



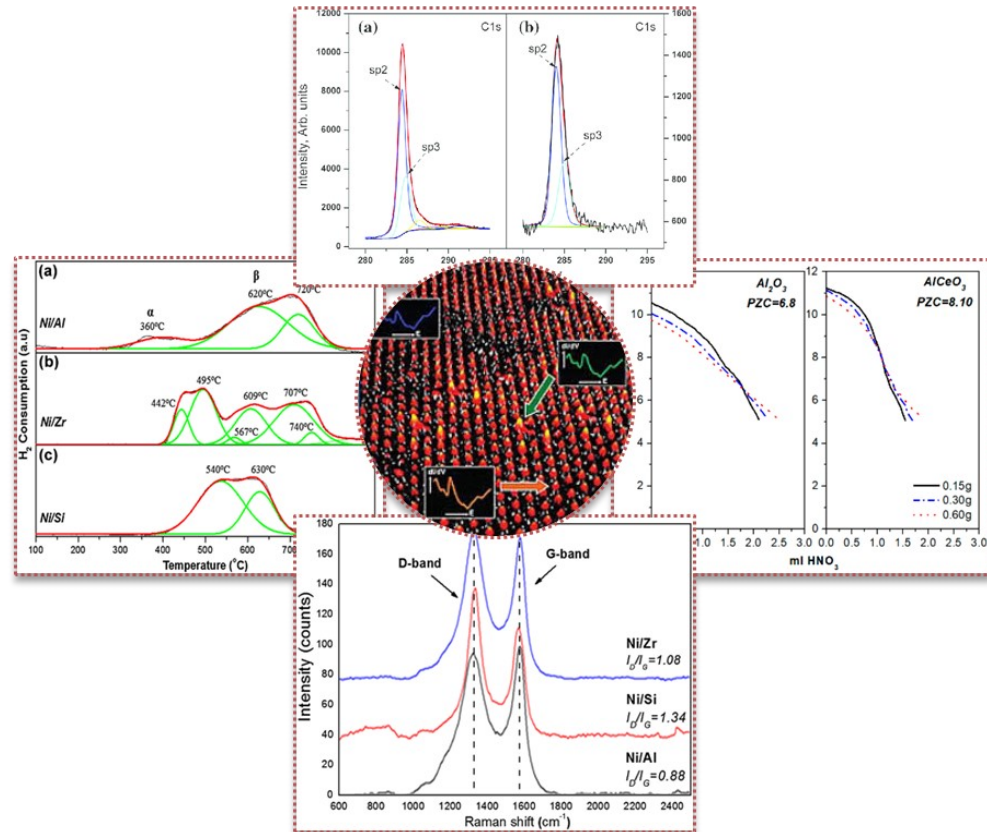
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ



ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΙΙ

Δρ. Νικόλαος Χαρισίου
Επικ. καθηγητής Τμ. Χημικών Μηχανικών
ncharisiou@uowm.gr

ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ



Μάθημα 3^ο



ΕΙΣΑΓΩΓΗ



Ο χαρακτηρισμός είναι μια κεντρική πτυχή της ανάπτυξης ενός καταλύτη. Η διευκρίνιση της δομής, της σύνθεσης και των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των 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. Οι τεχνικές χαρακτηρισμού μπορούν να ομαδοποιηθούν σε δομικές, θερμικές, οπτικές και επιφανειακές τεχνικές.

Περίθλαση ακτίνων – X (XRD)

Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης ή διέλευσης (SEM, TEM)

Δομικές τεχνικές

Προσρόφηση – εκρόφηση N_2

Θερμοπρογραμματισμένη εκρόφηση NH_3 ή CO_2 (NH_3 -TPD, CO_2 -TPD)

Θερμοπρογραμματισμένη αναγωγή (H_2 – TPR)

Θερμοβαρυσμετρική ανάλυση (TGA) και θερμική ανάλυση

Θερμικές τεχνικές

Φασματοσκοπία υπερύθρων (IR)

Φασματοσκοπία Raman

Φασματοσκοπία υπεριώδους – ορατού (UV-Vis)

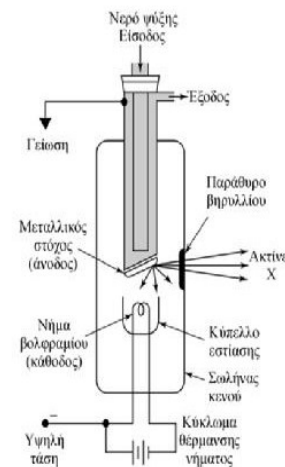
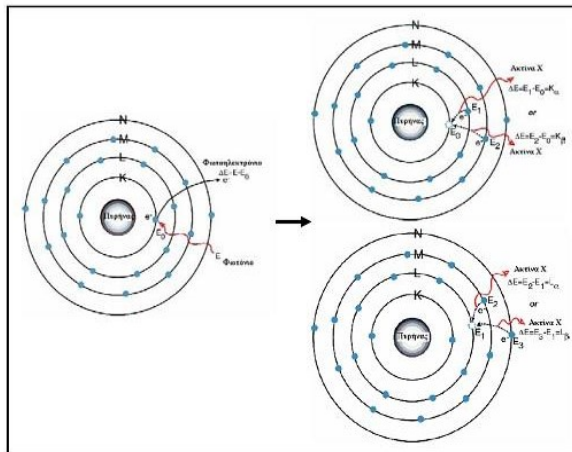
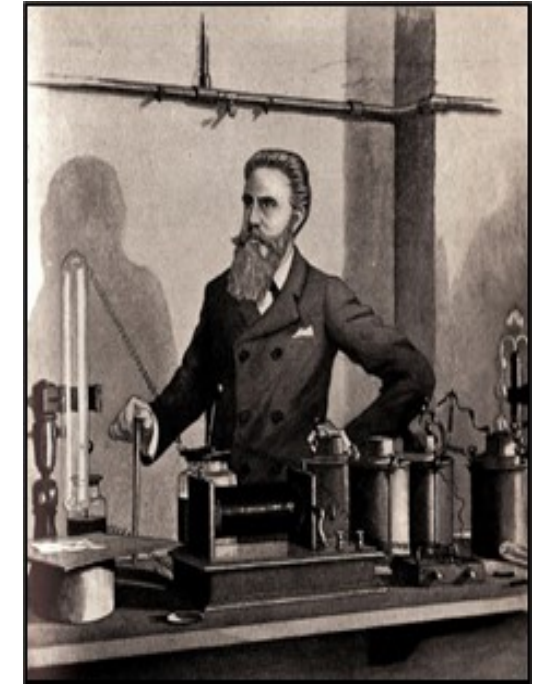
Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων – X (XPS)

Οπτικές – επιφανειακές τεχνικές



Περίθλαση ακτίνων – X (X-ray diffraction - XRD) 1/4

- Μία από τις βασικότερες μεθόδους αναγνώρισης κρυσταλλικών ουσιών είναι η μέθοδος της περίθλασης ακτίνων-X. Κάθε κρυσταλλικό στερεό έχει το δικό του χαρακτηριστικό τύπο περιθλασιγράμματος 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.
- Η ονομασία, ακτίνες X (άγνωστες), δόθηκε από την ερευνητική ομάδα του Röntgen, καθώς οι ακτίνες είχαν ξεκάθαρες ομοιότητες με το φως αλλά δεν είχαν καμία παρόμοια ιδιότητα με αυτές της θεμελιωμένης κυματικής οπτικής.
- 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 και επανέρχονται στην αρχική τους τροχιά.



