

**Метод расчета кинетических параметров
процесса десорбции для случая плохо
разделенных пиков при исследовании
углеродных нанотрубок и карбида кремния**

Предложен и использован для обработки спектров термической десорбции с поверхности реальных гетерогенных катализаторов метод расчета кинетических параметров процесса десорбции для каждой десорбционной формы. Метод применим для случая не полностью разделенных пиков, соответствующих различным формам десорбции.

Ключевые слова: *термопрограммируемая десорбция, масс-спектрометрический анализ, гетерогенный катализ, карбид кремния.*

Исследование параметров десорбции является важным методом получения информации о состоянии адсорбированных частиц в поверхностном слое различных соединений. Знание кинетических параметров процесса десорбции является необходимым для понимания структуры адсорбированного состояния на поверхности нанотрубок и карбида кремния и дает важную информацию о разработке гетерогенных катализаторов и сорбентов.

Термопрограммируемая десорбция (ТПД) с масс-спектрометрическим анализом является методом, позволяющим получить качественную информацию о состоянии адсорбированного вещества [1].

Суть метода состоит в нагревании образца по заданному закону (обычно — линейный закон изменения температуры: $T = T_0 + \beta t$, где β — скорость нагрева) и регистрации десорбирующихся частиц. При условии достаточно быстрой откачки [2] давление десорбированных частиц будет пропорционально скорости десорбции. При регистрации зависимости скорости десорбции от температуры получается кривая, называемая десорбционным спектром. Для различных форм адсорбции на десорбционном спектре будут наблюдаться пики, соответствующие различным формам десорбции — чем более прочно адсорбирована частица, тем при более высокой температуре произойдет ее десорбция.

Процесс десорбции описывается обычным кинетическим уравнением вида

$$r = -\frac{d\theta}{dt} = k\theta^n, \quad (1)$$

где r — скорость десорбции; θ — степень заполнения поверхности адсорбатом; $k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$ — константа скорости десорбции; k_0 — предэкспоненциальный множитель; E — энергия активации десорбции; n — кинетический порядок процесса десорбции (первый или второй). Кинетические параметры — предэкспоненциальный множитель k_0 и энергия активации процесса десорбции E — характеризуют определенную форму адсорбции.

При повышении температуры растет скорость десорбции, но по мере десорбции убывает степень заполнения поверхности, таким образом, зависимость скорости процесса от температуры проходит через максимум — наблюдается пик. Вид десорбционных пиков для случая линейного закона изменения температуры для первого и второго кинетических порядков показан на рис. 1. Для случая первого порядка пик асимметричен, низкотемпературная часть более пологая, для случая второго порядка пик приблизительно симметричен.

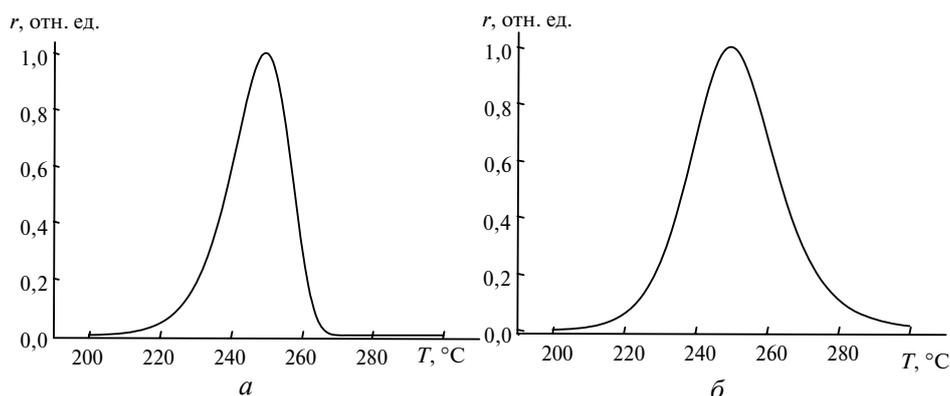


Рис. 1. Зависимость скорости десорбции от температуры образца при линейном нагреве: первый (а) и второй (б) порядок десорбции.

