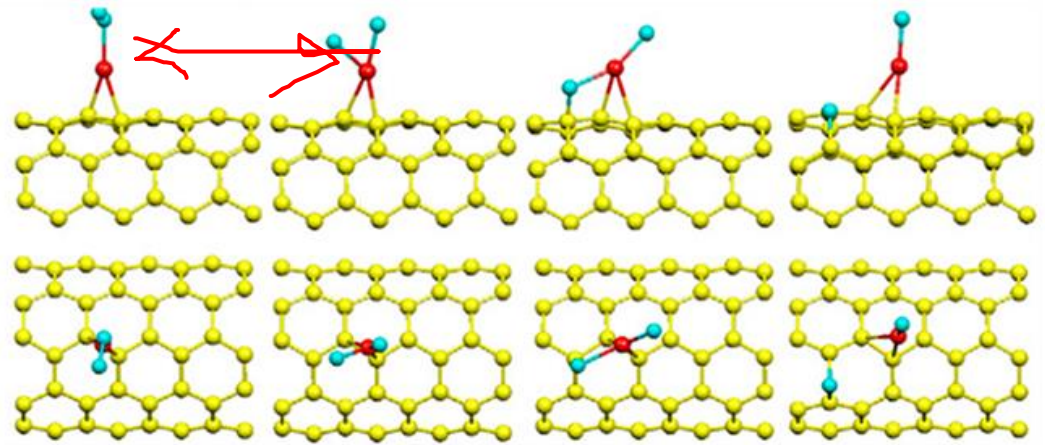
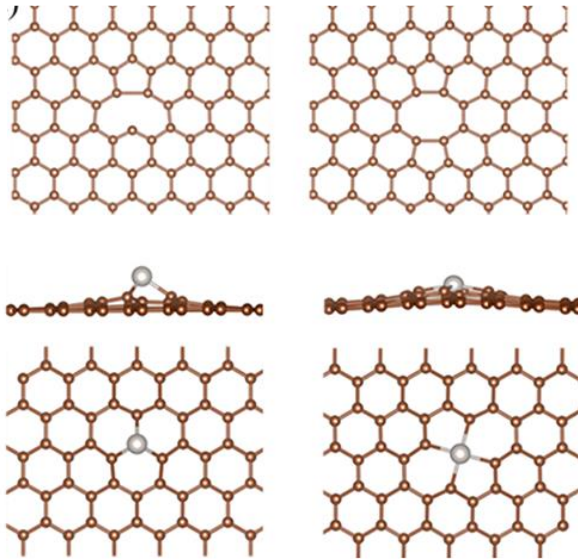


Непрямое определение по
срастанию островков (Au)

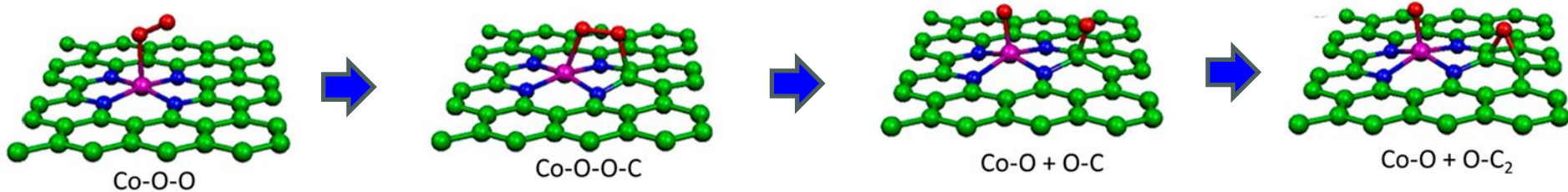
Phys. Rev. B 84 (2011) 245445

Enc. Interfacial Chemistry: Surface Science and
Electrochemistry (2019), 240 - 250

Single-atom catalysts



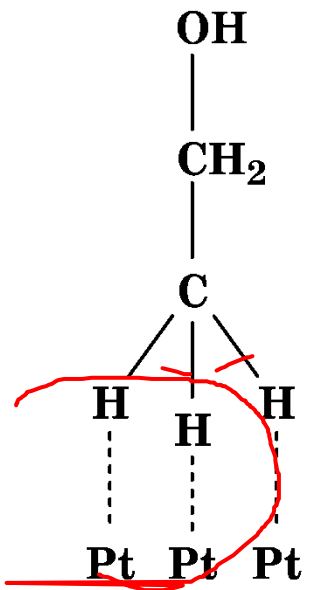
O_2 на атоме Pt, встроенном в углеродную нанотрубку



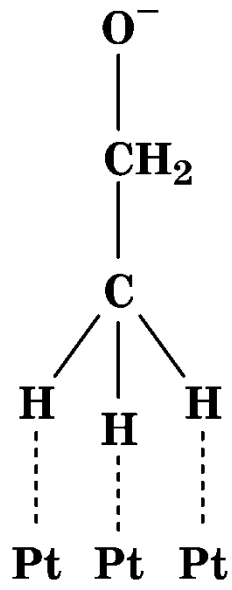
O_2 на Co-N₄ центре, встроенном в лист графена

