

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук**

УТВЕРЖДАЮ



ВРИО директора ИК СО РАН

чл.-корр. РАН

В.И. Бухтияров

2015 г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ

Физическая адсорбция и текстура катализаторов

Направление подготовки: 04.06.01 – Химические науки

Направленность подготовки: 02.00.04 - Физическая химия

Уровень образования: подготовка кадров высшей квалификации

Квалификация выпускника: Исследователь. Преподаватель-исследователь.

Новосибирск 2015

Программа составлена в соответствии с требованиями следующих нормативных документов:

1. Федеральный государственный образовательный стандарт высшего образования по направлению подготовки 04.06.01 – Химические науки (уровень подготовки кадров высшей квалификации), утвержденный Приказом Минобрнауки РФ от 30.07.2014 № 869.
2. Паспорт научной специальности 02.00.04 – Физическая химия (разработанный экспертами ВАК Минобрнауки России в соответствии с Номенклатурой специальностей работников, утверждённой приказом Минобрнауки России от 25.02.2009 г. № 59).
3. Программа-минимум кандидатского экзамена по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Составитель рабочей программы

Заведующий лабораторией, к.х.н.
(должность, ученое звание, ученая степень)



(подпись)

М.С. Мельгунов
(Ф.И.О.)

Рабочая программа утверждена на заседании Ученого совета ИК СО РАН

«14» 05 2015 г., протокол № 08

Ученый секретарь, к.х.н.



(подпись)

А.А. Ведягин
(Ф.И.О.)

СОГЛАСОВАНО:

Зам. директора по научной работе, д.х.н.



(подпись)

О.Н. Мартьянов
(Ф.И.О.)

1. Цели освоения дисциплины

Целевая установка курса - овладение аспирантами знаниями о строении пористой структуры материалов, адсорбции, и её связи с пористой структурой, механизмах формирования пористой структуры материалов, практическом использовании пористых материалов как адсорбентов и носителей катализаторов.

Основные задачи дисциплины:

- дать современные представления о супрамолекулярной структуре (текстуре) гетерогенных катализаторов, их носителей, адсорбентов и других пористых материалов, о структурном многообразии реальных пористых материалов, методах их классификации и моделирования, системном наборе моделей для анализа особенностей процессов на различных иерархических уровнях геометрического строения;

- научить использовать соотношения между основными геометрическими параметрами: удельной поверхностью, пористостью, средними размерами частиц и пор, дать понятие о современных подходах к моделированию, основанных на теории перколяции, фракталах, мозаиках Вороного-Делоне и т.д.;

- научить определять дисперсность и оценивать избыточную поверхностную энергию наноматериалов; понимать природу межмолекулярных взаимодействий, приводящих к физической адсорбции, различия между физической и химической адсорбцией;

- дать представление о динамическом характере физической адсорбции, особенностях монослойной и полимолекулярной адсорбции, физической адсорбции в микропорах и капиллярной конденсации в нанопорах, об основных уравнениях классической теории физической адсорбции и современных подходах, основанных на численных методах; о термодинамических особенностях поверхностно-капиллярных явлений в наносистемах, основных законах капиллярности, связанных с избыточной энергией и кривизной поверхности;

- показать особенности экспериментальных методов адсорбционных измерений удельной поверхности, пористости, распределения объема и поверхности пор по характерным размерам пор, а также парциальной поверхности;

- сформулировать механизмы перераспределения жидкой фазы при пропитке, сушке, получении жидкофазных нанесенных катализаторов, определить роли этих стадий при приготовлении нанесенных катализаторов, дать информацию о способах управления распределением нанесенных компонентов;

- дать основы принципов формирования высокодисперсных систем, механизмов гомогенной и гетерогенной нуклеации, агрегации наночастиц и массообмена между ними;

- изложить типовые механизмы формирования и модификации супрамолекулярной структуры силикагелей и специфике трансформаций кристаллизующихся систем; особенности формирования пористых углеродных материалов;

- охарактеризовать особенности формирования материалов с регулярной наноструктурой (цеолиты, пилларированные слоистые материалы, нанопористые мезофазы и др.) на основе механизмов молекулярного узнавания и селекции.

- познакомить с рекомендательной учебной и научной литературой.

2. Место дисциплины в структуре программы подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре по направлению подготовки кадров высшей квалификации 04.06.01 - Химические науки, направленность (специальность) - 02.00.04 - физическая химия

Дисциплина относится к вариативной части Блока 1 «Дисциплины» образовательной программы аспирантуры. Преподается на первом курсе.