Определение кинетических параметров по экспериментальному десорбционному пику сводится к нормализации (площадь под пиком соответствует полному количеству адсорбата и, соответственно, начальной степени заполнения $\theta_0 = 1$), преобразованию координат и дальнейшей аппроксимации уравнением (1) в интегральной форме. Сложность таких расчетов связана с

необходимостью использования неберущегося интеграла $\int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT$, замена

которого приближенными формулами приводит к внесению погрешности, и необходимостью графического интегрирования экспериментальной ТПД кривой, что также вносит некоторую погрешность [3, 4].

В связи с этим распространение получили различные приближенные методы оценки энергии активации десорбции: метод Склярова по двум точкам, метод по одной точке и др. [1, 5, 6].

Часто используемый метод по одной точке состоит в том, что для точки максимума ТПД пика $\frac{dr}{dt} = 0$, что при подстановке r из уравнения (1) после ряда преобразований [6] дает

$$k_0 = \frac{\beta}{n\theta_{\max}^{n-1}} \cdot \frac{E_d}{RT_{\max}^2} \exp\left(\frac{E_d}{RT_{\max}}\right). \quad (2)$$

Уравнение (2) связывает положение точки максимума пика с кинетическими параметрами десорбции и позволяет, задав значение предэкспоненты k_0 , оценить E . Существенным недостатком метода является то, что структура адсорбированного состояния и структура активного комплекса при десорб-

ции могут оказаться сложными, следовательно, задание типичных значений предэкспоненты может привести к неверным результатам.

В эксперименте нередки случаи, когда вещество, десорбцию которого исследуют, адсорбировано в нескольких формах и десорбционные пики, соответствующие различным формам десорбции, плохо разделены, что усложняет либо делает невозможным использование указанных методов оценки параметров десорбции. Таким образом, поиск метода, позволяющего оценить параметры десорбции для каждой из форм, является актуальной задачей.

В работе Цветановича и Аменомия [7] предложен метод приближенного обсчета для случая одного десорбционного пика. Суть метода состоит в переводе десорбционного пика в относительные координаты, нормированные на точку максимума пика, в таких координатах точка максимума будет иметь координаты $r' = r/r_{\max} = 1$; $T' = T/T_{\max} = 1$ (см. рис. 1).

Уравнение (1) можно преобразовать для использования в таких координатах, при этом ввести переменные $\varepsilon = E/RT_{\max}$ и $x = \varepsilon(1 - T_{\max}/T)$. В результате уравнение (1) приобретает вид

$$r' = e^{x-I} \text{ для } n = 1; \quad (3)$$

$$r' = e^{x \left(\frac{1}{1+0,5I} \right)^2} \text{ для } n = 2, \quad (4)$$

где $I = \int_0^x \frac{e^x dx}{\left(1 - \frac{x}{\varepsilon}\right)^2}$ — неберущийся интеграл; x , а следовательно и I являются

функциями температуры. Для расчета интеграла I существует приближенная формула

$$I = \int_0^x \frac{e^x dx}{\left(1 - \frac{x}{\varepsilon}\right)^2} \approx e^x \left(\frac{T}{T_{\max}} \right)^2 \left[1 - \frac{2}{\varepsilon} \left(\frac{T}{T_{\max}} \right) + \frac{6}{\varepsilon^2} \left(\frac{T}{T_{\max}} \right)^2 \right] - \left[1 - \frac{2}{\varepsilon} + \frac{6}{\varepsilon^2} \right],$$

дающая при $\varepsilon > 10$ (что обычно справедливо в реальном эксперименте [8]) весьма точное значение при несложных расчетах. Аппроксимация экспериментального пика ТПД в относительных координатах уравнением (3) или (4) с подбором оптимального значения параметра ε позволяет с хорошей точностью оценить E . Оптимальное значение ε подбирают сравнением с теоретическими кривыми, построенными при различных заданных значениях ε .

Предложенный метод был использован для обсчета различных пиков на спектрах десорбции CO_2 и H_2O с поверхности оксидных катализаторов окисления CO [8—11] и других спектрах ТПД.

