

УДК 541.128.13

Перспективы и возможности применения *in situ* методов в катализе*

В. В. КАИЧЕВ

Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,
проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Новосибирск)

E-mail: vvk@catalysis.ru

(Поступила 27.11.12)

Аннотация

Представлена методология проведения *in situ* исследований, ориентированных на изучение механизмов гетерогенных каталитических реакций. Продемонстрировано преимущество данного подхода по сравнению с *ex situ* исследованиями на ряде примеров. Рассмотрены перспективы и возможности применения различных физических методов в режиме *in situ*.

Ключевые слова: гетерогенный катализ, *in situ* методы, автоколебания, механизмы реакций

ВВЕДЕНИЕ

Сегодня уже очевидно, что для создания эффективных катализаторов, способных при определенных условиях обеспечить максимальную активность и селективность в той или иной реакции, необходимо знать ее детальный механизм. Под механизмом реакции понимается совокупность знаний о природе активных центров, ключевых интермедиатах и отдельных стадиях каталитического процесса. Собственно исследования детальных механизмов каталитических реакций стали возможны после разработки в начале XX века теории адсорбции и химической кинетики. Первоначально исследования в этой области ограничивались кинетическими измерениями и определением удельной поверхности, химического и фазового состава катализаторов. Несмотря на скудность получаемой информации, в результате данных исследований удалось заложить научные основы гетерогенно-

го катализа. В частности, уже в начале 50-х годов прошлого столетия была сформулирована концепция о “химической природе промежуточного взаимодействия в катализе”, согласно которой, “активность твердого катализатора в отношении данной реакции определяется в первую очередь его химическими свойствами” [1].

Дальнейшее развитие фундаментальных представлений о механизмах гетерогенных каталитических реакций непосредственно связано с применением различных физических методов исследования. Началом данного этапа можно считать внедрение в начале 1950-х годов в практику каталитических исследований методов колебательной спектроскопии. Последовавшее за этим развитие экспериментальной базы по определению физико-химических параметров катализаторов и свойств их поверхности открыло новые, широкие возможности в установлении взаимосвязи между каталитическими свойствами, составом и атомной структурой частиц активного компонента катализатора. Можно сказать, что именно в те годы зародился классический (традиционный) подход проведения исследований, до сих пор повсеместно ис-

* Материалы “Всероссийской научной молодежной школы-конференции “Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии”, Чернолуцье (Омская обл.), 14–22 мая 2012 г.

пользуемый в области гетерогенного катализа. Данный подход объединяет три направления исследований – синтез катализаторов, каталитические испытания в условиях, близких к реальному катализу, и *ex situ* анализ катализаторов до и после реакции с использованием широкого набора физических методов.

Начиная с конца прошлого столетия, в катализе активно развивается альтернативный подход, основанный на проведении исследований в режиме *in situ*. Суть его заключается в исследовании реально работающего катализатора различными физметодами, в том числе поверхностно-чувствительными, при повышенных (по сравнению со сверхвысоким вакуумом) давлениях, непосредственно во время протекания каталитического процесса, при одновременном анализе продуктов и реагентов в газовой фазе. Некоторые исследователи предпочитают использовать термин *operando*, тем самым подчеркивая, что исследуется реально работающий катализатор.

ПРЕИМУЩЕСТВА И НЕДОСТАТКИ *EX SITU* И *IN SITU* ИССЛЕДОВАНИЙ

Несомненным преимуществом *ex situ* исследований является возможность проведения всестороннего исследования катализаторов комплексом взаимодополняющих методов (см., например, [2–4]). Так, с помощью методов химического анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) можно с высокой точностью определять химический состав катализаторов. Применение методов рентгеновской дифракции, нейтронографии и EXAFS [5] позволяет определить фазовый состав и структуру локального окружения атомов, входящих в состав катализаторов. С помощью адсорбционных методов и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) можно исследовать морфологию носителей и катализаторов на их основе, в том числе удельную поверхность, объем пор и распределение пор по размерам. Широкий набор современных физметодов, включающий методы рентгеновской дифракции, энергодисперсионный анализ, ПЭМ, РФЭС, XANES [6], EXAFS, электронную спектроскопию диффузного отражения, ядерный магнитный резонанс

(ЯМР) и др., позволяет определять форму, размер и химический состав нанесенных частиц, электронное состояние активного компонента, изучать природу взаимодействия металл – носитель, эффекты сегрегации, причины неудовлетворительной стабильности катализаторов. На основе полученных данных можно корректировать методики синтеза катализаторов.

В то же время данный подход имеет существенные недостатки. Так, *ex situ* исследования проводятся в условиях, далеких от условий реального катализа – в вакууме либо в атмосфере воздуха при комнатной температуре. Следовательно, невозможно изучать интермедиаты реакций. Более того, состояние катализатора, определенное в режиме *ex situ*, может существенно отличаться от состояния катализатора в условиях реакции.