Chem. Rev. 120 (2020) 1250-1349
<review on catalyst-support interaction>

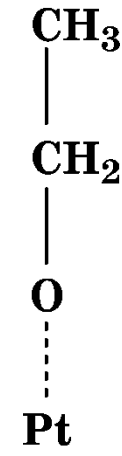
Адсорбаты, идентифицированные методом ИК-спектроскопии



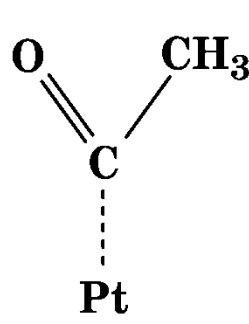
(A)



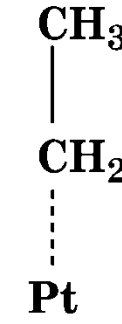
(B)



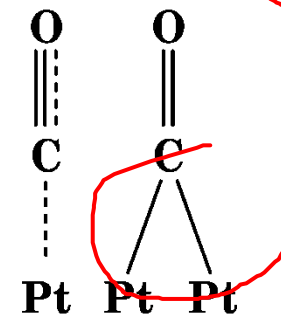
(C)



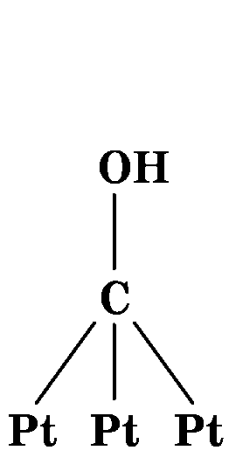
(D)



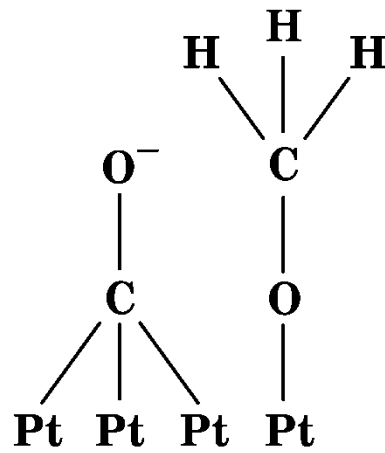
(E)



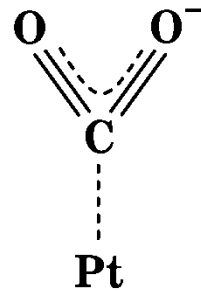
(F)



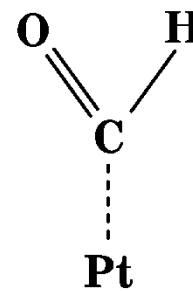
(G)



(H)



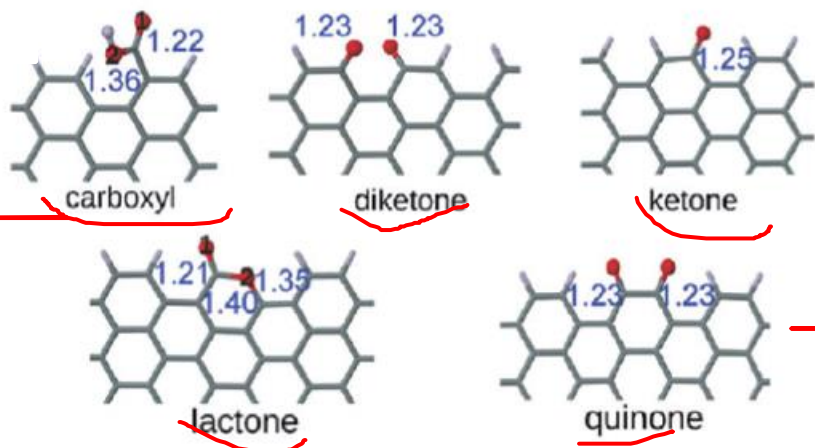
(I)



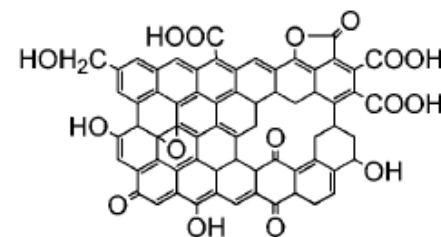
(J)

Активные центры могут включать более одного атома

Активные центры на окисленном углероде (GO – ‘graphene oxide’)



Sample	O (at%)	C=O (%)	COOH (%)	C-OH/ C-O-C (%)
GO	31.35	13.7	59.42	25.08
rGO300	12.35	24.44	20.44	43.76
rGO500	7.39	16.14	27.82	42.7
rGO700	5.29	19.14	21.87	46.43
rGO900	2.95	21.52	21.17	43.6
rGO-CM	9.16	16.30	22.02	51.69
rGO-HH	9.05	28.87	29.97	32.69
rGO-HT	9.63	32.65	26.01	30.46



GO/rGO