Αυτή η τεχνική παρουσιάζει ορισμένους περιορισμούς:

1. Μπορεί να ανιχνεύσει **μόνο κρυσταλλικές φάσεις**, και δεν παρέχει χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με τις άμορφες φάσεις που είναι τόσο συχνές στους καταλύτες.
2. Λόγω της χαμηλής ευαισθησίας του, **η συγκέντρωση της κρυσταλλικής φάσης στο δείγμα πρέπει να είναι αρκετά υψηλή για να ανιχνευθεί**.
3. Ανιχνεύει **μαζικές φάσεις** και δεν είναι σε θέση να αναγνωρίσει επιλεκτικά τις επιφανειακές δομές όπου λαμβάνουν χώρα καταλυτικές αντιδράσεις.



Περίθλαση ακτίνων – X (X-ray diffraction - XRD) 2/4



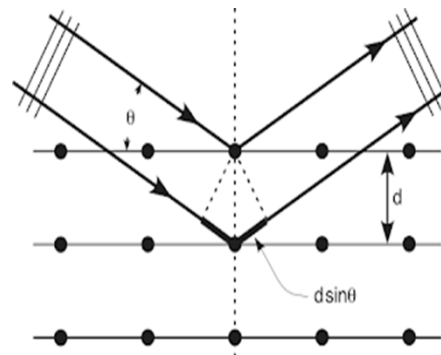
Περίθλαση μιας ακτινοβολίας συμβαίνει όταν αυτή προσπέσει σε κάποιο “μοτίβο” που αποτελείται από παράλληλα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (lattice planes) απόστασης d .

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) και άρα και περίθλαση, βρέθηκε από τους W.H και W. L. Bragg (πατέρα και γιο) και είναι:

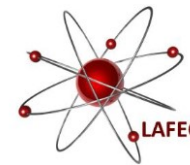
$$n \lambda = 2 d \eta \mu \theta$$

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.



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.

Περίθλαση ακτίνων – X (X-ray diffraction - XRD) 3/4

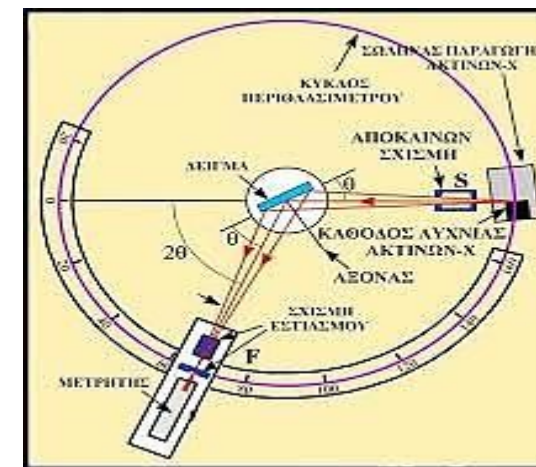


Η τεχνική της περίθλασης ακτίνων-X (X-Ray Diffraction, XRD) χρησιμοποιείται για **την ποιοτική και ποσοτική ανίχνευση** των κρυφάσεων και του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας των φορέων καθώς επίσης και για **τον υπολογισμό του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών τους**. Η λήψη των φασμάτων XRD γίνεται με χρήση περιθλασίμετρου.

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.

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



Το δείγμα τοποθετείται στην κατάλληλη θήκη και 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 κρυσταλλογραφικά επίπεδα του κρυστάλλου, διαχωρίζεται σε μονοχρωματικές δέσμες που περνούν από έναν ακόμη ευθυγραμμιστή και εισέρχονται στον ανιχνευτή. **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 μετρείται σε μοίρες ($^\circ$).

Περίθλαση ακτίνων – X (X-ray diffraction - XRD) 4/4

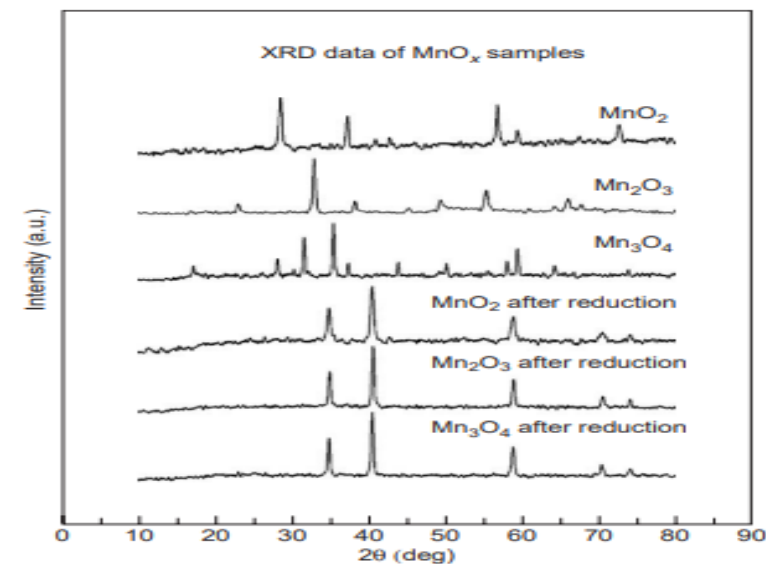
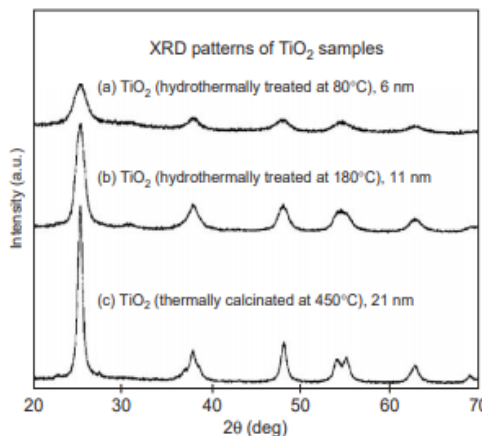


Η περίθλαση ακτίνων-X μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την **εκτίμηση του μέσου μεγέθους του κρυστάλλου**. Οι κορυφές XRD είναι έντονες και γίνονται ευρύτερες (πιο πλατιές) για κρυσταλλικά μεγέθη κάτω από περίπου 100 nm. Τα μέσα μεγέθη σωματιδίων μπορούν να εκτιμηθούν κατά προσέγγιση εφαρμόζοντας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