Продемонстрируем последнее утверждение на примере исследования катализаторов на основе Ni для гидродеоксигенации бионефти [4]. На рис. 1 приведены спектры Ni 2p ни-

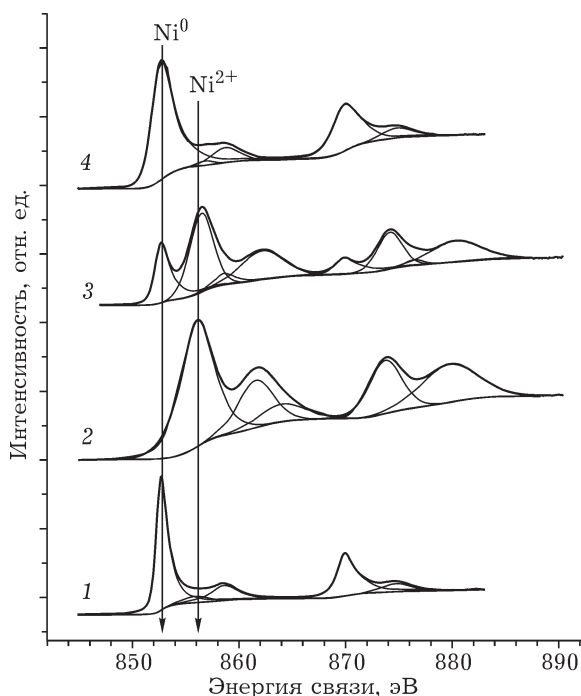


Рис. 1. Спектры Ni 2p никелевой фольги (1) и катализатора Ni/SiO₂ (2–4): 2 – свежий катализатор, 3 – восстановленный в автоклаве в H₂ (1 атм) при 400 °С с последующим контактом с атмосферой воздуха, 4 – восстановленный в ячейке высокого давления РФЭС-спектрометра в тех же условиях.

келевой фольги и катализатора Ni/SiO₂. Кривая 2 соответствует свежему, вновь синтезированному катализатору. Высокое значение энергии связи Ni 2p_{3/2} (856 эВ) и наличие в данном спектре интенсивных линий *shake up* сателлитов [3] свидетельствуют о том, что в данном случае Ni преимущественно находится в состоянии Ni²⁺. Кривая 3 соответствует восстановленному катализатору в автоклаве в атмосфере H₂ при 400 °С (имитация реакционной среды) и последующей пассивации этанолом. Следует отметить, что данный катализатор в процессе переноса из автоклава в спектрометр контактировал с атмосферой воздуха. Соответственно, в спектре Ni 2p наблюдается лишь небольшой пик в области 853 эВ, соответствующий Ni в металлическом состоянии. Основная часть никеля в приповерхностной области находится в окисленном состоянии (~73 %). Кривая 4 соответствует спектру, полученному после восстановления катализатора в ячейке высокого давления РФЭС-спектрометра при тех же условиях [4]. Однако после откачки H₂ катализатор переносили в аналитическую камеру спектрометра без контакта с атмосферой воздуха. Видно, что в этом случае Ni в приповерхностном слое катализатора находится преимущественно в металлическом состоянии. Из этих данных следует, что состояние активного компонента катализатора может в существенной мере зависеть от условий его исследования.

Для того чтобы устранить указанные выше недостатки, необходимо проводить исследования в режиме *in situ*. Данный подход имеет следующие преимущества:

1. Применение поверхностно-чувствительных методов в режиме *in situ* позволяет определять природу и концентрацию реакционных интермедиатов, адсорбированных на поверхности катализатора, а также изучать химические процессы, протекающие на поверхности работающего катализатора.

2. Путем анализа продуктов и реагентов в газовой фазе можно выявлять основные маршруты и скорости протекания каталитических реакций.

3. Исследование состояния катализатора в режиме *in situ* позволяет однозначно определять природу активных центров посредством построения корреляции между химичес-

ким составом, структурой и морфологией катализатора и его каталитическими свойствами.

Следует отметить, что внедрение данного подхода в практику научных исследований активно происходит на протяжении последних 15 лет. Однако в связи с тем что переход к *in situ* исследованиям требует создания специализированного оборудования, как правило, достаточно сложного и дорогого, результаты *in situ* исследований по-прежнему остаются уникальными.

ПЕРСПЕКТИВЫ И ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В РЕЖИМЕ *IN SITU*

С точки зрения реализации *in situ* эксперимента физические методы исследования твердого тела можно разделить на несколько групп:

- 1) микроскопические методы (ПЭМ, сканирующая электронная микроскопия, сканирующая зондовая микроскопия и т. п.);

- 2) магнитные методы (ЯМР, методы измерения магнитной восприимчивости и т. п.);

- 3) рентгеновские методы, основанные на применении жесткого рентгеновского излучения с энергией кванта свыше 5000 эВ (методы рентгеновской дифракции, EXAFS, XANES, нейтронография и т. п.);

- 4) оптические спектральные методы (ИК-спектроскопия, спектроскопия генерации суммарных частот, комбинационное рассеяние (КР), электронная спектроскопия УФ и видимого диапазона, в том числе ЭСДО, и т. п.);

- 5) поверхностно-чувствительные методы, основанные на детектировании электронов с энергией менее 1500 эВ (РФЭС, XANES и т. п.).

