

ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Ο χαρακτηρισμός είναι μια κεντρική πτυχή της ανάπτυξης ενός καταλύτη. Η διευκρίνιση της δομής, της σύνθεσης και των χημικών ιδιοτήτων και των δύο στερεών που χρησιμοποιούνται στην ετερογενή κατάλυση και τα προσροφητικά και τα ενδιάμεσα που υπάρχουν στις επιφάνειες των καταλυτών κατά τη διάρκεια της αντίδρασης είναι ζωτικής σημασίας για την καλύτερη κατανόηση της σχέσης μεταξύ καταλυτικών ιδιοτήτων και καταλυτικής απόδοσης. Αυτή η γνώση είναι απαραίτητη

για την ανάπτυξη πιο δραστικών, εκλεκτικών και ανθεκτικών καταλυτών, καθώς και για τη βελτιστοποίηση των συνθηκών αντίδρασης.

Σε αυτό το κεφάλαιο, παρουσιάζουμε μερικές από τις πιο κοινές διαθέσιμες φασματοσκοπίες και μεθόδους για τον χαρακτηρισμό ετερογενών καταλυτών. Αυτές οι τεχνικές μπορούν να ομαδοποιηθούν ευρέως ανάλογα με τη φύση των ανιχνευτών που χρησιμοποιούν για διέγερση, συμπεριλαμβανομένων φωτονίων, ηλεκτρονίων, ιόντων ή, εναλλακτικά, ανάλογα με τον τύπο των πληροφοριών που παρέχουν. Εδώ έχουμε επιλέξει να ομαδοποιήσουμε τις κύριες τεχνικές χαρακτηρισμού ενός καταλύτη σε δομικές, θερμικές, οπτικές και επιφανειακές τεχνικές.

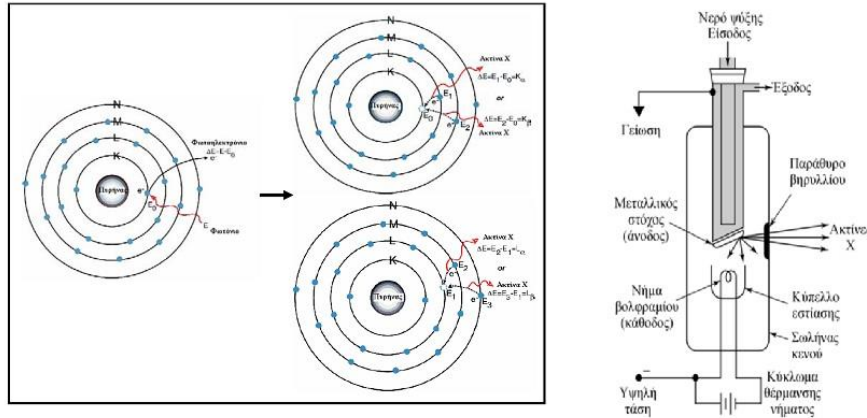
3.1 ΔΟΜΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

3.1.1 Περίθλαση ακτίνων – X (X-ray diffraction - XRD)

Μία από τις βασικότερες μεθόδους αναγνώρισης κρυσταλλικών ουσιών είναι η μέθοδος της περίθλασης ακτίνων-X. **Κάθε κρυσταλλικό στερεό έχει το δικό του χαρακτηριστικό τύπο διαγράμματος που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν “δακτυλικό αποτύπωμα” για την αναγνώρισή του.**

Οι ακτίνες-X ανακαλύφθηκαν το 1895 από τον Wilhelm Röntgen στο πανεπιστήμιο του Wurzburg στη Γερμανία. Παρατήρησε πως μερικοί κρύσταλλοι του συμπλόκου barium platinocyanide ($\text{Ba}[\text{Pt}(\text{CN})_4]$) που βρίσκονταν δίπλα σε ένα σωλήνα εκκένωσης, καλυμμένοι με μαύρο χαρτί, άρχισαν να φθορίζουν όταν δημιουργήθηκε εκκένωση. Εξετάζοντας τις σκιές που δημιουργήθηκαν από τις ακτίνες, ο Röntgen εντόπισε την προέλευση των ακτίνων στα τοιχώματα του σωλήνα εκκένωσης. Η ονομασία, ακτίνες X (άγνωστες), δόθηκε από την ερευνητική ομάδα του Röntgen, καθώς οι ακτίνες είχαν ξεκάθαρες ομοιότητες με το φώς αλλά δεν είχαν καμία παρόμοια ιδιότητα με αυτές της θεμελιωμένης κυματικής οπτικής, πόλωση, περίθλαση, ανάκλαση και διάθλαση. Για τη σημαντική του ανακάλυψη τιμήθηκε με το πρώτο Νόμπελ Φυσικής το 1901, ενώ ακολούθησαν ακόμα πέντε απονομές.

Οι ακτίνες-X προέρχονται από ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μήκους κύματος μεταξύ 10^{-9} και 10^{-12} m (0,001 – 1 nm ή 0,01 – 10 Å). Παράγονται όταν ηλεκτρόνια προσπίπτουν με μεγάλη ταχύτητα σε μία μεταλλική επιφάνεια (π.χ. Cu). Είναι αποτέλεσμα της ενέργειας που απελευθερώνεται όταν τα ηλεκτρόνια των ατόμων του μετάλλου διεγείρονται, μεταβαίνοντας εκτός των κανονικών τροχιών τους από τα προσπίπτοντα σωματίδια.



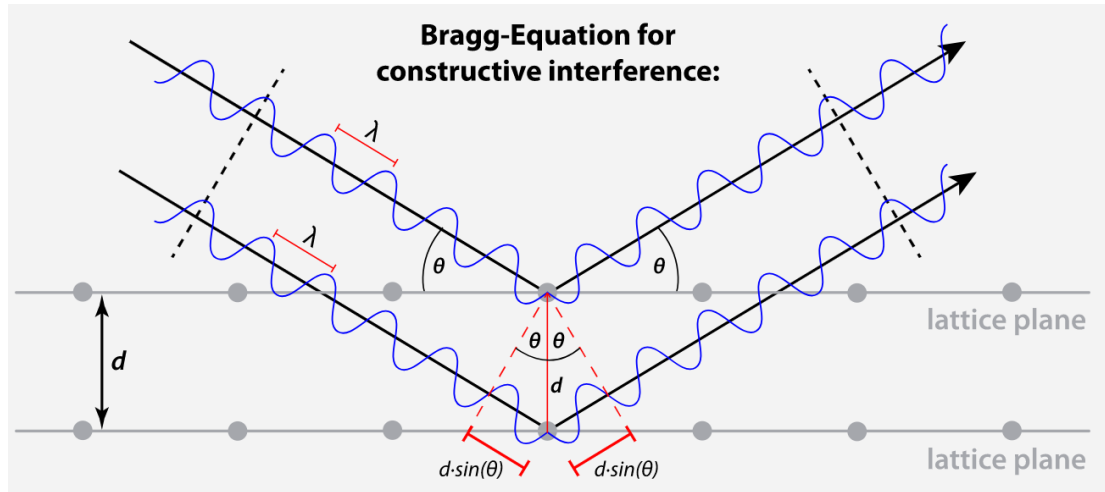
Σχήμα 3.1. Τρόπος παραγωγής ακτίνων X.

Περίθλαση μιας ακτινοβολίας συμβαίνει όταν αυτή προσπέσει σε κάποιο “μοτίβο” που αποτελείται από παράλληλες “σχισμές” ίσου πλάτους d . Ο von Laue το 1912 πρότεινε τη χρήση φυσικών κρυστάλλων σαν “μοτίβα” περίθλασης, αφού η διάταξη των ατόμων μπορεί να θεωρηθεί σαν μια **σειρά από παράλληλα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (lattice planes)**, τα οποία απέχουν μεταξύ τους αποστάσεις της **τάξης του 1 \AA** ($1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$). Δηλαδή, οι αποστάσεις των κρυσταλλογραφικών επιπέδων στα κρυσταλλικά στερεά είναι αντίστοιχες με τα μήκη κύματος των ακτίνων X, κάτι που καθιστά τις ακτίνες X τις πλέον κατάλληλες για την κρυσταλλογραφική μελέτη των υλικών.

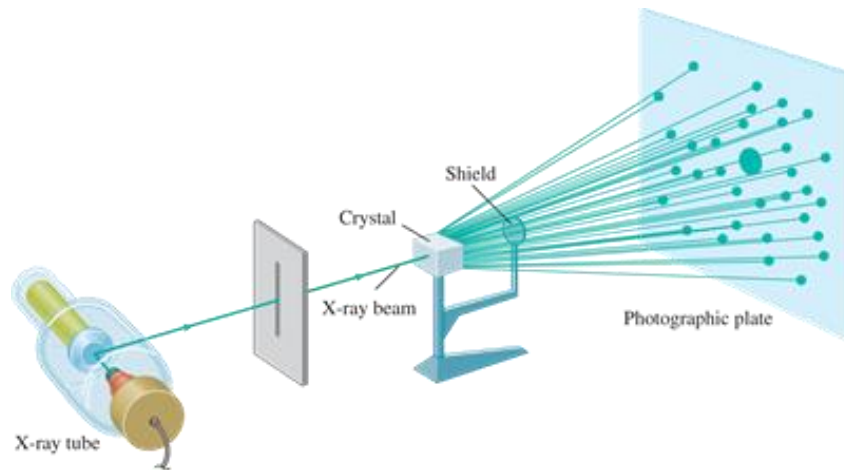
Έτσι, γνωρίζοντας το λ (μήκος κύματος της ακτινοβολίας X), μπορεί να υπολογιστεί το d (η απόσταση μεταξύ 2 κρυσταλλογραφικών επιπέδων σε ένα κρυσταλλικό στερεό) και ο κρύσταλλος να χρησιμοποιηθεί σαν “μοτίβο” περίθλασης. Τα φάσματα περίθλασης μπορούν να αποτυπωθούν είτε σαν ομόκεντροι κύκλοι σε κατάλληλο φωτογραφικό φιλμ, είτε σαν τρισδιάστατα πλέγματα από φωτεινά σημεία. **Η αναγκαία συνθήκη για το αν υπάρχει συμβολή μέγιστης έντασης (constructive interference)**, βρέθηκε από τους W.H και W. L. Bragg (πατέρα και γιο) και είναι:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \eta \mu \theta$$

όπου n ακέραιος αριθμός που παίρνει τιμές 0,1,2,3,4 και αναφέρεται στα διαδοχικά νοητά κρυσταλλικά επίπεδα, λ το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας X και, θ η γωνία της προσπίπτουσας ακτινοβολίας X και d η απόσταση μεταξύ των κρυσταλλογραφικών επιπέδων.



Σχήμα 3.2. Περίθλαση ακτίνων-X από παράλληλα κρυσταλλογραφικά επίπεδα ενός κρυστάλλου (νόμος του Bragg).