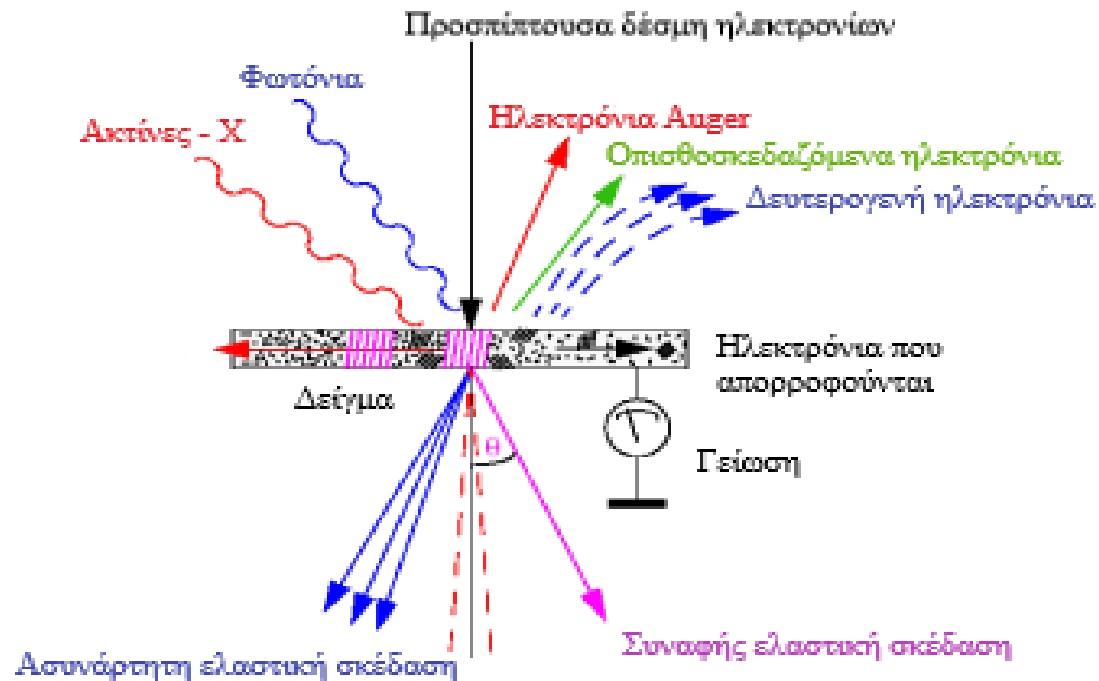
Στο σχήμα δίπλα, φαίνεται ένα παράδειγμα εφαρμογής της μεθόδου XRD για τον χαρακτηρισμό των φωτοκαταλυτών ανατάση TiO_2 . Στην περίπτωση αυτή, χρησιμοποιήθηκε το πλάτος γραμμής της κορυφής περίθλασης (101) στους $25,4^\circ$ για τον υπολογισμό των μέσων μεγεθών σωματιδίων των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με 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**.



Στο παραπάνω σχήμα, εμφανίζονται τα διαγράμματα περίθλασης για έναν αριθμό καταλυτών MnO_x 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, η δομή του καταλύτη αλλάζει μετά την αναγωγή με H_2 στην ίδια ανηγμένη φάση MnO , η οποία είναι ενεργή για την εκλεκτική υδρογόνωση.

Ηλεκτρονική μικροσκοπία (Electron microscopy)

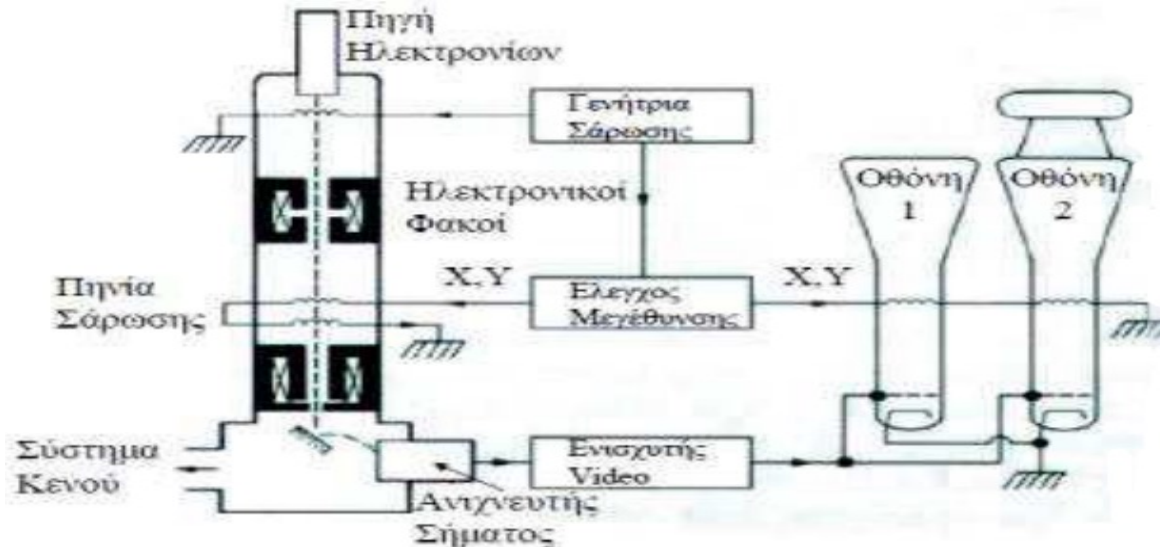
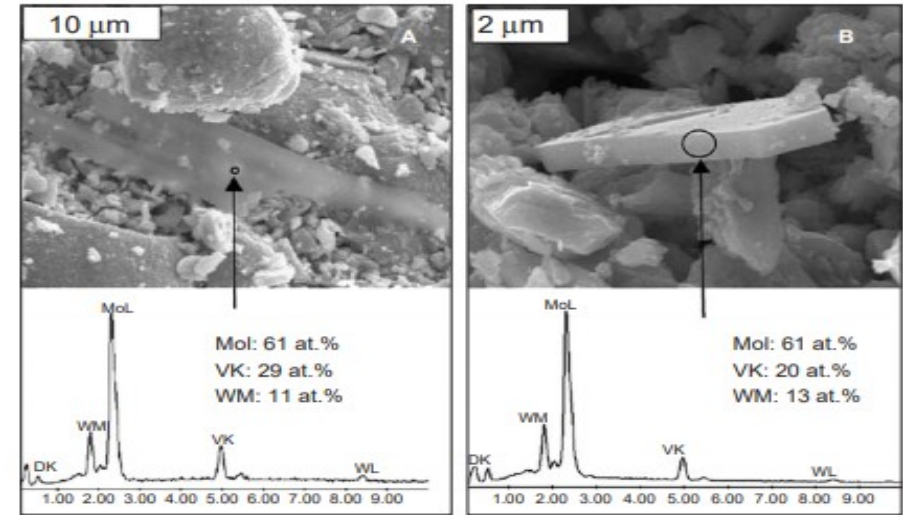
Η ηλεκτρονική μικροσκοπία είναι μια απλή τεχνική χρήσιμη για τον προσδιορισμό της μορφολογίας και του μεγέθους στερεών καταλυτών. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία μπορεί να πραγματοποιηθεί με έναν από τους δύο παρακάτω τρόπους - με σάρωση μιας καλά εστιασμένης δέσμης ηλεκτρονίων πάνω από την επιφάνεια του δείγματος ή με μικροσκοπία διέλευσης. Οι ηλεκτρονικές μικροσκοπίες σάρωσης και διέλευσης παρέχουν ένα πολύ μεγάλο πλήθος πληροφοριών για τη δομή, την κρυσταλλικότητα, τη μορφολογία, ακόμη και για τη χημική σύσταση του προς ανάλυση δείγματος





Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning electron microscopy - SEM)

Στην ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning electron microscopy - SEM), τα διασκορπισμένα ηλεκτρόνια καταγράφονται ως συνάρτηση της θέσης της πρωτεύουσας δέσμης ηλεκτρονίων. Τα 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 εκπεμπόμενων ακτίνων X (Energy dispersive X-ray Spectroscopy – EDX or EDS)** από το δείγμα και έτσι πραγματοποιείται στοιχειακή ποιοτική και ποσοτική ανάλυση του δείγματος.



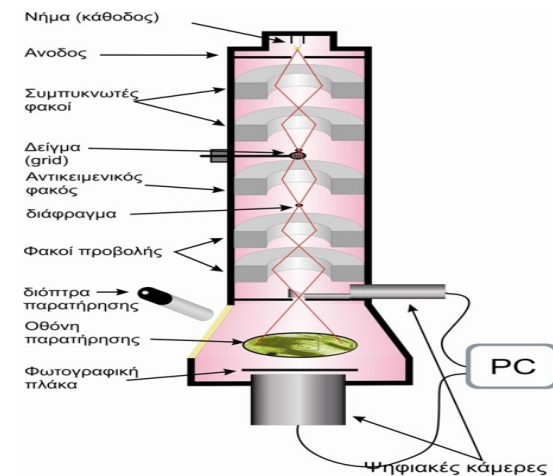
Το παραπάνω σχήμα δείχνει δεδομένα SEM και EDX για έναν καταλύτη $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ που χρησιμοποιείται στην εκλεκτική οξείδωση της ακρολεΐνης σε ακυλικό οξύ. Οι εικόνες δείχνουν το σχηματισμό καλά δομημένων κρυστάλλων μετά την αναγωγή του καταλύτη. Επιπλέον, τα φάσματα του EDX που λαμβάνονται από αυτά τα δείγματα στις συγκεκριμένες θέσεις 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.

Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (Transmission electron microscopy - TEM)



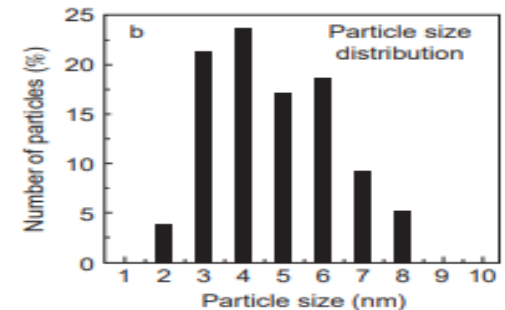
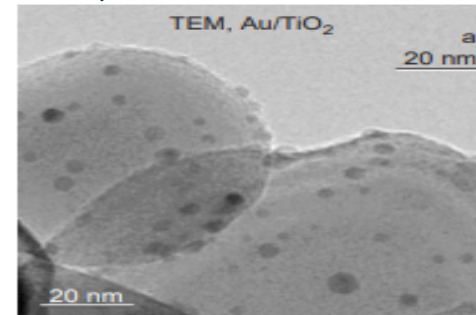
Μοιάζει με οπτική μικροσκοπία, εκτός από το γεγονός ότι χρησιμοποιούνται ηλεκτρομαγνητικοί αντί οπτικοί φακοί για την εστίαση μιας δέσμης ηλεκτρονίων στο δείγμα. Το TEM λειτουργεί με δύο τρόπους, μια λειτουργία φωτεινού πεδίου (bright field – BF) όπου η ένταση της μεταδιδόμενη δέσμης παρέχει μια δισδιάστατη εικόνα της πυκνότητας ή του πάχους του δείγματος και μια λειτουργία σκοτεινού πεδίου (dark field – DF) όπου και μπορεί να καταγραφεί το φάσμα περίθλασης ηλεκτρονίων. Ένας συνδυασμός δομικών και κρυσταλλογραφικών πληροφοριών, συμπεριλαμβανομένων των κατανομών μεγέθους σωματιδίων, μπορούν να ληφθούν με αυτόν τον τρόπο.

Δεδομένου ότι το TEM έχει υψηλότερη ανάλυση από το SEM (κάτω από 0,1 nm), χρησιμοποιείται συχνά για να απεικονίσει νανοδομημένους καταλύτες, όπως σωματίδια μεταλλικών οξειδίων, υποστηριζόμενα μέταλλα και καταλύτες με μεσοπορώδη δομή.



Το TEM έχει ορισμένους περιορισμούς:

1. Απαιτεί ειδικά παρασκευάσματα.
2. Από την δέσμη ηλεκτρονίων συχνά προκαλούνται, αλλαγές στο δείγμα λόγω τοπικής θέρμανσης, ηλεκτρονικές διεγέρσεις ή αποθέσεις ρύπων.
3. Λειτουργεί καλύτερα για ανθεκτικά στερεά και δεν είναι κατάλληλο για την ανίχνευση ενδιάμεσων αντιδράσεων στην επιφάνεια του καταλύτη.
4. Απαιτείται στατιστική ανάλυση μεγάλου αριθμού εικόνων για τη λήψη σημαντικών πληροφοριών σχετικά με το μέγεθος των σωματιδίων.



Για παράδειγμα, το σχήμα, δείχνει μια εικόνα TEM των νανοσωματιδίων χρυσού (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. Το υψηλής ανάλυσης TEM (HR-TEM), είναι ικανό να απεικονίζει μεμονωμένα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (lattice planes) σε κρυσταλλικά στερεά, και μπορεί να παρέχει ακόμη πιο λεπτομερείς δομικές πληροφορίες στην επιφάνεια των καταλυτών.

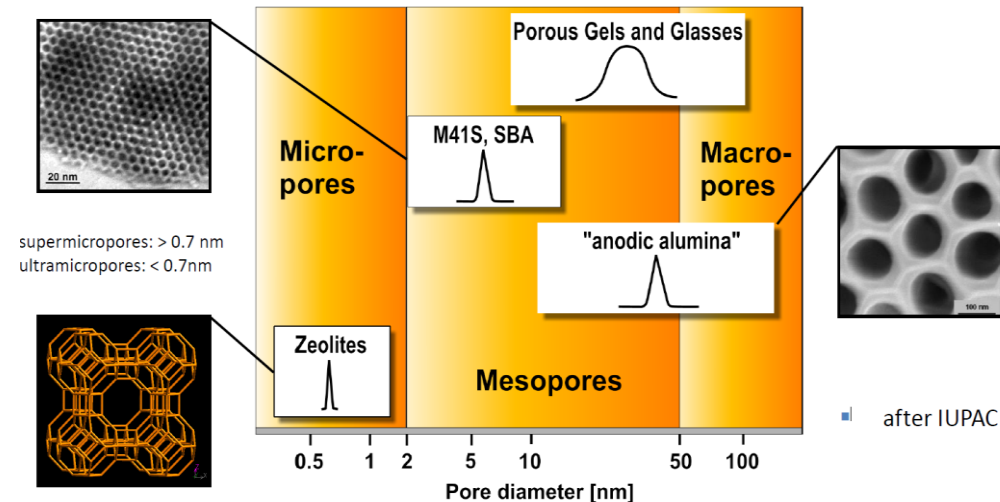


Μετρήσεις ειδικής επιφάνειας και δομής πόρων 1/4

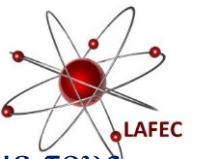
Η ειδική επιφάνεια και το πορώδες των στηριζόμενων καταλυτών καθορίζονται από τις αντίστοιχες ιδιότητες των φορέων-υποστρωμάτων τους. Οι ιδιότητες αυτές έχουν άμεση επίδραση στην καταλυτική συμπεριφορά τους διότι:

- **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 πόροι, ανάλογα με το μέγεθός τους 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).



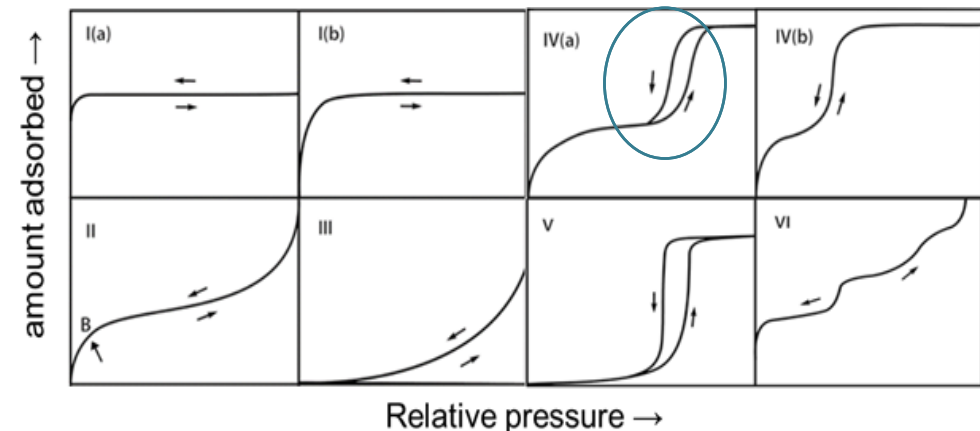
Μετρήσεις ειδικής επιφάνειας και δομής πόρων 2/4



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.

Σύμφωνα με την κατάταξη κατά IUPAC, έχουν αναγνωριστεί έξι τύποι ισόθερμων προσρόφησης, μεταξύ των οποίων και οι:

- Τύποι I(a), I(b)**, χαρακτηριστικοί μικροπορώδους στερεού, όπου η πλήρωση πόρων πραγματοποιείται ταχύτατα σε τριχοειδείς μικροπόρους.
- Τύπος II**, τυπικά μακροπορώδη στερεά, όπου οι επικρατούσες διαδικασίες προσρόφησης είναι ο σχηματισμός μιας μονοστοιβάδας 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 καθυστέρηση της διαδικασίας της εκρόφησης στον τύπο IV(a) οφείλεται στη δυσκολία απομάκρυνσης του υγρού από τους πόρους, λόγω των ελκτικών δυνάμεων μεταξύ των τοιχωμάτων των πόρων και του υγρού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση ενός χαρακτηριστικού βρόγχου υστέρησης για μεσοπορώδη υλικά με μέγεθος πόρων 4-50 nm.





Μετρήσεις ειδικής επιφάνειας και δομής πόρων 3/4

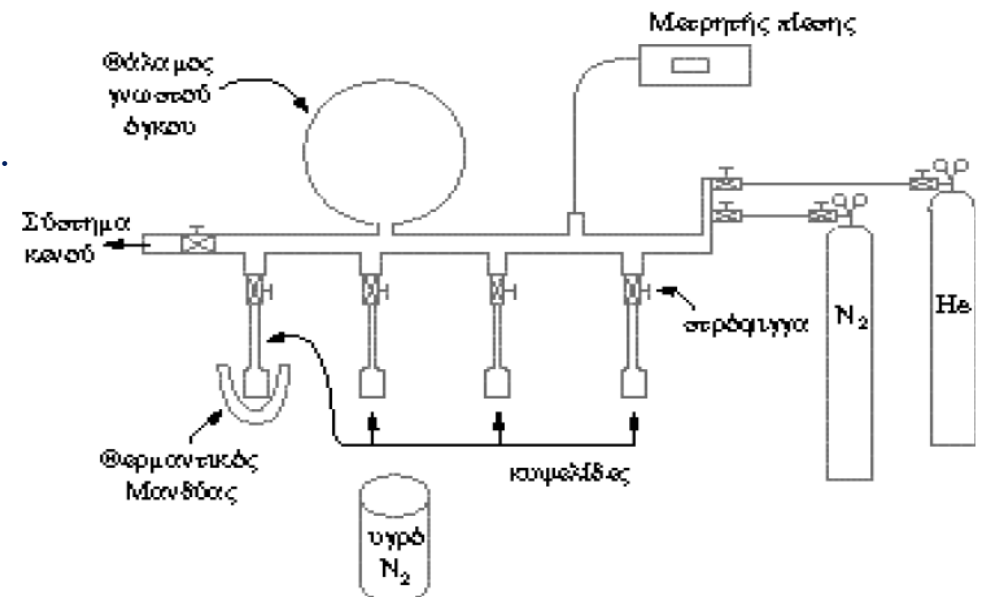


Έχουν αναπτυχθεί ορισμένα μοντέλα για την ανάλυση των δεδομένων προσρόφησης, συμπεριλαμβανομένων των πιο κοινών εξισώσεων **Langmuir και BET** (Brunauer, Emmet και Teller) και άλλες όπως οι μέθοδοι **t-plot**, **H – K** (Horvath – Kavazoe) και **BJH** (Barrer, Joiyner και Halenda).

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.

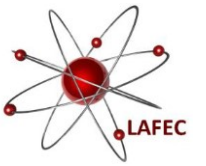
Η πειραματική διάταξη για την εφαρμογή της στατικής μεθόδου προσδιορισμού της ολικής ειδικής επιφάνειας αποτελείται από:

- 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.





Μετρήσεις ειδικής επιφάνειας και δομής πόρων 4/4



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 ($C = \exp(Q_1 - Q_2) / R T$).

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):**

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

με s συμβολίζουμε τη διατομή του μορίου του αζώτου = 16.2 \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.



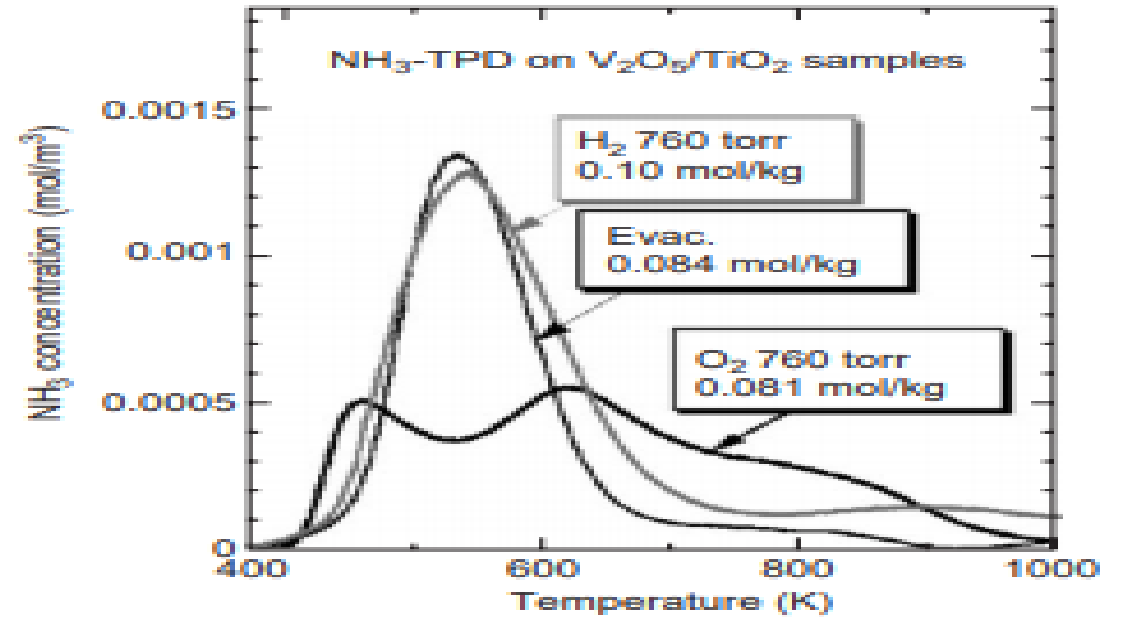
ΘΕΜΟΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΙΣΜΕΝΗ ΕΚΡΟΦΗΣΗ (TEMPERATURE PROGRAMMED DESORPTION - TPD)



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, που δείχνει τη συγκέντρωση των επιφανειακών θέσεων.

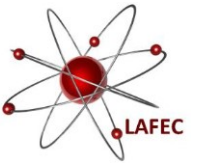
Τα πιο κοινά μόρια που χρησιμοποιούνται στο TPD είναι η NH_3 και το CO_2 , τα οποία ανιχνεύουν όξινες και βασικές επιφανειακές θέσεις, αντίστοιχα.



Για παράδειγμα, τα δεδομένα TPD αμμωνίας, δείχνουν πώς ειδικές επεξεργασίες ενός καταλύτη $\text{V}_2\text{O}_5 / \text{TiO}_2$ 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 επεξεργασίας που χρησιμοποιείται κατά την παρασκευή του καταλύτη επηρεάζει τόσο την ποσότητα όσο και την κατανομή των όξινων θέσεων στην επιφάνεια.



ΘΕΡΜΟΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΙΖΟΜΕΝΗ ΕΚΡΟΦΗΣΗ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ (H₂-TPD)



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. 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).

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

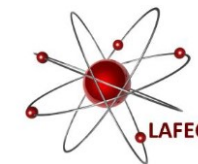
$$D_{Ni}(\%) = \frac{2 \times V_{ad} \times Ar_{Ni} \times SF}{W_s \times F_{Ni} \times V_m \times d_r} \times 100\%$$

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 (1), V_m ο γραμμομοριακός όγκος σε STP (22414 ml/mol) και d_r 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:

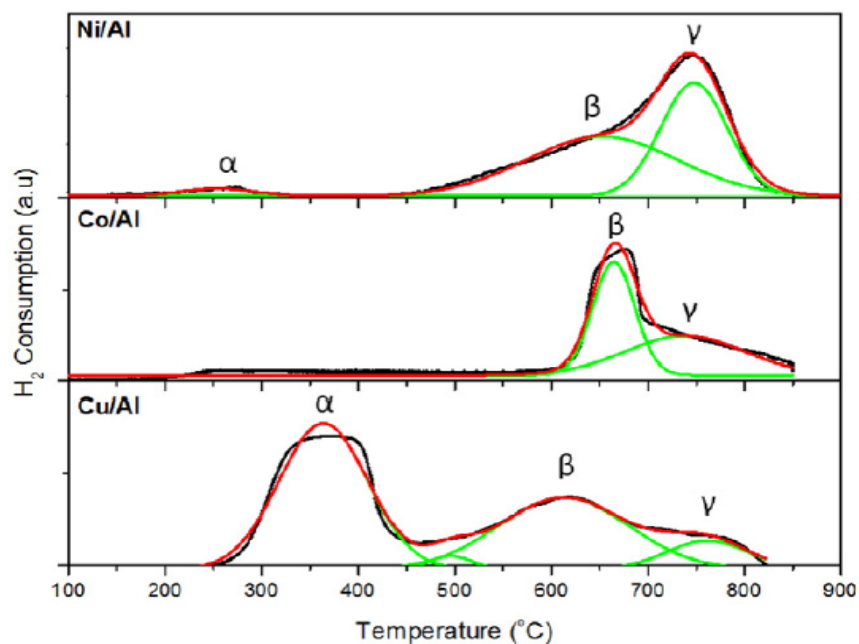
$$d_{Ni}(nm) = \frac{0.97}{D_{Ni}}$$

ΘΕΜΟΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΙΣΜΕΝΗ ΑΝΑΓΩΓΗ (TEMPERATURE PROGRAMMED REDUCTION - TPR)



Ως θερμοπρογραμματιζόμενη 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 θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής το στερεό δείγμα τίθεται υπό ροή μίγματος αερίου που περιέχει υδρογόνο και ένα αδρανές φέρον αέριο (πχ. 10% H₂/Ar) και η θερμοκρασία αυξάνεται σταδιακά. **Ανάλογα με το πόσο εύκολα ανάγεται το στερεό (ανάλογα το πόσο αναγωγίσιμο είναι) παρατηρείται κατανάλωση του υδρογόνου (hydrogen consumption) σε κάποιες χαρακτηριστικές θερμοκρασίες.**



Στο διπλανό χήμα 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.

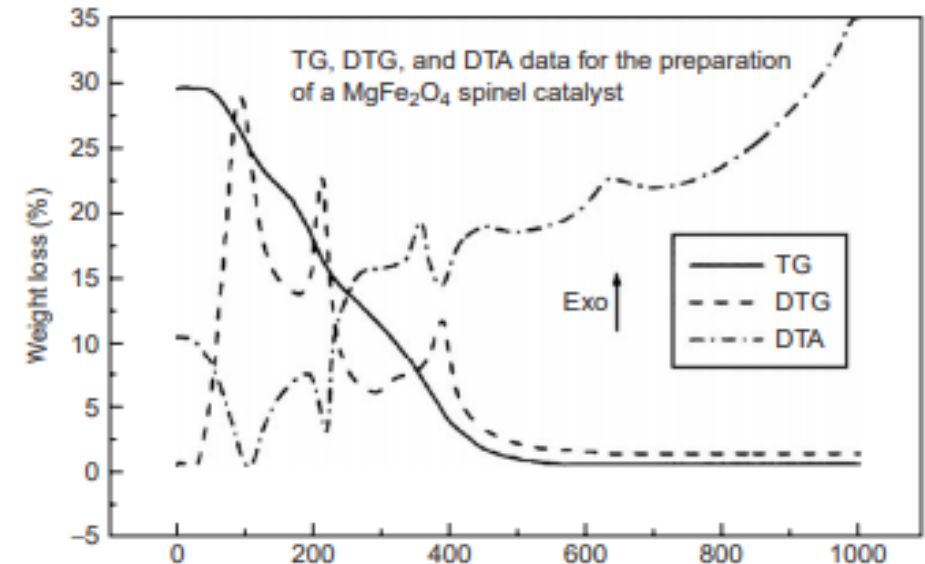


ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (Thermal Analysis – TA)

Αλλαγές στους καταλύτες κατά τη διάρκεια της παρασκευής τους, οι οποίες συχνά περιλαμβάνουν θερμική πύρωση, οξείδωση, και αναγωγή, μπορούν να ακολουθηθούν με καταγραφή των σχετικών μεταβολών στο βάρος του δείγματος, όπως με τη **θερμοβαρυσμετρική ανάλυση (TGA)** ή με τη **διαφορική θερμοβαρυσμετρική ανάλυση (DTG)**, καθώς και καταγραφή της θερμοκρασίας του δείγματος, με την **διαφορική θερμική ανάλυση (DTA)**.

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 διερευνηθούν οι οξεοβασικές ιδιότητες των στερεών καταλυτών χρησιμοποιώντας μόρια ανιχνευτή.

Στο σχήμα, 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 ενός καταλύτη. Σε αυτήν την περίπτωση, ένα δείγμα σπινελικής φάσης MgFe_2O_4 , που χρησιμοποιήθηκε για την εκλεκτική οξείδωση του στυρενίου, 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.



ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΩΝ (INFRARED SPECTROSCOPY – IR)

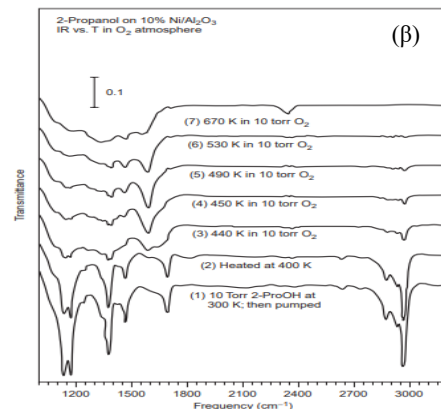
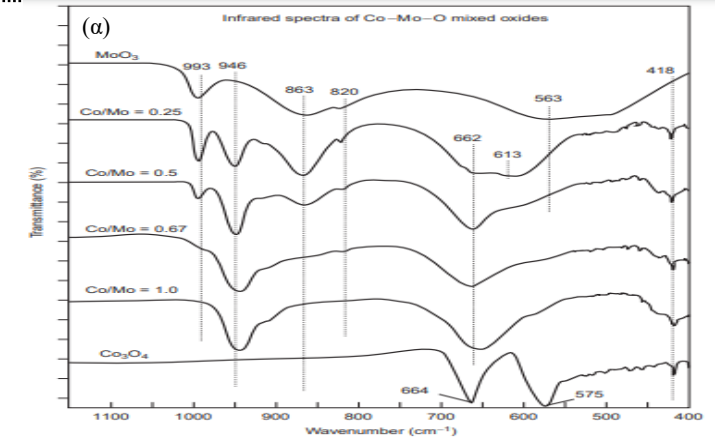


Η φασματοσκοπία υπερύθρου χρησιμοποιείται συνήθως για τον χαρακτηρισμό συγκεκριμένων προσροφητικών. Διάφορες λειτουργίες είναι διαθέσιμες για μελέτες φασματοσκοπίας υπερύθρων. **Η πιο κοινή λειτουργία είναι η μετάδοση**, όπου ένα λεπτό στερεό δείγμα τοποθετείται μεταξύ της δέσμης IR και του ανιχνευτή.

Η φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης IR (DRIFTS) προσφέρει μια εναλλακτική λύση για τη μελέτη δειγμάτων σε σκόνη, δειγμάτων που σκεδάζουν ισχυρά το φως ή απορροφητικών σωματιδίων.

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 ζεόλιθων, μεταλλικών οξειδίων και πολυοξομεταλλικών συμπλόκων. Μια άλλη κοινή εφαρμογή IR είναι ο χαρακτηρισμός ενδιάμεσων αντιδράσεων στις καταλυτικές επιφάνειες, συχνά επί τόπου κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.

Για παράδειγμα, το σχήμα (α), απεικονίζει φάσματα IR για έναν αριθμό μικτών μεταλλικών οξειδίων $\text{Co}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 1$) που συντέθηκαν με διαφορετικούς τρόπους. Σε αυτήν τη μελέτη, μια σαφής διάκριση θα μπορούσε να γίνει μεταξύ φάσης 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, να ανιχνεύονται στις ζώνες 946 και 662 cm^{-1} .



Το σχήμα (β), παρέχει ένα παράδειγμα με τη μορφή ενός συνόλου φασμάτων IR που λαμβάνονται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της οξείδωσης της 2-προπανόλης σε καταλύτη Ni/Al₂O₃. 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} .

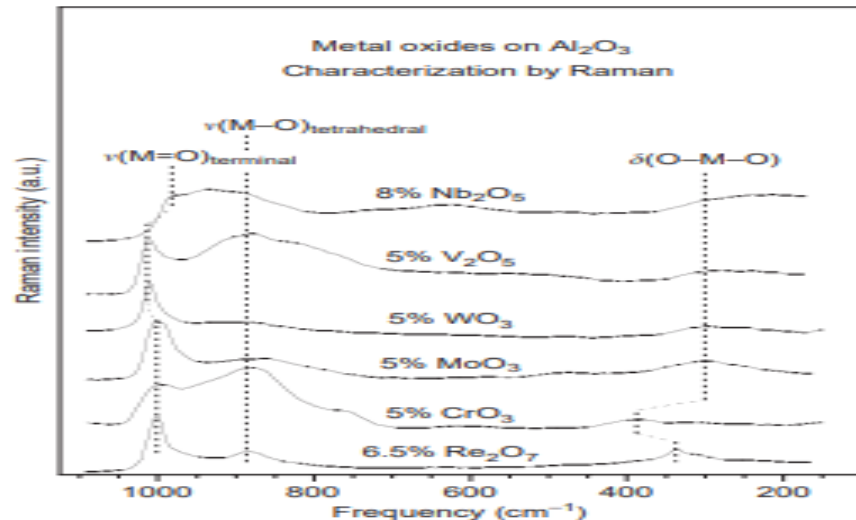


ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN

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 MoO_3 , V_2O_5 , και WO_3 , καθώς και για τη διερεύνηση ενός αριθμού προσροφητικών. Ενώ οξείδια όπως SiO_2 , Al_2O_3 και ζεόλιθοι δίνουν χαμηλά σήματα Raman, αυτή η τεχνική είναι **ιδανική για την ταυτοποίηση ειδών οξυγόνου σε ομοιοπολικά μεταλλικά οξείδια**.

Η φασματοσκοπία Raman υποφέρει από ορισμένους σοβαρούς περιορισμούς:

- Τα σήματα Raman των επιφανειακών ειδών είναι συχνά αρκετά ασθενή.
- 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.
- Ο ισχυρός φθορισμός του δείγματος καλύπτει συνήθως τα ασθενέστερα σήματα Raman.



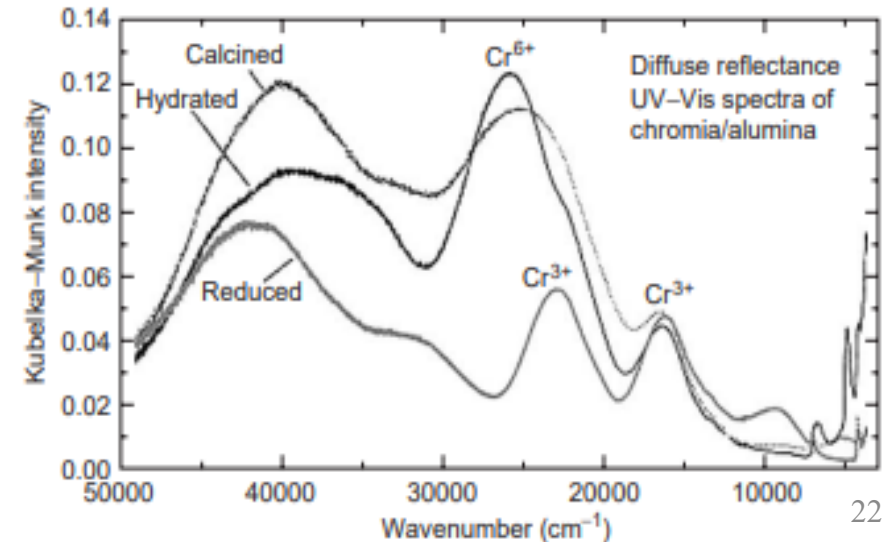
Το Σχήμα, δείχνει φάσματα Raman μιας σειράς μεταλλικών οξειδίων υποστηριγμένα σε υπόστρωμα αλουμίνας υψηλής ειδικής επιφάνειας. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για τον **προσδιορισμό της φύσης και γεωμετρίας των υποστηριζόμενων οξειδίων ως συνάρτηση της φόρτισης και της επακόλουθης επεξεργασίας**.



Η φασματοσκοπία υπεριώδους - ορατού (UV-Vis) έχει περιορισμένη χρήση στην κατάλυση. Παρ' όλα αυτά, αυτή η φασματοσκοπία μπορεί να παρέχει πληροφορίες σχετικά με τις αλλαγές της συγκέντρωσης διαλυμένων οργανικών 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 των μεταλλικών κατιόντων σε ανόργανα υλικά.

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.

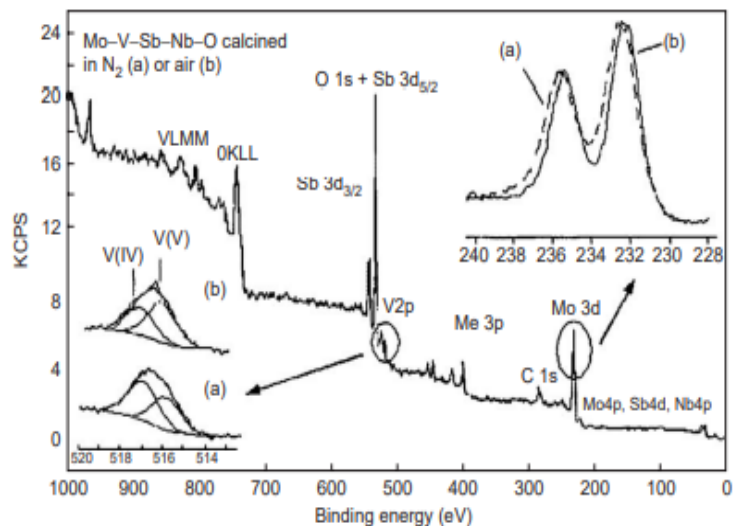
Το σχήμα, παρουσιάζει ένα παράδειγμα, όπου τα είδη Cr^{3+} και Cr^{6+} σε πυρωμένους, ενυδατωμένους και ανηγμένους καταλύτες $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ διαφοροποιούνται στο UV - Vis. Όλα αυτά τα φάσματα εμφανίζουν μία κορυφή στα 16.700 cm^{-1} που αντιστοιχεί στην πρώτη d-d μετάβαση του Cr^{3+} , 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.



ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΩΤΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΑΚΤΙΝΩΝ 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 κάθε σήματος. 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.



Το Σχήμα, 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 N_2 . Περαιτέρω ποσοτική ανάλυση δείχνει ότι υπάρχει περισσότερο Sb και λιγότερο Nb στην επιφάνεια του πυρωμένου καταλύτη, ο οποίος πυρώθηκε στον αέρα.

Τέλος 3^{ου} μαθήματος