Практически каждому методу присущи свои недостатки и сложности реализации режима *in situ*. Так, например, все микроскопические методы по разным причинам не используются в режиме *in situ*. Оптическая микроскопия не может применяться в силу недостаточного пространственного разрешения. Оптический микроскоп в видимом свете позволяет различать структуры с минимальным расстоянием между элементами около 0.2 мкм. Благодаря использованию пучка электронов с энергией от 1 до 100 кэВ вместо светового потока, сканирующий электронный микроскоп обладает значительно большим

увеличением в отличие от оптического микроскопа. Лучшие модели на сегодняшний день обеспечивают пространственное разрешение на уровне 1 нм [7]. Однако очевидно, что это также недостаточно для изучения механизмов каталитических реакций. Более того, предельное разрешение достигается лишь при исследовании плоских проводящих образцов. В результате сканирующая электронная микроскопия чаще всего используется в катализе для изучения строения гранул катализатора либо процессов каталитической коррозии.

Просвечивающий электронный микроскоп обеспечивает высокое пространственное разрешение, которое позволяет различить отдельные атомы и молекулы. Современные модели обеспечивают пространственное разрешение менее 1 Å. Принцип его действия основан на формировании изображения в результате прохождения пучка электронов высокой энергии (от 100 кэВ до 1 МэВ) через тонкий образец. Вследствие рассеяния электронов на атомах и молекулах газовой фазы просвечивающая электронная микроскопия в стандартной реализации может работать только в условиях сверхвысокого вакуума (СВВ). Однако недавно появились модели микроскопов, оснащенные соответствующими ячейками и системами дифференциальной откачки, которые позволяют получать пространственное разрешение на уровне 1.5 Å при давлении от 1 до 50 Па [8]. В частности, показано протекание реконструкции поверхности золота в условиях окисления СО. В то же время в литературе пока нет сообщений о том, что одновременно с изучением морфологии катализаторов методом ПЭМ при повышенных давлениях проводится анализ его каталитических свойств. Учитывая стремительное развитие техники, уже в самом ближайшем будущем можно ожидать проведения первых *in situ* исследований механизмов гетерогенных каталитических реакций с применением ПЭМ.

Определенным потенциалом для использования в режиме *in situ* обладают методы сканирующей зондовой микроскопии [9]. Сканирующие зондовые микроскопы – класс микроскопов для получения изображения поверхности и ее локальных характеристик. Процесс построения изображения основан на сканировании поверхности зондом. В общем случае

метод позволяет получить трехмерное изображение поверхности (топографию) с высоким разрешением. Наибольшее распространение получили методы сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и атомно-силовой микроскопии. В СТМ острая металлическая игла подводится к образцу на расстояние в несколько ангстрем. При подаче на иглу небольшого (относительно образца) потенциала возникает туннельный ток. Сила тока экспоненциально зависит от расстояния. Типичные значения силы тока составляют от 1 до 1000 пА на расстояниях около 1 Å. В процессе сканирования игла движется вдоль поверхности образца. В этом случае можно, например, измерять силу туннельного тока и затем рассчитывать расстояние до образца.

Важно отметить, что метод СТМ действительно обеспечивает получение изображения поверхности с атомным разрешением в широком диапазоне давлений. Сложность использования методов сканирующей зондовой микроскопии для исследования в режиме *in situ* заключается, прежде всего, в технических трудностях состыковки микроскопов с другими методами. Это связано с тем, что сканеры микроскопов очень чувствительны к вибрациям и тепловым дрейфам. Следовательно, после нагрева образца до определенной температуры требуется некоторое время (несколько часов) на затухание температурных дрейфов. Как результат, при использовании метода СТМ в режиме *in situ* не удается достичь атомного разрешения на металлах, что существенно затрудняет анализ получаемых данных. Так, например, при исследовании окисления СО на Pt(110) в режиме *in situ* методом СТМ [9] сделан вывод об образовании поверхностного оксида платины. Однако позднее, используя метод *in situ* РФЭС, было показано, что платина в условиях реакции остается в металлическом состоянии [10].

В связи с этим в настоящее время СТМ-исследования проводят при комнатной температуре или даже при криогенных температурах, хотя современные модели могут работать в диапазоне от 50 до 1000 К. Кроме того, методы зондовой микроскопии применимы только для исследования плоских модельных катализаторов. Тем не менее, метод СТМ активно используется для охарактери-

зования плоских модельных катализаторов, которые в дальнейшем используются при проведении модельных *in situ* исследований. Чаще всего задействуют кластеры металлов, напыленные на высокоориентированный пиролитический графит или на тонкие оксидные пленки, сформированные на поверхности монокристаллов металлов и сплавов [7, 11]. К настоящему времени уже отработаны методики, позволяющие напылять частицы металлов заданного размера с узким распределением частиц по размерам. Последнее крайне важно при изучении природы размерного эффекта в катализе.