Требования к первоначальному уровню подготовки обучающихся для успешного освоения дисциплины:

- Физическая химия (строение и свойства атома, природа химической связи, дисперсионные взаимодействия, адсорбция, капиллярные силы, конденсация, фазовые превращения);
- Неорганическая химия (строение и свойства атомов, строение молекул, химическая связь, свойства кислот, основных и амфотерных оксидов);
- Основы компьютерной грамотности (навыки обращения с ПК);
- Аналитическая химия (химические равновесия, основы теории осаждения);
- Органическая химия (природа ковалентной связи, электрофильные и нуклеофильные взаимодействия, катализ);
- Теоретическая электрохимия и инструментальные методы анализа (теория растворов электролитов);
- Химическая термодинамика (фазовые превращения, статистические распределения, соотношения между термодинамическими величинами);
- Физика (статистическая механика, термодинамика);
- Химия твердого тела (строение кристаллических тел, аморфные материалы);
- Общая химическая технология (основные технологические приемы получения твердых веществ в химической промышленности);
- Химическая кинетика (формальная кинетика, теория стационарных реакций, катализ);
- Математический анализ (теория решения дифференциальных уравнений, численные методы);
- Теория вероятности и математическая статистика (статистические распределения случайных величин);
- Английский язык (чтение оригинальной литературы по специальности).

3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины

Процесс изучения дисциплины направлен на формирование следующих компетенций:

Универсальные компетенции:

УК-1	способность к критическому анализу и оценке современных научных достижений, генерированию новых идей при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях;
УК -3	готовность участвовать в работе российских и международных исследовательских коллективов по решению научных и научно-образовательных задач;

Общепрофессиональные компетенции:

ОПК-1	способность самостоятельно осуществлять научно-исследовательскую деятельность в соответствующей профессиональной области с использованием современных методов исследования и информационно-коммуникационных технологий
ОПК-3	готовность к преподавательской деятельности по основным образовательным программам высшего образования

Профессиональные компетенции:

ПК-1	способность определять термодинамические характеристики процессов на поверхности, устанавливать закономерности адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях.
ПК-2	знание физико-химических основ процессов физической адсорбции и капиллярной конденсации
ПК-3	способность определять текстурные характеристики адсорбентов и катализаторов на основании данных адсорбционных экспериментов

В результате освоения дисциплины обучающийся должен:

Знать:

- методы описания супрамолекулярной структуры (текстуры) гетерогенных катализаторов, их носителей, сорбентов и других пористых материалов; типовые текстурные характеристики и взаимосвязи между ними;
- основные физико-химические процессы, происходящие на поверхности и в пористом пространстве катализатора при адсорбции, введении или удалении части компонентов, массообмене на молекулярном уровне и уровне наночастиц на типовых стадиях формирования и эксплуатации катализатора;
- особенности методов проведения адсорбционных экспериментов для определения удельной поверхности, пористости, распределения частиц и пор по характерным размерам; основные подходы, используемые для моделирования геометрической структуры нанодисперсных материалов;

Уметь:

- ставить адсорбционный эксперимент в целях получения текстурных характеристик;
- проводить расчёты основных текстурных характеристик по адсорбционным данным, выбирать корректные алгоритмы расчёта;
- проводить сопоставление текстурных данных между собой и согласовывать их с данными других методов (электронной микроскопией, рентгеновской дифракцией и др.);
- использовать закономерности поверхностно-капиллярных явлений и супрамолекулярной химии для оптимизации формирования наноструктуры катализаторов и носителей.

Владеть навыками:

- использования прикладных и специализированных программ обработки и интерпретации адсорбционных данных;
- анализа текстурных факторов при формировании, использовании, дезактивации и утилизации пористых материалов;
- использования учебной и научной литературы для проведения исследований.

4. Объем дисциплины и виды учебной работы

Общая трудоёмкость дисциплины составляет 4 зачетных единицы 144 часа

	Объём часов / зачетных единиц
Всего	144/4
Обязательная аудиторная учебная нагрузка (всего)	32
в том числе:	
лекции	24
семинары	8
практические занятия*	
Самостоятельная работа аспиранта (всего)	112
Вид контроля по дисциплине: Текущий контроль Рубежный контроль Зачет (Итоговый контроль)	

*Практические занятия предусмотрены при выполнении научных исследований.

