

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Химический факультет

Кафедра неорганической химии

УТВЕРЖДЕНО
методической комиссией
кафедры неорганической химии

Марикуца Артем Валерьевич

**Определение свойств поверхности веществ
методами термопрограммируемого анализа**

Учебно-методическое пособие

Москва 2020

Настоящее учебно-методическое пособие предназначено для студентов химических специальностей, преподавателей и научных сотрудников, специализирующихся в области синтеза и исследования неорганических веществ и материалов, химии твердого тела, катализа и др. Рассмотрены теоретические основы, экспериментальные подходы и методики определения удельной площади поверхности методом низкотемпературной адсорбции азота, определения окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств поверхности твердых веществ и материалов методами термопрограммируемого восстановления, термопрограммируемого окисления, адсорбции и термопрограммируемой десорбции с использованием молекул водорода, кислорода, аммиака, диоксида углерода.

Пособие одобрено методической комиссией кафедры неорганической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. В разработке и обсуждении пособия приняли участие к.х.н. Васильев Р.Б., к.х.н. Смирнов А.В.

Содержание

1.	Введение	3
2.	Определение удельной площади поверхности	3
2.1.	Расчетный метод	4
2.2.	Низкотемпературная адсорбция азота по методу БЭТ	6
2.2.1.	Основы метода [2, 3].....	6
2.2.2.	Техника эксперимента	9
2.2.3.	Методика измерения	11
2.3.	Контрольные вопросы	13
3.	Определение окислительно-восстановительной активности поверхности.....	13
3.1.	Термопрограммируемое восстановление (ТПВ) водородом	14
3.1.1.	Основы метода [7-9].....	14
3.1.2.	Техника эксперимента	19
3.1.3.	Методика эксперимента.....	20
3.2.	Термопрограммируемое окисление (ТПО) кислородом	22
3.2.1.	Основы метода [9]	22
3.2.2.	Техника эксперимента	24
3.2.3.	Методика эксперимента	25
3.3.	Контрольные вопросы	27
4.	Определение кислотно-основных свойств поверхности.....	27
4.1.	Определение кислотно-основных центров методом термопрограммируемой десорбции (ТПД).....	29
4.1.1.	Основы метода	30
4.1.2.	Техника эксперимента	31
4.1.3.	Методика эксперимента.....	32
4.2.	Контрольные вопросы	35
5.	Литература.....	36

1. Введение

Исследование свойств веществ физико-химическими методами с необходимостью включает в себя использование зонда. Взаимодействие зонда с изучаемым объектом сопровождается появлением аналитического сигнала, обработка которого позволяет получить информацию об объекте исследования. В качестве зонда в различного рода методах применяются химические вещества определенной природы (кислотно-основное и окислительно-восстановительное титрование, гравиметрия, термодесорбция зондовых молекул), электромагнитное излучение в различных диапазонах частот (дифракционные и спектроскопические методы, микроскопия), физические поля: температура (термический анализ), магнитное поле (масс-спектрометрия, измерение магнитных свойств и эффекта Холла), электрическое поле (определение электрофизических свойств). Выбор метода исследования основан на том, что свойства зонда должны соответствовать изучаемому свойству объекта. В настоящей разработке описаны основные методы исследования свойств поверхности твердых веществ и материалов методами термопрограммируемого анализа с использованием зондовых молекул газов. В зависимости от изучаемого свойства поверхности, выбор зондовых молекул делается таким образом, чтобы они обладали комплементарными свойствами (адсорбционными, кислотно-основными, окислительно-восстановительными) по отношению к исследуемому свойству поверхности вещества.

2. Определение удельной площади поверхности

Существуют расчетные и экспериментальные подходы к определению удельной площади поверхности твердых веществ. Расчетный метод исходит из геометрических представлений о форме и размере частиц, из которых состоит вещество. Экспериментальные методы различаются подходами к измерению площади поверхности. Адсорбционные методы основаны на определении адсорбционной емкости поверхности образца по отношению к зондовым молекулам. К этому типу относится наиболее распространенный и стандартный метод определения удельной площади поверхности – низкотемпературная адсорбция азота по методу Брунауэра-Эмметта-Теллера (БЭТ). Другой подход направлен на измерение газовой проницаемости твердых образцов, которая пропорциональна их площади поверхности, в потоке воздуха с перепадом давления. Однако данный метод не используется в исследовательской практике. Измерение удельной площади поверхности по воздухопроницаемости непригодно для исследования материалов с развитой поверхностью (нанокристаллических, микро- и мезопористых и т.п.). Значительная часть микроструктуры образца практически не задействована в сопротивлении ламинарному потоку газа, и остается неучтенной в основном уравнении воздухопроницаемости (Козени-Кармана). Были предложены и другие, не применяемые в современности, способы измерения удельной площади поверхности. В гравиметрическом методе мерой площади поверхности образца служит разница масс адсорбента до и после выдерживания его в насыщенном паре адсорбата,

например, бензола. Вместо насыщения парами также предлагалось формирование пленки жидкого адсорбата (масла) на поверхности образца (способ Крамера). Количественно адсорбцию также можно определять калориметрическим способом (Гаркинса-Юра) по количеству теплоты конденсации, выделяющейся при погружении образца, насыщенного парами адсорбата, в жидкий адсорбат.

2.1. Расчетный метод

Расчетный метод предполагает наличие взаимосвязи между средним размером частиц и удельной площадью поверхности поликристаллического вещества. Данный способ, однако, чаще всего применяется для обратного расчета, а именно, определения среднего размера частиц, если известна удельная площадь поверхности. При этом необходимо предположение о преобладающей морфологии частиц вещества. Определить преобладающую форму частиц возможно только на основе результатов исследования вещества методами электронной микроскопии. Наиболее часто предполагается, что частицы имеют форму, близкую к сферической. Такое приближение зачастую оправдано и экспериментально обосновано исследованием с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, рис. 1а). Площадь поверхности сферической частицы диаметром d равна: $s = 4\pi(d/2)^2$. Масса одной частицы равна произведению её плотности ρ и объема: $m = \rho 4/3\pi(d/2)^3$. При этом плотность считается равной плотности монокристалла, поскольку частица предполагается не содержащей внутренних пустот. Отношение площади частицы к её массе есть расчетная величина удельной площади поверхности ($S_{расч., уд.}$) сферической частицы, имеющей средний диаметр d и плотность ρ :

$$S_{расч., уд.} = 6/\rho d \text{ (м}^2/\text{г)} \quad (1).$$

Аналогичным образом можно вывести связь между удельной площадью поверхности и характерным размером частиц другой формы (кубической, цилиндрической, многогранной и т.п.), если морфология исследована непосредственными экспериментальными методами.

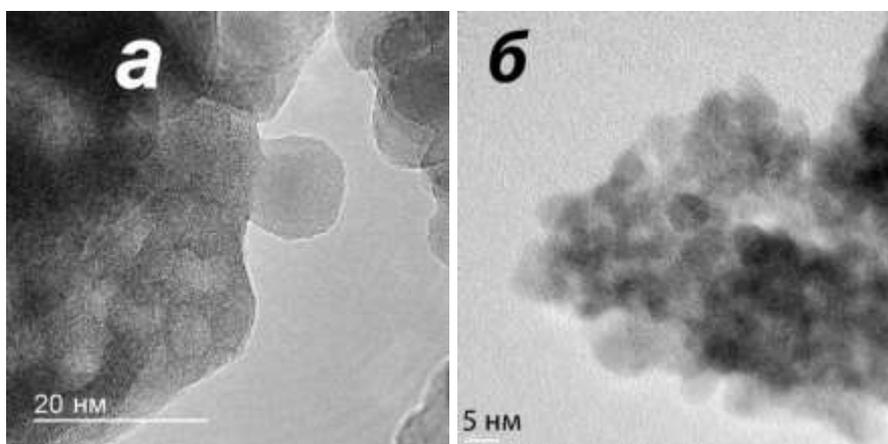


Рисунок 1. (а) Микрофотография просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, показывающая наночастицу оксида цинка с близкой к сферической форме на

поверхности оксида индия; композит был синтезирован золь-гель методом. (б) Микрофотография просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, изображающая агломерат наночастиц диоксида олова, синтезированных золь-гель методом.

Расчет удельной площади поверхности по формуле (1) предполагает, что вся внешняя поверхность частиц доступна для контакта с внешней средой, например, для адсорбции молекул газа. Таким образом, частицы рассматриваются как полностью диспергированные и не контактирующие между собой. Не учитывается агломерация частиц в более крупные агрегаты, склонность к которой возрастает тем сильнее, чем меньше размер частиц. Агломерация частиц свойственна нанокристаллическим материалам (рис. 1б). Наночастицы характеризуются относительно высокой долей поверхностных атомов или ионов в общем их количестве и потому обладают высокой свободной поверхностной энергией. Агломерация уменьшает поверхностную энергию наночастиц. Очевидно, уменьшается и доля поверхности частиц, доступной для взаимодействия с внешней средой. С другой стороны, если площадь удельной поверхности определена экспериментальным независимым методом ($S_{\text{эксп., уд.}}$), к примеру, методом низкотемпературной адсорбции азота, то полученная величина характеризует доступную для адсорбции газа поверхность образца. Отношение расчетного и экспериментального значений удельной площади поверхности определяется как степень агломерации ($N_{\text{аглом}}$), т.е. среднее число частиц, образующих агломерат:

$$N_{\text{аглом}} = S_{\text{расч., уд.}}/S_{\text{эксп., уд.}} = 6/\rho d \cdot S_{\text{эксп., уд.}} \quad (2).$$

При этом подразумевается, что тем или иным способом определен средний размер отдельных частиц (d), например, по данным анализа распределения частиц по размерам методом ПЭМ (рис. 1). Кроме того, в качестве приближения к среднему размеру нанокристаллов может быть принята величина области когерентного рассеяния, рассчитанная по уширению пиков рентгеновской дифракции. Далее, если установлено, что реальная площадь удельной поверхности ($S_{\text{эксп., уд.}}$) меньше, чем суммарная площадь поверхности отдельных частиц (т.е. $S_{\text{расч., уд.}}$), то это можно объяснить агрегацией $N_{\text{аглом}}$ количества частиц в более крупный агломерат. Причем, если форму агломерата можно приближенно считать близкой к сферической и пренебречь возможностью наличия развитой поверхности внутри агломерата (т.е. считая плотность агломерата равной плотности отдельной частицы), то его удельная площадь поверхности может также быть оценена по уравнению (1), с тем отличием, что вместо диаметра отдельной частицы d подразумевается средний диаметр агломерата (D). отождествляя рассчитанную таким образом удельную площадь поверхности агломерата с её экспериментальным значением ($S_{\text{эксп., уд.}}$) для всего образца, получаем, что $S_{\text{эксп., уд.}} = 6/\rho D$. Отношение размеров агломерата и отдельной частицы, в соответствии с уравнением (2), показывает среднее число частиц в одном агломерате, а именно степень агломерации $D/d = S_{\text{расч., уд.}}/S_{\text{эксп., уд.}} = N_{\text{аглом}}$.

2.2. Низкотемпературная адсорбция азота по методу БЭТ

Метод БЭТ является наиболее достоверным экспериментальным способом определения удельной площади поверхности материалов с развитой микроструктурой и пористостью. Основа метода – теория полимолекулярной адсорбции (поликонденсации) газа на поверхности твердого тела, разработанная и впервые опубликованная С. Бруннауэром, П.Х. Эмметтом и Э. Теллером в 1938 году [1]. По инициалам фамилий ученых эта модель и метод определения удельной площади поверхности получили аббревиатуру БЭТ.

2.2.1. Основы метода [2, 3]

В отличие от модели монослойной адсорбции (Ленгмюра), модель БЭТ рассматривает физическую адсорбцию в условиях, близким к условиям конденсации пара, т.е. равновесия пар-жидкость. Модель БЭТ основана на ряде положений.

а) Адсорбция молекул газа происходит в несколько слоев на поверхность твердого тела. Каждая молекула первого слоя занимает одно адсорбционное место на поверхности твердого тела, а каждая молекула следующего слоя – одну молекулу предыдущего слоя (рис. 2).