Среди магнитных методов для проведения *in situ* исследований наиболее активно и плодотворно используется метод ЯМР [12, 13]. Ядерный магнитный резонанс – резонансное поглощение или излучение электромагнитной энергии веществом, содержащим ядра с ненулевым спином, во внешнем магнитном поле. Ненулевым ядерным магнитным моментом, например, обладают ядра ^1H , ^2H , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P и др. В простейшем случае в ЯМР-эксперименте образец в ампуле помещается в постоянное однородное магнитное поле, на которое накладывается слабое радиочастотное поле. Варьируя частоту радиочастотного поля, определяют полосы резонансного поглощения.

In situ ЯМР-спектроскопия высокого разрешения в твердом теле активно применяется для исследования кинетики и механизмов превращений молекул углеводородов на поверхности твердых катализаторов [12, 13]. Следует отметить, что это дорогая и весьма сложная техника, требующая наличия высокой квалификации у исследователей. Как правило, изучают ЯМР на ядрах ^{13}C и ^1H . Для улучшения разрешения в ходе проведения исследований необходимо дополнительно использовать методику вращения образца под “магическим” углом. Спектры ЯМР высокого разрешения обычно состоят из узких, хорошо разрешенных линий, соответствующих магнитным ядрам в различном химическом окружении. Интенсивности (площади) сигналов при записи спектров пропорциональны числу магнитных ядер в каждой группировке. Соответственно, метод позволяет проводить идентификацию углеводородов в адсор-

бированном состоянии, т. е. реакционных интермедиатов, а также кинетику их превращений. Главный его недостаток состоит в том, что в режиме *in situ* очень сложно объединять ЯМР с другими методами. Ампула с образцом вращается с частотой 2–20 кГц, что затрудняет использование проточного режима. В запаянных ампулах при температуре 300 °С давление может достигать 20 атм [13]. В качестве примера можно привести *in situ* исследование механизма изотопного обмена, в результате которого было показано, что атомы водорода метильных и метиленовой групп адсорбированного пропана участвуют в обмене непосредственно с брэнстедовскими кислотными центрами цеолита, независимо друг от друга [13].

Среди структурных методов необходимо особо выделить метод рентгеновской дифракции, который в последнее время все чаще применяется в режиме *in situ* [14]. В основе его лежит явление дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке твердого тела. Стандартный прибор состоит из рентгеновской трубки, гониометра и детектора рентгеновского излучения. В катализе чаще всего применяют порошковую рентгеновскую дифракцию – метод исследования структурных характеристик материала при помощи дифракции рентгеновских лучей на порошке или поликристаллическом образце исследуемого материала. В результате исследования выявлена зависимость интенсивности рассеянного излучения от угла рассеяния. Используя хорошо известные формулы Вульфа–Брэгга и Шеррера, можно легко пересчитать положение пиков и их ширину в межплоскостные расстояния и соответствующие области когерентного рассеяния и тем самым получить информацию о фазовом составе и дисперсности частиц.

Метод порошковой рентгеновской дифракции повсеместно используется для определения фазового состава катализаторов в режиме *ex situ*. В то же время большинство современных дифрактометров можно легко адаптировать для проведения исследований в режиме *in situ*. Для этого достаточно оснастить прибор следующими элементами:

- 1) специальной ячейкой (камерой-реактором), внутри которой располагается исследуемый об-

разец и позволяющей проводить измерения в потоке реакционной смеси заданного состава в широком диапазоне температур и давлений;

2) системой подготовки и напуска газов в ячейку, которая состоит из баллонов, редукторов, газовых линий, датчика давления, регуляторов расхода газов (РРГ), форвакуумного насоса (желательно обеспечивающего безмасляную откачку) и т. п.;

3) анализатором состава газов на основе масс-спектрометра или газового хроматографа.

Наиболее сложная часть работы при постановке *in situ* методики – разработка и создание ячейки, позволяющей проводить измерения в этом режиме. Остальные части установки собираются из стандартных узлов. При отсутствии опыта конструирования можно использовать серийно выпускаемую ячейку, например Anton Paar XRK-900, позволяющую проводить исследования при давлении реакционной смеси до 10 атм в диапазоне температур от 0 до 900 °С. Схема простейшей системы для проведения исследований методами рентгеновской дифракции в режиме *in situ* на основе камеры-реактора XRK-900 и масс-спектрометра SRS UGA-100 приведена на рис. 2. Данная система смонтирована на Станции прецизионной дифрактометрии Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения (канал № 6 накопителя электронов ВЭПП-3, ИЯФ СО РАН, Новосибирск). Аналогичное обо-

рудование можно также использовать для адаптации XANES- и EXAFS-спектрометров для проведения *in situ* исследований.

Следует отметить, что очень часто за *in situ* выдаются исследования различных фазовых переходов и химических трансформаций, протекающих в твердых телах под воздействием температуры и реакционной смеси [4]. Однако в катализе под термином *in situ* понимается одновременное изучение структуры, химического состава и каталитических свойств. С этой точки зрения анализ газовой фазы в ходе *in situ* исследований является обязательным условием. В качестве примера можно рассмотреть *in situ* исследование катализатора NdCu_2 в реакции гидрирования CO [14]. Используя метод рентгенофазового анализа в комбинации с методом газовой хроматографии, было показано, что активация катализатора, приводящая к увеличению выхода CH_3OH , определяется образованием фазы металлической меди на поверхности Nd_2O_3 . Исследования проводились при давлении 15 бар при 423 К.

Оптические спектральные методы, благодаря относительной простоте реализации, наиболее активно используются для проведения *in situ* исследований [15–19]. Главный их недостаток – отсутствие элементной чувствительности, что приводит к зачастую неоднозначной интерпретации данных. Кроме того,

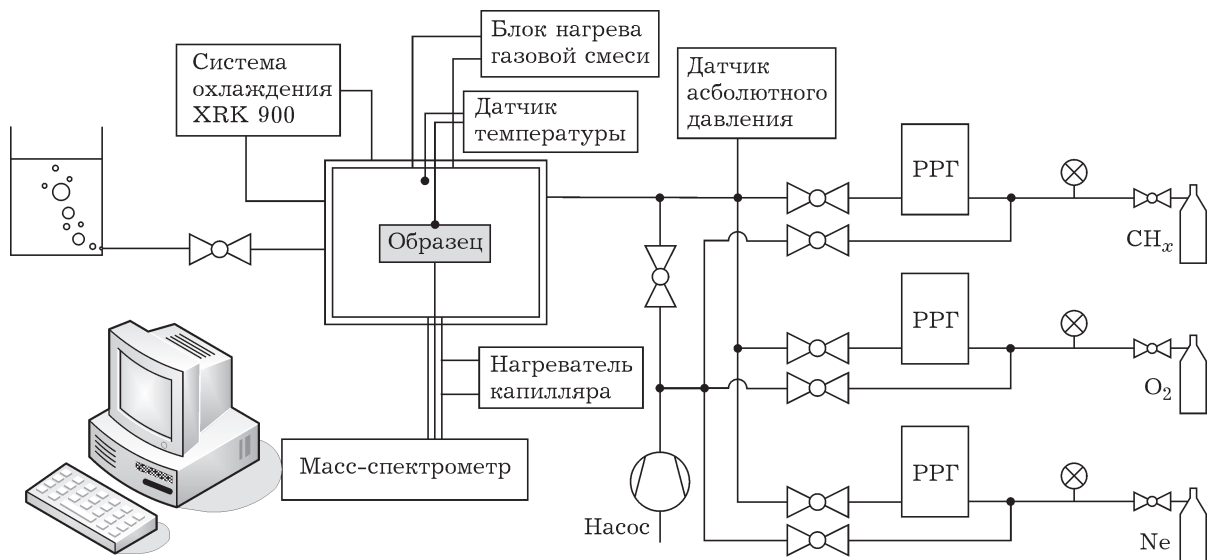


Рис. 2. Схема установки на основе камеры-реактора XRK-900 для *in situ* исследований механизмов гетерогенных каталитических реакций методом рентгеновской дифракции.

при работе в области высоких давлений (1 атм и выше) вследствие поглощения излучения в газовой фазе трудно добиться хорошего отношения сигнал/шум. Тем не менее данные методы активно используются для анализа адсорбированных молекул и частиц на поверхности катализатора в режиме *in situ*. Особо следует отметить два метода колебательной спектроскопии, активно развивающихся за рубежом – Sum Frequency Generation (SFG) и Polarization-Modulation Infrared Reflection Absorption Spectroscopy (PM IRAS) [18]. В русскоязычной литературе для обозначения данных методов используют такие термины: ГСЧ-спектроскопия (спектроскопия суммарных частот [19]) и отражательная ИК-спектроскопия в варианте модуляции поляризации соответственно.

