

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»
Химический факультет

УТВЕРЖДАЮ

Декан химического факультета,
Чл.-корр. РАН, профессор



/С.Н. Калмыков/

«22» мая 2020 г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ (МОДУЛЯ)

**Электрокатализ: теоретические основы, методы, современные проблемы,
применение**

Уровень высшего образования:
Магистратура

Направление подготовки (специальность):

04.04.01 Химия

Направленность (профиль) ОПОП:

Химия твердого тела

Форма обучения:

очная

Рабочая программа рассмотрена и одобрена
Учебно-методической комиссией факультета
(протокол №3 от 12.05.2020)

Москва 2020

Рабочая программа дисциплины разработана в соответствии с самостоятельно установленным МГУ образовательным стандартом (ОС МГУ) для реализуемых основных профессиональных образовательных программ высшего образования по направлению подготовки / специальности 04.04.01 «Химия» (программа магистратуры), утвержденного приказом МГУ от 30 августа 2019 года № 1033.

Год (годы) приема на обучение 2020/2021

1. Место дисциплины (модуля) в структуре ООП: вариативная часть ООП, блок ПД

2. Планируемые результаты обучения по дисциплине, соотнесенные с планируемыми результатами освоения образовательной программы (компетенциями выпускников). Соответствие результатов обучения по данному элементу ОПОП результатам освоения ОПОП (в форме компетенция – индикатор - ЗУВ) указано в Общей характеристике ОПОП.

Компетенция	Индикатор достижения	Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю)
<p>СПК-3.М: Способен планировать и осуществлять синтез конструкционных и функциональных материалов с заданными свойствами на основе представлений химической термодинамики и кинетики, прогнозировать и оценивать их поведение при воздействии различных эксплуатационных факторов</p>	<p>СПК-3.М.1. на основе информации о диаграммах состояния многокомпонентных систем определяет условия синтеза конструкционных и функциональных материалов с определенными эксплуатационными характеристиками.</p> <p>СПК-3.М.2. на основе представлений химической термодинамики и кинетики прогнозирует поведение металлических сплавов, композиционных и иных материалов при воздействии различных эксплуатационных факторов</p> <p>СПК-3.М.3. обоснованно выбирает методы химического модифицирования твердотельных материалов с целью оптимизации их функциональных свойств и защиты от коррозионных разрушений</p>	<p>Знать: современные методы получения функциональных материалов, используемых в катализе</p> <p>Знать: электрохимические методы приготовления металлических катализаторов.</p> <p>Уметь: на основе теоретических знаний о современных высокоэффективных каталитических материалах, определяет условия синтеза катализаторов с заранее заданными свойствами;</p> <p>Владеть: методами химического модифицирования твердотельных материалов с целью оптимизации их функциональных свойств.</p>

3. Объем дисциплины (модуля) составляет **3** зачетных единицы, всего **108** часов, из которых **61** часов составляет контактная работа студента с преподавателем (**38** часов занятия лекционного типа, **15** часов занятия семинарского типа, **4** часа – мероприятия текущего

контроля успеваемости, 2 часа – групповые консультации, 2 часа – промежуточный контроль успеваемости), **47** часов составляет самостоятельная работа учащегося.

4. Входные требования для освоения дисциплины (модуля), предварительные условия.

Обучающийся должен

Знать: основные определения, теоремы и методы математического анализа; основные понятия, положения и законы механики, учения о электричестве; общие положения, законы и теории неорганической химии, физической химии, кристаллохимии, химии твердого тела, физико-химического анализа.

Уметь: характеризовать физико-химические процессы, осуществлять поиск научно-технической информации, анализировать научно-техническую информацию.

Владеть: навыками анализа диаграмм состояния двухкомпонентных систем и диаграмм фазовых равновесий трехкомпонентных систем.