5. Разделы дисциплины и виды занятий

	Наименование раздела дисциплины	Лекц.	Практ. зан.	Лаб. зан.	Семинар	СРА	Всего
1.	Пористая структура	6			2	26	34
2.	Адсорбция на плоской поверхности	6			2	30	38
3.	Основы капиллярных явлений на искривленной поверхности	6			2	24	32
4.	Механизмы формирования пористых материалов	6			2	32	40
		24			8	112	144

6. Содержание дисциплины:

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Содержание раздела
Лекции		
1	Пористая структура	Введение. Роль поверхности, пористой структуры и адсорбционных явлений в химии.

		Текстурное многообразие пористых материалов. Элементы моделирования пористой структуры. Экстенсивные и интенсивные параметры пористой структуры.
2.	Адсорбция на плоской поверхности	Основы адсорбции. Термодинамика адсорбционных взаимодействий на плоской поверхности. Адсорбционные фазовые диаграммы (изотермы, изобары и изостеры адсорбции). Экспериментальные методы изучения адсорбции. Начальные участки изотерм адсорбции. Парциальная поверхность многокомпонентных пористых материалов.
3.	Основы капиллярных явлений на искривленной поверхности	Трехфазные пористые системы. Капиллярные явления. Современное состояние теории адсорбции и капиллярной конденсации.
4.	Механизмы формирования пористых материалов	Механизмы перераспределения жидкой фазы в пористом теле. Фундаментальные механизмы формирования высокодисперсных систем. Механизмы агрегации высокодисперсных частиц и массообмена между ними. Механизмы и стадии формирования текстуры систем, получаемых методами осаждения. Самоорганизующиеся пористые материалы. Пористые углеродные материалы. Прикладные задачи адсорбции.
Семинары		
5.	Пористая структура	Семинар 1. Основные взаимосвязи между параметрами пористой структуры. Практическое применение правил использования экстенсивных и интенсивных параметров пористой структуры.
6.	Адсорбция на плоской поверхности	Семинар 2. Адсорбционные равновесия. Способы измерения удельной поверхности из адсорбционных данных.
7.	Основы капиллярных явлений на искривленной поверхности	Семинар 3. Капиллярные явления. Капиллярные явления.
8.	Механизмы формирования пористых материалов	Семинар 4. Формирование текстуры пористых материалов. Формирование нанесенных катализаторов и адсорбентов.

7. Самостоятельная работа аспирантов

Цель самостоятельной работы – закрепление, углубление и приобретение навыков применения теоретических знаний в практической работе, умения целенаправленно творчески работать с учебной, научной специальной литературой, составлять рефераты.

В самостоятельную работу аспирантов включается также подготовка к практическим работам, текущим и рубежному контролю, сдаче зачета.

На самостоятельное изучение выносятся следующие темы и рекомендуется литература:

1. Дисперсность пористых материалов [1-4].
2. Современные методы анализа адсорбционных данных [4,5].
3. Основы моделирования адсорбции [2,8,14,15].

4. Основы синтеза и технологии современных пористых материалов [6,7].
5. Основы адсорбционной технологии [6,10].

8. Оценочные средства для контроля успеваемости и аттестации по итогам освоения дисциплины. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

8.1. Вопросы к текущему контролю

Тема: «Пористая структура»

1. В чём заключается роль пористой структуры катализаторов в катализе?
2. Выведите уравнение, связывающее удельную поверхность со средним размером пор и частиц.
3. Установите взаимосвязь между средними размерами пор и частиц.
4. Выведите уравнение, связывающее пористость с кажущейся и истинной плотностью.
5. Установите связь между истинной, кажущейся и насыпной плотностью.
6. Как пористость плотной случайной упаковки монодисперсных шаров зависит от их размера и истинной плотности материала?
7. Какие геометрические факторы влияют на размер пор в корпускулярных системах?
8. Модель хаотически расположенных сфер. Основные понятия и результаты.
9. Понятие о фракталах, их использование в описании пористой структуры.

Тема: «Адсорбция на плоской поверхности»

1. В чем суть динамического характера адсорбции?
2. Поверхностное давление и его проявления.
3. Схема поверхностных избытков растворенного вещества на границе с парами растворителя.
4. Способы измерения изотерм, изобар, изостер адсорбции.
5. По изотермам адсорбции построить изобары и изостеры
6. Уравнение Леннарда-Джонса, его смысл, межмолекулярные расстояния.
7. Уравнения изотермы адсорбции Генри и Ленгмюра. Идеи вывода и свойства.
8. Идеология вывода уравнения БЭТ и его использование.
9. Свойства уравнения БЭТ. Достоинства и недостатки.
10. Суть сравнительного метода анализа изотерм адсорбции. Три основных типа сравнительных графиков.
11. Теория объемного заполнения микропор.
12. Влияние формы изотермы адсорбции на профиль фронта в динамике адсорбции.
13. Где можно использовать адсорбционные явления?