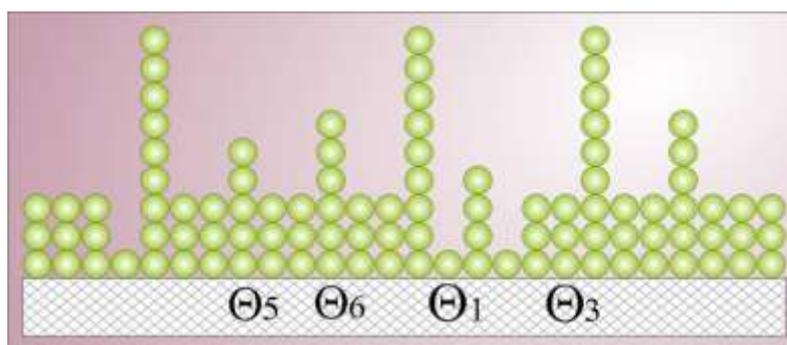


Рисунок 2. Модель многослойной адсорбции БЭТ. Символы Θ_i обозначают долю адсорбционных мест, занятых слоем из i молекул адсорбата.

б) В условиях конденсации насыщенного пара число адсорбированных слоев стремится к бесконечности, и формируется жидкая фаза.

в) Энергия адсорбции молекул первого слоя (E_1) соответствует взаимодействию адсорбат-адсорбент и отличается от энергии адсорбции молекул последующих слоев ($E_1 \neq E_n, n > 1$).

г) Энергия адсорбции молекул в любом слое выше первого соответствует взаимодействию адсорбат-адсорбат. Её величина не зависит номера слоя и равна с обратным знаком энтальпии конденсации пара в жидкость ($E_n = E_{n+1} = E_{\text{конд}}, n > 1$), т.е. энтальпии испарения.

д) Равновесие адсорбция-десорбция между молекулами газа и адсорбционными центрами на твердой поверхности устанавливается независимо от количества слоев адсорбированных молекул на каждом адсорбционном центре.

В модели БЭТ адсорбционные центры на поверхности вещества не дифференцируются по энергии взаимодействия с адсорбатом. Это, с одной стороны, обоснованно тем, что рассматривается физическая адсорбция. С другой стороны, это накладывает ограничения на природу адсорбируемого газа. Поскольку зондовые молекулы должны с одинаковой энергией адсорбироваться на любые адсорбционные центры поверхности (центры физической адсорбции), недопустимо чтобы происходила хемосорбция, т.е. специфичное связывание с центрами определенной химической природы (катионы, анионы, ОН-группы, атомы металлов и неметаллов). Наиболее универсальными зондовыми молекулами для измерения площади поверхности разнообразных по свойствам веществ являются молекулы инертных газов (кроме гелия). Гелий не используется как адсорбент в методе БЭТ, т.к. полимолекулярная адсорбция Не не соответствует основным положениям модели: энергии взаимодействия адсорбат-адсорбент и адсорбент-адсорбент близки, поэтому невозможно определить количество молекул в первом слое [4]. Кроме того, адсорбция гелия на поверхности твердых веществ предполагает охлаждение до температуры 4 – 15 К и повышение давления до 30 атм [5, 6]. В стандартном исполнении, в методе измерения удельной площади поверхности используется азот. Существуют также методики с использованием аргона и даже паров воды при комнатной температуре. Однако последнее не применяется в научной практике, поскольку на поверхности большинства соединений полярные молекулы воды подвергаются хемосорбции (в т.ч. сопровождающейся диссоциацией хемосорбированных молекул воды), а энергия взаимодействия адсорбат-адсорбент в значительной мере неоднородна, если на поверхности вещества находятся центры с различными эффективными зарядами.

Если обозначить за Θ_n долю адсорбционных центров поверхности, занятых слоем из n молекул адсорбата (рис. 2), то равновесие адсорбции-десорбции можно выразить следующими уравнениями и соответствующими константами равновесия:

$$\Theta_0 + N_{2(\text{газ})} = \Theta_1 \quad K_1 = \Theta_1/p\Theta_0 \sim \exp(-E_1/RT) \quad (3);$$

$$\Theta_{n-1} + N_{2(\text{газ})} = \Theta_n \quad K_n = \Theta_n/p\Theta_{n-1} \sim \exp(-E_{\text{конд}}/RT) \quad \text{при } n > 1 \quad (4).$$

По предположению (б), равновесие (4) равносильно конденсации насыщенного пара (при давлении насыщенного пара $p_{\text{нас}}$) в жидкость. Тогда константа адсорбции во всех слоях выше первого равна:

$$K_n = 1/p_{\text{нас}} \quad \text{при } n > 1 \quad (5).$$

Отношение констант равновесия адсорбции в 1-м слое к константе адсорбции последующих слоев (т.е. к константе конденсации насыщенного пара), называется константой БЭТ (С):

$$K_1/K_n = K_1 \cdot p_{\text{нас}} = C \quad (6).$$

По индукции, все последовательные значения Θ_n можно выразить через Θ_0 , используя уравнения (3) – (6):

$$\Theta_n = \Theta_0 \cdot K_1 \cdot p \cdot (p/p_{нас})^{n-1} = \Theta_0 \cdot C \cdot (p/p_{нас})^n \quad \text{при } n \geq 1 \quad (7).$$

Общая доля адсорбционных центров на поверхности равна 1:

$$\theta_0 \left\{ 1 + C \times \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{p}{p_{нас}} \right)^n \right\} = 1 \quad (8).$$

Полимолекулярная адсорбция происходит при $p < p_{нас}$. Сумма в уравнении (8) равна:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{p}{p_{нас}} \right)^n = \frac{p/p_{нас}}{1-p/p_{нас}} \quad (9).$$

Тогда доля свободных адсорбционных центров равна:

$$\theta_0 = \frac{1-p/p_{нас}}{1+C(p/p_{нас}-1)} \quad (10).$$

Уравнение материального баланса для общего количества адсорбированных молекул (v) выражается через произведение количества молекул, которые могут полностью заполнить 1-й слой (v_m) и доли занятых адсорбционных мест (Θ_n) с учетом количества слоев молекул на каждом из них:

$$v = v_m \times \sum_{n=1}^{\infty} n \cdot \theta_n = \theta_0 C \times \sum_{n=1}^{\infty} \left(n \cdot \frac{p}{p_{нас}} \right)^n \quad (11).$$

Числовой ряд в правой части (11) представляет собой производную по $p/p_{нас}$ от суммы в левой части (9). Подставляя в (11) производную от правой части (9) по $p/p_{нас}$ и с учетом выражения для θ_0 (уравнение 10), выражается изотерма адсорбции БЭТ: $v = \frac{v_m C p/p_{нас}}{\{1+(C-1)p/p_{нас}\} \times (1-p/p_{нас})}$. Для удобства её записывают в обратных величинах в виде:

$$\frac{p/p_{нас}}{v(1-p/p_{нас})} = \frac{(C-1)p/p_{нас}}{v_m C} + \frac{1}{v_m C} \quad (12).$$

Искомая величина в измерениях изотермы БЭТ – это емкость монослоя v_m , являющаяся мерой площади поверхности. Площадь поверхности ($S_{БЭТ}$) равна произведению v_m на площадь, занимаемую одной молекулы адсорбата. Для молекулы N_2 она составляет $S(N_2) = 16.2 \text{ \AA}^2$. Измеряемые параметры – общее количество адсорбированного газа v и его парциальное давление $p/p_{нас}$. Графически изотерма БЭТ (12) представляет собой линейную зависимость в координатах $\frac{p/p_{нас}}{v(1-p/p_{нас})} - p/p_{нас}$ (рис. 3), наклон которой (a) соответствует:

$$a = (C - 1)/v_m C \quad (13),$$

а пересечение с осью ординат (b) дает величину:

$$b = 1/v_m C \quad (14).$$

Сравнивая обе величины, находят емкость монослоя v_m , а следовательно, и площадь поверхности образца. Погрешность метода составляет не менее 5 – 10 % измеряемой величины. Точность определения площади поверхности зависит от микроструктуры вещества. Для микропористых материалов (например, активированного угля) значения площади поверхности методом БЭТ получаются завышенными. Это обусловлено капиллярной конденсацией азота в микропорах, вызывающей повышение общей величины адсорбции.

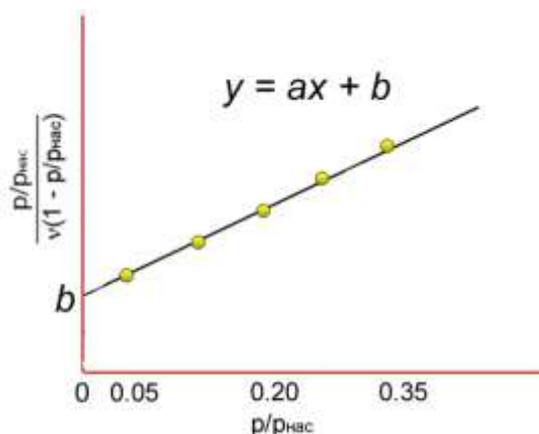


Рисунок 3. Линейное графическое представление изотермы адсорбции БЭТ.

2.2.2. Техника эксперимента

Изотерма адсорбции азота для определения удельной площади поверхности методом БЭТ измеряется при температуре кипения жидкого азота (77 К) и парциальном давлении $p/p_{нас} = 0.05 - 0.30$. Эти условия, способствующие полимолекулярной адсорбции, можно рассматривать как промежуточные между условиями мономолекулярной адсорбции (по Ленгмюру) и условиями конденсации насыщенного пара. Ограничение возможных значений парциального давления ($p/p_{нас} < 1$) обусловлено тем экспериментальным фактом, что линейная зависимость изотермы БЭТ (12) в координатах $\frac{p/p_{нас}}{v(1-p/p_{нас})} - p/p_{нас}$ соблюдается в интервале $p/p_{нас} \approx 0.05 - 0.35$. Причина в том, что большинство твердых образцов содержит поры, в которых конденсируется жидкий азот при более высоких парциальных давлениях. Для микропористых материалов конденсация происходит и при относительном давлении $p/p_{нас} < 0.30$. В качестве газа-разбавителя для создания нужного парциального давления азота обычно используется гелий. Из-за намного меньшей температуры кипения ($T = 4$ К) гелий не конденсируется на поверхности и не влияет на адсорбцию азота в условиях эксперимента.

В зависимости от схемы измерительного прибора, эксперименты по адсорбции азота проводятся либо в стационарной газовой среде, либо в потоке газа. В стационарном режиме образец предварительно вакуумируется, а затем дозированно вводится N_2 до достижения необходимого значения $p/p_{нас}$. Вакуумирование накладывает ограничения на измерение удельной площади поверхности летучих веществ и микроструктур,

чувствительных к перепадам давления. В проточном режиме газовая смесь $N_2:He$ пропускается через исследуемый образец (или над его поверхностью) без предварительного вакуумирования.

Существует два метода измерения изотермы адсорбции БЭТ: однотоочный и многотоочный. В многотоочном методе измеряют несколько величин адсорбции v при нескольких значениях парциального давления азота в допустимом диапазоне ($p/p_{нас} = 0.05 - 0.30$), а результаты представляют в виде графической зависимости (рис. 3), из которых путем линеаризации и решая систему уравнений (13-14) находят емкость монослоя. Многотоочные измерения более достоверно оценивают площадь поверхности, но более длительны, поскольку необходимо провести несколько циклов адсорбции-десорбции азота при различных значениях парциального давления. Однотоочный метод экспрессный, т.к. адсорбция проводится из газовой смеси только с одним заданным значением парциального давления азота $p/p_{нас}$. Однако результат получается с той или иной величиной ошибки. В однотоочном методе предполагается, что константа адсорбции 1-го слоя молекул намного превышает константу конденсации, так что константа БЭТ $C \gg 1$ (уравнение 6). При этом условии, справедливом для большинства поверхностей, уравнение изотермы БЭТ (12) можно значительно упростить:

$$v_m = v(1 - p/p_{нас}) \quad (15).$$

Относительное расхождение величин для емкости монослоя, определенной многотоочным методом $v_{m(м.т.)}$, и оцененной однотоочным методом $v_{m(о.т.)}$, выражается из уравнений (12) и (15) и равно:

$$\frac{v_{m(м.т.)} - v_{m(о.т.)}}{v_{m(м.т.)}} = \frac{1 - p/p_{нас}}{1 + (C - 1)p/p_{нас}} \quad (16).$$

Относительная ошибка определения однотоочным методом уменьшается при больших значениях $C \gg 1$ (исходное предположение), а также при увеличении давления газа. Таким образом, с учетом допустимого диапазона давлений, оптимальным условием для измерения поверхности однотоочным методом является $p/p_{нас} = 0.30$. Многочисленные сравнительные измерения показали, что для большинства твердых веществ и материалов относительная ошибка однотоочного метода БЭТ не превышает 5 %, что соответствует величине $C > 50$ при $p/p_{нас} = 0.3$. Пользуясь уравнением (15), можно ввести калибровочный коэффициент для однотоочного измерения удельной площади поверхности ($S_{БЭТ}$) в зависимости от объема газообразного азота $V(N_2)$, поглощаемого при адсорбции или выделяющегося при десорбции. Если калибровка проводится в стандартных условиях при $p(N_2) = 1$ атм и $T = 298$ К, то в случае измерений при $p/p_{нас} = 0.3$ калибровочный объем, равный 1 мл газообразного N_2 , соответствует площади поверхности:

$$S_{\text{БЭТ,калибр}} = S_{N_2} \times N_A \times v_m = S_{N_2} \times N_A \times v \left(1 - \frac{p}{p_{\text{нас}}}\right) = 16.2 \cdot 10^{-20} \times 6.02 \cdot 10^{23} \times 0.7 \frac{1 \cdot 0.101325}{8.31 \cdot 298} = 2.79 \text{ (м}^2\text{/мл)} \quad (17).$$

2.2.3. Методика измерения

1) Подготовка образца

Порошкообразные образцы необходимо тщательно перетереть. Гранулировать порошки не требуется, т.к. измерения проходят в квазиравновесных условиях, и молекулы адсорбата достигнут за время охлаждения всю доступную для физической адсорбции поверхность.

Навеска образца помещается в ампулу. Масса навески берется в соответствии с техническим руководством измерительного прибора в зависимости от чувствительности детектора. Поскольку удельная площадь поверхности будет рассчитана как отношение площади поверхности навески к её массе, необходимо точное значение массы, взвешивание нужно проводить на аналитических весах.

При необходимости и если это допустимо для исследуемого вещества, образец предварительно нагревается в вакууме (если эксперимент проводится в статических газовых условиях) или в токе гелия (в проточных условиях) для удаления адсорбированных из воздуха молекул. Молекулы воды могут конденсироваться в порах, вызывая занижение величины поверхности образца. Для удаления физически сорбированной воды достаточно нагревание до температуры 150 – 200 °С в течение 1 ч. Дегазация образца может повлиять на точное значение его массы. Чтобы это учесть, точную массу навески целесообразно определять по разности масс пустой ампулы и ампулы с образцом после измерений адсорбции-десорбции азота.

2) Измерение адсорбции азота

Процесс измерения адсорбции и десорбции азота во многих современных приборах автоматизирован. При измерениях *в статических условиях* подготовленный образец в ампуле, заполненной гелием, погружается в сосуд Дьюара, заполненный жидким азотом. Ампула вакуумируется и охлаждается до $T = 77$ К. Измеряется внешнее давление, которое соответствует давлению насыщенного пара азота при $T = 77$ К. Далее дозированно вводится газообразный азот до достижения нужного давления в ампуле в диапазоне $p/p_{\text{нас}} = 0.05 - 0.30$ атм (многоточечный метод) или $p/p_{\text{нас}} = 0.30$ атм (одноточечный метод) Отмеряется объем введенного азота (V_{N_2}). В *многоточечном методе* объем поглощенного азота пересчитывается на количество моль N_2 (в зависимости от условий дозировки) и представляется в виде зависимости от $p/p_{\text{нас}}$ в координатах изотермы БЭТ (12) или графически (рис. 3). Определяется емкость монослоя v_m (моль) и площадь поверхности образца:

$$S_{\text{БЭТ}} = S_{N_2} \times N_A \times v_m = 16.2 \cdot 10^{-20} \times 6.02 \cdot 10^{23} \times v_m \text{ (м}^2\text{)} \quad (18).$$

Для расчета площади поверхности *одноточечным методом* достаточно воспользоваться калибровочным коэффициентом (17). Для этого важно, чтобы условия калибровки и измерений были одинаковыми. Больше влияние на точность измерения оказывает внешнее давление, чем температура. Калибровку рекомендуется проводить не реже, чем 1 раз в день.

Измерения в проточном режиме проводятся в токе газовой смеси $N_2:He$ при общем давлении 1 атм и парциальном давлении азота $p(N_2) = 0.05 - 0.30$ атм (многоточечный метод) или $p(N_2) = 0.30$ атм (одноточечный метод). Скорость потока должна быть небольшой (зависит от геометрии ампулы, рекомендуемая скорость потока обычно указана в руководствах к приборам), чтобы адсорбция протекала в квазиравновесных условиях. Газовая смесь пропускается через ампулу с образцом при комнатной температуре до прекращения изменений показания детектора, вызванных изменением состава газового потока после подготовки образца. Далее, образец в ампуле погружается в сосуд Дьюара, заполненный жидким азотом. Образец охлаждается до $T = 77$ К. При этом из-за резкого охлаждения находящегося в ампуле газа и уменьшения его объема, скорость потока в первые моменты охлаждения снижается, а затем восстанавливается по мере поступления новых объемов газовой смеси. Это вызывает ложный отклик детектора. Благодаря различной динамике, процессы спада-восстановления потока (зависит от скорости потока) и адсорбции азота на поверхности вещества в ампуле не интерферируют. Отклик детектора на перепад скорости потока необходимо вовремя зафиксировать. Далее, по мере полимолекулярной адсорбции N_2 на поверхности образца, содержание азота в смеси $N_2:He$ уменьшается, что регистрируется детектором. По достижении равновесия адсорбции, в потоке восстановится исходное соотношение $N_2:He$, и показания детектора вернуться к исходному значению (базовая линия). Пользуясь калибровкой детектора, определяется объем азота, поглощенного в результате адсорбции. Обработка результатов аналогична тому, как описано выше для статических измерений. В *многоточечном методе* площадь поверхности рассчитывается по уравнению (18) с помощью параметров экспериментально измеренной изотермы БЭТ. В *одноточечном методе* показания детектора сразу могут быть откалиброваны в единицах площади поверхности (m^2), используя коэффициент (17).

3) Десорбция азота и расчет удельной площади поверхности

После фиксирования объема адсорбированного при $T = 77$ К газообразного азота ампулу с образцом нагревают до комнатной температуры на воздухе или погрузив в емкость с водой. При этом происходит десорбция азота с поверхности вещества. Парциальное давление N_2 в газовой смеси $N_2:He$ повышается, что регистрируется приборным детектором. По его показаниям можно зафиксировать объем

десорбированного азота и рассчитать площадь поверхности образца ($S_{БЭТ}$) многоточечным или однотоочечным методом так же, как при расчетах по адсорбции (уравнения 17, 18).

Измерения в проточных условиях, как правило, дают завышенное значение для объема десорбированного газа, по сравнению с объемом адсорбированного N_2 . Это связано с расширением газа вследствие нагревания и повышением скорости потока. Десорбция при нагревании происходит быстрее, чем полимолекулярная адсорбция при $T = 77$ К. Поэтому отклик детектора на увеличение содержания азота интерферирует с откликом на увеличение потока. Если масса навески достаточно велика, так чтобы суммарная измеренная площадь поверхности находилась в диапазоне $1 - 10$ м², то расхождение результатов измерения адсорбции и десорбции азота не превышает погрешности метода (5 – 10 %).

По достижении комнатной температуры внешнюю часть ампулы необходимо осушить от конденсата влаги и взвесить. По разнице масс ампулы с образцом и пустой ампулы рассчитывается масса навески m и удельная площадь поверхности:

$$S_{БЭТ,уд} = S_{БЭТ}/m \quad (\text{м}^2/\text{г}) \quad (19).$$

2.3. Контрольные вопросы

- 1) Что может использоваться в качестве зондовых молекул для определения удельной площади поверхности?
- 2) На каких предположениях основана модель полимолекулярной адсорбции БЭТ?
- 3) Какова погрешность метода БЭТ для определения удельной площади поверхности?
- 4) Каким образом вычислить расчетную величину удельной поверхности материала, состоящего из частиц цилиндрической формы с известными длиной и диаметром?
- 5) Что показывает отношение экспериментально определенной величины удельной площади поверхности к величине удельной площади поверхности, рассчитанной исходя из среднего размера ОКР поликристаллического материала?

3. Определение окислительно-восстановительной активности поверхности

Определение окислительно-восстановительных способности поверхности – важный этап в исследовании оксидов металлов (реже халькогенидов, галогенидов и др. соединений) и металлов, нанесенных на оксидный носитель. Функциональные материалы, для которых важно определение окислительно-восстановительных свойств поверхности, включают гетерогенные катализаторы, химические сенсоры, твердые электролиты, и др. Универсальный экспериментальный подход к исследованию окислительных или восстановительных свойств поверхности – термопрограммируемое восстановление водородом или окисление кислородом, соответственно.

3.1. Термопрограммируемое восстановление (ТПВ) водородом

3.1.1. Основы метода [7-9]

Оптимальной зондовой молекулой для определения окислительной способности объекта является водород. В большинстве случаев окислительная способность изучается в отношении систем, содержащих в своей структуре или на поверхности те или иные формы кислорода. В таком случае единственным газообразным продуктом окисления водорода является вода. Определение содержания H_2O и H_2 в газовой фазе не представляет сложности для современных детекторов, кроме того, эти газы можно разделить с помощью осушителя или по разности температур конденсации. Таким образом, можно количественно детектировать поглощение водорода из исходного газа и/или выделение воды как продукта взаимодействия. В случае других соединений (галогенидов, халькогенидов), продуктом восстановления водородом является соответствующий гидрид H_xY (галогеноводороды, возможно, сероводород). Это не представляет сложностей для определения состава газовой фазы, содержащей H_2 и H_xY , но создает коррозионную среду, контакт которой с газовыми линиями измерительного прибора и детектором нежелателен.

Термодинамическая возможность восстановления твердого оксида водородом определяется отрицательным изменением свободной энергии Гиббса в результате реакции:



$$\Delta G = \Delta H^0 + T \times \left\{ R \cdot \ln \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} - \Delta S^0 \right\} < 0 \quad (21).$$

Метод ТПВ ограничен в исследовании летучих веществ и веществ, продукты восстановления которых летучи. Например, оксиды MoO_3 и WO_3 не следует нагревать выше $700 - 750 \text{ }^\circ\text{C}$ из-за заметной сублимации при более высокой температуре, а восстановление оксида ZnO при температуре выше $900 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к образованию паров цинка. Осаждение твердых веществ в газовых соединениях экспериментальной установки и детектора нежелательно.

Кислород в исходном соединении MO_x (уравнение 20) может представлять собой как анионы в структуре оксида ($MO_{x(тв)}$), так и адсорбированные формы кислорода на поверхностных атомах ($M_{(пов)}$). В случае восстановления лишь поверхностного кислорода, в выражении для энергии Гиббса (21) под логарифмом следует учесть отношение долей свободных (восстановленных) и занятых кислородом (окисленных) адсорбционных центров. Присутствие водяного пара в системе обусловлено выделением воды в ходе реакции восстановления.

Изменение энтропии в результате реакции (20) равно:

$$\Delta S^0 = S_{H_2O_{(г)}}^0 - S_{H_2_{(г)}}^0 - (S_{MO_{x_{(тв)}}}^0 - S_{M_{(тв\ или\ ж)}}^0) \quad (22).$$

Поскольку основной вклад в энтропию системы вносят газы, изменение энтропии в ходе восстановления положительно $\Delta S^0 > 0$. Величина ΔG^0 для реакции восстановления большинства оксидов водородом уменьшается при увеличении температуры (рис. 4). Значительной величины разность энтропии твердых веществ может достигать в случае восстановления фазы оксида сложного состава или содержащего высокую концентрацию дефектов, например, оксидов ванадия, шпинелей состава M_3O_4 , Cu_2O , Ag_2O , U_3O_8 . Напротив, если восстанавливается только поверхностный кислород, то разность энтропии продуктов и исходных веществ почти полностью составляет $\Delta S^0 \approx S^0(H_2O) - S^0(H_2) = 58$ Дж/К (при 298 К).

Изменение энтальпии при восстановлении определяется энтальпией образования исходного вещества и энтальпией фазовых переходов его восстановленной формы, если они происходят при нагревании:

$$\Delta H^0 = \Delta_f H^0(H_2O_{(г)}) - 1/x \cdot \{ \Delta_f H^0(MO_{x_{(тв)}}) - \Delta_f H^0(M_{(тв\ или\ ж)}) \} \quad (23).$$

В соответствии с термодинамическим циклом, второе слагаемое в уравнении (23) пропорционально средней энергии связи М-О:

$$\begin{aligned} -1/x \cdot \{ \Delta_f H^0(MO_{x_{(тв)}}) - \Delta_f H^0(M_{(тв\ или\ ж)}) \} &= E(M-O) - 1/x \cdot \{ \Delta_{ам} H^0(M_{(тв\ или\ ж)}) - \\ &- \Delta_f H^0(M_{(тв\ или\ ж)}) \} - 1/2 \cdot \Delta_{дисс} H^0(O_{2(г)}) \end{aligned} \quad (24).$$

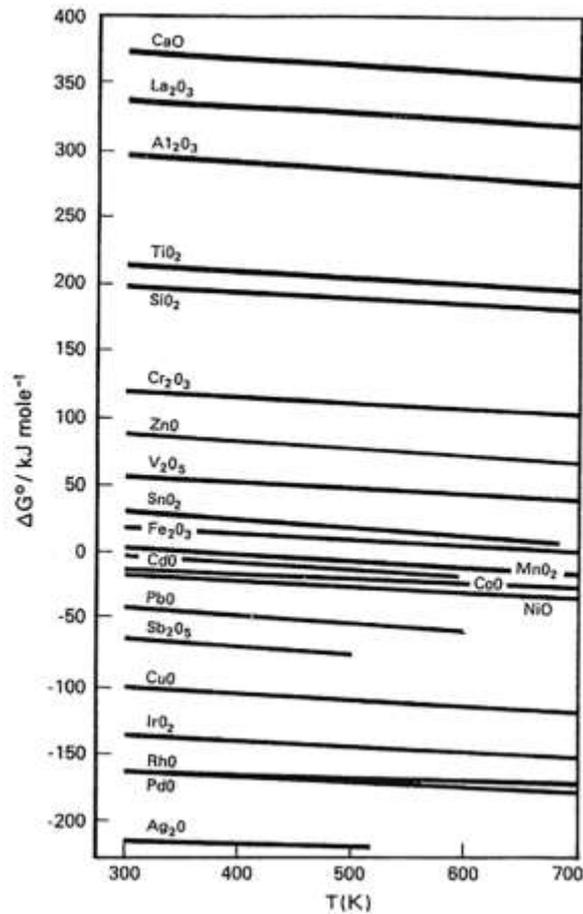


Рисунок 4. Зависимость ΔG^0 реакции восстановления оксидов металлов водородом от температуры [7].

В уравнении (24) энергия связи М-О в твердом оксиде MO_x определяется как минимальная энергия, необходимая для перевода $1/x$ формульных единиц MO_x в атомарное состояние в газовой фазе. Если в ходе ТПВ восстанавливается адсорбированный кислород на поверхности носителя М, то разность стандартных энтальпий образования окисленной и восстановленной твердой фазы есть просто энтальпия адсорбции. В случае молекулярно-адсорбированного кислорода (в форме O_2 , O_2^- , или O_2^{2-}) энтальпия адсорбции определяется энергией связи М- O_2 (пов), а в случае диссоциативной адсорбции кислорода (в форме O^- или O^{2-}) – разностью энергий связи М- O (пов) и энергией связи в молекуле O_2 :

$$-\{\Delta_f H^0(M-O_2(\text{пов})) - \Delta_f H^0(M(\text{пов}))\} = E(M-O_2(\text{пов})) \quad \text{молекулярно-адсорбированный} \\ \text{кислород} \quad (25),$$

$$-\{\Delta_f H^0(M-O(\text{пов})) - \Delta_f H^0(M(\text{пов}))\} = E(M-O(\text{пов})) - \frac{1}{2} \cdot \Delta_{\text{дисс}} H^0(O_2(\text{г})) \quad \text{атомарно-} \\ \text{адсорбированный кислород} \quad (26).$$

Таким образом, температура, при которой становится возможным восстановление водородом, как следует из уравнений (21, 23-26), является характеристикой энергии связи с кислородом на поверхности или в объеме исследуемого вещества:

$$T > \frac{E_{(M-O)}}{\Delta S^0 + R \cdot \ln \frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}}} + Z \quad (27),$$

где параметр Z включает отношение энтальпии образования водяного пара, и других термодинамических величин, входящих уравнения (24) и (26), в зависимости от того, какая форма кислорода участвует в реакции восстановления, к общему знаменателю $\left\{ \Delta S^0 + R \cdot \ln \frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}} \right\}$. По характерной температуре восстановления можно судить о природе участвующих в этом процессе веществ. Чем прочнее оксид (т.е. чем больше энергия связи металл-кислород и меньше стандартная энтальпия образования оксида), тем при более высокой температуре протекает его восстановление. Энергия связи с адсорбированными формами кислорода, как правило, существенно меньше энергии связи металл-кислород в объемной фазе оксида металла. Поэтому восстановление поверхностного кислорода протекает при меньшей температуре, чем восстановление объемной фазы оксида. По количеству поглощенного водорода в области низких и высоких температур можно оценить, соответственно, концентрацию адсорбированного на поверхности кислорода или степень превращения при восстановлении фазы оксида.

Точный расчет и предсказание температуры восстановления по уравнению (27) невозможны, т.к. помимо неучтенных термодинамических характеристик связи (ковалентный и ионный вклады, потенциалы ионизации металла и сродство к электрону кислорода), она зависит от кинетических параметров (энергия активации взаимодействия, механизм зародышеобразования восстановленной фазы, скорость диффузии газа) и экспериментальных условий (скорость нагрева и потока газа).

Линейная связь температуры и времени измерения в процессе ТПВ дает возможность оценить кинетические параметры реакции восстановления. Кинетика гетерогенного взаимодействия (уравнение 20) описывается законом действия масс [7]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} p_{(H_2)}^f (1 - \alpha)^g \quad (28),$$

где α – степень превращения твердого вещества, β – скорость нагрева, k_0 – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации восстановления, f и g – порядок реакции по водороду и окисленной форме вещества MO_x , соответственно. При соблюдении условия, что образец в ходе ТПВ находится в избытке водорода, давление водорода можно считать постоянным $p_{(H_2)}^f = const$. Решение дифференциального уравнения тогда дается интегральным выражением:

$$\int_{T_0}^T \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^g} = \frac{k_0}{\beta} p_{(H_2)}^f \times \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad (29).$$

Интеграл в правой части уравнения (29) находится численным методом, а левая часть определяется порядком реакции по окисленному твердому веществу, т.е. механизмом

реакции восстановления. Разработан ряд кинетических моделей для восстановления фазы твердого оксида водородом, в рамках которых получены аналитические зависимости $\alpha(T)$ [8]. Например, модель островкового роста восстановленной фазы на гранулах исходного оксида (рис. 5а) предсказывает S-образную зависимость степени превращения от температуры. Точка перегиба зависимости $\alpha(T)$ соответствует максимальной скорости изменения степени превращения, которая пропорциональна скорости поглощения водорода (рис. 5а). Напротив, модель послойного формирования восстановленной фазы на гранулах оксида, когда лимитирующей стадией является диффузия газа, предполагает равномерный рост степени превращения оксида и спад скорости поглощения водорода с увеличением температуры (рис. 5б) [8]. Наблюдаемые экспериментально зависимости $d\alpha/dT(T)$, как правило, не могут быть однозначно приписаны той или иной модели восстановления. Реальный процесс восстановления может быть многостадийным и иметь сложный механизм. Поэтому анализ вида зависимостей скорости поглощения H_2 от температуры бесперспективен. Тем не менее, энергия активации восстановления может быть оценена путем анализа зависимости температуры, отвечающей максимуму скорости поглощения водорода (T_{max}), от скорости нагрева (β). Условие экстремума для $d\alpha/dT$ при $T = T_{max}$, с использованием уравнения (28), выражается как:

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) = 0 = \frac{k_0 \cdot p_{(H_2)}^f}{\beta} \left\{ \frac{E_a}{RT^2} e^{-\frac{E_a}{RT}} (1-\alpha)^g - e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot g(1-\alpha)^{g-1} \cdot \frac{d\alpha}{dT} \right\} \quad (30),$$

из чего, с учетом равенства (28), следует:

$$\ln \frac{\beta}{T_{max}^2} = -\frac{E_a}{RT_{max}} + \ln \frac{E_a \cdot g(1-\alpha)^{g-1}}{k_0 R} \quad (31).$$

Таким образом, измеряя температуру максимума скорости поглощения водорода при разной скорости нагрева, по углу наклона линейной зависимости в координатах $\ln \frac{\beta}{T_{max}^2} - \left(\frac{1}{T_{max}} \right)$ можно определить энергию активации.

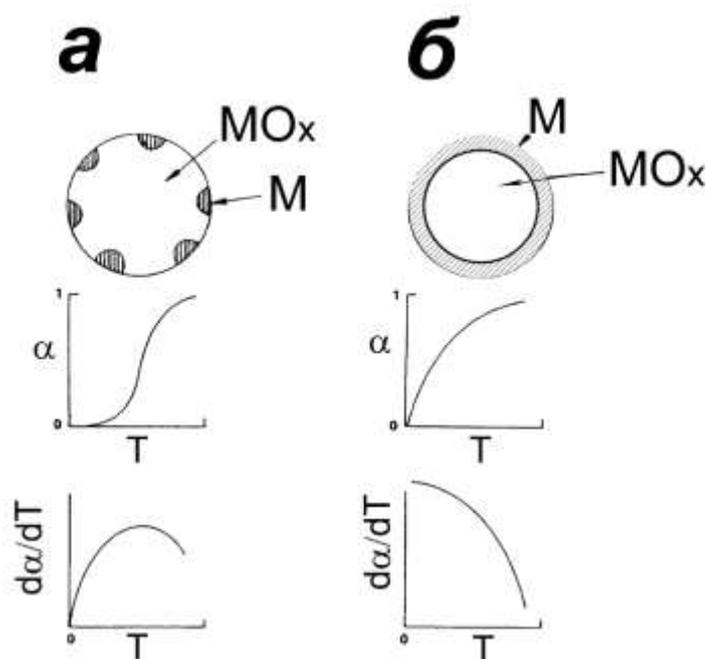


Рисунок 5. *Сверху: модели островного зародышеобразования (а) и послойного образования (б) восстановленной фазы М на поверхности зерен окисленной фазы MO_x в процессе ТПВ. Посередине: зависимости степени превращения окисленной фазы от температуры, соответствующие моделям островного (а) и послойного (б) формирования восстановленной фазы. Внизу: зависимости скорости изменения степени превращения окисленной фазы (пропорциональной скорости поглощения водорода) от температуры, соответствующие моделям островного (а) и послойного (б) формирования восстановленной фазы [7, 9].*

3.1.2. Техника эксперимента

Термопрограммируемое восстановление водородом проводится в проточных условиях. Через образец, помещенный в реактор, пропускается поток водорода, разбавленного инертным газом. Реактор при этом нагревается с постоянной скоростью. Лучшему разрешению по температуре регистрируемого количества поглощенного водорода способствуют повышение скорости потока газа и понижение скорости нагрева. Высокая скорость потока газа необходима также, чтобы над исследуемым образцом находился избыток H_2 на каждом этапе нагревания, а время задержки газового потока между реактором и детектором было минимальным, позволяя улучшить точность определения температуры восстановления. Практически точность определения температуры поглощения водорода не превышает 1 – 5 °С.

Регистрация поглощения водорода и/или выделения паров воды возможна масс/спектрометрическим детектором или детектором по теплопроводности (катарометром). Для разбавления водорода применяется аргон (чаще всего) или азот. Гелий непригоден в качестве инертного газа-носителя, так как теплопроводность и массовые числа He и H_2 близки, что затрудняет детектирование состава такой газовой смеси. Чувствительность детектора пропорциональна концентрации водорода только при относительно низком его содержании в газовой смеси, поэтому водород разбавляется инертным газом до уровня 1 – 10 об.% H_2 . При детектировании катарометром, во

избежание неопределенности за счет вкладов поглощающегося H_2 и выделяющейся H_2O в изменение теплопроводности, пары воды удаляют из газовой смеси. Это осуществляется с помощью ловушки, заполненной осушителем или охлажденной до температуры ниже температуры конденсации воды, но не ниже температуры конденсации инертного газа (Ar: $-185\text{ }^\circ\text{C}$, N_2 : $-196\text{ }^\circ\text{C}$). Для конденсации паров воды с содержанием на уровне 10 об. частей млн⁻¹, что соответствует остаточной влажности инертных газов высокой чистоты (ГОСТ), при общем давлении 1 атм необходимо охлаждение до температуры ниже $-60\text{ }^\circ\text{C}$. В качестве охлаждающей смеси для этого может быть использована равновесная смесь жидкого и замороженного спирта, например, изопропанола (температура плавления $-89.5\text{ }^\circ\text{C}$) или н-бутанола (температура плавления $-90.2\text{ }^\circ\text{C}$).

Калибровка детектора осуществляется введением в поток газовой смеси H_2 :(Ar или N_2) точно отмеренного объема чистого водорода, при этом необходимо зафиксировать внешние условия: температуру и давление. Кроме того, для калибровки может быть использован стандартный образец оксида металла, восстановление которого протекает при невысокой температуре и с минимальным числом стадий, например, Ag_2O , NiO , CuO , CdO .

3.1.3. Методика эксперимента

1) Подготовка образца и измерительной установки

Образцы могут быть исследованы без предварительной подготовки, однако целесообразно предварительно отжечь образец в токе сухого воздуха или кислорода, чтобы привести поверхность в окисленное состояние и очистить образец от физически адсорбированной воды. Порошкообразные образцы рекомендуется гранулировать, чтобы обеспечить газопроницаемость на всех стадиях эксперимента. В противном случае, в процессе восстановления возможна агломерация частиц оксида или расплавление продуктов восстановления, вплоть до образования сплошной непроницаемой пленки. Возникающий при этом перепад давления в реакторе до и после образца изменяет условия реакции и создает опасность разрушения реактора или выбивания его из держателя.

Навеска образца помещается в реактор. Масса навески должна быть небольшой, чтобы водород был в избытке в каждый момент времени в ходе ТПВ. С другой стороны, масса навески должна быть достаточной для того, чтобы поглощение H_2 и/или выделение H_2O могло быть зарегистрировано соответствующим детектором (отношение сигнал/шум > 3). Оптимальная масса образца указана в руководстве к прибору. При использовании детектора по теплопроводности (катарометра) для большинства оксидов оптимальная масса навески находится в пределах 5 – 30 мг. Образец помещается на зафиксированный в реакторе держатель, чтобы твердые частицы не перемещались из зоны нагрева относительно сильным газовым потоком. Держатель должен быть проницаем для газа и устойчив к нагреванию в присутствии водорода и кислорода (на стадии подготовки) вплоть до максимальной температуры, при которой измеряется ТПВ ($900 - 1100\text{ }^\circ\text{C}$). Этим

требованиям соответствует, например, кварцевая вата. В реактор над образцом помещается термопара для регистрации температуры. Зазор между термопарой и образцом должен быть ~1 мм, чтобы температура регистрировалась вблизи образца, но тепловой эффект реакции восстановления не влиял на точность измерения.

Образец в реакторе нагревается в токе сухого воздуха или кислорода в течение 1 ч при температуре, необходимой и достаточной для окисления поверхности и удаления сорбированных из воздуха молекул воды (не менее 150 – 200 °С). После отжига реактор необходимо охладить, не допуская контакта с водородом. Охлаждение нужно продолжать до достижения температуры, заведомо меньшей той, при которой становится возможным взаимодействие исследуемого вещества с водородом. Для оксидов металлов, которые термодинамически устойчивы при стандартных условиях, достаточно охлаждение до комнатной температуры. По охлаждении реактора, остатки газообразного кислорода нужно вытеснить инертным газом или восстановительной газовой смесью $H_2:(Ar \text{ или } N_2)$.

При необходимости (в случае детектирования состава газа катарометром), подготовить ловушку для удаления паров воды: заполнить U-образную трубку ловушки осушителем или поместить её в охлаждающую смесь, подготовленную охлаждением спирта (изопропанола, н-бутанола) с помощью жидкого азота до состояния густой непрозрачной массы.

2) Калибровка детектора с помощью стандартного образца

В реактор помещается навеска (5 – 30 мг) стандартного образца оксида, например, Ag_2O . Проводится подготовка образца, как описано выше. Образец нагревается в токе $H_2:(Ar \text{ или } N_2)$ с заданными скоростями нагрева и потока газовой смеси. При использовании катарометра в качестве детектора, нужно учесть, что теплопроводность водорода выше, чем теплопроводность аргона и азота. Отметить показания детектора (A , отн. ед.) и рассчитать калибровочный коэффициент (k):

$$k = m(Ag_2O)/M(Ag_2O) \cdot A \quad (\text{моль } H_2/\text{отн.ед.}) \quad (32).$$

3) Измерение ТПВ исследуемого образца

В реактор с подготовленным образцом, подается ток газовой смеси, содержащей 1 – 10 об.% H_2 в высокочистом аргоне или азоте. Газовая смесь пропускается до начала нагревания, пока показания детектора не стабилизируются на постоянном значении (базовая линия). Затем реактор нагревается с постоянной скоростью. Скорость потока газовой смеси и нагрева должны быть такими же, как при калибровке. Эти экспериментальные параметры зависят от объема реактора и газовых линий в приборе и указываются в руководстве пользователя. Для реактора объемом 5 – 10 мл, содержащем

навеску массой 10 – 30 мг, скорость потока газа рекомендуется в диапазоне 30 – 50 мл/мин, а скорость нагрева может варьироваться в диапазоне 2 – 20 К/мин.

Регистрируется отклик детектора (A , отн.ед.) на изменение состава газовой смеси, в зависимости от температуры образца. Рассчитывается количество поглощенного водорода с помощью калибровочного коэффициента (k):

$$n(\text{H}_2) = k \cdot A \quad (\text{моль}) \quad (33).$$

Следует сравнить количество поглощенного водорода в различных диапазонах температур с количеством H_2 , необходимым для полного восстановления навески образца. Если на профиле ТПВ обнаруживаются более одного пика поглощения водорода, можно по количеству H_2 определить стадии восстановления образца. В случае ступенчатого восстановления оксидного образца адсорбированный на его поверхности кислород восстанавливается при меньшей температуре, чем фаза оксида. Зная удельную площадь поверхности ($S_{\text{уд.}}$) и массу исходной навески образца ($m_{\text{обр.}}$), можно рассчитать поверхностную концентрацию адсорбированного кислорода:

$$n(\text{O}_x (\text{пов})) = \frac{n(\text{H}_2)}{x \cdot S_{\text{уд.}} \cdot m_{\text{обр.}}} \quad (\text{моль}/\text{м}^2) \quad (34).$$

Однако для этого должна быть известна преобладающая форма адсорбированного кислорода при данной температуре, чтобы правильно учесть стехиометрический коэффициент (x) в реакции восстановления (уравнение 20).

3.2. Термопрограммируемое окисление (ТПО) кислородом

3.2.1. Основы метода [9]

Термопрограммируемое окисление применяется как метод исследования гетерогенных катализаторов на основе таких материалов, как частицы металлов, нанесенные на носитель, или оксиды металлов в промежуточной степени окисления. Кроме того, метод ТПО позволяет оценить устойчивость к окислению при нагревании в окислительной атмосфере для углеродных материалов, карбидов, сульфидов металлов, в том числе образующихся при отравлении катализаторов. Термопрограммируемое окисление может применяться как самостоятельный метод анализа либо непосредственно после ТПВ. Необходимое условие для проведения ТПО – исследуемое вещество должно быть в не полностью окисленном состоянии. Как самостоятельный метод диагностики, ТПО применяется для определения устойчивости вещества к окислению в зависимости от температуры и содержания кислорода в газовой фазе. Для нанесенных металлических частиц температура окисления коррелирует с их размером. Комплексный ТПВ-ТПО анализ позволяет определить циклические окислительно-восстановительные превращения (частичные или количественные) на поверхности или в объеме оксидных материалов, в зависимости от температуры и состава газовой фазы. Это дает возможность оценить

окислительно-восстановительное поведение в реальных условиях, например, катализаторов на основе оксидов VO_x , Co_3O_4 , MnO_y , CeO_2 и т.д.

В качестве зондовой молекулы в методе ТПО обычно используется кислород. Однако, в зависимости от целевого применения исследуемых веществ, анализ ТПО проводят также с помощью других газов-окислителей (оксиды азота, галогены и т.п.). Термодинамическим критерием для возможности протекания реакции окисления



является отрицательная величина энергии Гиббса при данном парциальном давлении кислорода:

$$\Delta G = \Delta H^0 + T \times \left\{ R \frac{x}{2} \cdot \ln \frac{1}{p_{\text{O}_2}} - \Delta S^0 \right\} < 0 \quad (36).$$

Записанная в общем виде реакция (35) может обозначать окисление объемной фазы $\text{M}_{(\text{ТВ})}$ или только поверхностных атомов $\text{M}_{(\text{ПОВ})}$. В последнем случае изменение стандартной энтропии практически полностью обусловлено поглощением газа: $\Delta S^0 \approx -\frac{1}{2x} S_{\text{O}_2(\text{Г})}^0 < 0$. В случае окисления твердой фазы в величину ΔS^0 может вносить значительный вклад стандартная энтропия оксида MO_x , если этому соединению характерны смешанная степень окисления металла или нестехиометрический состав и дефектная структура (VO_x , MnO_y , Fe_3O_4 , Co_3O_4 , Cu_2O , Ag_2O , U_3O_8 и т.п.).

В случае окисления твердой фазы стандартная энтальпия соответствует энтальпии образования оксида MO_x . В соответствии с уравнением (24), её величина коррелирует с энергией связи металл-кислород с обратным знаком:

$$\Delta_f H^0(\text{MO}_x (\text{ТВ})) = -x \cdot E(\text{М-О}) + \Delta_{\text{ам}} H^0(\text{M}_{(\text{ТВ})}) + x/2 \cdot \Delta_{\text{дисс}} H^0(\text{O}_2 (\text{Г})) \quad (37).$$

Зависимость стандартной энергии Гиббса от температуры показывают диаграммы Эллингема: в общем случае, для большинства оксидов металлов $\Delta G^0 < 0$ при низких температурах и возрастает с повышением температуры.

Если окисление кислородом происходит только на поверхности, то стандартная энтальпия реакции (35) соответствует энтальпии хемосорбции кислорода, а в выражение для энергии Гиббса входит также отношение долей занятых (окисленных) и свободных (восстановленных) адсорбционных центров. Энтальпия хемосорбции, в соответствии с уравнениями (25, 26), равна с обратным знаком энергии связи $\text{M-O}_2 (\text{ПОВ})$ (молекулярная хемосорбция O_2) или разности $\{ \frac{1}{2} \cdot \Delta_{\text{дисс}} H^0(\text{O}_2 (\text{Г})) - E(\text{М-О}_{(\text{ПОВ})}) \}$ при диссоциативной хемосорбции кислорода.

Таким образом, температура окисления (или хемосорбции кислорода на поверхности) исходного вещества тем меньше, чем прочнее образующиеся связи металл-кислород в окисленном состоянии:

$$T < \frac{x \cdot E_{(M-O)}}{-\Delta S^0 + R \frac{x}{2} \ln \frac{1}{p_{O_2}}} - \frac{\Delta_{\text{ат}} H_{(M \text{ ТВ})}^0 + x/2 \cdot \Delta_{\text{дисс}} H_{(O_2 \text{ Г})}^0}{-\Delta S^0 + R \frac{x}{2} \ln \frac{1}{p_{O_2}}} \quad (\text{образование фазы } MO_x) \quad (38),$$

$$T < \frac{E_{(M-O_x)}}{-\Delta S^0 + R \frac{x}{2} \ln \frac{1}{p_{O_2}}} - \frac{(1-x/2) \cdot \Delta_{\text{дисс}} H_{(O_2 \text{ Г})}^0}{-\Delta S^0 + R \frac{x}{2} \ln \frac{1}{p_{O_2}}} \quad (\text{хемосорбция на поверхности М}) \quad (39).$$

С этой точки зрения, результаты анализа методом ТПО комплементарны данным ТПВ. Характерные температуры окисления/восстановления различны (уравнения 27, 38, 39), поскольку в энтропийный и энтальпийный эффекты реакции восстановления вносит вклад образование воды. Кроме того, в общем случае, различаются соотношения активностей исходных веществ и продуктов реакций восстановления водородом и окисления кислородом. Температура окисления, как и в случае ТПВ, зависит также от скорости нагрева, что связано с кинетикой гетерогенной реакции (35) аналогичным образом, как и в случае ТПВ.

3.2.2. Техника эксперимента

Принципиально, измерение ТПО выполняется аналогично ТПВ, и эти эксперименты могут быть выполнены последовательно на одной и той же установке. Образец в проточном реакторе нагревается с постоянной скоростью, при этом через реактор пропускается поток газообразного кислорода, разбавленного инертным газом. Скорость потока газа при данной скорости нагрева подбирается достаточно высокой, чтобы образец находился в избытке O_2 , а разрешение по температуре и точность её регистрации были максимальны, с учетом объема газовых соединений между реактором и детектором.

Для разбавления O_2 применяется гелий по причине значительного различия в теплопроводности газов (при использовании детектора по теплопроводности) и их массовых чисел (при масс-спектрометрическом анализе выходящего газа). Концентрация кислорода в смеси $O_2:He$ создается на уровне 1 – 10 об.% для обеспечения линейного отклика детектора на изменение её состава. При детектировании поглощения кислорода из газовой смеси $O_2:He$ катарометром необходимо предотвратить интерферирующее действие других возможных газообразных продуктов окисления или десорбции с поверхности образца, как-то: CO_2 , SO_2 , H_2O и т.д. С этой целью на пути газа между реактором и детектором устанавливается ловушка, заполненная молекулярными ситами (с диаметром пор, например, 5 Å) или ловушка, охлаждаемая жидким азотом [10]. Несмотря на то, что температура кипения жидкого азота (77 К) ниже, чем кислорода (90 К), кислород не конденсируется в ловушке, поскольку при внешнем давлении 1 атм и содержании 1 – 10 об.% O_2 в газовой смеси $O_2:He$, парциальное давление кислорода (0.01 – 0.10 атм) ниже давления его насыщенного пара при 77 К (0.19 атм).

Калибровка детектора на изменение концентрации кислорода осуществляется либо введением в поток газовой смеси $O_2:He$ известного объема газообразного кислорода (необходимо зафиксировать внешние условия: температуру и давление), либо измерением

ТПО стандартного образца металла (Mo, W, Cu, Ga) или оксида металла в промежуточной степени окисления (V_2O_3 , SnO).

3.2.3. Методика эксперимента

1) Подготовка образца и измерительной установки

Необходимое условие для проведения ТПО – активная фаза исследуемого образца должна быть в восстановленной форме. Если предварительно было выполнено ТПВ или образец был синтезирован в восстановительных условиях, подготовка перед ТПО не требуется. В противном случае, образец следует предварительно отжечь в восстановительной атмосфере. Порошкообразные образцы следует гранулировать, чтобы обеспечить газопроницаемость и избежать возникновения избыточного давления над образцом во время эксперимента.

Масса навески образца, помещаемая в реактор, выбирается достаточно малой, чтобы кислород был в избытке в каждый момент в ходе ТПО. В то же время, масса навески должна быть достаточной для того, чтобы поглощение O_2 из газовой смеси $O_2:He$ могло быть зарегистрировано соответствующим детектором (отношение сигнал/шум > 3). Образец помещается на зафиксированный в реакторе держатель (кварцевая вата), чтобы твердые частицы не выводились относительно сильным газовым потоком из зоны нагрева. В реактор над образцом помещается термопара для регистрации температуры. Зазор между термопарой и образцом должен быть порядка ~ 1 мм, чтобы температура регистрировалась вблизи образца, но тепловой эффект реакции окисления не влиял на точность измерения.

Образец в реакторе нагревается в токе водорода (чистого или разбавленного инертным газом) в течение 1 ч при температуре, необходимой для восстановления активной фазы (определяется по данным ТПВ или литературным данным). Восстановительный отжиг может проводиться и в других условиях, соответствующих цели исследования или моделирующих условия применения материала, например, в токе инертного газа или в вакууме.

При необходимости (в случае детектирования состава газа катарометром), следует подготовить ловушку для улавливания возможных побочных газообразных продуктов окисления (CO_2 , H_2O , SO_2 , и др.): заполнить U-образную трубку молекулярными ситами с подходящим размером пор (5 \AA) или поместить её в сосуд Дьюара, заполненный жидким азотом.

2) Калибровка детектора с помощью стандартного образца

В реактор помещается стандартный образец, например, Cu. Образец предварительно отжигается в токе водорода в течение 1 ч при температуре $250 \text{ }^\circ\text{C}$. Проводится ТПО образца путем нагревания в токе $O_2:He$ с заданными скоростями нагрева и потока газовой

смеси. При использовании катарометра в качестве детектора нужно учесть, что теплопроводность кислорода меньше, чем гелия. Необходимо отметить показания детектора (A , отн. ед.) и рассчитать калибровочный коэффициент (k):

$$k = \frac{1}{2} \cdot m(\text{Cu}) / M(\text{Cu}) \cdot A \quad (\text{моль } \text{O}_2 / \text{отн. ед.}) \quad (40).$$

3) Измерение ТПО исследуемого образца

В реактор с подготовленным образцом при комнатной температуре подается ток газовой смеси, содержащей O_2 (1 – 10 об.%) и гелий, до того момента, пока показания детектора не стабилизируются на постоянном значении (базовая линия). Затем реактор нагревается с постоянной скоростью. Скорость потока газовой смеси и нагрева должны быть такими же, как при калибровке. Эти экспериментальные параметры зависят от объема реактора и газовых линий и указываются в руководстве к измерительному прибору. Для реактора объемом 5 – 10 мл, содержащем навеску массой 10 – 30 мг, скорость потока газа рекомендуется в диапазоне 30 – 50 мл/мин, а скорость нагрева может варьироваться в диапазоне 2 – 20 К/мин.

Регистрируется отклик детектора (A , отн. ед.) на изменение состава газовой смеси в зависимости от температуры. Рассчитывается количество поглощенного кислорода с использованием калибровочного коэффициента (k):

$$n(\text{O}_2) = k \cdot A \quad (\text{моль } \text{O}_2) \quad (41).$$

Следует сравнить количество поглощенного кислорода в различных диапазонах температур с необходимым для полного окисления активной фазы (если известно её содержание в образце). Если имеются данные ТПВ, следует сравнить профили ТПВ и ТПО и количества поглощенных газов, на основе чего можно сделать вывод о полноте и обратимости циклов окисления-восстановления или о наличии в исходном образце примесей (углерод, сульфиды, карбиды, органические вещества), которые в результате ТПО образуют летучие продукты (CO_2 , SO_2 , H_2O). Если на профиле ТПО обнаруживаются более одного пика поглощения кислорода, можно определить стадии окисления образца. В общем случае, хемосорбция кислорода (в т.ч. формирование оксидной пленки на поверхности металла) происходит при меньшей температуре, чем окисление объемной фазы. Зная удельную площадь поверхности ($S_{\text{уд}}$) и массу исходной навески образца ($m_{\text{обр}}$), можно рассчитать концентрацию восстановительных центров ($M_{(\text{пов})}$) на поверхности:

$$n(M_{(\text{пов})}) = \frac{2 \cdot n(\text{O}_2)}{x \cdot S_{\text{уд}} \cdot m_{\text{обр}}} \quad (\text{моль}/\text{м}^2) \quad (42).$$

Однако для этого должна быть известна преобладающая форма продукта окисления поверхности кислородом при данной температуре, чтобы правильно учесть стехиометрический коэффициент (x) в реакции восстановления (уравнение 35).

3.3. Контрольные вопросы

- 1) Что является мерой окислительно-восстановительной активности вещества при исследовании методами ТПВ и ТПО?
- 2) Почему профили ТПВ и ТПО одного и того же образца отличаются по характерным температурам восстановления и окисления?
- 3) В каких случаях профили ТПВ и ТПО одного и того же образца могут отличаться по эквивалентным количествам поглощенного водорода и поглощенного кислорода?
- 4) Каким образом можно удалить побочные газообразные продукты восстановления образца водородом или окисления кислородом из потока газа?
- 5) Каким образом можно определить энергию активации восстановления образца водородом методом ТПВ или энергию активации окисления образца кислородом методом ТПО?

4. Определение кислотно-основных свойств поверхности

Кислотные и основные центры на поверхности твердых веществ и материалов обуславливают адсорбционную и реакционную способность по отношению к молекулам газов с выраженными кислотно-основными свойствами (аммиак и амины, пары воды, пары летучих кислот и кислотных оксидов: CO_2 , NO_2 , SO_2 и т.д.) и определяют тем самым функциональные свойства катализаторов, химических сенсоров, газоразделительных мембран, фильтров, сорбентов. На поверхности ионных и полярных соединений (оксидов, нитридов, халькогенидов, галогенидов), в общем случае, различают кислотно-основные центры льюисовского и бренстедовского типа [11]. Льюисовские кислотные и основные центры представляют собой координационно-ненасыщенные поверхностные катионы и анионы, соответственно. К бренстедовским центрам относятся поверхностные ОН-группы, которые могут присутствовать в составе исходного вещества или в результате адсорбции воды на его поверхности. В зависимости от катиона, ОН-группы могут проявлять кислотные или основные свойства. Кислотные ОН-группы образуют водородные связи между собой и с адсорбированными молекулами воды. При наличии на поверхности разнородных кислотных центров, льюисовские центры всегда имеют большую кислотно-основную силу, чем бренстедовские [11].

Во всех экспериментальных подходах для определения природы и концентрации кислотных и основных центров используются зондовые молекулы оснований и кислот, соответственно. Методы исследования кислотно-основных свойств различаются по способу детектирования взаимодействия поверхности с зондовыми молекулами. Например, в методе спектрофотометрического титрования аналитическим сигналом является цвет индикатора и количество титранта [12]. Эксперимент проводится в жидкой фазе: твердый образец в виде суспензии в неводном растворителе (чтобы исключить кислотно-основное взаимодействие с водой) титруется раствором основания (например,

бутиламина) или кислоты (например, трихлоруксусной) до изменения цвета индикатора. Показателем силы кислотных центров служит функция Гамметта (H_0), которая равна показателю константы кислотности индикатора при равных активностях его протонированной (IH^+) и депротонированной (I) формы: $H_0 = \text{p}K_a - \lg\{a(\text{IH}^+)/a(\text{I})\}$. Для исследования используется серия титрований с набором индикаторов, различающихся по величине константы кислотности, а соотношение концентраций протонированной и депротонированной формы индикатора измеряются спектрофотометрически. Результаты представляются в виде распределения кислотных центров (т.е. эквивалента титранта) по силе (функции Гамметта). Однако корреляции между величиной функции Гамметта и природой кислотных центров (бренстедовских, льюисовских) для многих систем не установлено. В качестве альтернативы индикаторному методу, иногда применяется потенциометрическое титрование, которое также проводится в неводной жидкой среде и с использованием тех же титрантов [13]. Аналитическим сигналом является величина электродного потенциала измерительного электрода (рН-метра). Начальное значение электродного потенциала $E_{эл}$ (до титрования) показывает общую силу кислотных центров, для этого разработана качественная корреляционная шкала: значения $E_{эл} > 0.100$ В характерны очень сильным кислотным центрам, $0 < E_{эл} < 0.100$ В – сильным, $-0.100 < E_{эл} < 0$ В – слабым, а $E_{эл} < -0.100$ В – очень слабым кислотным центрам [13]. Количество кислотных центров определяется по количеству титранта, вводимому до тех пор, пока электродный потенциал выйдет на постоянное значение в ходе титрования. Недостатками потенциометрического титрования являются отсутствие точной количественной характеристики силы центров (наподобие функции Гамметта) и невозможность различить вклады различных по силе кислотных центров в их общую концентрацию на поверхности. Наиболее детальную информацию о природе кислотных центров в условиях взаимодействия с зондовыми молекулами, можно получить методом инфракрасной (ИК) спектроскопии. Сравнивая характерные частоты колебаний зондовых молекул до и после адсорбции на изучаемой поверхности, можно различить гидроксильные и катионные кислотные центры, а также степень окисления и координационное окружение адсорбционного центра. О соотношении концентраций различных центров можно судить по соотношению интенсивностей соответствующих пиков на ИК спектрах. Для количественного анализа необходимо определение коэффициентов экстинкции, т.е. калибровка с помощью независимого метода измерения адсорбции зондовых молекул (газовая хроматография, импульсная хемосорбция), что значительно усложняет эксперимент. При регистрации ИК спектров диффузного отражения или неполного внутреннего отражения для поликристаллических образцов, калибровка невозможна, так как для неё требуется учет экспериментальных параметров (площадь пятна, доля рассеянного излучения, глубина проникновения, морфология образца в освещенной области, насыпная плотность и т.д.), которые не могут быть точно ни рассчитаны, ни измерены.

4.1. Определение кислотно-основных центров методом термопрограммируемой десорбции (ТПД)

Метод термопрограммируемой десорбции позволяет количественно характеризовать кислотно-основные центры различной природы на поверхности твердых веществ, на которой предварительно осуществляется адсорбция зондовых молекул [14, 15]. Для метода ТПД иногда используется более общее название – термодесорбционная спектроскопия (ТДС), или термодесорбция. Однако ТДС подразумевает детектирование десорбирующихся при нагревании образца молекул только с помощью масс-спектрометра. Термодесорбция может выполняться без предварительной подготовки образца, и, в зависимости от цели исследования, масс-спектрометр настраивается на детектирование соответствующих молекул. Например, термодесорбция воды позволяет определить содержание и термическую устойчивость гидратно-гидроксильного адсорбционного слоя на поверхности вещества. В основе термодесорбции кислорода лежит процесс, противоположный термопрограммируемому окислению, этим методом характеризуется окислительно-восстановительная активность поверхности. Термодесорбция различных продуктов конверсии адсорбированных молекул применяется при изучении механизмов действия катализаторов.

Термопрограммируемая десорбция как метод определения кислотности или основности предполагает обязательное предварительное насыщение поверхности адсорбированными зондовыми молекулами, а их десорбция может регистрироваться любым детектором состава газа (катарометром, масс-спектрометром, ИК спектрометром, газовым хроматографом). В качестве зондовых молекул для определения кислотных центров используются аммиак или, реже, пары пиридина [14]. К преимуществам NH_3 относятся малый размер, а значит, высокая проникающая способность, относительно высокая устойчивость к окислению (по сравнению с алифатическими аминами) и достаточно сильные основные свойства ($pK_b = 4.75$), позволяющие определять сильные (льюисовские) и слабые (бренстедовские) кислотные центры. Однако для сильнокислотных поверхностей ТПД аммиака зачастую приводит к завышенным значениям концентрации кислотных центров, поскольку полярные и склонные образовывать водородные связи молекулы NH_3 могут быть хемосорбированы в несколько слоев на поверхности. По сравнению с аммиаком, молекулы пиридина имеют более слабые основные свойства ($pK_b = 5.2$) и связываются преимущественно с сильными (льюисовскими) кислотными центрами, а по причине большего размера не сорбируются в микропорах диаметром менее 5 Å. Для селективного определения бренстедовских кислотных центров применяется изопропиламин. При нагревании протонированный адсорбат $i\text{-PrNH}_3^+$ разлагается на пропилен и аммиак, которые детектируются в качестве маркеров кислотных ОН-групп. Для определения основных центров применяется ТПД углекислого газа. При хемосорбции на льюисовских или бренстендовских основных центрах, например, анионах O^{2-} и OH^- , зондовые молекулы CO_2 обратимо превращаются в карбонат- или гидрокарбонат-ионы,

соответственно. Таким способом невозможно определить сильноосновные центры (на поверхности оксидов и гидроксидов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов) из-за образования высокоустойчивых карбонатов, разложение которых не происходит при достижимых экспериментально в ходе ТПД температур (900 – 1100 °С).

4.1.1. Основы метода

Модель ТПД, в т.ч. количественные расчеты, основана на допущении, что каждая хемосорбированная зондовая молекула занимает один кислотно-основной центр на поверхности [15]. Десорбцию зондовых молекул $Y_{(г)}$ с такого поверхностного центра $X_{(пов)}$ в общем виде можно представить уравнением (43):

$$X \cdot Y_{(пов)} = X_{(пов)} + Y_{(г)} \quad (43).$$

Термодинамический критерий возможности десорбции – отрицательная величина энергии Гиббса:

$$\Delta_{дес}G = \Delta_{дес}H^0 - T \times \left\{ \Delta_{дес}S^0 - R \cdot \ln p_{Y_{(г)}} \right\} < 0 \quad (44).$$

Остаточное давление $Y_{(г)}$ в системе после продувки на стадии адсорбции и до начала ТПД обусловлено десорбцией физически адсорбированных молекул, для которой не требуется термической активации, а при нагревании – десорбцией хемосорбированных зондовых молекул. Изменение стандартной энтропии практически совпадает с энтропией выделяющегося газа: $\Delta_{дес}S^0 \approx S_{Y_{(г)}}^0 > 0$. Изменение стандартной энтальпии соответствует энергии связи зондовой молекулы с поверхностным центром: $\Delta_{дес}H^0 = E(X \cdot Y)$. В первом приближении (модель Рэдхеда) полагается, что энергия связи не зависит от степени заполнения поверхности хемосорбированными молекулами [16]. Учет зависимости энергии связи от концентрации хемосорбированных молекул на поверхности приводит к выводу, что десорбция с одних и тех же центров происходит в некотором интервале температур. В любом случае, характерная температура (начала или максимума) десорбции характеризует прочность связи, т.е. кислотно-основную силу поверхностного центра:

$$T > \frac{E(X \cdot Y)}{S_{Y_{(г)}}^0 - R \cdot \ln p_{Y_{(г)}}} \quad (45).$$

Например, при идентификации кислотных центров на поверхности оксидов металлов методом ТПД аммиака в качестве условной границы считается температура 200 ± 50 °С [17]. Ниже этой температуры происходит десорбция аммиака, связанного со слабыми брэнстедовскими центрами в виде аддуктов $OH \cdot NH_3_{(пов)}$. При более высокой температуре десорбируются молекулы, удерживаемые на поверхности более сильными (льюисовскими) кислотными центрами. Льюисовские (катионные) центры иногда условно разделяют на центры средней силы и сильные с соответственно возрастающей температурой десорбции аммиака. Катионы с сильными кислотными свойствами

характеризуются наличием вакансий в координационной сфере и значительным ковалентным вкладом в связь катиона с молекулой NH_3 [18].

Основное уравнение кинетики десорбции (уравнение 43) выражается следующим образом [16]:

$$\frac{dn_{Y(r)}}{dt} = \beta \frac{dn_{Y(r)}}{dT} = -\beta \frac{d\theta}{dT} = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \theta^l \quad (46),$$

где b – скорость нагрева, k_0 – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации десорбции, θ – доля занятых адсорбционных центров, а l – порядок реакции по ним. В общем случае, предэкспоненциальный множитель и энергия активации зависят от θ . В первом приближении (модель Рэдхеда), величины k_0 и E_a считаются постоянными. При температуре (T_{max}), при которой скорость десорбции максимальна, выполняется условие:

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{dn_{Y(r)}}{dT} \right) = 0 = \frac{E_a}{RT_{max}^2} \cdot \frac{k_0}{\beta} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_{max}}} \cdot \theta^n + n\theta^{n-1} \cdot \frac{k_0}{\beta} \cdot e^{-E_a/RT_{max}} \cdot \frac{d\theta}{dT} \quad (47),$$

откуда, с учетом равенства (46), следует:

$$\ln \frac{\beta}{T_{max}^2} = -\frac{E_a}{RT_{max}} + \ln \frac{k_0 R \cdot l \theta^{l-1}}{E_a} \quad (48).$$

Таким образом, определяя температуру максимума скорости десорбции зондовых молекул при разной скорости нагрева, по углу наклона линейной зависимости $\ln \frac{\beta}{T_{max}^2} - \left(\frac{1}{T_{max}} \right)$ можно определить энергию активации десорбции.

4.1.2. Техника эксперимента

Термопрограммируемая десорбция осуществляется в проточных условиях. Предварительно на поверхности образца проводится адсорбция зондовых молекул оснований NH_3 или пиридина (для определения кислотных центров), или кислоты CO_2 (для определения основных центров). Предварительная адсорбция проводится при комнатной температуре в условиях избытка зондовых молекул газов. После насыщения поверхности кислотно-основными зондовыми молекулами, через образец пропускается инертный газ-носитель. В качестве газа-носителя используется гелий, по причине большого различия в теплопроводности и массовых числах He и зондовых молекул NH_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, CO_2 , что облегчает детектирование состава газовой смеси. Непосредственно перед ТПД целесообразно очистить образец от физически адсорбированных зондовых молекул, для чего реактор непродолжительное время нагревается при невысокой температуре (50 – 100 °С) в токе инертного газа.

В процессе ТПД реактор с образцом, поверхность которого насыщена хемосорбированными зондовыми кислотно-основными молекулами, нагревается в токе инертного газа (He) с постоянной скоростью. Для увеличения температурного разрешения

регистрации десорбции зондовых молекул, целесообразно использовать достаточно высокую скорость потока газа (зависит от объема реактора и соединительных газовых линий) при данной скорости нагрева. Практически точность определения температуры десорбции не превышает 1 – 5 °С.

Регистрация десорбции газообразных зондовых молекул в поток инертного газа-носителя (He) возможна любым детектором: масс/спектрометрическим, детектором по теплопроводности (катарометром), ИК спектрометром. Следует учитывать, что в процессе ТПД могут десорбироваться не только зондовые молекулы, но и продукты их конверсии на поверхности исследуемого вещества. В результате окислительно-восстановительных процессов с участием зондовых молекул NH_3 , десорбирующийся газ может содержать N_2 , NO_x и H_2O , а с участием зондовых молекул пиридина – N_2 , NO_x , H_2O и CO_2 . Зондовые молекулы CO_2 в результате восстановления на поверхности каталитически активных веществ могут превращаться в CO или углеводороды. При использовании катарометра необходимо улавливать возможные примеси соответствующими газовыми ловушками, например, зондовые молекулы NH_3 очищаются от примесей NO_x и H_2O ловушкой с твердой щелочью (KOH или NaOH). Однако для учета всех возможных продуктов превращения зондовых молекул и оценки применимости метода для определения кислотно-основных центров на поверхности образца, целесообразно всегда проводить анализ газообразных продуктов десорбции методом масс-спектрометрии, газовой хроматографии или ИК-спектроскопии.

Калибровка детектора осуществляется введением точно измеренного объема газообразных зондовых молекул в поток газа-носителя (He), при этом необходимо зафиксировать внешние условия калибровки: температуру и давление. Калибровка также возможна проведением ТПД стандартного образца с известным содержанием зондовых молекул и характером термического разложения, например, солей аммония или аминоккомплексов (для ТПД аммиака), пиридиновых комплексов (ТПД пиридина), карбонатов или карбонатных комплексов металлов (ТПД углекислого газа).

4.1.3. Методика эксперимента

1) Подготовка образца и измерительной установки

Перед проведением ТПД необходима подготовка образца, цель которой – насытить кислотно-основные центры поверхности хемосорбированными зондовыми молекулами оснований (NH_3 или пиридина) или кислот (CO_2). Порошкообразные образцы следует гранулировать, чтобы обеспечить газопроницаемость и избежать возникновения перепада давления в реакторе с образцом.

Масса навески образца должна быть достаточно большой (не менее 100 мг) для того, чтобы десорбция зондовых молекул в ходе ТПД могла быть надежно зарегистрирована детектором (отношение сигнал/шум > 3). Образец помещается в проточный реактор и

фиксируется в нем на термостойком держателе, который не должен иметь развитой поверхности и выраженных кислотно-основных свойств, например, на кварцевой вате. В реактор над образцом на высоте ~ 1 мм помещается термопара для регистрации температуры.

Скорость потока газов на стадии подготовки и ТПД выбирается достаточно большой и зависит от объема реактора и соединительных газовых линий. Это нужно, во-первых, для того чтобы образец находился в избытке газовой фазы, и, следовательно, равновесия адсорбции-десорбции на каждой стадии эксперимента были смещены в сторону продуктов. Во-вторых, минимизация времени задержки зондовых молекул между реактором и детектором повышает точность определения температуры десорбции.

До начала адсорбции зондовых молекул, поверхность образца следует очистить от сорбированных молекул воды из воздуха. Для этого реактор с образцом отжигается при температуре $150 - 200$ °С в течение 1 ч в токе инертного газа (He). При этих условиях десорбируются физически сорбированные на поверхности и в порах атмосферные примеси. Но это не влияет на концентрацию кислотно-основных центров, т.к. десорбция химически связанных с поверхностью ОН-групп (бренстедовских центров) происходит, как правило, при более высокой температуре. Отжиг в гелии создает восстановительную среду, которая способствует очистке адсорбционных центров не только от молекул воды, но и кислорода. Чтобы повысить достоверность определения кислотно-основных центров на поверхности образца в кислород-содержащей атмосфере, образец отжигается при той же температуре ($150 - 200$ °С) в течение 1 ч в токе сухого воздуха и охлаждается до комнатной температуры, не меняя газовой среды.

Далее, на поверхности образца проводится адсорбция зондовых молекул основания (NH_3 или пиридина) или кислоты (CO_2). Адсорбция аммиака или углекислого газа осуществляется при комнатной температуре в течение 1 ч пропусканием через образец газовой смеси, содержащей NH_3 или CO_2 в достаточно высокой концентрации (1 – 10 об.%) в инертном газе-носителе (N_2 , Ar, или He). Адсорбция пиридина проводится пропусканием насыщенного при комнатной температуре пара (концентрация $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \sim 3$ об.% при общем давлении 1 атм) через образец, который нагревают до температуры выше температуры кипения пиридина (115 °С), чтобы избежать капиллярной конденсации в порах.

По завершении адсорбции для удаления физически адсорбированных зондовых молекул образец нагревается в токе гелия непродолжительное время (20-30 мин) при невысокой температуре: $50 - 100$ °С – для десорбции NH_3 или CO_2 , 150 °С – для десорбции пиридина. После этого образец охлаждается до комнатной температуры в токе гелия.

При необходимости удаления побочных газофазных продуктов десорбции (при использовании детектора по теплопроводности) следует подготовить ловушку. Для очистки

оснований (NH_3 , пиридин) от паров воды и CO_2 в ловушку помещается твердая щелочь (KOH более эффективно поглощает пары воды, чем NaOH). Углекислый газ от следов влаги можно очистить пропуская через P_2O_5 .

2) Калибровка детектора с помощью стандартного образца

В реактор помещается стандартный образец, при нагревании которого выделяются соответствующие зондовые молекулы, предпочтительно, с минимальным содержанием примесей. Например, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ при нагревании до $250\text{ }^\circ\text{C}$ разлагается с выделением газообразных NH_3 и N_2 в мольном соотношении 22:1 [19]. Для калибровки по CO_2 можно использовать термическое разложение CdCO_3 при температуре $300 - 400\text{ }^\circ\text{C}$ [20]. Подготовка образца перед калибровкой не требуется. Проводится нагревание стандартного образца с постоянной скоростью нагрева в токе гелия. При использовании катарометра в качестве детектора нужно учесть, что теплопроводность гелия выше, чем NH_3 , пиридина и CO_2 . По достижении полноты термоллиза стандартного образца, следует зафиксировать показания детектора (A , отн. ед.) и рассчитать калибровочный коэффициент (k):

$$k = a \cdot m(\text{стан.обр.}) / M(\text{стан.обр.}) \cdot A \quad (\text{моль/отн.ед.}) \quad (49),$$

где $m(\text{стан.обр.})$ и $M(\text{стан.обр.})$ – масса навески и молярная масса, соответственно, стандартного образца, a – стехиометрический коэффициент зондовых молекул в реакции термического разложения стандартного образца.

3) Измерение ТПД исследуемого образца

После подготовки через реактор с образцом пропускается ток гелия при комнатной температуре до установления стабильного показания детектора (базовая линия). Затем реактор нагревается с постоянной скоростью. Скорость потока газовой смеси и нагрева должны быть такими же, как при калибровке. Эти экспериментальные параметры зависят от объема реактора и газовых линий в приборе и указываются в руководстве пользователя. Для реактора объемом $5 - 10$ мл, содержащем навеску массой $10 - 30$ мг, скорость потока газа рекомендуется в диапазоне $30 - 50$ мл/мин, а скорость нагрева может варьироваться в диапазоне $2 - 20$ К/мин.

Конечная температура нагрева задается, исходя из термической устойчивости анализируемого вещества и определяемых кислотных центров. Для десорбции зондовых молекул (NH_3 , пиридин или CO_2) с льюисовских кислотно-основных центров (поверхностных катионов и анионов) может потребоваться нагревание до $600 - 700\text{ }^\circ\text{C}$. Помимо десорбции, при этих условиях вероятны процессы конверсии хемосорбированных зондовых молекул с образованием побочных газообразных продуктов (N_2 , NO_x , H_2O , CO). Такие реакции могут происходить на поверхности веществ, содержащих хемосорбированный кислород или проявляющих окислительную и/или каталитическую

активность (оксиды металлов, платиновые металлы). Для учета всевозможных побочных процессов в ходе ТПД выходящий из реактора газ следует анализировать с помощью масс-спектрометра.

Аналитическим сигналом является отклик детектора (A , отн.ед.) на увеличение концентрации газообразных зондовых молекул (NH_3 , пиридин или CO_2) в гелии в зависимости от температуры. Сравнивая температурные диапазоны десорбции зондовых молекул, определяются типы кислотно-основных центров (бренstedовские или льюисовские). Как правило, десорбция зондовых молекул, связанных с льюисовскими центрами, происходит при более высокой температуре, чем молекул, связанных с бренstedовскими центрами. С учетом удельной площади поверхности ($S_{уд.}$), массы навески образца ($m_{обр.}$) и калибровочного коэффициента (k), рассчитывается концентрация кислотно-основных бренstedовских и льюисовских центров ($n_{к.о.}$) на поверхности:

$$n_{к.о.} = \frac{k \cdot A}{S_{уд.} \cdot m_{обр.}} \quad (\text{моль экв./м}^2) \quad (50).$$

Если масс-спектрометрический анализ газа указывает на то, что помимо десорбции зондовых молекул происходит их разложение, то для количественного определения кислотно-основных центров потребуется калибровка детектора по каждому из компонентов выделяющейся газовой смеси.

4.2. Контрольные вопросы

- 1) Какими методами можно определить распределение концентрации кислотно-основных центров на поверхности твердых веществ, в зависимости от их силы?
- 2) Какими методами можно определить природу кислотно-основных центров (бренstedовских, льюисовских) на поверхности вещества?
- 3) Почему определение концентрации кислотных центров на поверхности вещества методом ТПД аммиака может приводить к завышенным результатам, а методом ТПД пиридина – к заниженным?
- 4) Что используется в качестве зондовой молекулы для определения основных центров поверхности и какие есть ограничения при их исследовании методом ТПД?

5. Литература

- [1] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 1938, 309-319.
- [2] Полтораки О.М. Термодинамика в физической химии. М.: Высшая школа, 1991. 319 с.
- [3] А. В. Вишняков, Н. Ф. Кизим. Физическая химия. Учебник для вузов. М.: Химия, 2012. 839 с.
- [4] J. G. Aston, S. V. R. Mastrangelo. The Anomalous First Layer of Adsorbed Helium and a Modified B.E.T. Theory. *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, 1067-1068.
- [5] L. Duband, A. Ravex, J. Chaussy. Adsorption isotherms of helium on activated charcoal. *Cryogenics*, 27, 1987, 397-400.
- [6] I. Vazquez, M.P. Russell, D.R. Smith, R. Radebaugh. Helium Adsorption On Activated Carbons At Temperatures between 4 and 76 K. In: R.W. Fast (ed.), *Advances in Cryogenic Engineering*. Springer Science+Business Media: New York, 1988. 1013-1021.
- [7] N.W. Hurst, S.J. Gentry, A. Jones, B.D. McNicol. Temperature Programmed Reduction. *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 24(2), 1982, 233-309.
- [8] Temperature programmed reduction and sulphiding. In: *Studies in Surface Science and Catalysis* (eds. J.A. Moulijn, P.W.N.M. van Leeuwen, R.A. van Santen) Elsevier, 79, 1993, 401-417.
- [9] A. Gervasini. Temperature Programmed Reduction/Oxidation (TPR/TPO) Methods. In: *Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis* (ed. A. Auroux). Springer Berlin Heidelberg, 2013. P. 175-195.
- [10] J. van Doorn, J.L. Bosch, R.J. Bakkum, J.A. Moulijn. Temperature Programmed Oxidation As An Analysis Technique For Deactivated Hydrotreating Catalysts. In: *Catalyst Deactivation* (eds. B. Delmon, G.F. Froment), 1987. P. 391-401.
- [11] Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. 679 с.
- [12] K. Tanabe. Solid Acids and Bases: their catalytic properties. Tokyo: Kodansha Ltd., 1970. 175 p.
- [13] H.A. Khalaf, S.E. Mansour, E.A. El-Madani. The influence of sulfate contents on the surface properties of sulfate-modified tin(IV) oxide catalysts. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 10, 2011, 15-20.
- [14] A.M. de Jong, J.W. Niemantsverdriet. Thermal desorption analysis: Comparative test of ten commonly applied procedures. *Surface Science*, 233, 1990, 355-365.
- [15] В.В. Ющенко. Расчет спектров кислотности катализаторов по данным термопрограммированной десорбции аммиака. *Журнал физической химии*, 71(4), 1997, 628-632.
- [16] P.A. Redhead. Thermal desorption of gases. *Vacuum*, 12(4), 1962, 203-211.
- [17] М.Н. Румянцева, А.М. Гаськов. Химическое модифицирование нанокристаллических оксидов металлов: влияние структуры и химии поверхности на сенсорные свойства. *Изв. РАН. Сер. Хим.*, 57, 2008, 1086-1105.
- [18] M.W. Abee, D.F. Cox, NH₃ chemisorption on stoichiometric and oxygen deficient SnO₂(110) surfaces, *Surf. Sci.*, 520, 2002, 65-77.
- [19] E. Ingier-Stocka. Thermal Decomposition of [Co(NH₃)₅Cl]Cl₂. I. Non-isothermal, quasi-isothermal and scanning electron microscopy studies. *Journal of Thermal Analysis*, 37, 1991, 521-532.
- [20] P. Ballirano, Thermal behaviour of otavite, CdCO₃. *Eur. J. Mineral.*, 28, 2016, 285-293.