**Садыков, Владислав Александрович.**

## Роль дефектности и микроструктуры реакций окисления : диссертация ... доктора химических наук : 02.00.15. - Новосибирск, 1998. - 410 с.

## Оглавление диссертациидоктор химических наук Садыков, Владислав Александрович

ВВЕДЕНИЕ.

ГЛАВА 1. ГЕНЕЗИС ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ.

1.1. Состояние проблемы.

1.2. Методология и круг систем.

1.3. Классификация основных типов дефектов

1.3.1. Низкотемпературные оксидные фазы.

1.3.2. Среднетемпературные оксидные системы.

1.3.3. Высокотемпературные оксиды.

1.3.4. Образцы, синтезированные плазмохимическим методом.

1.3.5. Воздействие механической активации.

1.3.6. Модулированные структуры и сверхструктуры.

1.3.7. Влияние мягких окислительно/восстановительных обработок на приповерхностную дефектную структуру.

ГЛАВА 2. РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ.

2.1. Состояние проблемы.

2.2. Методология исследований.

2.3. Основные характеристики реальной поверхности оксидов.

2.3.1. ИК -спектроскопия адсорбированных молекул-тестов.

2.3.2. Энергетический спектр кислорода поверхности оксидов переходных металлов.

2.3.2.1. Термопрограммированная десорбция.

2.3.2.2. Твердоэлектролитная потенциометрия как метод контроля за состоянием кислорода поверхности катализаторов, в том числе в реакционной среде.

2. 4. Сопоставление концентраций поверхностных и объемных дефектов.

2.5. Дефектные центры поверхности кластеров палладия на разных носителях.

2.6. Структура дефектных центров поверхности и теплоты адсорбции компонентов реакционной смеси.

ГЛАВА 3. СТРУКТУРНАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ РЕАКЦИЙ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ

3.1. Состояние проблемы.

Классификация оксидных систем по структурной чувствительности реакций каталитического окисления.

3.2.1. Оксидные системы с большой структурной чувствительностью.

3.2.2. Оксидные структуры, демонстрирующие умеренную структурную чувствительность окислительных реакций.

3.2.3. Системы с малой структурной чувствительностью.

3.2.4. Структурная чувствительность для реакций окисления СО на нанесенном палладии.

ГЛАВА 4. "ГИБКОСТЬ" СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ, ВОЗДЕЙСТВИЕ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ СО.

4.1. Состояние проблемы и постановка задачи.

4.2. Дефектная структура оксидов и закономерности восстановления.

4.2.1. Термодинамика и кинетика восстановления.

4.2.2. Модель частично гибкой поверхности

4.2.3. Роль диффузии по протяженным дефектам и приповерхностной диффузии

4.2.4. Закономерности низкотемпературного восстановления оксидов

4.3. Дефектная (реальная) структура и механизм каталитических окислительно-восстановительных реакций.

4.3.1 Природа центров, энергетика адсорбированного кислорода/СО и механизм реакции

4.3.2. Эффекты сопряжения.

4.3.2.1. Динамика каталитической реакции

4.3.2.2. Влияние обратимого изменения дефектной структуры поверхности на стационарные кинетические параметры каталитических реакций

ГЛАВА 5. РОЛЬ РЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ КАТАЛИЗАТОРОВ

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ С УЧАСТИЕМ ПРОЧНОСВЯЗАННЫХ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ВЕЩЕСТВ. 5.1. Состояние проблемы.

5.2. Структура и прочность связи прочносвязанных нитрит-нитратных комплексов.

5.3. Реакционная способность нитратных комплексов

5.4. Первичная активация углеводородов.

5.5. Маршруты восстановительной трансформации нитратных комплексов и схема механизма реакции селективного каталитического восстановления оксидов азота углеводородами.

5.5. 1. Пропан

5.5.2. Метан

5.6. Природа активных центров реакции селективного восстановления оксидов азота углеводородами в избытке кислорода и структурная чувствительность.

5.7. О природе факторов, определяющих реакционную способность прочносвязанных поверхностных соединений -интермедиатов гетерогенных окислительно-восстановительных реакций

ГЛАВА 6. РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА И ПРОБЛЕМА РЕГУЛИРОВАНИЯ И СТАБИЛИЗАЦИЯ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛИТЕЛЬНО -ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ.

6.1. Состояние проблемы.

6.2. Массивные оксидные системы.

6.2.1 Изменение плотности точечных и/или протяженных дефектов в базовом оксиде за счет воздействия на закономерности роста кристаллов его предшественника из раствора

6.2.2. Механизм влияние промотора на каталитические свойства гематита

6.2.3. Особенности воздействия промоторов на структуру оксидов, синтезированных при сверхбыстром разложении растворов.

6.2.4. Реконструкция поверхностного слоя базового оксида за счет концентрирования примесей

6.2.5. Формирование эпитаксиальных кластеров катионов промоторов

6.2.6. Генерирование смешанных металл -оксидных центров за счет введения легко восстановимых добавок в объем и/или на поверхность оксидов переходных металлов.

6. 3. Системы на носителе

6.3.1. Кластерирование катионов и реальная структура активного компонента на носителе.

6. 3.2. Сопоставление каталитических свойств изолированных катионов, оксидных кластеров на носителе и кластерных дефектных центров в массивных оксидах

6.3.3. Влияние носителя на структуру ^ каталитические свойства кластеров палладия.

6.3.4. Релаксация реальной структуры нанесенных оксидов под воздействием реакционной среды

6.3.5. Регулирование свойств катализаторов селективного восстановления оксидов азота углеводородами в избытке кислорода на основе цеолитов, содержащих катионы переходных металлов, путем введения промотирующих добавок.

6.4. Роль реальной структуры сложных оксидных матриц в каталитических свойствах катионов переходных металлов.

6.5. Пути создания практических оксидных катализаторов через регулирование их реальной структуры

ВЫВОДЫ.