Σχήμα 3.3. Διαδικασία παραγωγής ενός δισδιάστατου μοτίβου περίθλασης μετά από πρόσπτωση ακτινοβολίας X σε ένα κρυσταλλικό στερεό

Η τεχνική της περίθλασης ακτίνων-X (X-Ray Diffraction, XRD) χρησιμοποιείται για την ποιοτική και ποσοτική ανίχνευση των φάσεων και του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας των φορέων καθώς επίσης και για τον υπολογισμό του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών τους. Η λήψη των φασμάτων XRD γίνεται με χρήση περιθλασίμετρου, το οποίο παριστάνεται σχηματικά στο σχήμα 3.4 και περιγράφεται η μεθοδολογία του.



Σχήμα 3.4. Σχηματική απεικόνιση της διάταξης περιθλασίμετρου ακτίνων-X.

Ένα τυπικό περιθλασίμετρο αποτελείται από τα παρακάτω μέρη:

- Ηλεκτρικό σύστημα υψηλής τάσης για την παραγωγή ακτίνων-X,
- Λυχνία ακτίνων-X, λεπτής γραμμικής εστίασης,
- Γωνιόμετρο δύο κύκλων θ , 2θ με κοινό άξονα περιστροφής,
- Κινητήρα κύκλων,
- Μετρητική διάταξη,
- Σύστημα μετατροπής ηλεκτρικού σήματος σε ψηφιακό,
- Ηλεκτρονικό σύστημα με ηλεκτρονικό υπολογιστή.

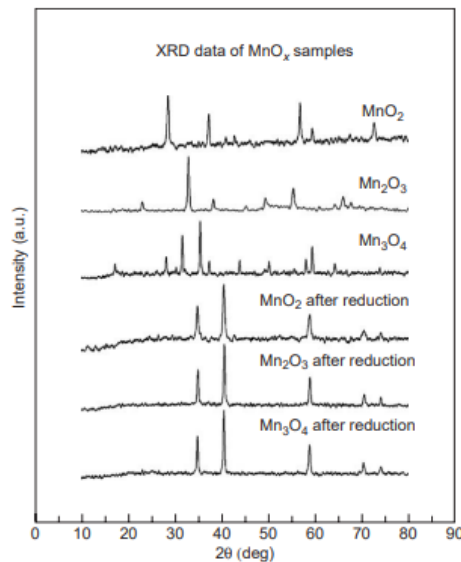
Το δείγμα που τοποθετείται στην κατάλληλη θήκη μπορεί να περιστρέφεται, προκειμένου να εξασφαλίσουμε ομοιόμορφη έκθεσή του στην πολυχρωματική δέσμη των πρωτογενών ακτίνων-X. Ένα μέρος της παραγόμενης ακτινοβολίας φθορισμού ευθυγραμμίζεται και κατευθύνεται στην επιφάνεια του κρυστάλλου ανάλυσης. Αφού υποστεί περίθλαση στα παράλληλα κρυσταλλικά επίπεδα του κρυστάλλου, διαχωρίζεται σε μονοχρωματικές δέσμες που περνούν από έναν ακόμη ευθυγραμμιστή και εισέρχονται στον ανιχνευτή.

Για να καταγράψουμε το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X ενός καταλύτη χρησιμοποιούμε συνήθως μία σταθερή πηγή ακτίνων-X από την οποία λαμβάνουμε με τη βοήθεια ειδικών φίλτρων (π.χ. φύλλο Ni) μονοχρωματική ακτινοβολία X. Η δέσμη των ακτίνων-X προσπίπτει στο δείγμα που αποτελείται από συμπιεσμένη σκόνη καταλύτη (μέγεθος κόκκων $< 74 \mu\text{m}$), η οποία βρίσκεται μέσα σε ειδική θήκη. Το δείγμα περιστρέφεται ώστε να μεταβάλλεται η γωνία πρόσπτωσης, θ , των ακτίνων-X στην επιφάνειά του. Συγχρόνως, ο ανιχνευτής των ακτίνων-X μετακινείται κατά γωνία 2θ , ώστε να ανιχνεύει τις περιθλώμενες ακτίνες.

Η καταγραφή της περιθλώμενης ακτινοβολίας ως συνάρτηση της γωνιακής θέσης, 2θ , του ανιχνευτή αποτελεί το διάγραμμα περίθλασης του συγκεκριμένου καταλύτη. Καθώς ο ανιχνευτής μετακινείται σε διάφορες γωνιακές θέσεις 2θ και καταγράφει την ένταση των περιθλώμενων ακτίνων-X, μας δίνει τα ανάλογα διαγράμματα $I - 2\theta$. Η ένταση έχει μονάδες a.u. (arbitrary units) και η γωνία 2θ μετριέται σε μοίρες ($^\circ$).

Κάθε κρυσταλλική ουσία δίνει το δικό της διάγραμμα περίθλασης, γιατί το κρυσταλλικό της πλέγμα χαρακτηρίζεται από μοναδικές ομάδες κρυσταλλογραφικών επιπέδων με χαρακτηριστικές αποστάσεις d . Έτσι **μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε το διάγραμμα περίθλασης ενός καταλύτη για να ταυτοποιήσουμε τις κρυσταλλικές ενώσεις από τις οποίες αποτελείται.**

Για παράδειγμα, στο σχήμα 3.5 [1], εμφανίζονται τα λαμβανόμενα διαγράμματα περίθλασης για έναν αριθμό καταλυτών οξειδίου του μαγγανίου πριν και μετά την αναγωγή. Οι πρώτες τρεις κορυφές αντιστοιχούν στα αρχικά στερεά MnO_2 , Mn_2O_3 και Mn_3O_4 , ενώ οι υπόλοιπες τρεις ελήφθησαν μετά από αναγωγή με H_2 . Αυτά τα δεδομένα δείχνουν ότι, ανεξάρτητα από το υλικό αναφοράς (MnO_2 , Mn_2O_3 ή Mn_3O_4), η δομή του καταλύτη αλλάζει μετά την κατεργασία με H_2 στην ίδια ανηγμένη φάση MnO , η οποία είναι ενεργή για την εκλεκτική υδρογόνωση. Το XRD είναι ιδιαίτερα κατάλληλο για να ακολουθεί αυτούς τους τύπους δομικών αλλαγών στους καταλύτες κατά τη διάρκεια προκατεργασιών ή καταλυτικών αντιδράσεων.



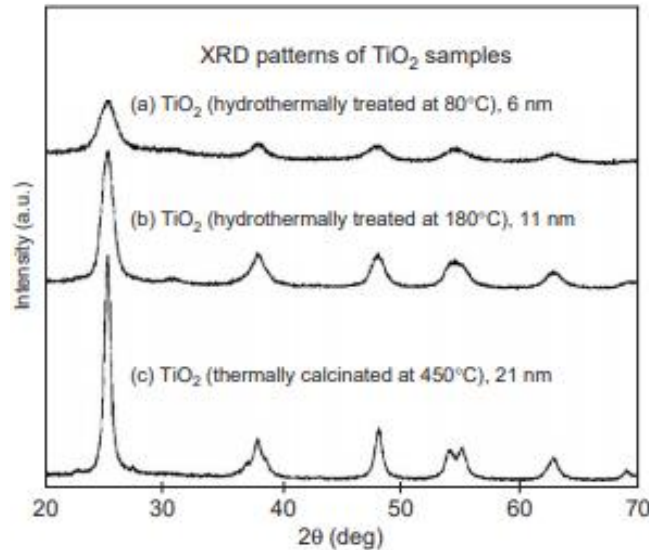
Σχήμα 3.5. Φάσματα XRD για διαφορετικά οξείδια μαγγανίου πριν και μετά την αναγωγή με H_2 στους $420\text{ }^\circ\text{C}$.

Η περίθλαση ακτίνων-X μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την **εκτίμηση του μέσου μεγέθους του κρυστάλλου**. Οι κορυφές XRD είναι έντονες και γίνονται **ευρύτερες (πιο πλατιές) για κρυσταλλικά μεγέθη κάτω από περίπου 100 nm**. Τα μέσα μεγέθη σωματιδίων μπορούν να εκτιμηθούν κατά προσέγγιση εφαρμόζοντας την εξίσωση Debye – Scherrer:

$$D = 0.89\lambda / (B_0^2 - B_e^2)^{1/2} \sin\theta$$

όπου το B_0 είναι το μετρούμενο πλάτος μιας γραμμής περίθλασης, και το B_e αντίστοιχο πλάτος ενός καλά κρυσταλλωμένου δείγματος αναφοράς. Στο Σχήμα 1.6 [2], φαίνεται ένα παράδειγμα εφαρμογής αυτής της μεθόδου για τον χαρακτηρισμό των φωτοκαταλυτών ανατάση TiO_2 . Στην περίπτωση αυτή, χρησιμοποιήθηκε το

πλάτος γραμμής της κορυφής διάθλασης (101) στους $25,4^\circ$ για τον υπολογισμό των μέσων μεγεθών σωματιδίων των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας διαφορετικές μεθόδους: μια σημαντική αύξηση του μεγέθους σωματιδίων παρατηρήθηκε στο δείγμα με την υψηλότερη θερμοκρασία πύρωσης. Γενικά, **όσο πιο έντονες (οξείες) είναι οι κορυφές, τόσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος των σωματιδίων.**



Σχήμα 3.6. Φάσματα XRD για τρία δείγματα TiO₂ που λαμβάνονται με υδροθερμική επεξεργασία στους (a) 80 °C, (b) 180 °C και (c) μετά από πύρωση στους 450 °C.

Παρά τη μεγάλη επιτυχία του XRD στη δομική ανάλυση στερεών, αυτή η τεχνική παρουσιάζει ορισμένους περιορισμούς:

- Μπορεί να ανιχνεύσει μόνο κρυσταλλικές φάσεις**, και δεν παρέχει χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με τις άμορφες ή πολύ διεσπαρμένες στερεές φάσεις που είναι τόσο συχνές στους καταλύτες.
- Λόγω της χαμηλής ευαισθησίας του, **η συγκέντρωση της κρυσταλλικής φάσης στο δείγμα πρέπει να είναι αρκετά υψηλή για να ανιχνευθεί.**
- Ανιχνεύει μαζικές φάσεις** και δεν είναι σε θέση να αναγνωρίσει επιλεκτικά τις επιφανειακές δομές όπου λαμβάνουν χώρα καταλυτικές αντιδράσεις.
- Δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση ενδιάμεσων αντιδράσεων** σε καταλυτικές επιφάνειες.

3.1.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία (Electron microscopy)

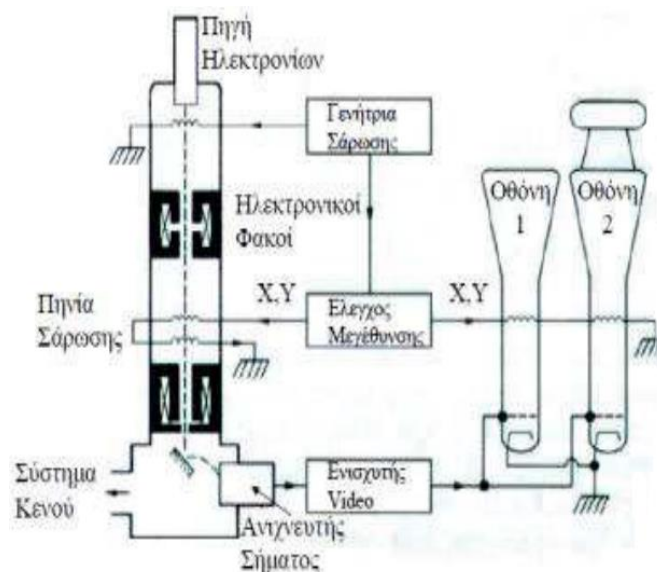
Η ηλεκτρονική μικροσκοπία είναι μια απλή τεχνική χρήσιμη για τον **προσδιορισμό της μορφολογίας και του μεγέθους στερεών καταλυτών.** Η ηλεκτρονική μικροσκοπία μπορεί να πραγματοποιηθεί με έναν από τους δύο παρακάτω τρόπους -

με σάρωση μιας καλά εστιασμένης δέσμης ηλεκτρονίων πάνω από την επιφάνεια του δείγματος ή με μικροσκοπία διέλευσης.



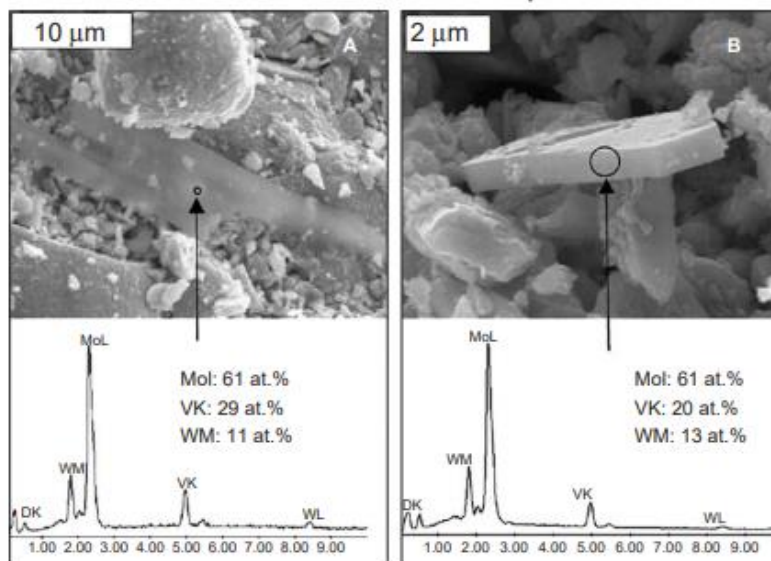
Σχήμα 3.7. Αλληλεπίδραση δέσμης ηλεκτρονίων και υλικού.

Στην ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning electron microscopy - SEM), η απόδοση των διασκορπισμένων ηλεκτρονίων καταγράφονται ως συνάρτηση της θέσης της πρωτεύουσας δέσμης ηλεκτρονίων. Τα αποκλειστικά όργανα SEM μπορούν να έχουν αναλύσεις έως 5 nm, αλλά στις περισσότερες περιπτώσεις, το SEM είναι καλό μόνο για την απεικόνιση των σωματιδίων και των επιφανειών μεγέθους κάποιων μικρομέτρων. Μπορεί να προστεθεί στο SEM πρόσθετη στοιχειακή ανάλυση μέσω ανάλυσης της διασποράς ενέργειας των ακτίνων X (Energy dispersive X-ray Spectroscopy – EDX or EDS) που εκπέμπεται από το δείγμα και έτσι πραγματοποιείται στοιχειακή ποιοτική και ποσοτική ανάλυση του δείγματος.



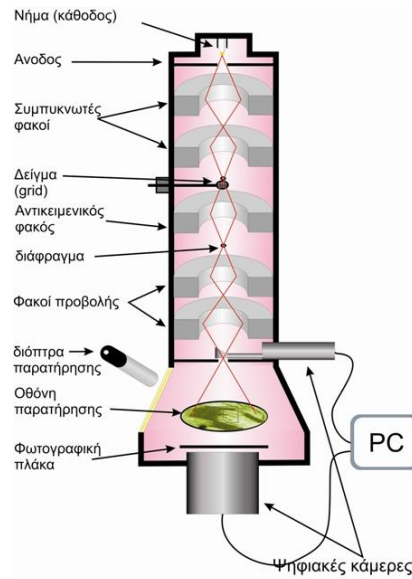
Σχήμα 3.8. Σχηματική απεικόνιση ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.

Το Σχήμα 3.10 [4], δείχνει δεδομένα SEM και EDX για έναν καταλύτη $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1.2}\text{O}_x$ που χρησιμοποιείται στην εκλεκτική οξείδωση της ακρολεΐνης σε ακυλικό οξύ. Οι εικόνες δείχνουν το σχηματισμό καλά διαλυμένων κρυστάλλων μετά την αναγωγή του καταλύτη. Επιπλέον, τα φάσματα του EDX που λαμβάνονται από αυτά τα δείγματα δείχνουν μεταβολές στη σύνθεση μεταξύ των διαφόρων κρυσταλλιτών του καταλύτη. Η ανάλυση EDX δείχνει το περιεχόμενο V, Mo και W που κυμαίνεται από 19 έως 29%, 60 έως 69% και 11 έως 13%, αντίστοιχα. Προσδιορίστηκε ότι ο σχηματισμός της φάσης MoVW, που είναι τύπου 5O_{14} , σχετίζεται με την αύξηση της μετατροπής της ακρολεΐνης που παρατηρήθηκε κατά τα αρχικά στάδια της αντίδρασης.



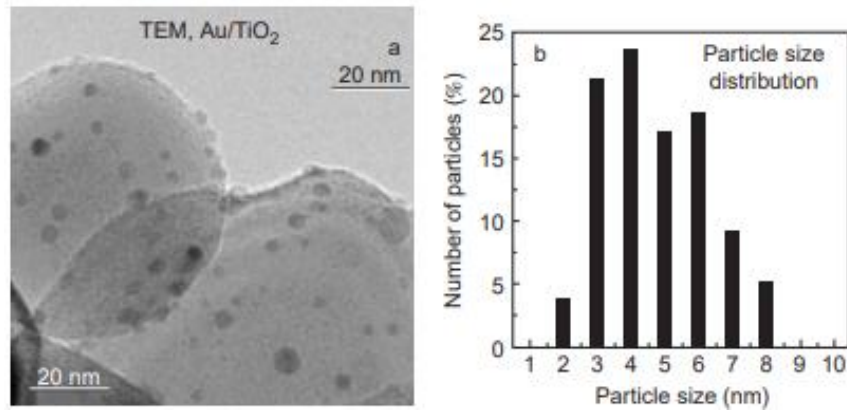
Σχήμα 3.9. Εικόνες SEM και φάσματα EDX από έναν καταλύτη $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1.2}\text{O}_x$ μετά την ενεργοποίηση κατά τη διάρκεια της οξείδωσης της ακρολεΐνης.

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (Transmission electron microscopy - TEM) μοιάζει με οπτική μικροσκοπία, εκτός του ότι χρησιμοποιούνται ηλεκτρομαγνητικοί αντί οπτικοί φακοί για την εστίαση μιας δέσμης ηλεκτρονίων στο δείγμα. Το TEM λειτουργεί με δύο τρόπους, μια λειτουργία φωτεινού πεδίου όπου η ένταση της μεταδιδόμενης δέσμης παρέχει μια διδιάστατη εικόνα της πυκνότητας ή του πάχους του δείγματος και μια λειτουργία σκοτεινού πεδίου όπου καταγράφεται το φάσμα περίθλασης ηλεκτρονίων. Ένας **συνδυασμός τοπογραφικών και κρυσταλλογραφικών πληροφοριών, συμπεριλαμβανομένων των κατανομών μεγέθους σωματιδίων, μπορούν να ληφθούν με αυτόν τον τρόπο.**



Σχήμα 3.10. Σχηματική παράσταση ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διαπερατότητας.

Δεδομένου ότι **το TEM έχει υψηλότερη ανάλυση από το SEM (κάτω από 0,1 nm)**, χρησιμοποιείται συχνά για να απεικονίσει νανοδομημένους καταλύτες, όπως σωματίδια μεταλλικού οξειδίου, υποστηριζόμενα μέταλλα και καταλύτες με νανοπόρους. Για παράδειγμα, το Σχήμα 3.12 [5], δείχνει μια εικόνα TEM των νανოსωματιδίων Au που υποστηρίζονται σε TiO_2 (αριστερά) και δείχνει την κατανομή μεγέθους σωματιδίων που εκτιμάται από τη στατιστική ανάλυση παρόμοιων εικόνων (δεξιά). Σφαιρικά σωματίδια Au, καλά διασκορπισμένα στην επιφάνεια του TiO_2 , φαίνονται καθαρά στην εικόνα, με μεγέθη που κυμαίνονται από 2 έως 8 nm και κατά μέσο όρο 4,7 nm. Μια καλή συσχέτιση επιτεύχθηκε σε αυτή τη μελέτη μεταξύ του μεγέθους των σωματιδίων και της καταλυτικής δραστηριότητας για αντιδράσεις οξείδωσης του CO και υδρογόνωσης του ακετυλενίου. **Το υψηλής ανάλυσης TEM (HR-TEM), ικανό να απεικονίζει μεμονωμένα κρυσταλλογραφικά επίπεδα σε κρυσταλλικά στερεά**, και μπορεί να παρέχει ακόμη πιο λεπτομερείς δομικές πληροφορίες στην επιφάνεια των καταλυτών.



Σχήμα 3.11. (a) εικόνα TEM και (b) κατανομή μεγέθους σωματιδίων που ελήφθησαν για έναν καταλύτη Au / TiO₂.

Παρ' όλα αυτά η ηλεκτρονική μικροσκοπία έχει ορισμένους περιορισμούς. Για παράδειγμα, αυτή η τεχνική συνήθως απαιτεί ειδικά παρασκευάσματα. Επίσης, από την δέσμη ηλεκτρονίων προκαλούνται, αλλαγές στο δείγμα λόγω τοπικής θέρμανσης, ηλεκτρονικές διεγέρσεις ή αποθέσεις ρύπων. Επιπλέον, τα SEM και TEM λειτουργούν καλύτερα για ανθεκτικά στερεά και δεν είναι κατάλληλα για την ανίχνευση ενδιάμεσων αντιδράσεων στην επιφάνεια του καταλύτη. Τέλος, το σημαντικότερο είναι ότι απαιτείται στατιστική ανάλυση μεγάλου αριθμού εικόνων για τη λήψη σημαντικών πληροφοριών σχετικά με το μέγεθος των σωματιδίων.

3.2 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ - ΕΚΡΟΦΗΣΗ ΚΑΙ ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

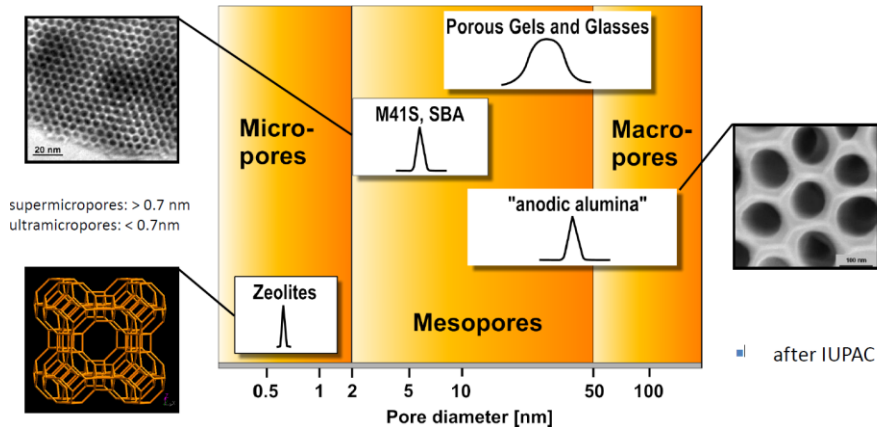
3.2.1 Ειδική επιφάνεια και δομή πόρων

Η ειδική επιφάνεια και το πορώδες των στηριζόμενων καταλυτών καθορίζονται από τις αντίστοιχες ιδιότητες των φορέων-υποστρωμάτων τους. Οι ιδιότητες αυτές έχουν άμεσα επίδραση στην καταλυτική συμπεριφορά τους διότι:

- Καθορίζουν τον αριθμό των δραστικών θέσεων των καταλυτών. Το μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας των στερεών καταλυτών, όπου βρίσκονται οι δραστικές θέσεις, οφείλεται στην εσωτερική επιφάνεια των πόρων τους, η οποία καθορίζεται από τον αριθμό και το μέγεθος των πόρων που διαθέτει ένας στερεός καταλύτης. Πολλοί και μικροί πόροι δημιουργούν μεγάλη ειδική επιφάνεια.
- Επηρεάζουν την ταχύτητα της μεταφοράς των αντιδρώντων προς την εσωτερική καταλυτική επιφάνεια.

Οι περισσότεροι ετερογενείς καταλύτες, συμπεριλαμβανομένων μεταλλικών οξειδίων, υποστηριζόμενων μεταλλικών καταλυτών και ζεολίθων, είναι πορώδη υλικά με συγκεκριμένες ειδικές επιφάνειες που κυμαίνονται από 1 έως 1000 m²/g.

Αυτοί οι πόροι μπορούν να εμφανίσουν αρκετά περίπλοκες κατανομές μεγέθους πόρων και **μπορούν να καταταχθούν σε τρεις τύπους: Τους μικροπόρους (μέση διάμετρος πόρων $d < 2$ nm), τους μεσοπόρους ($2 < d < 50$ nm) και τους μακροπόρους ($d > 50$ nm).** Η ειδική επιφάνεια, ο όγκος των πόρων και το μέσο μέγεθος πόρων τέτοιων πορωδών καταλυτών συχνά παίζουν καθοριστικό ρόλο στον προσδιορισμό του αριθμού των διαθέσιμων ενεργών θέσεων στην κατάλυση, των ποσοστών διάχυσης των αντιδρώντων και των προϊόντων μέσα και έξω από αυτούς τους πόρους, καθώς και την εναπόθεση κοκ και άλλων ρύπων.



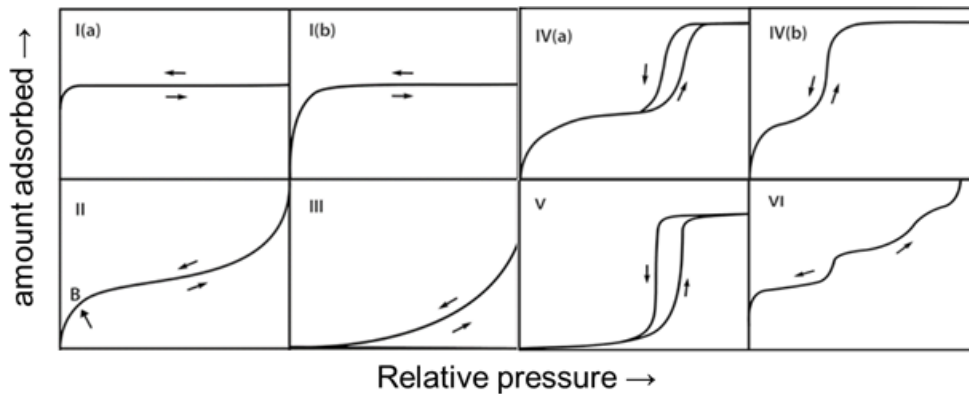
Σχήμα 3.12. Παραδείγματα υλικών που περιέχουν πόρους διαφορετικών μεγεθών και μπορούν να χαρακτηριστούν ως μικροπορώδη, μεσοπορώδη και μακροπορώδη αντίστοιχα.

Η πιο συνηθισμένη μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό των δομικών παραμέτρων που σχετίζονται με τους πόρους στα στερεά είναι **μέσω της μέτρησης των ισόθερμων καμπυλών προσρόφησης-εκρόφησης, δηλαδή του όγκου προσρόφησης ενός αερίου, συνήθως άζωτο, ως συνάρτηση της μερικής πίεσης του.** Δεδομένης της πολυπλοκότητας της δομής των πόρων σε καταλύτες υψηλής ειδικής επιφάνειας, έχουν αναγνωριστεί έξι τύποι ισόθερμων προσρόφησης σύμφωνα με μια κατάταξη κατά IUPAC. Από αυτά τα έξι, μόνο τέσσερα βρίσκονται συνήθως στην κατάλυση:

- Τύποι I(a), I(b), χαρακτηριστικοί μικροπορώδους στερεού, όπου η πλήρωση πόρων πραγματοποιείται ταχύτατα σε τριχοειδείς μικροπόρους και δεν διακρίνεται από τη διαδικασία σχηματισμού μονοστιβάδων.**
- Τύπος II, τυπικά μακροπορώδη στερεά, όπου οι επικρατούσες διαδικασίες προσρόφησης είναι ο σχηματισμός μιας μονοστιβάδας σε χαμηλές σχετικές πιέσεις, ακολουθούμενη από βαθμιαία και αλληλεπικαλυπτόμενη συμπύκνωση πολλαπλών στρώσεων καθώς η πίεση αυξάνεται.**
- Τύποι IV(a), IV(b), που εμφανίζονται συχνά σε μεσοπορώδη στερεά, όπου η συμπύκνωση μέσω μετάβασης φάσης από αέριο σε υγρό στο εσωτερικό των πόρων (pore condensation) εμφανίζεται σε καθορισμένη πίεση από κανόνες τύπου Kelvin. Η 'καθυστερήση' της εκρόφησης οφείλεται στην δυσκολία απομάκρυνσης του υγρού από τους πόρους και έχει ως αποτέλεσμα**

την εμφάνιση ενός **χαρακτηριστικού βρόγχου υστέρησης για τα μεσοπορώση υλικά με κατάλληλο μέγεθος πόρων (4-50 nm).**

- d. **Τύπος VI**, που αντιστοιχεί σε ομοιόμορφα υπερμικροπορώδη στερεά, όπου η πίεση στην οποία προσροφά εξαρτάται από τις **αλληλεπιδράσεις επιφανειακού-προσροφητικού** και **δείχνει ισόθερμες με διάφορα βήματα**, όπου το καθένα αντιστοιχεί στην προσρόφηση μιας ομάδας ενεργειακών ομοιόμορφων θέσεων.



Σχήμα 3.13. Κατάταξη ισόθερμων προσρόφησης κατά IUPAC.

Έχουν αναπτυχθεί ορισμένα μοντέλα για την ανάλυση των δεδομένων προσρόφησης, συμπεριλαμβανομένων των πιο κοινών εξισώσεων Langmuir και BET (Brunauer, Emmet και Teller) και άλλες όπως οι μέθοδοι t-plot, H – K (Horvath – Kavazoe) και BJH (Barrer, Joyner και Halenda). **Η μέθοδος BET είναι αυτή που επιλέγεται πιο συχνά και χρησιμοποιείται συνήθως για τη μέτρηση της ειδικής επιφάνειας.** Αντίθετα, τα t-plot και η μέθοδος BJH χρησιμοποιούνται καλύτερα για τον υπολογισμό του όγκου πόρων, μικροπόρων και μακροπόρων, αντίστοιχα. Ένας συνδυασμός ισοθερμικών μετρήσεων προσρόφησης μπορεί να παρέχει μια αρκετά πλήρη εικόνα της κατανομής μεγέθους πόρων σε στερεούς καταλύτες.

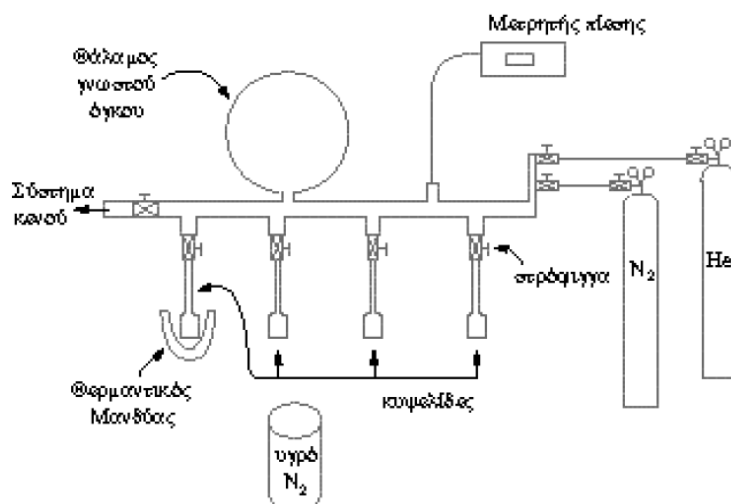
Πίνακας 3.1. Εμβαδά των διατομών μορίων που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας καταλυτών και πορωδών υλικών.

Προσροφούμενο μόριο	Εμβαδόν διατομής (\AA^2 / μόριο)
N_2	16,2
Kr	20,1
Ar	13,9

Όσο αναφορά την πειραματική διαδικασία για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας ενός καταλύτη απαιτείται ακριβής ζύγιση αυτού και προσδιορισμό του όγκου του αζώτου που προσροφάται στην επιφάνεια του δείγματος σε διάφορες πιέσεις με την βοήθεια της στατικής μεθόδου.

Η πειραματική διάταξη για την εφαρμογή της στατικής μεθόδου προσδιορισμού της ολικής ειδικής επιφάνειας αποτελείται από:

- Ένα θάλαμο γνωστού όγκου.
- Μία γυάλινη κυψελίδα στην οποία τοποθετείται το δείγμα.
- Θερμαντικό μανδύα για τη θέρμανση της κυψελίδας.
- Σύστημα παροχής αζώτου, ηλίου ή / και άλλων αδρανών αερίων προς τον θάλαμο.
- Μετρητή πίεσης.
- Σύστημα κενού.
- Δοχείο dewar με υγρό άζωτο.



Σχήμα 3.14. Σχηματική διάταξη συσκευής μέτρησης ειδικών επιφανειών.

Αρχικά, το δείγμα τοποθετείται σε προζυγισμένη κυψελίδα, τοποθετείται γύρω της ο θερμαντικός μανδύας και ακολουθεί απαέρωση με τη βοήθεια του συστήματος κενού σε θερμοκρασία 150-200°C, ώστε να καθαριστεί η επιφάνεια του δείγματος από τυχόν προσροφημένα αέρια. Το άκρο της κυψελίδας βυθίζεται σε υγρό άζωτο και στη συνέχεια εισάγεται στο θάλαμο ήλιο και καταγράφεται η πίεσή του με κλειστή τη στρόφιγγα μεταξύ θαλάμου και κυψελίδας. Ανοίγοντας την στρόφιγγα το ήλιο απομακρύνεται με τη βοήθεια του συστήματος κενού. Η στρόφιγγα κλείνει και στο θάλαμο εισάγεται άζωτο. Αφού καταγραφεί η πίεσή του, ανοίγει και πάλι η στρόφιγγα που συνδέει την κυψελίδα με το θάλαμο. Ένα μέρος αζώτου που θα εισέλθει στην κυψελίδα προσροφάται στην επιφάνεια του δείγματος. Ο όγκος του μπορεί να υπολογιστεί εύκολα, καθώς γνωρίζουμε πλέον τον κενό όγκο της κυψελίδας και μπορούμε να μετρήσουμε την πίεση του συστήματος μετά την αποκατάσταση ισορροπίας. Επαναλαμβάνοντας τη διαδικασία ακόμη δύο φορές μπορούμε να έχουμε τα πειραματικά δεδομένα που χρειάζονται για να προσδιορίσουμε την επιφάνεια του δείγματος. Τέλος, απομακρύνουμε την κυψελίδα με το δείγμα από το όργανο, το ζυγίζουμε με ακρίβεια και αφαιρώντας το βάρος που είχαμε ζυγίσει πριν την τοποθέτηση του δείγματος μπορούμε να προσδιορίσουμε την ειδική του επιφάνεια.

Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων γίνεται με χρήση της εξίσωσης των τελείων αερίων. Με αυτό τον τρόπο υπολογίζονται για τις διάφορες τιμές των πιέσεων

ισορροπίας, P , του N_2 , οι αντίστοιχες τιμές των όγκων, V , του ροφημένου N_2 . Τα αποτελέσματα αυτά αντικαθίστανται στην **εξίσωση B.E.T.**:

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_o}$$

όπου, P : η πίεση ισορροπίας του N_2 ,

P_o : η πίεση κορεσμού του N_2 στη θερμοκρασία του πειράματος,

V : ο όγκος του ροφημένου αερίου στην πίεση P ,

V_m : ο ροφημένος όγκος του αερίου που αντιστοιχεί σε μονοστιβαδική κάλυψη,

C : σταθερά που εξαρτάται από τις θερμοότητες ρόφησης, Q_1 , και υγροποίησης, Q_2 , του αερίου ($C = \exp(Q_1 - Q_2) / RT$).

Όταν η εξίσωση B.E.T. ικανοποιείται, το διάγραμμα του $P / V (P_o - P)$ συναρτήσει του P / P_o παρέχει μια ευθεία με κλίση $A = (C - 1) / V_m \cdot C$ και τεταγμένη επί την αρχή $B = 1 / V_m \cdot C$. Συνδυάζοντας τις δύο αυτές σχέσεις μπορεί να **υπολογιστεί ο ροφημένος όγκος V_m** :

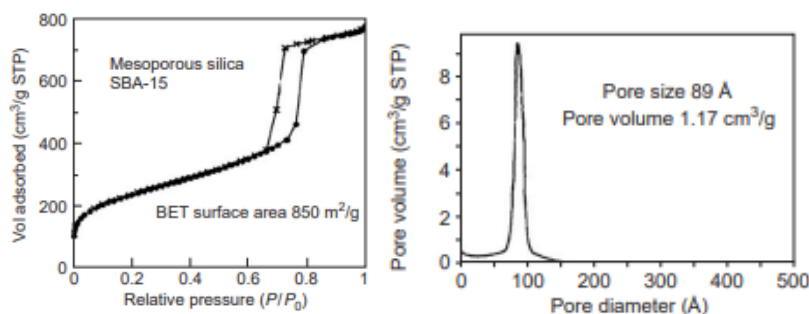
$$V_m = \frac{1}{A+B}, cm^3 / g$$

Στη συνέχεια με τη βοήθεια της παρακάτω σχέσης **υπολογίζουμε την ειδική επιφάνεια του καταλύτη (SSA)**.

$$SSA = \frac{s \cdot V_m \cdot N_A}{V_M \cdot m}, cm^2 / g$$

Στην παραπάνω σχέση με s **συμβολίζουμε τη διατομή του μορίου του αζώτου** ($16.2 \cdot 10^{-18} m^2 = 16.2 \text{ \AA}^2$, με N_A τον αριθμό του Avogadro, με V_M τον γραμμομοριακό όγκο των αερίων και με m τη μάζα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα.

Στο Σχήμα 3.16 [6], παρουσιάζεται ένα πρόσφατο παράδειγμα δεδομένων που μπορούν να ληφθούν με τέτοια όργανα. Αντιστοιχεί σε ισόθερμους προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου που λαμβάνεται για ένα μεσοπορώδες διοξειδίο του πυριτίου, SBA-15, χρησιμοποιείται ως υποστήριξη για πολλούς καταλύτες με υψηλή ειδική επιφάνεια. **Η ισόθερμος, είναι τύπου IV σύμφωνα με την κατάταξη κατά IUPAC, και είναι χαρακτηριστική των μεσοπόρων υλικών.** Τρεις περιοχές φαίνονται καθαρά με αυξανόμενη πίεση αζώτου, που αντιστοιχεί στη μονοστιβάδα-προσρόφηση πολλαπλών στρώσεων, συμπύκνωση τριχοειδών και προσρόφηση πολλαπλών στρώσεων στην εξωτερική επιφάνεια των σωματιδίων, αντίστοιχα. **Ένας βρόχος υστέρησης, που χαρακτηρίζεται από σχεδόν κάθετες και παράλληλες αλλά μετατοπισμένες γραμμές, παρατηρείται επίσης στην ισόθερμο, όπου αντιστοιχεί στην παρουσία ομοιόμορφων σφαιρικών πόρων.** Το υλικό βρέθηκε να έχει υψηλή ειδική επιφάνεια ($850 m^2/g$), ομοιόμορφη κατανομή σφαιρικών νανοπόρων (διάμετρος 90 \AA) και υψηλό όγκο πόρων ($1,17 cm^3/g$).



Σχήμα 3.15. Ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης N₂ σε πυρωμένο μεσοπορώδες οξειδίο πυριτίας (SBA-15) και κατανομή μεγέθους πόρων.

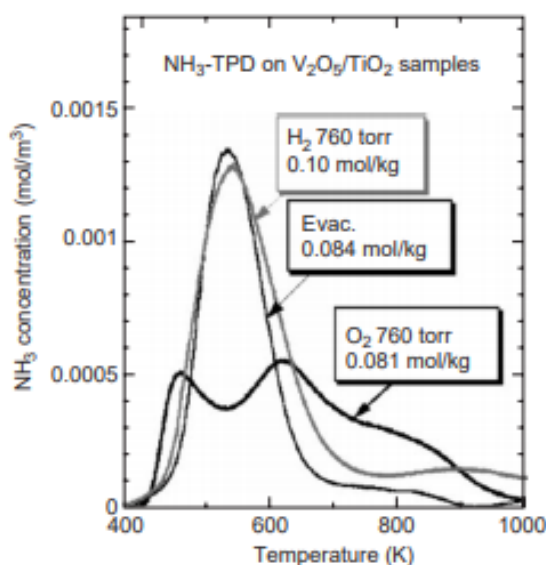
Εκτός από την προσρόφηση N₂, η προσρόφηση Kr ή Ar μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε χαμηλές θερμοκρασίες για τον προσδιορισμό χαμηλών (1 m²/g) ειδικών επιφανειών. Χημικώς ευαίσθητοι ανιχνευτές όπως H₂, O₂ ή CO μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για την εκλεκτική μέτρηση επιφανειακών περιοχών συγκεκριμένων συστατικών του καταλύτη (βλέπε παρακάτω). Τέλος, **τα ποροσίμετρα με βάση τον υδράργυρο, όπου ο όγκος του υδραργύρου ενσωματώθηκε στους πόρους μετράται ως συνάρτηση των αυξανόμενων (πολύ πάνω από την ατμοσφαιρική) πιέσεων, συνηθίζονται μερικές φορές προσδιορίστε το μέγεθος των μεσο- και μακροπόρων (mercury porosimetry)**. Σε γενικές γραμμές, οι περιορισμοί όλων των παραπάνω μεθόδων είναι ότι παρέχουν μόνο πληροφορίες σχετικά με τον μέσο όγκο πόρων και ότι συνήθως στερούνται χημικής ευαισθησίας.

3.2.2 Θεμοπρογραμματισμένη εκρόφηση (Temperature programmed desorption - TPD)

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, όταν χρησιμοποιούνται ανιχνευτές με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά προσρόφησης, μπορούν να εξαχθούν πρόσθετες χημικές πληροφορίες από τα πειράματα προσρόφησης-εκρόφησης. Η θερμοπρογραμματισμένη εκρόφηση (TPD), ειδικότερα, χρησιμοποιείται συχνά για τη λήψη πληροφοριών σχετικά με συγκεκριμένες θέσεις των καταλυτών. **Η θερμοκρασία στην οποία συμβαίνει η εκρόφηση υποδηλώνει τη δύναμη της προσρόφησης**, λαμβάνοντας υπόψη είτε τη ποσότητα αερίου που καταναλώνεται κατά την προσρόφηση είτε τη ποσότητα εκρόφησης κατά τη θέρμανση, όπου δείχνει τη συγκέντρωση των επιφανειακών θέσεων. **Τα πιο κοινά μόρια που χρησιμοποιούνται στο TPD είναι NH₃ και CO₂, τα οποία ανιχνεύουν όξινες και βασικές θέσεις, αντίστοιχα.**

Για παράδειγμα, τα δεδομένα TPD αμμωνίας στο Σχήμα 3.17 [7], δείχνουν πώς ειδικές επεξεργασίες ενός καταλύτη V₂O₅ / TiO₂ μπορούν να επηρεάσουν τις ιδιότητές του όσον αφορά την ισχύ και την κατανομή των όξινων θέσεων. Παρατηρούνται δύο κορυφές TPD στους 460 και 610 K για το οξειδωμένο δείγμα, ενώ μόνο μία κορυφή παρατηρείται στους 520 K για τον ανηγμένο καταλύτη. Αυτό

δείχνει ότι ο τύπος της προεπεξεργασίας που χρησιμοποιείται κατά την παρασκευή του καταλύτη επηρεάζει τόσο την ποσότητα όσο και την κατανομή των όξινων θέσεων στην επιφάνεια.



Σχήμα 3.16. Προφίλ TPD-NH₃ του καταλύτη V₂O₅ / TiO₂ μετά από διαφορετικές κατεργασίες.

Μερικά στερεά δείγματα μπορεί να αποσυντεθούν ή να αντιδράσουν με τα μόρια του ανιχνευτή σε υψηλές θερμοκρασίες. Ωστόσο, αυτή η μετατροπή μπορεί σε ορισμένες περιπτώσεις να χρησιμοποιηθεί για καλύτερη κατανόηση της αναγωγής, της οξείδωσης και της δραστηρότητας του καταλύτη. Σε αυτή τη λειτουργία, **η τεχνική ονομάζεται συχνά θερμοπρογραμματισμένη αναγωγή (TPR), θερμοπρογραμματισμένη οξείδωση (TPO) ή θερμοπρογραμματισμένη επιφανειακή αντίδραση (TPSR)**. Οι αρχές των TPR, TPO και TPSR είναι παρόμοιες με εκείνες του TPD, με την έννοια ότι είτε η πρόσληψη των αντιδρώντων είτε η απόδοση της εκρόφησης καταγράφονται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Ωστόσο, μπορεί να υπάρχουν μικρές διαφορές είτε στον τρόπο διεξαγωγής των πειραμάτων είτε στο πεδίο εφαρμογής.

Η θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση του υδρογόνου (H₂-TPD) χρησιμοποιείται ως μέθοδος εύρεσης της διασποράς μιας ενεργής φάσης σε ένα καταλύτη. Σε πρώτο στάδιο πραγματοποιείται αναγωγή του καταλύτη και στη συνέχεια προσρόφηση ατόμων H στην επιφάνεια του καταλύτη, ανάλογα με τη διαθεσιμότητα θέσεων ενεργών για την προσρόφηση του υδρογόνου στην επιφάνεια. Για κάθε επιφανειακό άτομο Ni τυπικά μπορεί να προσροφήσει ένα άτομο H. Όσο περισσότερα επιφανειακά δραστικά άτομα υπάρχουν, τόσο μεγαλύτερη θα είναι και η προσρόφηση υδρογόνου (στην περίπτωση υποστηριζόμενων νανοσωματιδίων νικελίου, μικρότερο μέγεθος νανοσωματιδίων συνεπάγεται και αύξηση του πληθυσμού των επιφανειακών ατόμων νικελίου). Κατά το στάδιο της εκρόφησης, πραγματοποιείται αύξηση της θερμοκρασίας υπό ροή αδρανούς αερίου με σκοπό την

εκρόφιση του προσροφημένου υδρογόνου. Το υδρογόνο που εκροφάται ανιχνεύεται ποσοτικά με τη χρήση ενός ανιχνευτή στην έξοδο.

Η διασπορά της ενεργής φάσης (π.χ. Ni) θα είναι επομένως ευθέως ανάλογη της ποσότητας του εκροφούμενου υδρογόνου και θα υπολογίζεται βάσει του τύπου:

$$D_{Ni}(\%) = \frac{2 \times V_{ad} \times Ar_{Ni} \times SF}{W_S \times F_{Ni} \times V_m \times d_r} \times 100\%$$

Όπου V_{ad} ο όγκος του εκροφούμενου υδρογόνου σε συνθήκες STP σε ml, W_S το βάρος του δείγματος (καταλύτη) σε g, Ar_{Ni} το ατομικό βάρος του νικελίου (58,71 g/mol), F_{Ni} το ποσοστό του νικελίου κατά βάρος στον καταλύτη, SF ο στοιχειομετρικός παράγοντας της χημειορόφησης Ni:H (Για το Ni θεωρείται ίσος με 1), V_m ο γραμμομοριακός όγκος ενός mol αερίου σε συνθήκες STP (22414 ml/mol) και d_r είναι το ποσοστό αναγωγής (100% για πλήρης αναγωγή)

Βάσει της διασποράς (D_{Ni}) στη συνέχεια μπορεί να υπολογιστεί το μέσο μέγεθος των μεταλλικών νανοσωματιδίων Ni στον καταλύτη σε νανόμετρα (d_{Ni}), με τη χρήση της εξίσωσης:

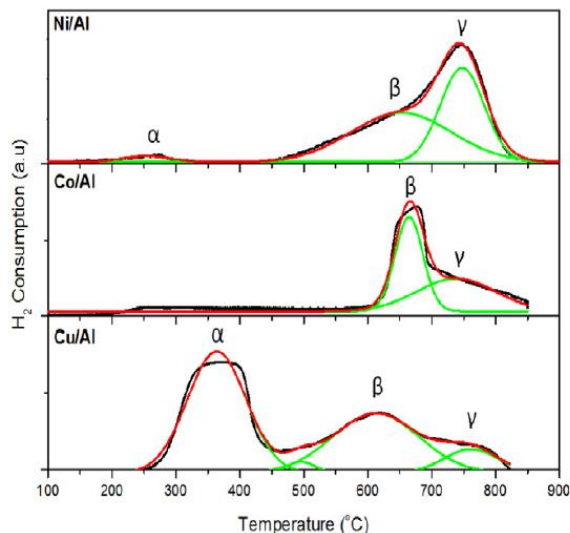
$$d_{Ni}(nm) = \frac{0.97}{D_{Ni}}$$

3.2.2 Θεμοπρογραμματισμένη αναγωγή (Temperature programmed reduction - TPR)

Ως θεμοπρογραμματιζόμενη αναγωγή (TPR) χαρακτηρίζεται η τεχνική η οποία χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό στερεών υλικών (συνήθως οξειδίων) στην ετερογενή κατάλυση με σκοπό την **εύρεση των πιο ευνοϊκών συνθηκών αναγωγής**. Κατά τη διεργασία της θεμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής το στερεό δείγμα τίθεται υπό ροή μίγματος αερίου που περιέχει υδρογόνο και ένα αδρανές φέρον αέριο (πχ. 10% H_2/Ar) και η θερμοκρασία αυξάνεται σταδιακά. **Αναλογά με το πόσο εύκολα ανάγεται το στερεό (ανάλογα το πόσο αναγωγίσιμο είναι) παρατηρείται κατανάλωση του υδρογόνου (hydrogen consumption) σε κάποιες χαρακτηριστικές θερμοκρασίες**. Η πτώση αυτή της συγκέντρωσης του υδρογόνου ανιχνεύεται από κάποιον ανιχνευτή ο οποίος μπορεί να είναι είτε φασματογράφος μάζας (mass spectrometer – MS), είτε ένας ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (temperature conductivity detector – TCD). Η πτώση της συγκέντρωσης του υδρογόνου στην έξοδο του αερίου παρατηρείται καθώς μέρος αυτού καταναλίσκεται για την αναγωγή επιφανειακών οξειδίων στο στερεό.

Στο Σχήμα 3.17 δίνονται τα δεδομένα από χαρακτηρισμό TPR σε καταλύτες Ni/Al₂O₃, Co/Al₂O₃ και Cu/Al₂O₃. Η Al₂O₃ είναι αδρανές υπόστρωμα και η ίδια ανάγεται πολύ δύσκολα. Τα δραστικά μέταλλα (Ni, Co, Cu) βρίσκονται αρχικά υποστηριζόμενα με τη μορφή οξειδίων (NiO, CoO_x, CuO_x). Κατά την αύξηση της θερμοκρασίας υπό ροή αναγωγικού αερίου παρατηρείται κατανάλωση υδρογόνου σε

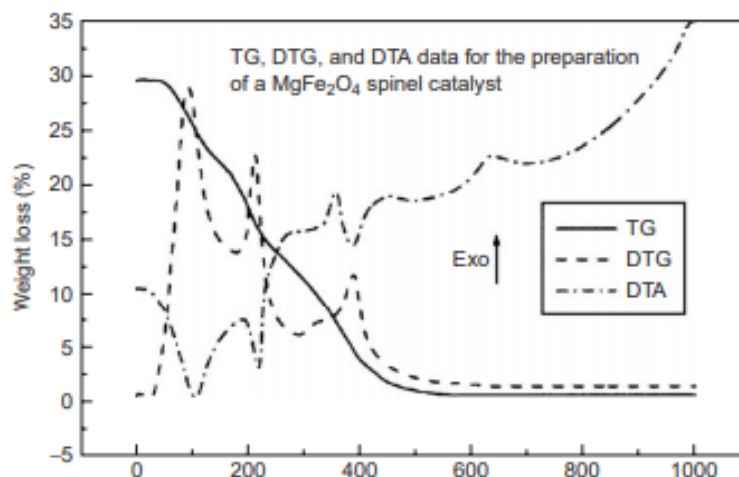
συγκεκριμένες θερμοκρασίες λόγω της αναγωγής των επιφανειακών οξειδίων στις δραστικές μεταλλικές τους φάσεις (Ni, Co, Cu). Οι επιμέρους κορυφές κατανάλωσης του υδρογόνου α , β και γ οφείλονται στα διαφορετικά στάδια αναγωγής αυτών των οξειδίων



Σχήμα 3.17. Προφίλ TPR καταλυτών Ni, Co και Cu υποστηριζόμενων σε Al_2O_3

3.2.3 Θερμοβαρμετρική και θερμική ανάλυση

Αλλαγές στους καταλύτες κατά τη διάρκεια της προετοιμασίας, οι οποίες συχνά περιλαμβάνουν θερμική πύρωση, οξείδωση, και αναγωγή, μπορεί επίσης να ακολουθηθεί με καταγραφή των σχετικών μεταβολών στο βάρος του δείγματος, όπως στην **θερμοβαρμετρική ανάλυση (TGA)** ή στη **διαφορική θερμοβαρμετρική ανάλυση (DTG)**, καθώς και **καταγραφή της θερμοκρασίας του δείγματος, με την διαφορική θερμική ανάλυση (DTA)**. Αν και αυτές οι θερμικές μέθοδοι είναι αρκετά παραδοσιακές, εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται συχνά στην κατάλυση. Στο Σχήμα 3.19 [9], παρέχεται ένα παράδειγμα για τον τρόπο που μπορούν οι τεχνικές TG, DTG και DTA να χρησιμοποιηθούν για την καλύτερη κατανόηση και το σχεδιασμό και προετοιμασία του καταλύτη. Σε αυτήν την περίπτωση, ένα δείγμα σπινελικής φάσης MgFe_2O_4 , που χρησιμοποιήθηκε για την εκλεκτική οξείδωση του στυρενίου, που παρασκευάστηκε με συν-καταβύθιση από ένα διάλυμα που περιέχει $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ και $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, ακολουθούμενο από θερμική πύρωση. Τα δεδομένα δείχνουν ότι η αρχική άμορφη πρόδρομη ένωση υφίσταται έναν αριθμό μετασχηματισμών κατά την πύρωση, συμπεριλαμβανομένων των απωλειών προσροφημένου και κρυσταλλικού νερού περίπου στους 110 και 220 °C, αντίστοιχα, η αποσύνθεση και η αφυδροξυλίωσή του σε ένα μικτό οξείδιο στους 390 °C, και ο σχηματισμός του σπινελικού MgFe_2O_4 στους 640 °C.



Σχήμα 3.18. Προφίλ TG, DTG και DTA για έναν άμορφο πρόδρομο καταλύτη που λαμβάνεται με συγκαταβύθιση $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ και $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ σε διάλυμα.

Εκτός από την πρόβλεψη των θερμοκρασιών πύρωσης κατά την προετοιμασία του καταλύτη, η θερμική ανάλυση χρησιμοποιείται επίσης για τον προσδιορισμό της σύνθεσης των καταλυτών με βάση τις αλλαγές βάρους και τη θερμική συμπεριφορά κατά τη διάρκεια της θερμικής αποσύνθεσης και αναγωγής, για τον χαρακτηρισμό των μηχανισμών γήρανσης και απενεργοποίησης των καταλυτών και για να διερευνήσουν τις ιδιότητες οξέος-βάσεως των στερεών καταλυτών χρησιμοποιώντας μόρια ανιχνευτή. Ωστόσο, αυτές οι τεχνικές στερούνται χημικής ειδικότητας και απαιτούν επιβεβαίωση με άλλες μεθόδους χαρακτηρισμού.

3.3 ΟΠΤΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

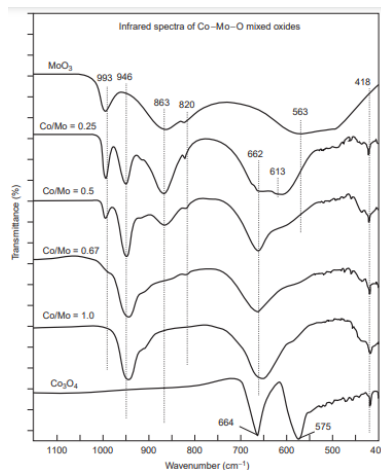
3.3.1 Φασματοσκοπία υπέρυθρων (Infrared spectroscopy – IR)

Κατά την κατάλυση, η φασματοσκοπία υπέρυθρων χρησιμοποιείται συνήθως για τον **χαρακτηρισμό συγκεκριμένων προσροφητικών**. Λόγω της τοπικής φύσης και της ιδιαίτερης χημικής ειδικότητας των μοριακών δονήσεων, τα φάσματα IR είναι αρκετά πλούσια σε πληροφορίες και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εξαγωγή πληροφοριών τόσο δομικών όσο και συνθέσεων για το ίδιο το προσροφητικό, καθώς και για τον συντονισμό του στην επιφάνεια του καταλύτη. Σε ορισμένες περιπτώσεις, η φασματοσκοπία IR είναι επίσης κατάλληλη για τον άμεσο χαρακτηρισμό των στερεών, ειδικά εάν μπορούν να ανιχνευθούν στην περιοχή μακρινών IR.

Διάφορες λειτουργίες είναι διαθέσιμες για μελέτες φασματοσκοπίας υπέρυθρων. Η πιο κοινή λειτουργία είναι η μετάδοση, όπου ένα λεπτό στερεό δείγμα τοποθετείται μεταξύ της δέσμης IR και του ανιχνευτή, αυτή η λειτουργία δουλεύει καλύτερα με

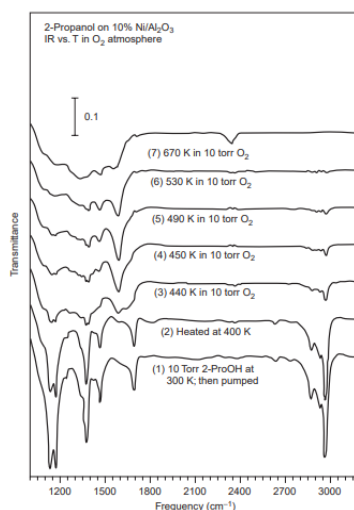
δείγματα που απορροφούν ασθενώς. Η φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης IR (DRIFTS) προσφέρει μια εναλλακτική λύση για τη μελέτη δειγμάτων σε σκόνη, δείγματα που σκεδάζουν ισχυρά το φως ή απορροφητικών σωματιδίων. Η εξασθενημένη ολική αντανάκλαση (ATR) βασίζεται στη χρήση του εξερχόμενου κύματος από την επιφάνεια του οπτικού στοιχείου με τραπεζοειδές ή ημισφαιρικό σχήμα και λειτουργεί καλύτερα με δείγματα με λεπτό φιλμ. Η διαθεσιμότητα όλων αυτών των ρυθμίσεων καθιστά τη φασματοσκοπία IR αρκετά ευέλικτη για το χαρακτηρισμό καταλυτικών συστημάτων.

Οι εφαρμογές της φασματοσκοπίας IR στην κατάλυση είναι πολλές. Για παράδειγμα, το IR μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον άμεσο χαρακτηρισμό των ίδιων των καταλυτών. Αυτό γίνεται συχνά στη μελέτη των ζεολίθων, των μεταλλικών οξειδίων και των πολυξομεταλλικών συμπλόκων. Για παράδειγμα αυτού του τύπου εφαρμογής, Σχήμα 3.21 [11], εμφανίζει φάσματα μετάδοσης IR για έναν αριθμό μικτών μεταλλικών οξειδίων $\text{Co}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 1$) με διάφορες συνθέσεις. Σε αυτήν τη μελέτη, μια σαφής διάκριση θα μπορούσε να γίνει μεταξύ καθαρού MoO_3 , με το χαρακτηριστικό IR να κορυφώνεται στα 993, 863, 820 και 563 cm^{-1} , και οι τετραεδρικές μονάδες MoO_4 στο στερεό διάλυμα CoMoO_4 που σχηματίστηκαν κατά την ενσωμάτωση του Co_3O_4 , ανιχνεύονται στις ζώνες 946 και 662 cm^{-1} .



Σχήμα 3.19. Φάσματα μετάδοσης IR από δείγματα $\text{Co}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 1$) που λαμβάνονται με προσθήκη διαφορετικών ποσοτήτων Co_3O_4 σε καθαρό MoO_3 .

Μια άλλη κοινή εφαρμογή IR είναι ο χαρακτηρισμός ενδιάμεσων αντιδράσεων στις καταλυτικές επιφάνειες, συχνά επί τόπου κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Το Σχήμα 3.22 [12], παρέχει ένα παράδειγμα με τη μορφή ενός συνόλου φασμάτων μετάδοσης IR που λαμβάνεται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της οξείδωσης της 2-προπανόλης σε καταλύτη $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Μια σαφής αντίδραση αφυδρογόνωσης αναγνωρίζεται πάνω από τους 440 K, από την εμφάνιση νέων ζωνών απορρόφησης ακετόνης γύρω στα 1378, 1472 και 1590 cm^{-1} .

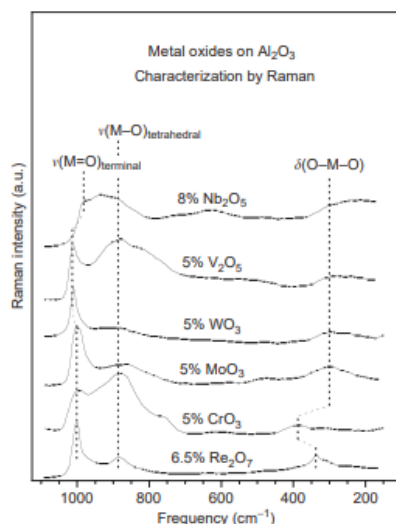


Σχήμα 3.20. φάσματα μετάδοσης IR που λήφθηκαν κατά την οξείδωση της 2-προπανόλης στον καταλύτη Ni / Al₂O₃ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης.

Λόγω της μεγάλης μοριακής της ειδικότητας, της καλής ευαισθησίας και της υψηλής ευελιξίας, η φασματοσκοπία υπερύθρων είναι μια από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες τεχνικές για τον χαρακτηρισμό του καταλύτη. Παρ'όλα αυτά, οι μελέτες υποφέρουν από μερικούς περιορισμούς. Συγκεκριμένα, ισχυρή απορρόφηση της ακτινοβολίας από το στερεό περιορίζει συχνά το παράθυρο ενεργειακής δόνησης που είναι διαθέσιμο για ανάλυση. Επίσης, οι εντάσεις των ταινιών απορρόφησης IR είναι δύσκολο να χρησιμοποιηθούν για ποσοτική ανάλυση. Τέλος, δεν είναι πάντα εύκολο να ερμηνεύσουμε τα φάσματα IR, ειδικά σε περιπτώσεις που περιλαμβάνουν πολύπλοκα μόρια με μεγάλο αριθμό σκεδασμών.

3.3.2 Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman προσφέρει μια εναλλακτική λύση για τον δονητικό χαρακτηρισμό των καταλυτών, και έχει χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη της δομής πολλών στερεών, ιδίως οξειδίων όπως MoO₃, V₂O₅, και WO₃, καθώς και για τη διερεύνηση ενός αριθμού προσροφητικών. Ενώ οξείδια όπως SiO₂, Al₂O₃ και ζεόλιθοι δίνουν χαμηλά σήματα Raman, αυτή η τεχνική είναι ιδανική για την ταυτοποίηση ειδών οξυγόνου σε ομοιοπολικά μεταλλικά οξείδια. Για παράδειγμα, το Σχήμα 3.23 [13,14], δείχνει φάσματα Raman μιας σειράς μεταλλικών οξειδίων υποστηριγμένα σε υπόστρωμα αλουμίνας υψηλής ειδικής επιφάνειας. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της φύσης και γεωμετρίας των υποστηριζόμενων οξειδίων ως συνάρτηση της φόρτισης και της επακόλουθης επεξεργασίας. Η φασματοσκοπία Raman με ενισχυμένη επιφάνεια (SERS) έχει επίσης χρησιμοποιηθεί για τον χαρακτηρισμό των μεταλλικών επιφανειών του καταλύτη. Η χαμηλή ευαισθησία και οι συνθήκες που απαιτούνται για την ενίσχυση του σήματος έχουν περιορίσει τη χρήση αυτής της τεχνικής.



Σχήμα 3.21. Φάσματα Raman για έναν αριθμό μεταλλικών οξειδίων που υποστηρίζονται σε Al_2O_3 .