5. Содержание дисциплины (модуля), структурированное по темам

Наименование и краткое содержание разделов и тем дисциплины (модуля), форма промежуточной аттестации по дисциплине (модулю)	Всего (часы)	В том числе								
		Контактная работа (работа во взаимодействии с преподавателем), часы						Самостоятельная работа обучающегося, часы		
		Занятия лекционного типа	Занятия семинарского типа	Групповые консультации	Индивидуальные консультации	Учебные занятия, направленные на проведение текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации	Всего	Выполнение домашних заданий	Подготовка рефератов и т.п.	Всего
Тема 1.1.	8	4	2				6	2		2
Тема 2.1..	4	2	1				3	1		1

Тема 2.2.	5	2	1				3	2		2
Тема 2.3.	5	2	1				3	2		2
Тема 2.4.	12	2				2	4		8	8
Тема 3.1.	5	2	1				3	2		2
Тема 3.2.	5	2	1				3	2		2
Тема 3.3.	5	2	1				3	2		2
Тема 4.1.	5	2	1				3	2		2
Тема 4.2.	4	2					2	2		2
Тема 5.1.	14	4	2				6		8	8
Тема 6.1.	5	2	1				3	2		2
Тема 6.2.	8	4				2	6	2		2
Тема 6.3.	8	4	2				6	2		2
Тема 6.4.	5	2	1				3	2		2
Промежуточная аттестация <i>зачет</i>	10			2		2	4	6		6
Итого	108	38	15	2		6	61	31	16	47

* – текущий контроль в форме контрольной работы осуществляется по всем темам раздела;

** – текущий контроль в форме написания реферата и его защиты осуществляется по всем темам раздела.

Содержание тем:

Тема 1.1. Основные современные теории каталитических процессов. Промежуточный активный комплекс в катализе. Гомогенный и гетерогенный катализ, их общие и отличительные черты. Металлы платиновой группы как катализаторы в гетерогенном катализе. Типы гетерогенных каталитических систем. Информативность электрохимических методов в гетерогенном катализе.

Тема 2.1. Основные понятия термодинамики электрохимических процессов. Проводники первого и второго рода, электрохимическая ячейка. Поляризация. Гальванические и электролитические ячейки. Фарадеевские и нефарадеевские процессы. Идеально поляризуемые и неполяризуемые электроды. Восстановительные потенциалы. Уравнение Нернста. Формальные потенциалы. Электрохимический потенциал; его абсолютное значение с позиций физики твердого тела. Диффузионный потенциал. Теории строения двойного электрического слоя; их эволюция.

Тема 2.2. Механизм возникновения потенциала на границе металл-раствор. Механизм возникновения потенциала на границе металл-раствор, адсорбционная и двойнослойная слагающие, специфическая адсорбция водорода и кислорода. Точки нулевого заряда. Кривая зависимости адсорбционных эффектов от потенциала и ее информативность. Двойной электрический слой на границе металл-раствор. Емкость двойного электрического слоя. Псевдоемкость. Плоский и диффузный двойной электрический слой. Основное уравнение двойного электрического слоя.

Тема 2.3. Кривые заряжения металлов платиновой группы. Кривая зависимости потенциала от количества пропущенного электричества как аналог адсорбционной кривой. Гальваностатическая (интегральная) и потенциодинамическая (дифференциальная) кривые заряжения. Кривые заряжения металлов платиновой группы. Кривые заряжения как метод определения истинной поверхности катализаторов на основе металлов платиновой группы. Кривые заряжения и метод БЭТ.

Тема 2.4. Адсорбция. Изотермы адсорбции. Адсорбция. Изотермы адсорбции. Адсорбция как предварительная стадия катализа. Физическая адсорбция и хемосорбция. Ассоциативная и диссоциативная хемосорбция. Адсорбционные сдвиги потенциалов и нестационарные токи как методы исследования диссоциативной хемосорбции. Кривые заряжения и реакции в слое адсорбированного вещества.

Тема 3.1. Основы химической кинетики. Основы химической кинетики. Зависимость скорости реакции от концентрации и температуры. Механизм реакции.

Тема 3.2. Электродные реакции. Общая характеристика электрохимических процессов. Представления об основных механизмах электрохимических реакций. Стадии, определяющие скорость электродного процесса (стадия переноса электрона, массоперенос электроактивного компонента, формирование новой фазы и др.), смешанная кинетика. Последовательные, параллельные и сопряженные реакции.

Тема 3.3. Реакции жидкофазного каталитического гидрирования и окисления в адсорбционном слое и в объеме. Концепция активных центров в гетерогенном катализе. Активные центры в плане мультиплетной теории катализа. Активные центры в плане теории активных ансамблей. Реакции в слое адсорбированного водорода. Жидкофазное каталитическое гидрирование при контролируемом потенциале; при регулируемом потенциале. Реакции в адсорбционном слое кислорода, жидкофазное гетерогенно-каталитическое окисление при контролируемом потенциале; при регулируемом потенциале.

Тема 4.1. Приготовление металлических катализаторов химическими и электрохимическими методами. Влияние потенциала осаждения на адсорбционные и кинетические характеристики катализаторов. Катализаторы на носителях и роль подложки. Электрохимические методы получения адсорбционных катализаторов. Обработка электродов-катализаторов. Некоторые сведения о стабильности катализаторов в электрохимических процессах. Бинарные металлические системы в электрокатализе. Неметаллические катализаторы в электрохимических процессах.

Тема 4.2. Отравление катализаторов и электродов-катализаторов. Отравление катализаторов, блокировка и модифицирование активных центров. Классификация ядов. Кривые заряджения как метод индикации отравления электродов-катализаторов.

Тема 5.1. Современные методы получения и исследования электродов-катализаторов. Электрохимические методы приготовления электродов с развитой поверхностью. ОР электроды (ordered porous structure electrodes). Осаждение наночастиц катализатора на электропроводящую подложку. Типы каталитических ядов и особенности их действия. Каталитические функции электродов в электрохимических системах: дегидрирование, деоксидирование и деструктивный распад. Строение хемосорбированных частиц и их влияние на кинетику и механизм электрохимических превращений. Электрохимические функции катализаторов в гетерогенно-каталитических системах. Двойной электрический слой на катализаторах и его влияние на кинетику и механизм гетерогенных каталитических превращений.

Тема 6.1. Электрокаталитические системы и принципы их классификации. Электрокаталитические системы, работающие в условиях разомкнутой цепи (ЭКС-1). Электрокаталитические системы и принципы их классификации. Электрокаталитические системы, работающие в условиях замкнутой цепи (ЭКС-2). Комбинированные электрокаталитические системы. (ЭКС-3). Электрокаталитические системы в синтезе веществ

Тема 6.2. Электрокаталитические системы и топливные элементы. Электрохимические элементы и ячейки. Электрохимическая генерация энергии в ТЭ (топливных элементах). Основные закономерности трех ключевых токообразующих реакций: электровосстановление кислорода, электроокисление водорода, прямое окисление низкомолекулярных алифатических спиртов. Каталитически активные материалы для эффективных и селективных коммерчески важных реакций электрохимической энергетики. Оптимизация электрокаталитических и транспортных процессов в топливных элементах, источниках тока и сенсорах. Основные факторы, определяющие электрокаталитическую активность и селективность каталитических материалов. Метод вращающегося дискового электрода с кольцом в изучении кинетики и пути многостадийных электродных реакций.

Тема 6.3. Электрокаталитические системы в решении экологических проблем. ЭКС-1 в очистке сточных вод молекулярным кислородом. ЭКС-1 в очистке сточных, отработанных и промывных вод пероксидом водорода. Пероксид водорода как экологически чистый окислитель. Очистка сточных вод продуктами гетерогенно-каталитического распада пероксида водорода на примере метанола, формальдегида, муравьиной кислоты, сахаристых веществ, аммиака, сернистого газа и сероводорода. ЭКС-2 в очистке сточных и отработанных вод на примере фенола, красителей, биологически жестких ПАВ, металлоорганических соединений, хлорорганических соединений и тяжелых металлов. ЭКС-2 в условиях электрохимической генерации активного хлора. Деструкция ароматических структур.

ЭКС-3 в плане интенсификации очистки сточных вод. Комбинированная электрокаталитическая очистка сточных вод, содержащих метанол, формальдегид, фенолы, красители, биологически жесткие ПАВ. Сравнительная эффективность электрокаталитических систем в очистке модельных растворов и реальных сточных вод различных производств. Общий обзор современных физико-химических методов очистки сточных вод.

Тема 6.4. Катализ и электрокатализ в «зеленой химии». «Зеленая химия» как новый способ мышления. Связь «зеленой химии» и экологии. Концепция устойчивого развития. Основные принципы «зеленой химии»: предотвращение образования выбросов и побочных продуктов; использование веществ с максимально низкой токсичностью; сохранения функциональной эффективности при снижении токсичности; минимизация использования вспомогательных веществ; снижение энергетических расходов с точки зрения экономики энергоресурсов; исключение вспомогательных стадий; использование селективных каталитических процессов; минимизация накопления продуктов и отходов.

6. Образовательные технологии.

Включение студентов в проектную деятельность, дискуссии, преподавание дисциплины в том числе в форме авторских курсов по программе, составленной на основе результатов исследований научных школ МГУ.

7. Учебно-методические материалы для самостоятельной работы по дисциплине (модулю):

Студентам предоставляется программа курса, план занятий и перечень заданий для самостоятельной работы. По каждой теме указывается материал в источниках из списков основной и вспомогательной литературы, а также из интернет-ресурсов. Дополнительные материалы размещаются на сайте кафедры общей химии: www.chem.msu.ru/rus/teaching/general-spec.html

8. Ресурсное обеспечение:

- Перечень основной и вспомогательной учебной литературы ко всему курсу

Основная литература

1. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, Г.А. Цирлина, Электрохимия, –М.: Химия, 2001.
2. Н.В.Коровин, Электрохимическая энергетика, –М.: Энергоатомиздат, 1991.
3. Проблемы электрокатализа. Под ред. В.С.Багоцкого, –М.: Наука, 1980
4. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, В.В.Батраков. Адсорбция органических соединений на электродах, –М.: Наука, 1968
5. .А.Богдановский, Химическая экология. М. Изд-во МГУ,1994
6. Anastas P., Warner J. Green chemistry: Theory and Practice, London. Oxford University Press,1998

Дополнительная литература

1. B. Kinkead , J. van Drunen ,M.T. Y. Paul , K. Dowling ,G. Jerkiewicz , Byron D. Gates Platinum Ordered Porous Electrodes: Developing a Platform for Fundamental Electrochemical Characterization, Electrocatalysis, 2013, 7
2. Зеленая химия в России, Ред.В.В.Лунин, –Москва, Изд-во МГУ, 2004
3. Lipshutz B., Greener organic synthesis, Washington. ACS, 2013, C&EN, v.91, N15 p.22.
4. . В.М. Байрамов, Основы кинетики и катализа. –М.: Академия. 2003
5. Б.В. Романовский, Основы химической кинетики. –М.: Экзамен. 2006

- Описание материально-технической базы.

Занятия проводятся в аудитории, оснащенной мультимедийным экраном и персональными компьютерами.

9. Язык преподавания – русский

10. Преподаватели:

1. Кустов Леонид Модестович, д.х.н., профессор, 8(495) 939-18-92.
2. Лебедева Ольга Константиновна, к.х.н., доцент, 8 (495) 939-18-92.

Фонды оценочных средств, необходимые для оценки результатов обучения

Образцы оценочных средств для текущего контроля усвоения материала и промежуточной аттестации - зачета. На зачете проверяется достижение промежуточных индикаторов компетенций, перечисленных в п. 2.

Темы рефератов:

1. «Мультиплетная теория катализа».
2. Основы метода БЭТ и его применение для определения поверхности катализаторов.
- 3 «Методы изучения механизма химической реакции»
- 4 Исследование состава и структуры поверхности катализаторов физико-химическими методами
5. Бинарные катализаторы PtM (M=Co, Fe) и PdM в кислородной реакции. (M=Ru, Mo, Au) в окислении водорода, метанола, этанола, глицерина и других спиртов.
6. ЭКС-2 в условиях электрохимической генерации активного хлора
7. Ионные жидкости как альтернатива электролитам в литиевых источниках тока.

Достижение промежуточных индикаторов компетенций, перечисленных в п. 2, осуществляется на зачете

Полный перечень вопросов к зачету

1. Электрокатализ и его сущность. Электроды-катализаторы. Каталитические функции электродов в электрохимических системах: дегидрирование, деоксидирование и деструктивный распад.
2. Неоднородный состав адсорбированного слоя на электродах-катализаторах. Строение хемосорбированных частиц и их влияние на кинетику и механизм электрохимических превращений.
3. Электрохимические функции катализаторов в гетерогенно-каталитических системах. Двойной электрический слой на катализаторах и его влияние на кинетику и механизм гетерогенных каталитических превращений.
4. Механизмы электрокаталитических превращений. Явление перенапряжения и эмпирическая формула Тафеля. Тафелевские наклоны.
5. Рекомбинационная теория и ее основное уравнение. Теория замедленного разряда и ее основное уравнение.
6. Взаимоотношение между величинами перенапряжения и каталитической активностью. Основные уравнения химической и электрохимической кинетики. Основные факторы, определяющие характер лимитирующей стадии.
7. Электрокаталитические системы и принципы их классификации. Обзор современных физико-химических методов очистки сточных вод. Отличительные особенности электрокаталитических методов.
8. Принцип использования селективных каталитических процессов. Преимущества гомогенного и гетерогенного катализа в иммобилизованных металлокомплексных и биокаталитических системах.
9. Промежуточный активный комплекс в катализе. Гомогенный и гетерогенный катализ, их общие и отличительные черты. Металлы платиновой группы как катализаторы в гетерогенном катализе.
10. Проводники первого и второго рода, электрохимическая ячейка. Первый закон термодинамики. Поляризация. Гальванические и электролитические ячейки.
11. Фарадеевские и нефарадеевские процессы. Идеально поляризуемые и неполяризуемые электроды. Термодинамика электродной реакции. Восстановительные потенциалы. Уравнение Нернста. Формальные потенциалы.
12. Формальные потенциалы. Электрохимический потенциал; его абсолютное значение с позиций физики твердого тела. Диффузионный потенциал.
13. Теории строения двойного электрического слоя; их эволюция. Координата реакции. Уравнение Бренстеда.
14. Ток как функция потенциала. Уравнение разряда для обратимой реакции. Ток обмена. Предельные случаи; уравнение Тафеля.
15. Двойной электрический слой на границе металл-раствор. Двойной электрический слой как микроконденсатор. Емкость двойного электрического слоя. Псевдоемкость. Плоский и диффузный двойной электрический слой. Основное уравнение двойного электрического слоя.
16. Кривая зависимости потенциала от количества пропущенного электричества как аналог адсорбционной кривой. Гальваностатическая (интегральная) и потенциодинамическая (дифференциальная) кривые заряжения
17. Кривые заряжения металлов платиновой группы. Кривые заряжения как метод определения истинной поверхности катализаторов на основе металлов платиновой группы. Кривые заряжения и метод БЭТ.

18. Адсорбция. Изотермы адсорбции. Адсорбция как предварительная стадия катализа. Физическая адсорбция и хемосорбция. Ассоциативная и диссоциативная хемосорбция.
19. Адсорбционные сдвиги потенциалов и нестационарные токи как методы исследования диссоциативной хемосорбции. Кривые заряжения и реакции в слое адсорбированного вещества.
20. Зависимость скорости реакции от концентрации и температуры. Механизм реакции. Кинетическое уравнение. Методы определения порядка реакции и энергии активации
21. Основные уравнения теории замедленного разряда. Методы изучения стадии разряда-ионизации. Влияние структуры двойного электрического слоя и природы металла на перенапряжение выделения водорода.
22. Реакции в слое адсорбированного водорода. Жидкофазное каталитическое гидрирование при контролируемом потенциале. Жидкофазное каталитическое гидрирование при регулируемом потенциале.
23. Реакции в адсорбционном слое кислорода, жидкофазное гетерогенно-каталитическое окисление при контролируемом потенциале. Жидкофазное гетерогенно-каталитическое окисление при регулируемом потенциале
24. Приготовление металлических катализаторов химическими и электрохимическими методами. Влияние потенциала осаждения на адсорбционные и кинетические характеристики катализаторов. Катализаторы на носителях и роль подложки. Электрохимические методы получения адсорбционных катализаторов. Исследование состава и структуры поверхности катализаторов физико-химическими методами
25. Отравление катализаторов, блокировка и модифицирование активных центров. Классификация ядов. Кривые заряжения как метод индикации отравления электродов-катализаторов.
26. Электроды-катализаторы. Электрохимические методы приготовления электродов с развитой поверхностью. ОР электроды (ordered porous structure electrodes). Осаждение наночастиц катализатора на электропроводящую подложку.
27. Каталитические функции электродов в электрохимических системах: дегидрирование, деоксидирование и деструктивный распад.
28. Неоднородный состав адсорбированного слоя. Строение хемосорбированных частиц и их влияние на кинетику и механизм электрохимических превращений.
29. Электрокаталитические системы, работающие в условиях разомкнутой цепи (ЭКС-1). ЭКС-1 в очистке сточных вод молекулярным кислородом. ЭКС-1 в очистке сточных, отработанных и промывных вод пероксидом водорода.
30. Электрокаталитические системы, работающие в условиях замкнутой цепи (ЭКС-2). ЭКС-2 в очистке сточных и отработанных вод на примере фенола и красителей. ЭКС-2 в условиях электрохимической генерации активного хлора.
31. Комбинированные электрокаталитические системы. (ЭКС-3). Электрокаталитические системы в синтезе веществ. ЭКС-3 в плане интенсификации очистки сточных вод. Комбинированная электрокаталитическая очистка сточных вод, содержащих металлы, формальдегид, фенолы, красители.

32. Электрохимические элементы и ячейки. Электрохимическая генерация энергии в ТЭ (топливных элементах). Основные закономерности трех ключевых токообразующих реакций: электровосстановление кислорода, электроокисление водорода, прямое окисление низкомолекулярных алифатических спиртов.
33. Оптимизация электрокаталитических и транспортных процессов в топливных элементах, источниках тока и сенсорах. Электрохимические превращения молекул O_2 , H_2O_2 , H_2O , SO_2 , CO , CO_2 , H_2 , H_2S .
34. Связь «зеленой химии» и экологии. Концепция устойчивого развития. Основные принципы «зеленой химии». Принцип предотвращения образования выбросов и побочных продуктов как альтернатива утилизации или очистки.
35. Принцип сохранения функциональной эффективности при снижении токсичности. Замена морально устаревших продуктов на современные, имеющие меньшую токсичность. Принцип минимизации использования вспомогательных веществ. Использование ионных жидкостей, фторированных растворителей, суперкритического углекислого газа,

Методические материалы для проведения процедур оценивания результатов обучения

Шкала оценивания знаний, умений и навыков приведена в таблице ниже:

ШКАЛА И КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТА ОБУЧЕНИЯ по дисциплине (модулю)				
Оценка \ Результат	2	3	4	5
Знания	Обрывочные знания или их отсутствие	В целом систематические, но неглубокие знания со значительными пробелами	Систематические, общие, но недостаточно структурированные знания	Сформированные систематические знания
Умения	Отдельные умения или их отсутствие	В целом систематическое, но ограниченное умение, успешное только в простейших ситуациях	В целом успешное, но содержащее отдельные пробелы умение (допускает неточности непринципиального характера)	Успешное и систематическое умение
Навыки (владения)	Отдельные навыки или их отсутствие	Шаблонные навыки, пригодные для решения простейших задач	В целом сформированные навыки, но не все в активной форме	Сформированные навыки, применяемые при решении различных задач

РЕЗУЛЬТАТ ОБУЧЕНИЯ по дисциплине (модулю)	ФОРМА ОЦЕНИВАНИЯ
Знать: современные методы получения функциональных материалов, используемых в катализе; Знать: электрохимические методы приготовления металлических катализаторов.	мероприятия текущего контроля успеваемости, устный опрос на зачете
Уметь: на основе теоретических знаний о современных высокоэффективных каталитических материалах, определяет условия синтеза катализаторов с заранее заданными свойствами;	мероприятия текущего контроля успеваемости, устный опрос на зачете
Владеть: методами химического модифицирования твердотельных материалов с целью оптимизации их функциональных свойств	мероприятия текущего контроля успеваемости, устный опрос на зачете