Регистрацию десорбируемых частиц проводили масс-спектрометром (метод ТПД-МС), интенсивность в масс-спектре прямо пропорциональна давлению в газовой фазе. Аппроксимацию экспериментальных спектров, представленных в координатах интенсивность в масс-спектре—температура (рис. 2), проводили по методу наименьших квадратов функциями из уравнений (3) и (4), содержащими перевод в относительные координаты и три оптимизируемых параметра — ε , r_{\max} и T_{\max} (координаты точки максимума). Таким образом подбирали также координаты точки максимума пика, что позволяло исключить погрешность, которая могла быть внесена при выборе положения точки максимума вручную.

Пример аппроксимации приведен на рис. 2, точки — экспериментальные данные, кривая — оптимальные параметры.

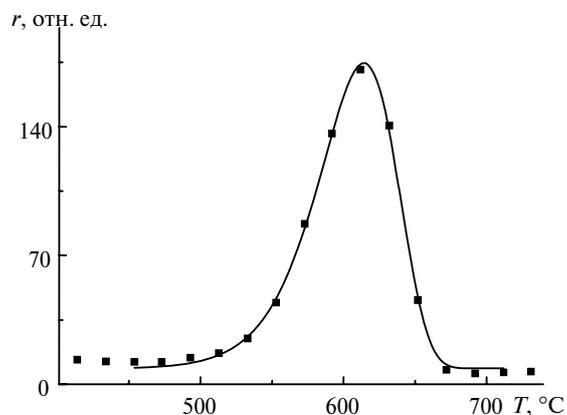


Рис. 2. Десорбционный спектр высокотемпературной формы CO_2 с образца CuO .

Хорошее совпадение теоретической кривой с экспериментом и высокие коэффициенты корреляции наблюдали во всех случаях четко разделенных десорбционных пиков, что позволяет использовать такой вариант метода для быстрой и достаточно точной оценки энергии активации десорбции E . Полученное значение E используют для расчета предэкспоненты k_0 по уравнению (2).

Для случая не полностью разделенных ТПД пиков предложенный метод применим ограниченно, поскольку форма каждого пика искажена вследствие перекрывания с соседним. Аппроксимация возможна только по той части пика, которая наиболее удалена от соседнего пика; в случае, когда к этой части не относится вершина пика (сильное перекрывание), подобрать все три параметра оказывается невозможным.

Предлагаемый метод обчета плохо разрешенных пиков основан на методе Цветановича [7]. Предложено использовать более сложные функции, описывающие два или более десорбционных пиков. Пусть

$$I(\varepsilon, r_{\max}, T_{\max}) = r_{\max} \exp(x(\varepsilon, T_{\max})) - I(\varepsilon, T_{\max}) \quad (5)$$

— функция (см. уравнение (3)), описывающая десорбционный пик первого порядка с максимальной скоростью десорбции r_{\max} при температуре T_{\max} и заданном значении ε в координатах интенсивность в масс-спектре—температура. Тогда для случая двух пиков первого порядка весь десорбционный спектр описывается функцией

$$I = I(\varepsilon_1, r_{\max 1}, T_{\max 1}) + I(\varepsilon_2, r_{\max 2}, T_{\max 2}) + I_0, \quad (6)$$

где I_0 — фоновый спектр, обычно описываемый прямой линией, что дает достаточную точность, и может быть аппроксимирован ею с подбором шести параметров. Для случая второго порядка используют уравнение (4), для большего количества пиков — большее число слагаемых в уравнении (6) и соответственно большее число параметров.

На рис. 3 приведен результат аппроксимации уравнением (6) ТПД спектра формиата меди $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ для отношения массы к заряду равного 44 (CO_2). Два десорбционных пика соответствуют двум формам десорбции CO_2 , возможно, двум стадиям процесса.