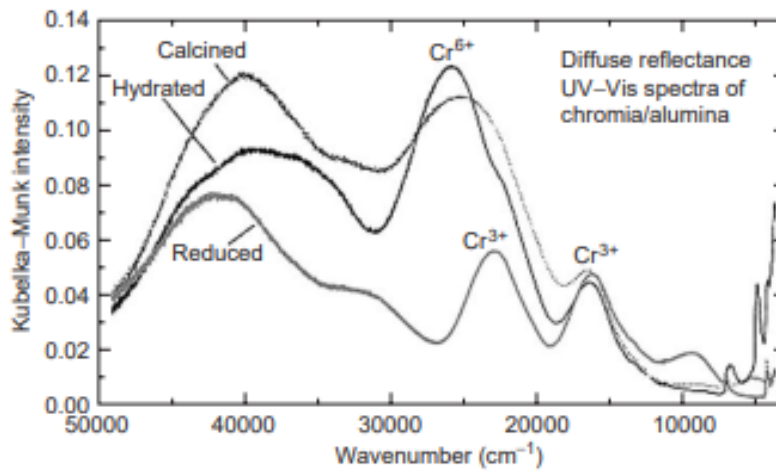
Η φασματοσκοπία Raman υποφέρει από ορισμένους σοβαρούς περιορισμούς. Για παράδειγμα, τα σήματα Raman των επιφανειακών ειδών είναι συχνά αρκετά ασθενή. Επίσης, οι υψηλές εντάσεις των ακτινοβολιών λέιζερ που απαιτούνται για τον χαρακτηρισμό στο Raman τείνουν να θερμαίνουν το δείγμα και συχνά προκαλούν αλλαγές στις φυσικές ιδιότητες του στερεού. Τέλος, ο ισχυρός φθορισμός του δείγματος καλύπτει συνήθως τα ασθενέστερα σήματα Raman. Ευτυχώς, μερικές από αυτές τις δυσκολίες ελαχιστοποιήθηκαν πρόσφατα μέσω της εφαρμογής του μετασχηματισμού Fourier και UV.

3.3.3 Φασματοσκοπία υπεριώδους – ορατού

Σε σύγκριση με τις φασματοσκοπίες IR και Raman, η φασματοσκοπία υπεριώδους - ορατού (UV-Vis) έχει περιορισμένη χρήση. Παρ'όλα αυτά, αυτή η φασματοσκοπία μπορεί να παρέχει πληροφορίες σχετικά με τις αλλαγές της συγκέντρωσης οργανικών διαλυμένων ενώσεων στην υγρή φάση σε επαφή με έναν στερεό καταλύτη. Χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό των προσροφητικών σε καταλυτικές επιφάνειες, παρέχει πληροφορίες για τα φάσματα απορρόφησης των φωτοκαταλυτών ή χαρτογραφεί την ηλεκτρονική δομή της μετάβασης των μεταλλικών κατιόντων σε ανόργανα υλικά. Το σχήμα 3.25 [16], παρουσιάζει ένα παράδειγμα, όπου τα είδη Cr^{3+} και Cr^{6+} σε πυρωμένους, ενυδατωμένους και ανηγμένους καταλύτες χρωμίας / αλουμίνας διαφοροποιούνται κατά UV - Vis. Όλα αυτά τα φάσματα εμφανίζουν μία κορυφή στα 16.700 cm^{-1} που αντιστοιχεί στη πρώτη d-d μετάβαση του Cr^{3+} , αλλά το κύριο χαρακτηριστικό φαίνεται στα ενυδατωμένα και πυρωμένα δείγματα περίπου στα 26.000 cm^{-1} , η μετάβαση του Cr^{6+} , η οποία απουσιάζει στο ανηγμένο δείγμα.

Το κύριο μειονέκτημα της χρήσης της φασματοσκοπίας UV-Vis για τον χαρακτηρισμό του καταλύτη είναι ότι τα δεδομένα δείχνουν συνήθως ευρείες και

επικαλυπτόμενες ζώνες απορρόφησης με μικρή χημική ειδικότητα. Επίσης, συχνά είναι αρκετά δύσκολο να ερμηνεύσουμε σωστά τα προκύπτοντα φάσματα. Τέλος, η ποσοτική ανάλυση είναι δυνατή μόνο σε χαμηλή φόρτιση μεταλλικών οξειδίων.



Σχήμα 3.22. Φάσματα διάχυτης ανακλαστικότητας UV-Vis από μια σειρά καταλυτών χρωμίας / αλουμίνας μετά από διάφορες κατεργασίες.

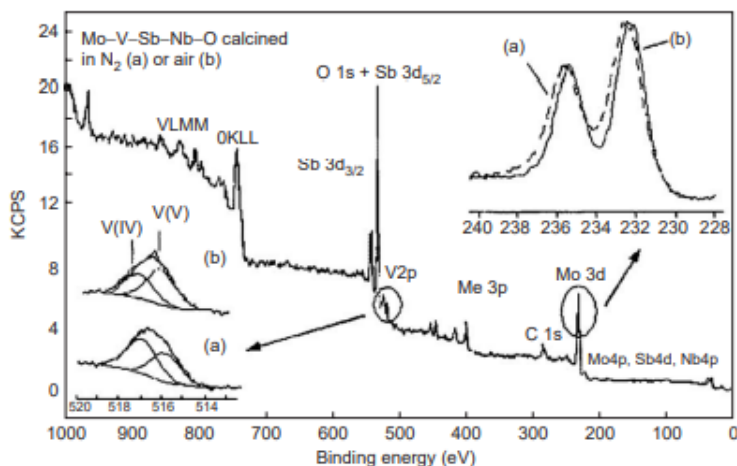
3.4 ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

3.4.1 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (X-ray photoelectron spectroscopy - XPS)

Η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS) είναι μια χρήσιμη τεχνική για την ανίχνευση και των στοιχείων της επιφάνειας των καταλυτών, της κατάστασης οξείδωσης τους και του ηλεκτρονικού περιβάλλοντος καθενός συστατικού. Οι ποιοτικές πληροφορίες προέρχονται από τις χημικές μετατοπίσεις της ενέργειας δέσμευσης των φωτοηλεκτρονίων που προέρχονται από ένα συγκεκριμένο στοιχείο στην επιφάνεια: γενικά, οι ενέργειες δέσμευσης αυξάνονται με την αυξανόμενη κατάσταση οξείδωσης και σε μικρότερο βαθμό με την αύξηση της ηλεκτρο-αρνητικότητας των γειτονικών ατόμων. Οι ποσοτικές πληροφορίες για τη στοιχειακή σύνθεση λαμβάνονται από τις εντάσεις του σήματος.

Ως παράδειγμα χρήσης του XPS για τον χαρακτηρισμό του καταλύτη, το Σχήμα 3.26 [17], παρουσιάζει δεδομένα που λαμβάνονται για έναν καταλύτη μικτού οξειδίου MoVSbNbO_x μετά από πύρωση σε διαφορετικές συνθήκες (αέρας έναντι αζώτου). Παρά το γεγονός ότι κάθε καταλύτης εμφανίζει διαφορετική δραστηριότητα και εκλεκτικότητα για την εκλεκτική οξείδωση του προπανίου προς ακρυλικό οξύ, τα φάσματα των δύο καταλυτών φαίνονται αρκετά παρόμοια, και οι δύο καταλύτες εμφανίζουν κορυφές που αντιστοιχούν σε Mo, V, Sb, Nb, O και C στις επιφάνειές τους. Ωστόσο, τα δεδομένα δείχνουν ότι τα μεταλλικά ιόντα, ιδίως τα ιόντα του Sb

και V οξειδώνονται σε μικρότερο βαθμό με πύρωση υπό ατμόσφαιρα N₂. Περαιτέρω ποσοτική ανάλυση δείχνει ότι υπάρχει περισσότερο Sb και λιγότερο Nb στην επιφάνεια του πυρωμένου καταλύτη, ο οποίος πυρώθηκε στον αέρα.



Σχήμα 3.23. Φάσματα XPS V 2p και Mo ενός μικτού οξειδίου Mo – V – Sb – Nb – O μετά από πύρωση σε (a) άζωτο και (b) αέρα.

Η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X απαιτεί τη **χρήση δαπανηρού εξοπλισμού**. Επίσης, η ανίχνευση των φωτοηλεκτρονίων απαιτεί τη χρήση υψηλού κενού και επομένως μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο για *ex situ* χαρακτηρισμό. Τέλος, **το XPS ανιχνεύει από 10 έως 100 Å κάτω από την επιφάνεια του στερεού δείγματος και είναι ευαίσθητο μόνο στις εξωτερικές επιφάνειες των καταλυτών**. Αυτό μπορεί να αποδώσει παραπλανητικά αποτελέσματα κατά την ανάλυση πορωδών υλικών.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. A.M. Chen, H.L. Xu, Y.H. Yue, W.M. Hua, W. Shen, Z. Gao, J. Mol. Catal. A 203 (2003) 299.
- [2]. Z.B. Zhang, C.-C. Wang, R. Zakaria, J.Y. Ying, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 10871.
- [3]. C.J. Dillon, J.H. Holles, R.J. Davis, J.A. Labinger, M.E. Davis, J. Catal. 218 (2003) 54.
- [4]. O. Ovsitser, Y. Uchida, G. Mestl, G. Weinberg, A. Blume, J. Jäger, M. Dieterle, H. Hibst, R. Schlögl, J. Mol. Catal. A 185 (2002) 291.
- [5]. T.V. Choudhary, S. Sivadinarayana, A.K. Datye, D. Kumar, D.W. Goodman, Catal. Lett. 86 (2003) 1.
- [6]. D.Y. Zhao, Q.S. Huo, J.L. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 6024.
- [7]. M. Niwa, Y. Habuta, K. Okumura, N. Katada, Catal. Today 87 (2003) 213.
- [8]. L.E. Briand, W.E. Farneth, I.E. Wachs, Catal. Today 62 (2000) 219.

- [9]. N. Ma, Y.H. Yue, W.M. Hua, Z. Gao, Appl. Catal. A 251 (2003) 39.
- [10]. S.B. Sharma, B.L. Meyers, D.T. Chen, J. Miller, J.A. Dumesic, Appl. Catal. A 102 (1993) 253.
- [11]. T.-C. Xiao, A.P.E. York, H. Al-Megren, C.V. Williams, H.-T. Wang, M.L.H. Green, J. Catal. 202 (2001) 100.
- [12]. F. Zaera, Catal. Today 81 (2003) 149.
- [13]. M.A. Vuurman, I.E. Wachs, J. Phys. Chem. 96 (1992) 5008.
- [14]. F. Zaera, Encyclopedia of Chemical Physics and Physical Chemistry, Vol. 2, J.H. Moore, N.D. Spencer (Eds.), IOP Publishing, Philadelphia, PA, 2001, p. 1563.
- [15]. C. Li, J. Catal. 216 (2003) 203.
- [16]. P.L. Puurunen, B.M. Weckhuysen, J. Catal. 210 (2002) 418.
- [17]. E.K. Novakova, J.C. Védrine, E.G. Derouane, J. Catal. 211 (2002) 235.
- [18]. P.K. Agrawal, J.R. Katzer, W.H. Manogue, J. Catal. 74 (1982) 332