Тема: «Основы капиллярных явлений на искривленной поверхности»

1. Понятие о кривизне поверхности. Физический смысл эффектов и основные соотношения.
2. Что вы знаете о капиллярной конденсации?
3. Уравнение Кельвина и варианты его применения.
4. Капиллярно-конденсационный гистерезис и его причины.
5. Понятия теории перколяции. Рассказать на примере ртутной порометрии.

Тема: «Механизмы формирования пористых материалов»

1. Что такое двойной электрический слой?
2. Виды массопереноса при сушке пористых тел.
3. Что такое пептизация? Дать примеры.
4. Адгезия и когезия, определения, связь.

5. На носитель нанесен активный компонент. Обсудите возможные изменения удельной поверхности катализатора в зависимости от а) пористой структуры носителя, б) количества нанесенного компонента.
6. Основные механизмы спекания активных частиц нанесенных катализаторов.
7. Основные типы радиального распределения активных компонентов нанесенных катализаторов и способы управления ими
8. Мезопористые мезофазы и перспективы их использования.
9. Принципиальные механизмы формирования пироуглерода и сажи.
10. Стадии формирования структуры сибунита.

8.2. Вопросы к зачету (итоговому контролю знаний)

1. Варианты классификации адсорбатов и адсорбентов.
2. Определение дисперсности. Способы расчета.
3. Определения микро-, мезо- и макропор. Свойства, способы измерения. Молекулярные сита и молекулярно-ситовые эффекты.
4. Терминология: адсорбция, абсорбция, физическая и химическая адсорбция, адсорбат, адсорбент, адсорбтив.
5. Особенности границы раздела фаз.
6. Основные типы межмолекулярных взаимодействий при адсорбции.
7. Основные различия между физической и химической адсорбцией.
8. Влияние взаимодействия а) адсорбат/адсорбент и б) адсорбат/адсорбат на форму изотермы адсорбции. Простейшие уравнения изотермы адсорбции, учитывающие вклад «б».
9. Физический смысл и применение изотермы адсорбции Гиббса.
10. Поверхностная диффузия.
11. Методы измерения активной (парциальной) поверхности компонентов катализатора.
12. Методы измерения теплоты адсорбции.
13. Особенности капиллярной конденсации в порах разной формы.
14. Основы теории перколяции. Решетка связей.
15. Ртутная порометрия. Особенности процессов в решетке взаимосвязанных пор.
16. Принципы образования высокодисперсных систем.
17. Обосновать главные стадии в приготовлении нанесенных катализаторов с адсорбцией и без адсорбции наносимого компонента.
18. Гомогенное и гетерогенное зародышеобразование. Основные особенности и различия.
19. Коагуляция и ее механизмы.
20. Получение силикагелей через золи- основные стадии и механизмы формирования.
21. Механизмы переконденсации и срастания на стадии золя. Механизмы формирования структуры силикагелей при сушке.
22. Особенности формирования структуры кристаллизующихся систем на стадиях осаждения, старения осадков и их термообработки.
23. Объемные изменения при твердофазных превращениях. Псевдоморфоза. Следствия эффекта изменения объема твердой фазы при твердофазных превращениях.
24. Приготовление нанесенных катализаторов. Стадия сушки.
25. Нанесенные катализаторы. Стадия высокотемпературной обработки и механизмы спекания.
26. Механизмы формирования структуры каталитического волокнистого углерода.
27. Получение пористых углеродных материалов традиционными методами.

28. Перечислите и обоснуйте возможности использования адсорбентов помимо прямых задач адсорбции.
29. Особенности процессов цикловой адсорбции.

8.3. Рекомендуемая литература

Основная:

1. Фенелонов В.Б., «Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов», изд. СО РАН, Новосибирск, 2002 и 2004 (расширенное издание).
2. Карнаухов А.П. «Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов», Наука, Новосибирск, 1999.
3. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористь: Пер. с англ. 2-е изд.— М.:Мир, 1984.—306 с.
4. Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K., Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications.—London-San Diego, Academic Press, 1999.—467 p.

Дополнительная:

5. Шмаков А.Н., Мельгунов М.С. Текстура и адсорбция. Измерение удельной поверхности пористых и сыпучих материалов. Лабораторная работа 2.8 : учеб.-метод. Пособие / Новосиб. Гос. Ун-т. – Новосибирск: РИЦ НГУ, 2014. – 27с.
6. В.А.Дзисько, «Основы методов приготовления катализаторов», Новосибирск, Наука, 1983 г.
7. Боресков Г.К., Гетерогенный катализ, Новосибирск, Наука, 1986.
8. Адамсон А.Физическая химия поверхностей, М., Мир, 1979.
9. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А., Коллоидная химия, М. Высшая школа, 1992.
10. Handbook of Heterogeneous Catalysis, V. 1, Weinheim, Willey-VCH Verlag, 2008.
11. Лен Ж.-М. «Супрамолекулярная химия», Новосибирск, Наука, 1998 г;
12. Jolivet J.-P. Metal Oxide Chemistry and Synthesis, Chichester, Willey&Sons, 2000.
13. Allen T., Particle Size Measurement, London, Chapt Hill, 1981.
14. Somorjai G.A., Introduction to Surface Chemistry and Catalysis, N.Y. Willey&Sons, 1994.
15. Allen M.P., Tildesley D.J., Computer Simulation of Liquids, Oxford, Oxford Univ. Press, 1986.
16. Роулинсон Дж., Уидом Б., Молекулярная теория капиллярности, М., Мир, 1986.
17. Джейкок М., Парфит Дж., Химия поверхности раздела фаз, М., Мир, 1984.
18. Де Бур Я., Динамический характер адсорбции, М., ИЛ, 1962.

Информационно-поисковые системы

1. – Google ScholarSFX – полнотекстовый поиск в научных источниках – журналах, тезисах, книгах, online-доступ со всех компьютеров ИК СО РАН;
– SCIRUS – бесплатная поисковая система издательства Elsevier, ориентированная на поиск только научной информации, online-доступ со всех компьютеров ИК СО РАН;
– SciTopics – новый бесплатный интернет-ресурс для ученых и исследователей при; представлены самая свежая и самая точная вэб-информация и информация из периодики; online-доступ со всех компьютеров ИК СО РАН;

2. Библиографические базы данных, к которым существует прямой доступ из внутренней сети ИК СО РАН: "ВИНИТИ", "Current Contents", "Chemical Abstracts", и т.д.;
3. Электронный доступ к периодическим и продолжающимся изданиям (более 100 наименований, включая Applied Catalysis, Catalysis Letters, Catalysis Today, Surface Science, и др.) – <http://www.sciencedirect.com>, <http://www.e-library.ru>

9. Материально-техническое обеспечение дисциплины

- аудиторный фонд ИК СО РАН, ноутбук, мультимедиа проектор, экран;
- компьютеры с программным обеспечением: прикладные и специализированные программы Microsoft Excel, Word;
- библиотечный фонд ИК СО РАН;
- учебные материалы на сайте ИК СО РАН www.catalysis.ru (Раздел Образование)

10. Методические рекомендации по организации изучения дисциплины:

В процессе изучения дисциплины выполняются входной, текущий, рубежный и итоговый контроль знаний.

Входной контроль проводится для определения первоначального уровня подготовки обучающихся.

Текущий и рубежный контроль изучения дисциплины выполняется в форме вопросов к аспирантам в ходе лекций, консультаций и отчетов аспирантов по выполняемым научным исследованиям. Цель текущего и рубежного контроля заключается в выработке у аспиранта необходимости самостоятельной работы по освоению материала дисциплины.

Итоговый контроль выполняется в форме зачета. Цель итогового контроля – проверка знаний и умений, предусмотренных целями и задачами изучения дисциплины, понимания взаимосвязей различных ее разделов и связей со знаниями некоторых разделов естественнонаучных, общепрофессиональных и специальных дисциплин. Итоговый контроль проводится после освоения дисциплины в форме ответов на вопросы по лекционной и практической части курса.

ДОПОЛНЕНИЯ И ИЗМЕНЕНИЯ В РАБОЧЕЙ ПРОГРАММЕ ЗА
_____ / _____ УЧЕБНЫЙ ГОД

В рабочую программу курса «Физическая адсорбция и текстура катализаторов» образовательной программы по направленности подготовки «Физическая химия» вносятся следующие дополнения и изменения: