

МОДИФИЦИРУЮЩЕЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ВЫСОКОИНДЕКСНЫХ ГРАНЕЙ Rh(410) И Pt(410) В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КАТАЛИЗА

Матвеев Андрей Викторович

Введение

Начиная с 1960-х годов применение разнообразных физических методов исследования поверхности позволило детально изучить механизмы протекания многих реакций окислительного катализа. Однако как правило, исследования проводили в условиях и на объектах, далеких от условий и объектов реального катализа. Проведение экспериментов при низких давлениях реакционной среды ($<10^{-6}$ мбар) обусловлено ограничениями физических методов. Использование модельных катализаторов – монокристаллов – необходимо для выявления активного центра поверхности катализатора¹ и, таким образом, для установления детального механизма реакции.

Однако в последние годы было обнаружено, что при более высоких давлениях и наличии на поверхности катализатора дефектов, значимыми становятся процессы, которые либо по термодинамическим, либо по кинетическим причинам не реализуются в условиях Surface Science. Например, традиционно считалось, что в реакциях окислительного катализа активной является чистая поверхность металла. Однако результаты исследований последних лет показали, что при высоких давлениях по кислороду поверхность Ru в ходе реакции окисления CO переходит в оксидное состояние, которое определяет высокую активность катализатора [1]. В целом, модифицирующее воздействие реакционной среды на каталитическую активность металла может быть обусловлено следующими физико-химическими процессами: проникновением атомов кислорода, углерода, водорода или азота в приповерхностный слой металла; образованием поверхностных оксидов или карбидов; реконструкцией поверхности под действием реакционной среды; возникновением сильных латеральных взаимодействий в адсорбционном слое.

Таким образом, основное направление развития Surface Science в последние годы определяется попытками проведения исследований в условиях высоких ($>10^{-4}$ мбар) давлений с целью изучения модифицирующего воздействия реакционной среды на состояние поверхности платиновых металлов. Однако как правило, объектами исследований являются

¹ Например, каталитическая активность грани Pt(100) в реакциях $NO+CO$, $CO+O_2$ существенно различается в зависимости от структуры поверхности – hex или (1×1) [3, 4].

традиционно используемые низкоиндексные грани (100), (111) и (110) [2].

В предлагаемом проекте в качестве объектов исследования выбраны монокристаллы Pt(410) и Rh(410), поверхность которых, состоящая из 4-атомных (100) террас и (110) ступеней, характеризуется определенным количеством и определенным типом поверхностных дефектов. Еще 20 лет назад было обнаружено, что наличие дефектов обуславливает высокую активность поверхности Pt(410) в диссоциации NO [3]. Кроме того, были опубликованы результаты, свидетельствующие о диссоциации CO на этой грани, которые, однако, позже не подтвердились. Таким образом, использование ступенчатых граней (410) позволит выявить особенности протекания реакции, обусловленные наличием на поверхности дефектов и, возможно, обнаружить новые, необычные эффекты. Также можно утверждать, что результаты, полученные на ступенчатых поверхностях, позволят глубже понять механизм действия реальных нанесенных катализаторов.

Предполагаемые к изучению в проекте реакции каталитического окисления CO и C₃H₆ на платине и родии помимо того, что являются важными с точки зрения промышленного получения синтез-газа, водорода и удаления примесей CO и C_nH_m из состава отходящих газов, позволят изучить все фундаментальные особенности воздействия реакционной среды на каталитические свойства металлов – образование поверхностных оксидов или карбидов; проникновение атомов кислорода и углерода в приповерхностный слой, реконструкцию поверхности; возникновение сильных латеральных взаимодействий в адсорбционном слое. В некоторых системах (окисление CO, пропана на платине, палладии, иридии) были обнаружены автоколебания скорости реакции, что указывает на перспективность изучения этих реакции с точки зрения обнаружения критических явлений и установления их природы.

Цель проекта заключается в экспериментальном установлении механизмов воздействия реакционной среды на каталитические свойства высокоиндексных граней Pt(410) и Rh(410) в промышленно- и экологически- важных реакциях C₃H₆+O₂, CO+O₂.