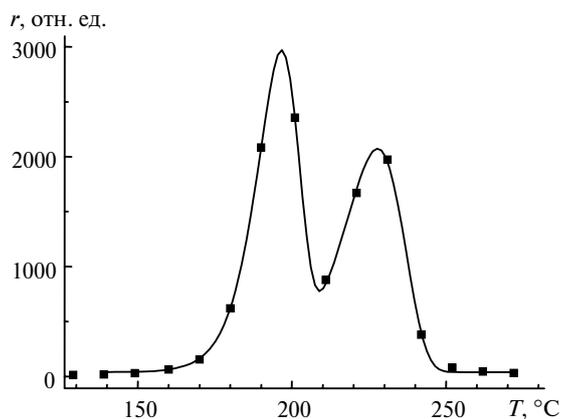


Рис. 3. Десорбционный спектр для m/z 44 с образца $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$. Точки — экспериментальные данные, кривая — аппроксимация по уравнению (6).

На рис. 4 приведен ТПД спектр CO_2 с поверхности оксидного катализатора окисления CO на основе оксида меди, нанесенного на углеродные нанотрубки. Три плохо разделенных пика соответствуют десорбции CO_2 с активных центров трех разных типов. Симметричный внешний вид пиков указывает на десорбцию по второму порядку, но при разделении наилучшая аппроксимация соответствует трем асимметричным пикам первого порядка. Искажение формы пиков связано с взаимным перекрытием. Предложенный метод позволил рассчитать кинетические параметры десорбции для всех трех форм десорбции CO_2 . Рассчитанные параметры приведены в таблице.

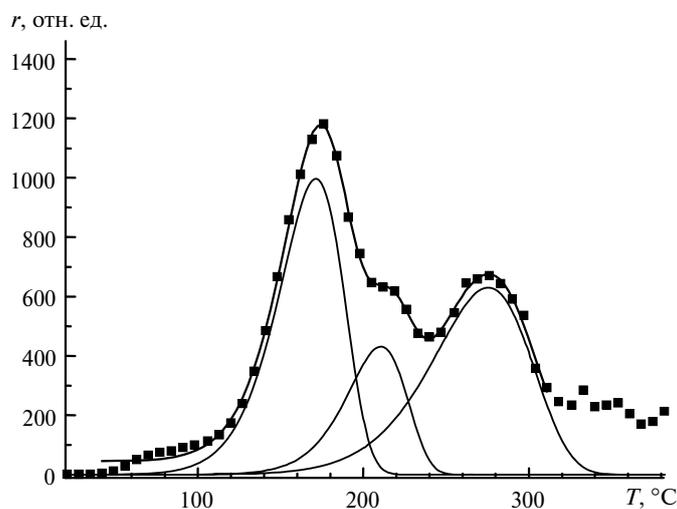


Рис. 4. Десорбционный спектр CO_2 с оксидного катализатора окисления CO ; точки — эксперимент, кривая — аппроксимация; выделены пики, соответствующие трем формам десорбции.

На рис. 5 приведен ТПД спектр CO_2 с поверхности катализатора окисления CO на основе оксида меди, нанесенного на нановолокна карбида кремния. На спектре предложенным методом выделены два пика десорбции CO_2 , которые отвечают двум разным адсорбированным состояниям CO_2 (пик при

250 °С отвечает десорбции CO₂ с поверхности оксида меди, а при 370 °С — десорбции CO₂ с поверхности карбида кремния).

Значения энергии активации десорбции E и предэкспоненты k_0 для CO₂ с поверхности оксидного катализатора окисления CO на основе оксида меди

Форма десорбции	t_{\max} , °С	E , кДж/моль	k_0 , с ⁻¹
1	171	81	$3,8 \cdot 10^7$
2	211	105	$2,5 \cdot 10^9$
3	276	80	$3,4 \cdot 10^5$