В основе первого метода лежит нелинейный оптический процесс второго порядка. Для его проявления необходимо, чтобы в одну и ту же точку поверхности одновременно попадали два лазерных импульса. При поглощении двух квантов ИК- и видимого излучения система переходит на некий виртуальный уровень. Обратный переход системы сопровождается излучением кванта с энергией, соответствующей суммарной частоте. В ходе записи спектров частота лазерного излучения в видимой области остается постоянной, а частота ИК-лазера изменяется в определенных пределах. Интенсивность SFG-сигнала квадратично зависит от коэффициента нелинейной восприимчивости и пропорциональна интенсивности как видимого, так и ИК-излучения. В соответствии с правилами отбора в спектрах SFG проявляются колебания, активные как в ИК-, так и в КР-спектроскопии. Важно отметить, что SFG-сигнал не возникает при наличии в системе инверсионной симметрии. Поскольку большинство металлов имеют центрально-симметричную ГЦК-решетку, то SFG-спектр отражает лишь колебательные состояния адсорбированных молекул. Газовая фаза также не вносит вклад в спектр SFG. Следовательно, можно получать колебательные спектры адсорбатов *in situ* при давлениях вплоть до 1 атм и выше [18, 19].

Второй метод, PM IRAS, также позволяет проводить исследования *in situ* при повышенных давлениях. Известно, что поглощение электромагнитного излучения происхо-

дит путем возбуждения колебаний, если производная дипольного момента по нормальным координатам отлична от нуля. При изучении адсорбированных молекул на металлической поверхности возникает дополнительное правило отбора вследствие экранировки диполя, ориентированного параллельно поверхности: перпендикулярная составляющая производной дипольного момента по нормальным координатам должна быть отлична от нуля. Соответственно, максимальный сигнал поглощения ИК-излучения наблюдается при скользком падении *p*-поляризованного излучения. Данный принцип лежит в основе метода PM IRAS: запись спектров поглощения происходит в режиме модуляции поляризации. При этом сигнал, записанный при падении *s*-поляризованного излучения, содержит преимущественно информацию о поглощении в газовой фазе, а сигнал, записанный при падении *p*-поляризованного излучения, содержит информацию о поглощении как в газе, так и адсорбированными частицами. Следовательно, разностный сигнал (*p* – *s*) содержит только сигнал поглощения адсорбатов. Таким образом, метод PM IRAS позволяет фиксировать промежуточные интермедиаты, адсорбированные на поверхности, а также продукты и реагенты в газовой фазе. Благодаря этому, можно рассчитывать конверсию и селективность каталитических процессов [18].

Оба метода успешно применяются в *in situ* исследованиях механизмов гетерогенных каталитических реакций. Так, например, в работах [18, 19] приведены результаты исследования разложения и окисления метанола на поверхности палладия с использованием данных методов. Показано, что разложение метанола протекает по двум конкурирующим маршрутам – быстрое дегидрирование до CO и разложение с разрывом связи C–O. В последнем случае образуются метильные группы, которые уже при комнатной температуре дегидрируются до углерода. В присутствии кислорода происходит частичное окисление CO и водорода (продуктов полного дегидрирования) до CO₂ и воды, а также десорбция формальдегида (продукта частичного дегидрирования) в газовую фазу.

При проведении *in situ* исследований методы колебательной спектроскопии хорошо

дополняются методом РФЭС [18, 19]. Этот метод элементарно-чувствительный, активно используется для определения химического состава твердых тел [20]. В его основе лежит явление внешнего фотоэффекта. В ходе эксперимента происходит облучение поверхности монохроматизированным рентгеновским излучением, что приводит к эмиссии электронов. На основе данных об энергии падающих квантов и кинетической энергии вылетающих фотоэлектронов можно вычислить энергию связи электронов в изучаемом веществе. Каждый элемент, кроме водорода и гелия, имеет определенный набор линий, причем точное их положение определяется локальным химическим окружением, а интенсивность пропорциональна количеству атомов в зоне анализа. Благодаря этому, с помощью метода РФЭС можно определять химический состав твердых тел. Глубина анализа определяется длиной свободного пробега фотоэлектронов в твердом теле и составляет 2–5 нм. Следовательно, метод является поверхностно-чувствительным и позволяет изучать не только химический состав приповерхностных слоев катализатора, но и адсорбаты на его поверхности.

Вследствие рассеяния фотоэлектронов на молекулах газа стандартные РФЭС-спектрометры можно использовать только для записи спектров в вакууме. Длина свободного пробега электронов в газе зависит от их кинетической энергии, давления, температуры и сечения рассеяния молекул газа. Например, при давлении 10 мбар длина свободного пробега составляет доли миллиметра. Следовательно, при проведении *in situ* исследований необходимо использовать спектрометры специальной конструкции, в которых путь фотоэлектронов в области повышенных давлений достаточно короткий [21–24]. Для достижения данной цели применяют специальные ячейки и системы дифференциальной откачки. Использование синхротронного излучения высокой яркости позволяет увеличить давление реакционной смеси над образцом при записи спектров до 100 мбар [23].

В качестве примера использования метода РФЭС можно рассмотреть *in situ* исследование реакции окисления пропана на Ni [25]. Ранее было показано, что при определенных

условиях реакция протекает в режиме автоколебаний, однако причины возникновения автоколебаний оставались неясными [26]. С помощью метода РФЭС в режиме *ex situ* было показано, что поверхность катализатора (Ni-фольги) покрыта слоем оксида, как до, так и после реакции. Однако в ходе *in situ* исследований удалось однозначно показать, что в активные полупериоды, соответствующие высокой скорости окисления пропана, никель находится в металлическом состоянии;

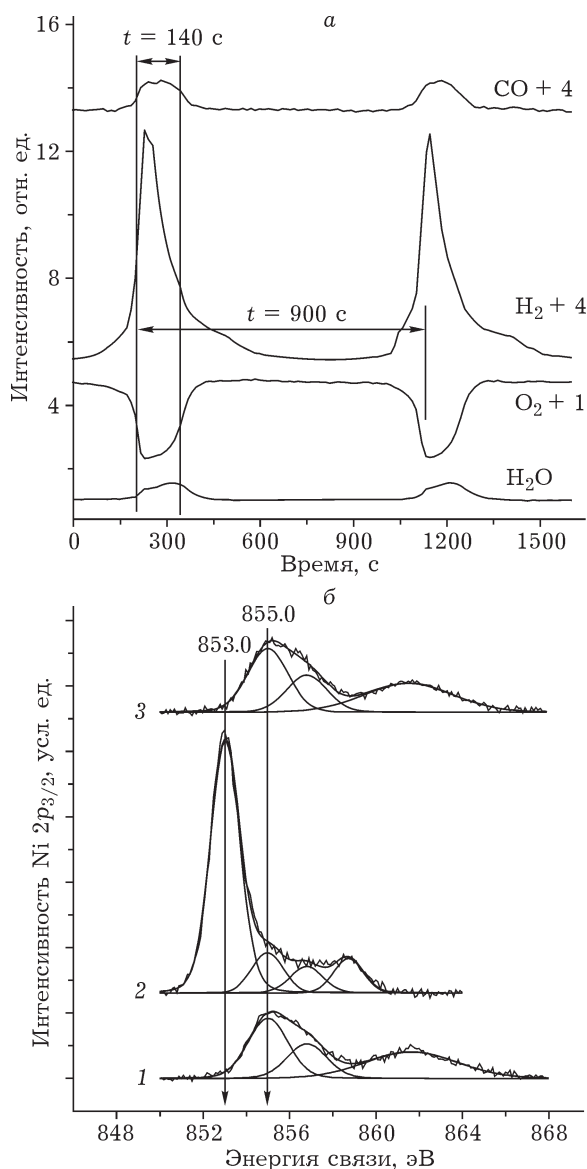


Рис. 3. Характерный вид колебаний концентрации кислорода и продуктов реакции окисления пропана (CO, H₂, H₂O) на никелевой фольге (а) и спектры Ni 2p (б), полученные в различные интервалы времени. Время, с: 700–900 (1), 1150–1200 (2) и 1400–1500 (3). T = 620 °C, CH₃H₈: O₂ = 3 : 1, P = 0.5 мбар.

при переходе в неактивное состояние на поверхности катализатора формировался слой NiO толщиной не менее 3 нм. На рис. 3 представлены типичные осцилляции давления продуктов и реагентов, а также спектры Ni 2p, полученные в полупериоды высокой и низкой активности окисления пропана. Видно, что возникновение автоколебаний вызвано периодическим обратимым окислением Ni в NiO.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что ряд физических методов, таких как рентгеноструктурный анализ, EXAFS, РФЭС, SFG, PM IRAS и т. п., в комбинации с масс-спектрометрией и/или газовой хроматографией могут успешно применяться для изучения механизмов гетерогенных каталитических реакций при повышенных (по сравнению с СВВ) давлениях в режиме *in situ*. При этом в рамках одного эксперимента удается определять состояние катализатора, природу активного компонента, ключевые интермедиаты и основные маршруты протекания реакций. Типичные примеры *in situ* исследований можно найти в работах [17–25], где, в частности, рассмотрены реакции гидрирования CO, гидрирования этена и окисления метана, а также разложения и окисления метанола на Pd, селективного окисления метанола в формальдегид на Cu, окисление CO и метанола на Ru, эпоксидирования этилена на Ag и окисления пропана на Ni. Их результаты указывают на перспективность развития *in situ* методов в гетерогенном катализе.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009–2013 г., соглашение № 8429).

Автор выражает благодарность проф. В. И. Бухтиярову, проф. Г. Рупрехтеру, проф. Х.-Й. Фройнду, проф. Р. Шлеглу, А. Кноп-Герике и И. П. Просвирину за плодотворные обсуждения перспектив и возможности применения *in situ* методов в катализе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Боресков Г. К. Катализ. Вопросы теории и практики. Избранные труды. Новосибирск: Наука, 1987.
- 2 Borchert H., Frolova Yu. V., Kaichev V. V., Prosvirin I. P., Alikina G. M., Lukashevich A. I., Zaikovskii V. I., Moroz E. M., Trukhan S. N., Ivanov V. P., Paukshtis E. A., Bukhtiyarov V. I., Sadykov V. A. // *J. Phys. Chem. B.* 2005. Vol. 109. P. 5728.
- 3 Хасин А. А., Юрьева Т. М., Каичев В. В., Зайковский В. И., Демешкина М. П., Минюкова Т. П., Баронская Н. А., Бухтияров В. И., Пармон В. Н. // *Кинетика и катализ.* 2006. Т. 47, № 3. С. 420.
- 4 Bykova M. V., Ermakov D. Yu., Kaichev V. V., Bulavchenko O. A., Saraev A. A., Lebedev M. Yu., Yakovlev V. A. // *Appl. Catal. B.* 2012. Vol. 113–114. P. 296.
- 5 EXAFS – Extended X-ray Absorption Fine Structure – структурный метод, основанный на анализе дальней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения.
- 6 XANES – X-ray Absorption Near-Edge Structure – метод исследования электронного строения атомов, молекул и твердых тел, основанный на анализе ближней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения.
- 7 Demidov D. V., Prosvirin I. P., Sorokin A. M., Bukhtiyarov V. I. // *Catal. Sci. Technol.* 2011. Vol. 1. P. 1432.
- 8 Fujita T., Guan P., McKenna K., Lang X., Hirata A., Zhang L., Tokunaga T., Arai S., Yamamoto Y., Tanaka N., Ishikawa Y., Asao N., Yamamoto Y., Erlebacher J., Chen M. // *Nature Mater.* 2012. Vol. 11. P. 775.
- 9 Hendriksen B. L. M., Bobaru S. C., Frenken J. W. M. // *Catal. Today.* 2005. Vol. 105. P. 234.
- 10 Chung J.-Y., Aksoy F., Grass M. E., Kondoh H., Ross P., Jr., Liu Z., Mun B. S. // *Surf. Sci.* 2009. Vol. 603. P. L35.
- 11 Baumer M., Freund H.-J. // *Prog. Surf. Sci.* 1999. Vol. 61. P. 127.
- 12 Hunger M., Weitkamp J. // *Ang. Chem. Int. Ed.* 2001. Vol. 40. P. 2954.
- 13 Степанов А. Г., Пармон В. Н., Фройде Д. // *Кинетика и катализ.* 2007. Т. 48. С. 554.
- 14 Nix R. M., Rayment T., Lambert R. M., Jennings J. R., Owen G. // *J. Catal.* 1987. Vol. 106. P. 216.
- 15 Melsheimer J., Mahmoud S. S., Mestl G., Schlogl R. // *Catal. Lett.* 1999. Vol. 60. P. 103.
- 16 Hunger M., Weitkamp J. // *Ang. Chem. Int. Ed.* 2001. Vol. 40. P. 2954.
- 17 Tinnemans S. J., Mesu J. G., Kirvinen K., Visser T., Nijhuis T. A., Beale A. M., Keller D. E., van der Eerden A. M. J., Weckhuysen B. M. // *Catal. Today.* 2006. Vol. 113. P. 3–15.
- 18 Rupprechter G. // *Adv. Catal.* 2007. Vol. 51. P. 133.
- 19 Каичев В. В., Бухтияров В. И., Рупрехтер Г., Фройнд Х.-Й. // *Кинетика и катализ.* 2005. Т. 46. С. 288.
- 20 Миначев Х. М., Антошин Г. В., Шпиро Е. С. Фотоэлектронная спектроскопия и ее применение в катализе. М.: Наука, 1981.
- 21 Knop-Gericke A., Kleimenov E., Havecker M., Blume R., Teschner D., Zafeiratos S., Schlogl R., Bukhtiyarov V. I., Kaichev V. V., Prosvirin I. P., Nizovskii A. I., Bluhm H., Barinov A., Dudin P., Kiskinova M. // *Adv. Catal.* 2009. Vol. 52. P. 213.
- 22 Каичев В. В., Просвирин И. П., Бухтияров В. И. // *ЖСХ.* 2011. Т. 52. Приложение. С. S94.
- 23 Bluhm H., Havecker M., Knop-Gericke A., Kiskinova M., Schlogl R., Salmeron M. // *MRS Bull.* 2007. Vol. 32. P. 1022.
- 24 Bluhm H., Havecker M., Knop-Gericke A., Kleimenov E., Schlogl R., Teschner D., Bukhtiyarov V. I., Ogletree D. F., Salmeron M. // *J. Phys. Chem. B.* 2004. Vol. 108. P. 14340.
- 25 Kaichev V. V., Gladky A. Yu., Prosvirin I. P., Saraev A. A., Havecker M., Knop-Gericke A., Schlogl R., Bukhtiyarov V. I. // *Surf. Sci.* (in press).
- 26 Kaichev V. V., Gladkov A. Yu., Prosvirin I. P., Saraev A. A., Havecker M., Knop-Gericke A., Schlogl R., Bukhtiyarov V. I. // *Surf. Sci.* 2013. Vol. 609. P. 113–118.