Выполнение проекта направлено на проведение фундаментальных исследований с целью выявления основных закономерностей дезактивации катализаторов на нано- и атомно-молекулярном уровне.

Основные задачи

Объекты: Rh(410), Pt(410).

Реакции: CO+O₂, C₃H₆+O₂.

Методы: ТДС, ТПР, молекулярные пучки, ДМЭ, РФЭС.

Экспериментальные исследования будут проведены в следующих направлениях:

- 1) установление условий образования оксидных или углеродных слоев на поверхности и их влияния на скорость реакции;

- 2) обнаружение фазовых переходов или реконструкции поверхности и изучение их влияния на каталитическую активность поверхности;
- 3) изучение латеральных взаимодействий, ведущих в том числе к появлению слабосвязанных высокоактивных интермедиатов на поверхности или образованию т.н. «горячего» кислорода.
- 4) проведение *кинетических исследований* в стационарном и нестационарном режимах и определение основных характеристик реакций – энергий активации, констант скоростей.

Предполагаемые подходы к решению задач:

- 1) адсорбционные исследования в условиях сверхвысокого вакуума методами ТДС, ТПР;
 - 2) исследование структуры адсорбционных слоев методом ДМЭ;
 - 3) установление химического состояния поверхности методом РФЭС;
 - 4) кинетические исследования *in situ* при давлениях $P \sim 10^{-7}$ - 10^{-3} мбар методами ТПР и РФЭС.
- Сравнение и анализ результатов, полученных различными методами, позволит выявить механизмы воздействия реакционной среды на каталитические свойства изучаемых металлов на нано- и атомно-молекулярном уровне.

Этапы исследований:

- 1) определение условий образования поверхностных оксидов, поверхностного кислорода;
- 2) изучение реакционной способности различных форм кислорода с помощью СО;
- 3) кинетические исследования реакции $\text{CO} + \text{O}_2$;
- 4) установление механизма разложения C_3H_6 и условий образования углеродного слоя;
- 5) кинетические исследования реакции окисления пропилена.

Имеющийся научный задел; экспериментальное оборудование

Предварительные эксперименты с использованием методов ТДС и ДМЭ показали, что при давлении $\sim 10^{-4}$ мбар и $T=650$ К на грани Rh(410), по-видимому, происходит образование поверхностного оксида, тогда как на грани Pt(410) лишь проникновение кислорода в приповерхностный слой металла. Однако для окончательного подтверждения полученных результатов необходимы данные РФЭС.

Все заявленные методы либо имеются в непосредственном использовании, либо достигнута договоренность о проведении совместных исследований (РФЭС).

Использованная литература

- [1] R. Blume, M. Hävecker, S.Zafeiratos, D.Teschner, E. Kleimenov et al, Journal of Catalysis 239 (2006) 354
- [2] E. Lundgren, A. Mikkelsen, J. N. Andersen, et al, TOPICAL REVIEW, J. Phys.: Condens. Matter 18 (2006) R481
- [3] Banholzer W.F., Park Y.U., Mak K. M., Masel R. Surf. Sci. 1983. V. 128. № 1. P. 179.

Анкета участника конкурса Молодежных поисковых проектов Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН

(2007 г.)

Фамилия, имя, отчество	Матвеев Андрей Викторович
Дата рождения	27 апреля 1978 г.
Образование, какой ВУЗ окончен, в каком году	Магистратура физического факультета НГУ в 2001 г. по направлению «физика атомов и молекул»; аспирантура Института катализа, 2004 г.
Должность	н.с.
Звание	К.х.н.
Лаборатория	Группа низкотемпературного катализа металлами
Научный руководитель	Городецкий В.В.
Количество публикаций в рецензируемых изданиях	14
Количество сообщений на международных научных конференциях	29 (+ 4 МНСК и 2 МЭСК)
Количество сообщений на Всероссийских научных конференциях	13
Количество и номера грантов различных научных фондов (за последние 3 года)	YS-INTAS # 05-109-5039 РФФИ: № 05-03-32971 <i>Фонд содействия отечественной науке</i>
Контактные телефоны	3269732
E-mail	matveev@catalysis.ru
Подпись соискателя	