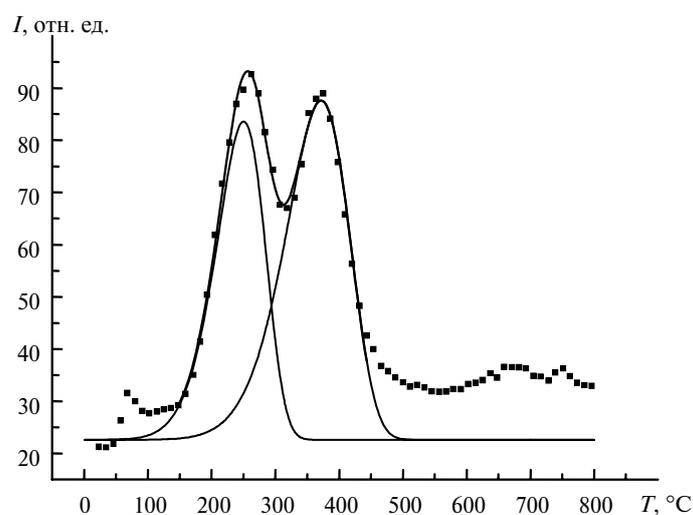


Рис. 5. Десорбционный спектр CO₂ с поверхности катализатора окисления CO на основе оксида меди, нанесенного на нановолокна карбида кремния.

Полученные значения предэкспоненциальных множителей существенно ниже типичных для мономолекулярной десорбции — 10^{12} — 10^{13} с⁻¹, что может быть связано со сложным строением активного комплекса. Таким образом, при оценке энергии активации десорбции с помощью приближенных методов в случае задания типичных значений предэкспоненты значение E было бы получено с большой ошибкой.

Предложенный метод компьютерной аппроксимации экспериментальных спектров ТПД позволяет осуществлять достаточно точную оценку кинетических параметров десорбции для каждой формы десорбции.

Запропоновано та використано для обрахунку спектрів термічної десорбції з поверхні реальних гетерогенних катализаторів метод розрахунку кінетичних параметрів десорбції для кожної десорбційної форми. Метод можна використовувати у випадку не повністю розділених піків, що відповідають різним формам десорбції.

Ключові слова: термопрограмована десорбція, мас-спектрометричний аналіз, гетерогенний каталіз, карбід силіцію.

The method of calculation of kinetical parameters of desorption for different desorption forms, in the case of corresponding desorption peaks being not resolved, is proposed. The method is used for calculation of thermal desorption spectra of real heterogeneous catalysts.

Keywords: *thermo-programmed desorption, mass-spectrometric analysis, heterogeneous catalysis, silicon carbide.*

1. Робертс М., Макки Ч. Химия поверхности раздела металл—газ. — М.: Мир, 1981. — 540 с.
2. Крылов О. А. Гетерогенный катализ. — М.: ИКЦ “Академкнига”. — 2004. — 679 с.
3. Pокrovskiy V. A. Temperature-programmed mass spectrometry of biomolecules in surface chemistry studies // Rapid Comm. in Mass Spectrometry. — 1995. — **9**. — P. 588—590.
4. Pокrovskiy V. A. Temperature-programmed desorption mass spectrometry // J. Thermal Analysis Calorimetry. — 2000. — **62**. — P. 407—415.
5. Скляр А. В. Реакции на поверхности катализаторов в условиях программированного нагрева // Успехи химии. — 1986. — **55**, вып. 3. — С.450—461.
6. Иценко О. В. Мас-спектрометрия. — Київ: Київський ун-т, 1998. — 42 с.
7. Svetanovic R. J., Amenomiya Y. A. Temperature programmed desorption technique for investigation of practical catalysts // Catalysis Reviews. — 1972. — **6**. — P. 21—49.
8. Яцимирский В. К., Иценко Е. В., Дяченко А. Г. и др. Оксидные Cu—Co—Fe катализаторы окисления CO, нанесенные на углеродные нанотрубки // Теор. и эксперим. химия. — 2006. — **42**, № 4. — С. 222—226.
9. Ischenko E. V., Yatsimirsky V. K., Dyachenko A. G. et al. Cu—Co—Fe oxide catalysts supported on carbon nanotubes in the reaction of CO oxidation // Polish J. Chemistry. — 2008. — **82**. — P. 291—297.
10. Иценко О. В., Дяченко А. Г., Яцимирский А. В. та ін. SiO₂ як носій оксидних катализаторів Cu—Co—Fe реакції окиснення CO // Український хім. журн. — 2008. — **74**, № 4. — С. 85—87.
11. Ischenko E. V., Matzui L. Yu., Gayday S. V. et al. Thermo-exfoliated graphite containing CuO/Cu₂(OH)₃NO₃:(Co²⁺/Fe³⁺) composites: preparation, characterization and catalytic performance in CO conversion // