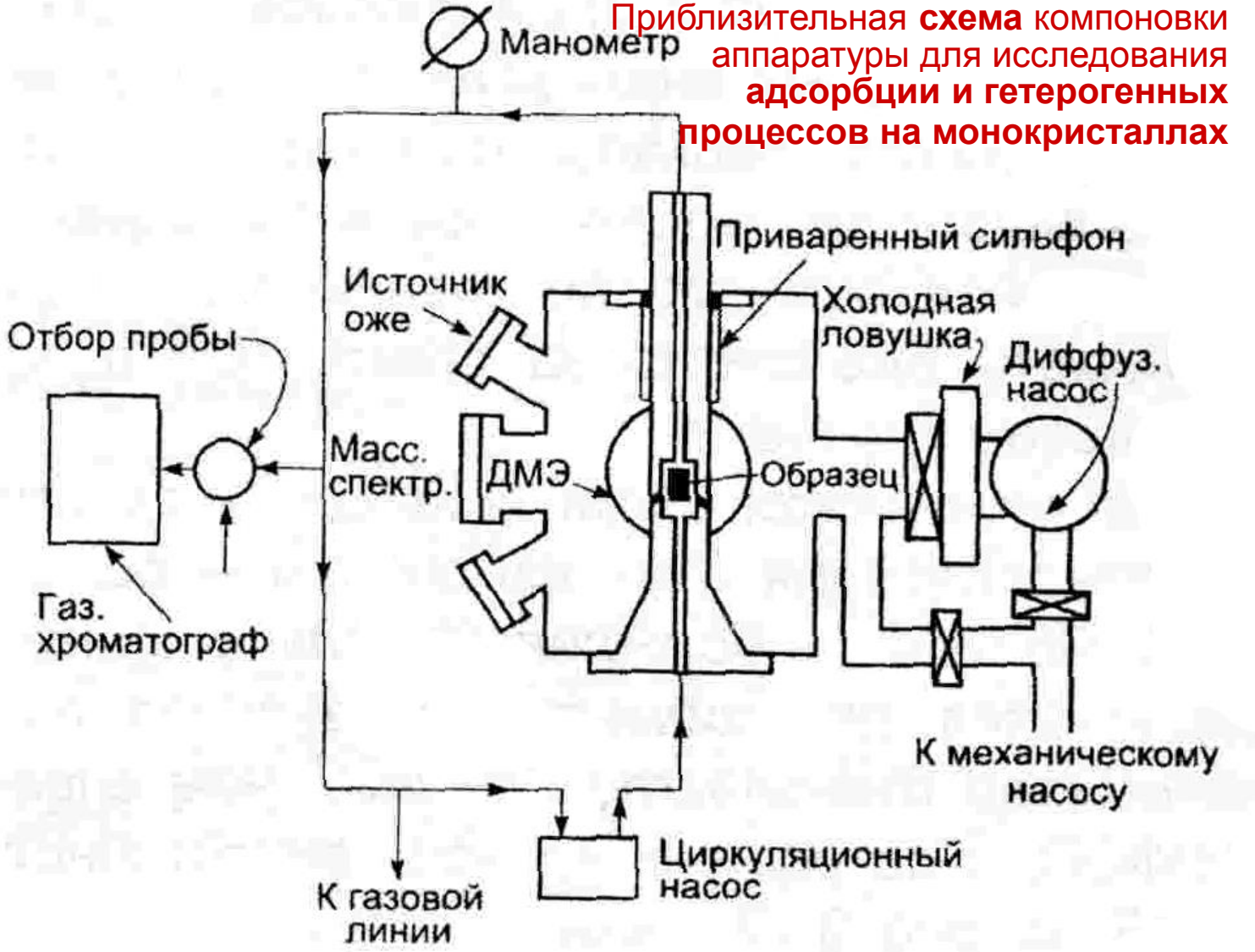
Методы исследования адсорбционных процессов

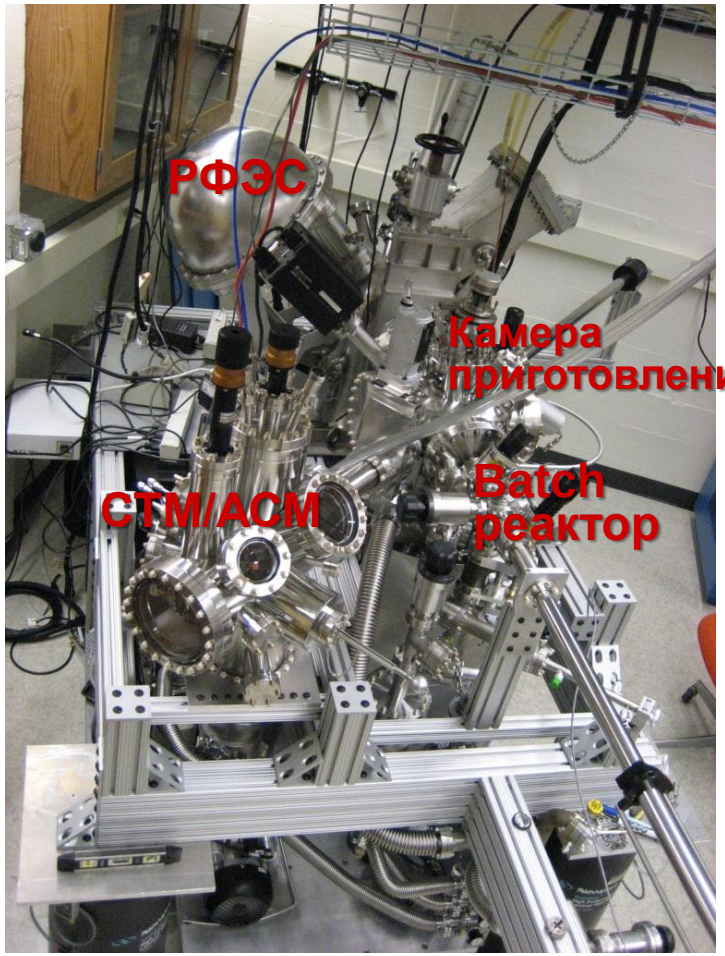
Исследование адсорбции на монокристаллах

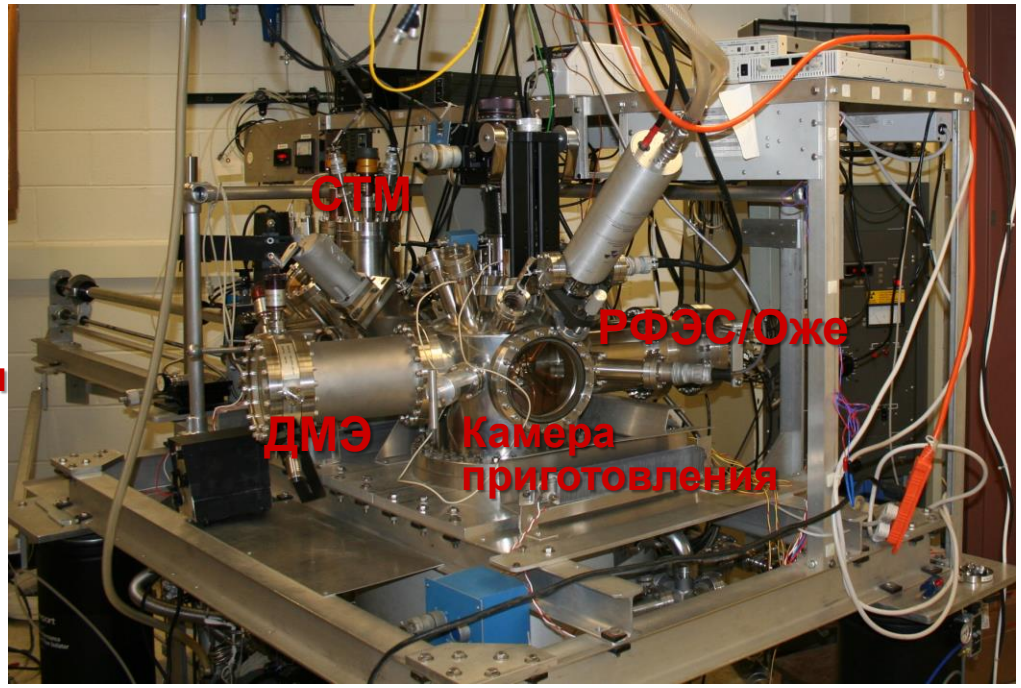
Приблизительная **схема** компоновки аппаратуры для исследования **адсорбции и гетерогенных процессов на монокристаллах**



Крылов О.В. Гетерогенный катализ: Учебное пособие. В 4-х частях. - Новосибирск: НГУ, 2002.

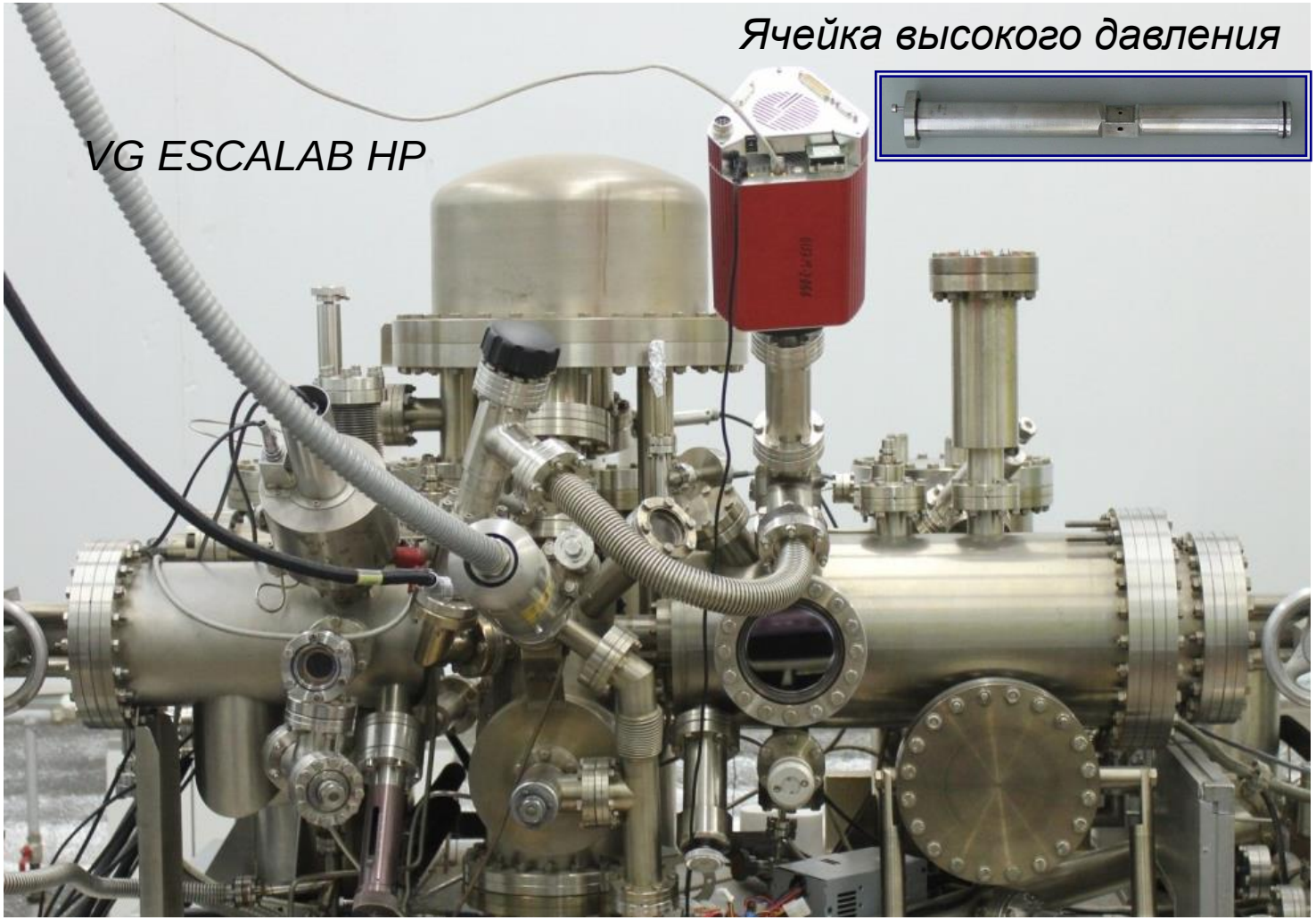
Оборудование





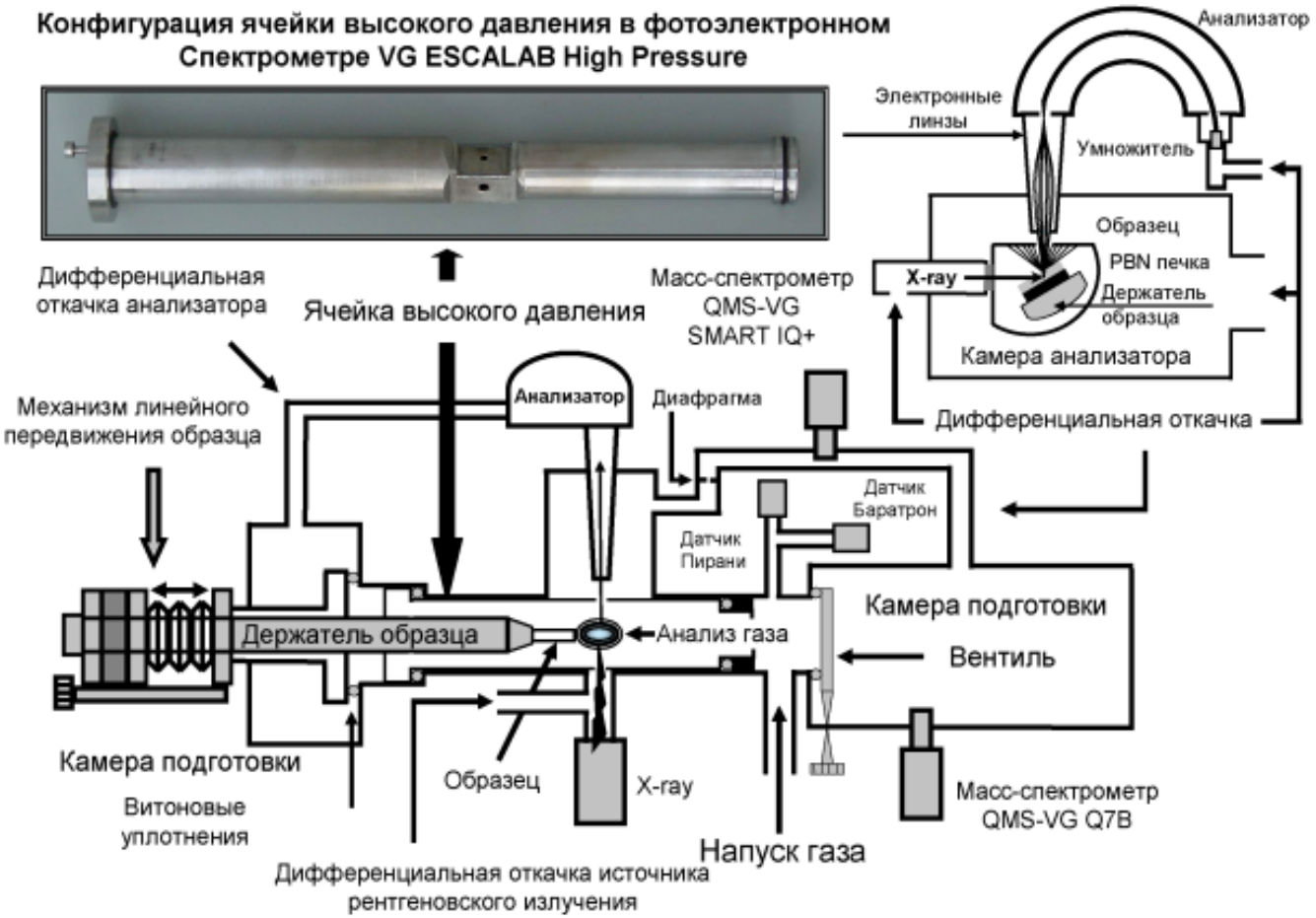
I. **STM**: UHV SPM100 and SPM1000/AFM100 (RHK Technology);
II. **XPS**: RBD Model 147 (Surface Analysis Systems Engineering) ;
III. **LEED**: Vacuum Microengineering OCI;
IV. **Mass spectrometer**: RGA 200 (SRS);
V. **Sample preparation system**: gases + annealing + Ar sputtering;
VI. **Home made systems of metal deposition**;
VII. **Batch reactor with GC analysis**.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия



In situ РФЭС

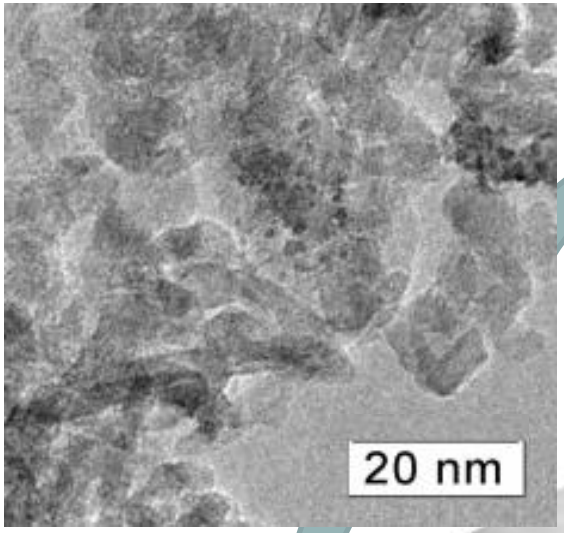
VG ESCALAB HP



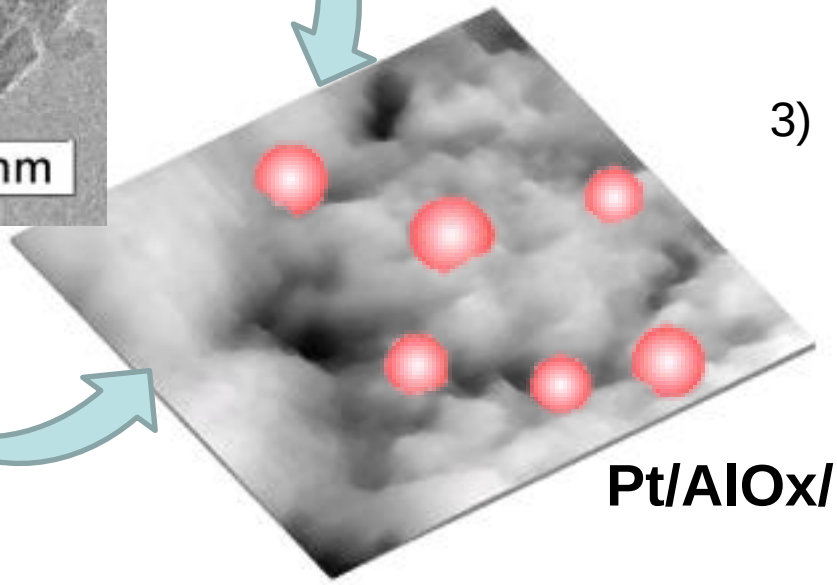
P_{max}~3 Па

Модель нанесенного катализатора

Моделирование



$Pt/\gamma\text{-}Al_2O_3$



Pt/AlOx/FeCrAl

Преимущества модели AlOx/FeCrAl:

1) Быстрый равномерный нагрев образца
2) Возможность СТМ экспериментов
3) Решение проблемы дифференциальной подзарядки в РФЭС

[1] A.V. Nartova, A.V. Bukhtiyarov, R.I. Kvon, V.I. Bukhtiyarov, The model thin film alumina catalyst support suitable for catalysis-oriented surface science studies // Appl. Surf. Sci., Volume 349, 2015, P. 310–318.
[2] A.V. Nartova, A. Gharachorlou, A.V. Bukhtiyarov, R.I. Kvon, V.I. Bukhtiyarov, New Pt/Alumina model catalysts for STM and *in situ* XPS studies // Appl. Surf. Sci., Volume 401, 2017, P. 341–347.

Инфракрасная спектроскопия адсорбционных состояний

Определение силы кислотных центров по ИК – спектрам валентных колебаний ν(OH) поверхностных ОН – групп (3500-3700 см$^{-1}$):

- Изолированные ОН-группы, не имеющие кислотных свойств и не образующие водородных связей – характеризуются поглощением в высокочастотной области (3750 – 3725 см$^{-1}$).

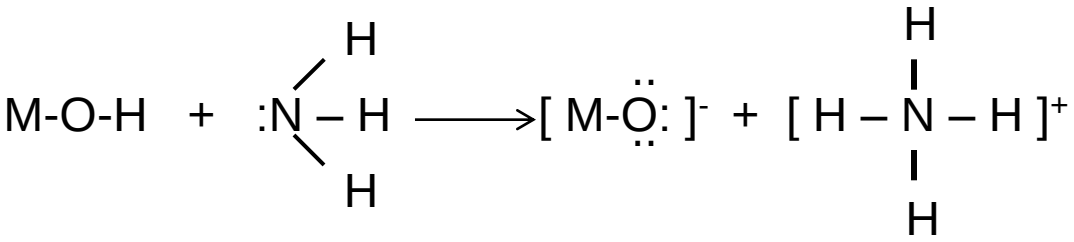
- Сильнокислотные центры – сдвиг в область 3550 – 3650 см$^{-1}$.

- При адсорбции аммиака или аминов ИК-полосы поглощения ОН-групп исчезают и заменяются спектром адсорбированных ионов.

Инфракрасная – спектроскопия адсорбционных состояний

Определение силы и концентрации кислотных центров Льюиса (кислота – акцептор электронной пары, основание – донор электронной пары) и Бренстеда (кислоты – доноры протона, основания – акцепторы протона).

$:NH_3$ – сильное основание, взаимодействующее с кислотной поверхностной гидроксильной группой $-OH^{\delta+}$:



$:NH_3$ – взаимодействует с координационно ненасыщенными атомами металла, центром Льюиса:

$$M + :NH_3 \longrightarrow M{:}\ NH_3$$

Инфракрасная – спектроскопия адсорбционных состояний

Свободный ион NH_4^+ в ИК – спектрах имеет два трижды вырожденных колебания:
-Ассиметричное валентное (ν_{as}) 3145 $см^{-1}$
-Ассиметричное деформационное (δ_{as}) 1400 $см^{-1}$

С появлением у иона водородной связи $MO^-…[H\text{-}NH_3]^+$
ИК- активными становятся колебания ν_s (3040 $см^{-1}$) и δ_s (1680 $см^{-1}$), а вырождение ν_{as} и δ_{as} снимается.

Точное положение линии зависит от силы водородной связи, т.е. степени переноса H^+ к молекуле NH_3, т.о. определяется полярностью связи O-H в кислотном центре Бренстеда.

Смещение полосы δ_{as} в низкочастотную область – мера силы кислоты Бренстеда.
По интегральной интенсивности линии поглощения определяется концентрация кислотных центров.

Инфракрасная – спектроскопия адсорбционных состояний

Определение центров Льюиса:

Центры Льюиса (L) – координационно-ненасыщенные атомы металла на поверхности. Характерными полосами в ИК-спектрах адсорбированного аммиака L : NH_3 являются:

Асимметричные деформационный колебания (δ_{as}) – 1610–1620 $см^{-1}$;

Симметричные деформационный колебания (δ_s) – 1170–1300 $см^{-1}$.

Инфракрасная – спектроскопия адсорбционных состояний

Определение центров Льюиса:

Центры Льюиса (L) – координационно-ненасыщенные атомы металла на поверхности, характерными полосами в ИК-спектрах адсорбированного аммиака L : NH_3 являются:

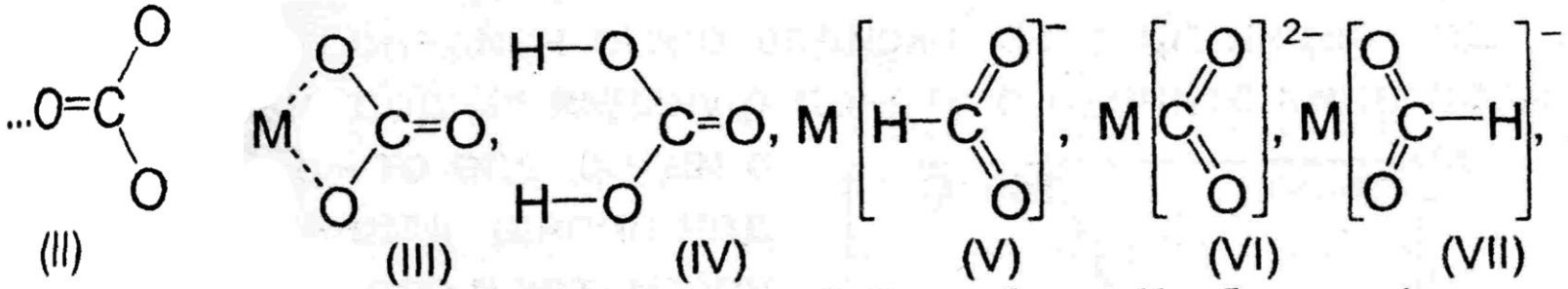
Асимметричные деформационный колебания (δ_{as}) – 1610–1620 $см^{-1}$;

Симметричные деформационный колебания (δ_s) – 1170–1300 $см^{-1}$.

Чувствительны к силе кислотного центра.

Инфракрасная – спектроскопия адсорбционных состояний

Определение основных центров в ИК – спектроскопии по адсорбции CO_2:



(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)
Монодентатный карбонат	Бидентатный карбонат	Мостиковый карбонат	Бикарбонат	Карбокси-лат	Формиат
ν_s = 1330-1390	1280-1310	1250-1380	1400-1500	1350-1390	1340-1390
ν_{as} = 1420-1540	1600-1670	1780-1840	1615-1650	1570-1630	1580-1620
ν_{COO} = 980-1050	980-1050	1000	ν_{OH} = 3600		ν_{CH} = 2740
	830		δ_{OH} = 225		– 2850 $см^{-1}$

Исследование адсорбции на пористых телах

Величина адсорбции может быть напрямую измерена по изменениям:

- массы адсорбента;
- давления газа при *V,T* = *const* (или концентрации растворенного вещества);
- объема газа при P,T = const (или объема жидкой фазы).

Величина адсорбции может быть измерена непрямым методом:

- измерение параметров, связанных с адсорбцией определенными корреляционными зависимостями (электропроводность, работа выхода электрона, калориметрические характеристики и т.д.).

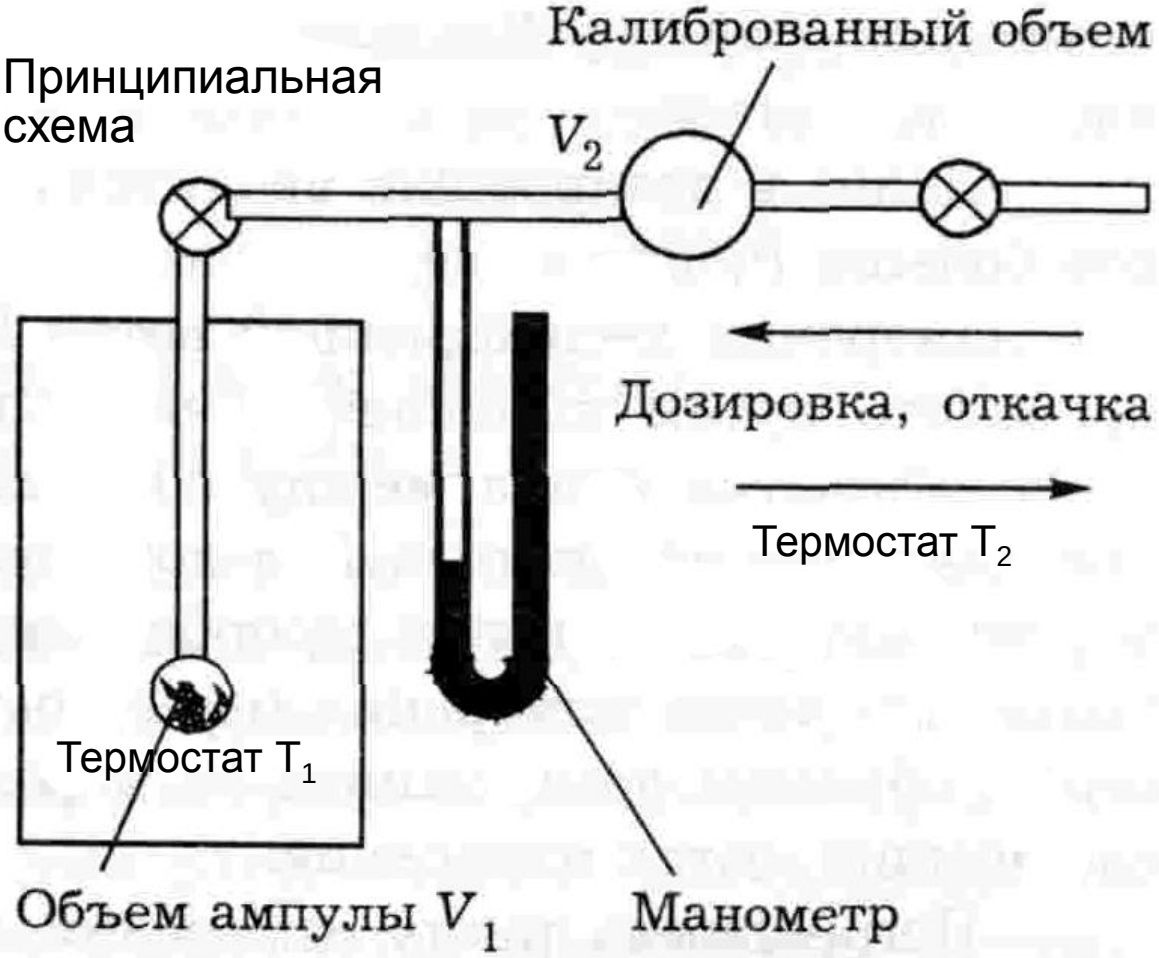
Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. – Новосибирск: Из-во СО РАН, 2002, - 414 с.

Исследование адсорбции на пористых телах

Объемный (волюмометрический) метод измерения изотермы адсорбции газов

Изотерма адсорбции – зависимость величины адсорбции от давления паров (концентрации) адсорбата.

Принципиальная схема



Последовательность:

1. Тренировка образца (нагрев + вакуумная откачка).
2. Калибровка свободного объема V_1 и дозировочного объема V_2 по гелию.
3. Вакуумирование объема V_1.
4. Введение порции адсорбтива в объем V_2.

Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. – Новосибирск: Из-во СО РАН, 2002, - 414 с.

Исследование адсорбции на пористых телах

Объемный (волюмометрический) метод измерения изотермы адсорбции газов

Схема расчета:

Пусть начальное давление адсорбтива в V_2 ----- P_0; V_1 ----- вакуум.
Общее количество вещества адсорбтива (в молях) -----

$$m_0 = P_0V_2/(RT).$$

При соединении объемов V_1 и V_2 происходит перераспределение адсорбтива, и устанавливается равновесное давление P_1.
В газовой фазе находится -----

$$m_g \text{ (моль)} = P_1(V_1+V_2)/(RT) = P_1V_1/(RT) + P_1V_2/(RT) = m_1 + m_2.$$

*Величина **адсорбции** -----*

$$m_s \text{ (моль)} = m_0 - m_g = P_0V_2/(RT) - P_1V_1/(RT) - P_1V_2/(RT) = m_0 - m_1 - m_2.$$

При равновесном давлении P_1 удельная величина адсорбции :

a_1 (моль/г)= *m_s/вес адсорбента;*

a_1 (моль×г/м^2)= *m_s/удельная поверхность адсорбента.*

Исследование адсорбции на пористых телах

Объемный (волюмометрический) метод измерения изотермы адсорбции газов

Схема записи изотермы адсорбции:

- ✓ Измерение величины адсорбции a_1 при P_1;
- ✓ Изменение давления $P_2 > P_1$ (адсорбционная ветвь) или $P_2 < P_1$ (десорбционная ветвь);
- ✓ Измерение величины адсорбции a_2 при P_2;

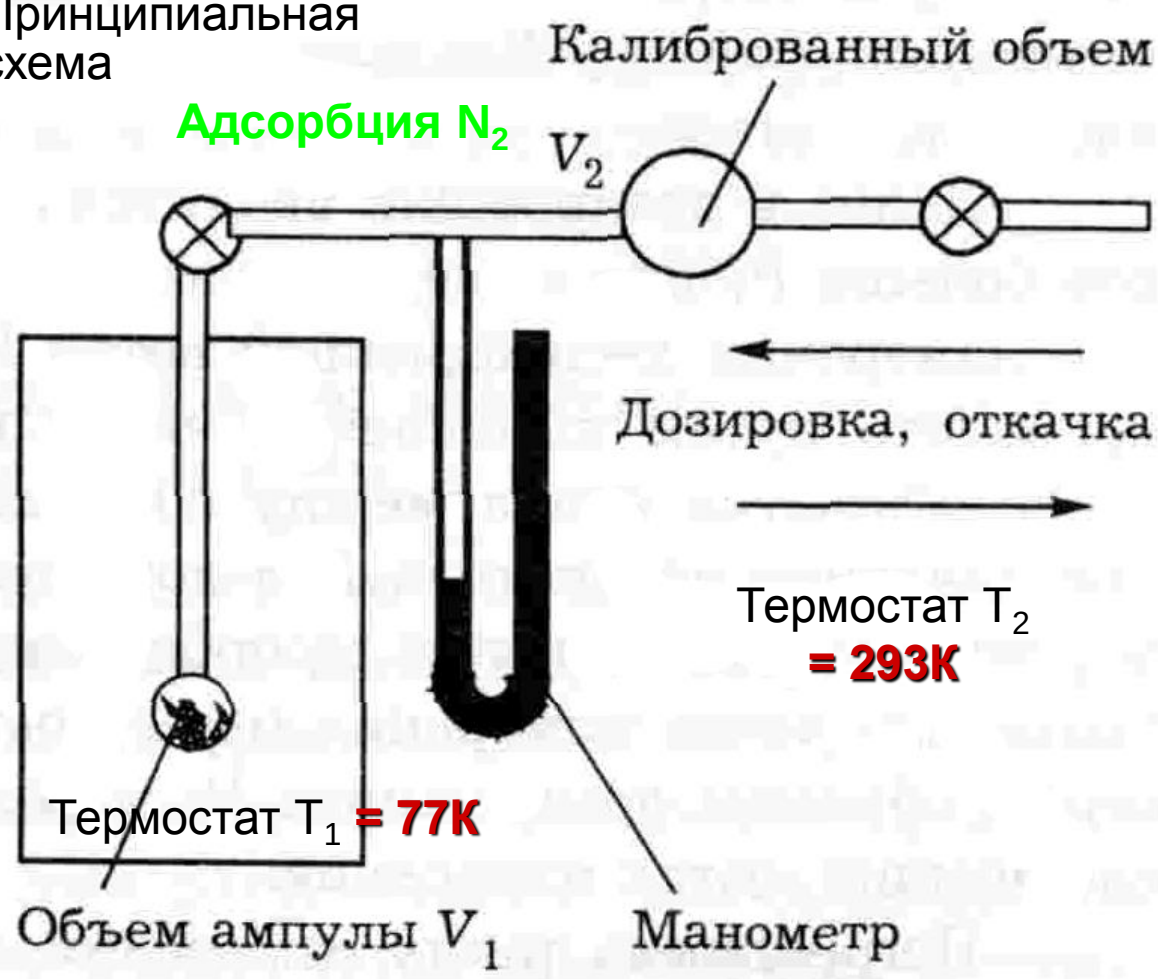
…

- ✓ Построение изотермы адсорбции $a = f(P)$

Исследование адсорбции на пористых телах

Объемный (волюмометрический) метод измерения изотермы адсорбции газов

Принципиальная схема

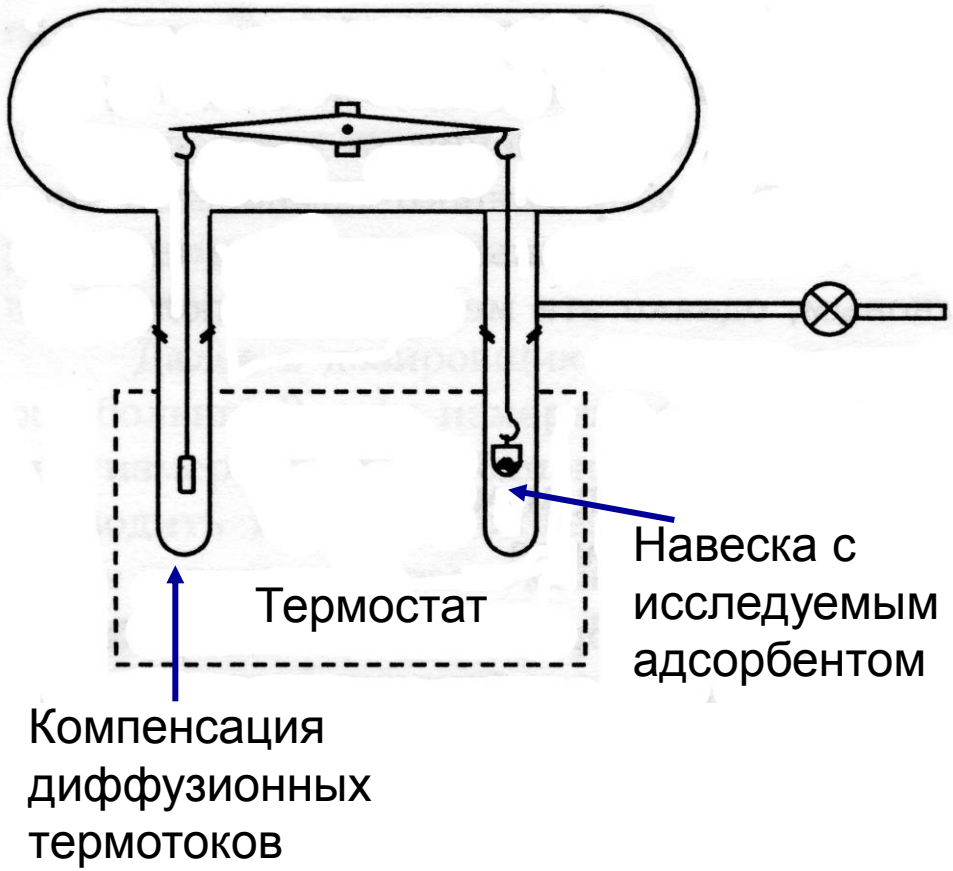


В расчетах используется уравнение **Ван-дер-ваальса** с поправками на неидельность газа.

Исследование адсорбции на пористых телах

Весовой (гравиметрический) метод измерения изотермы адсорбции газов

Электронные коромысловые весы.



Измерение изотермы адсорбции по изменению веса образца за счет адсорбции путем периодического изменения давления адсорбтива в газовом объеме с выдержкой до установления равновесия, которое определяется по прекращению изменения массы.

Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. – Новосибирск: Из-во СО РАН, 2002, - 414 с.

Исследование адсорбции на пористых телах

Валюмометрия:

- Измеряется приращение и проводится суммирование всех предыдущих измерений;

+ Можно использовать большие навески адсорбента, можно исследовать малые удельные величины адсорбции;

+ Образец в контакте со стенкой измерительной ампулы, следовательно, хорошо термостатирован;

+ Простота исполнения.

Гравиметрия:

+ Прямое измерение величины адсорбции в каждой точке, вне зависимости от предыдущего измерения;

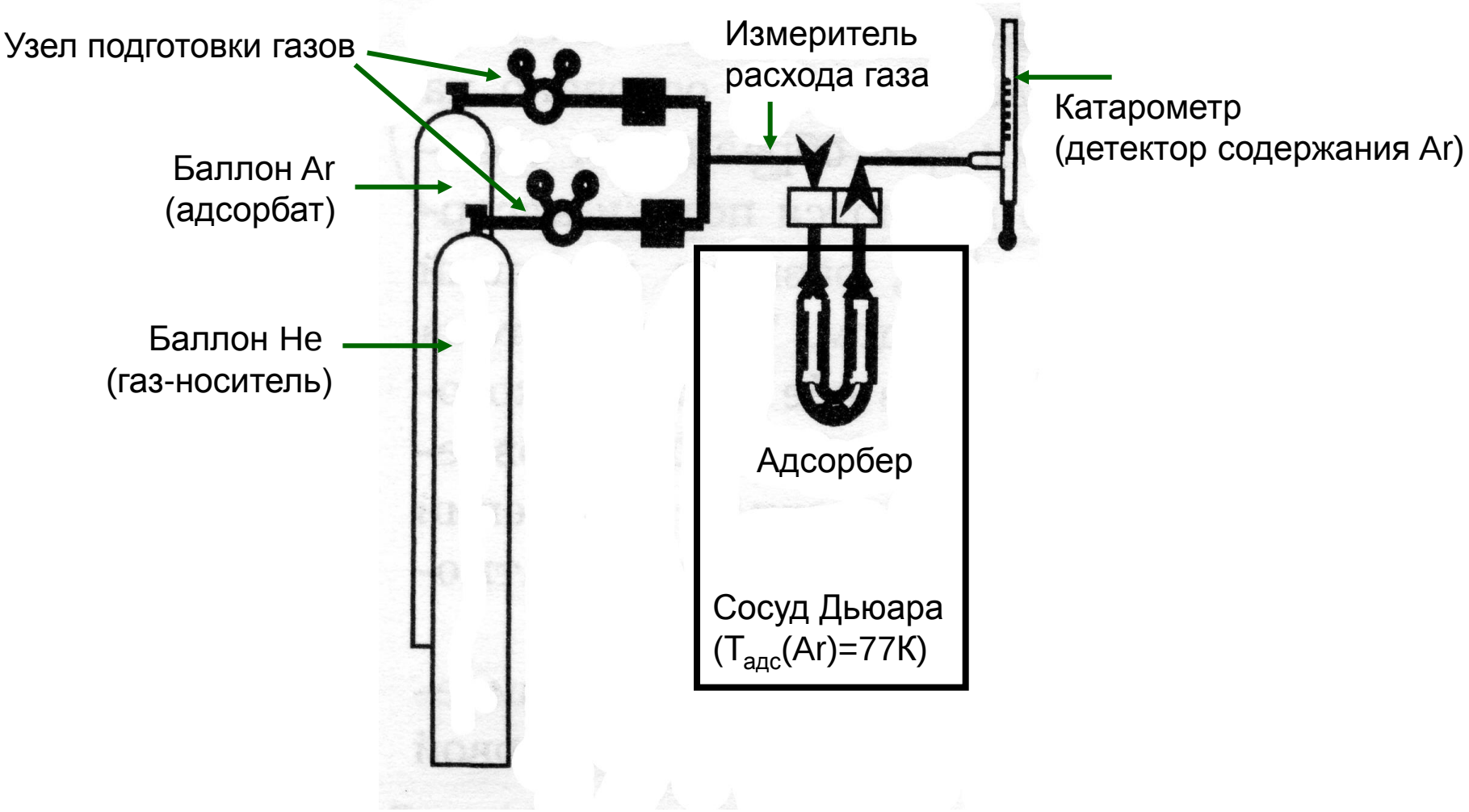
- Ограничения на вес навески адсорбента, следовательно, проблемы с непредставительностью пробы;

- Образец подвешен в чашке, как результат, проблемы с термостатированием;

- Сами весы – высокоточный прибор.

Исследование адсорбции на пористых телах

Проточные методы измерения равновесных величин адсорбции. Метод тепловой десорбции



Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, Сиб. Отделение, 1999.

Исследование адсорбции на пористых телах

Проточные методы измерения равновесных величин адсорбции. Метод тепловой десорбции

Последовательность:

1. Тренировка образца (470-620К, печка);
2. Адсорбция Ar (77К, $N_{2жидк.}$, сосуд Дьюара, He не сорбируется);
3. После равновесного насыщения при фиксированной концентрации Ar нагрев адсорбера до $T_{ком.}$, Ar десорбируется (регистрация катарометром).

Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, Сиб. Отделение, 1999.

Исследование теплоты адсорбции

-Прямая информация об энергии связи и природе адсорбционного взаимодействия каждой пары адсорбат / адсорбент;
-Зависимость теплоты адсорбции от заполнения характеризует энергетическую однородность или неоднородность поверхности.

Методы определения теплоты адсорбции (q):

1. Из изотерм адсорбции путем построения изостер и расчета изостерической q_i;

Изостера адсорбции – зависимость равновесного давления от температуры при постоянной величине адсорбции.

2. Из расчетов газохроматографических измерений объемов удерживания (V_x) при очень малых концентрациях адсорбтива в виде дифференциальных теплот адсорбции при нулевом заполнении поверхности путем построения зависимости $\ln V_x$ от 1/T, наклон которой равен q_0/R;

3. Из прямых калориметрических измерений в виде дифференциальных теплот адсорбции при разных заполнениях поверхности $q_d(\theta)$.

4. Из термодесорбционных экспериментов (ТДС-эксперименты).

Исследование теплоты адсорбции

Методы определения теплоты адсорбции (q):

Изостерическая теплота адсорбции q_i определяется уравнением Клауса – Клайперона:

$$q_i = -RT/(\partial \ln P/\partial T)_a = -R/(\partial \ln P/\partial(1/T))_a \ .$$

Дифференциальная теплота адсорбции q_d численно равна изменению свободной энергии ΔF при адсорбции, взятой с обратным знаком:

$$q_d = -\Delta F = RT^2/(\partial \ln P/\partial T)_a - RT = -R/(\partial \ln P/\partial(1/T))_a - RT \ .$$

$$q_i = q_d + RT.$$

Чистая теплота адсорбции $\partial \Delta U/\partial a$:

$$q_i - q_L = -\partial \Delta U/\partial a,$$

где q_L – теплота испарения (конденсации) жидкой фазы чистого адсорбата в отсутствии адсорбции.

Литература:

1. Лифшиц В.Г., Репинский С.М. Процессы на поверхности твердых тел. Владивосток: Дальнаука. 2003. 704 с.
2. **Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. – Новосибирск: Из-во СО РАН, 2002, - 414 с.**
3. **Крылов О.В. Гетерогенный катализ: Учебное пособие. В 4-х частях. - Новосибирск: НГУ, 2002.**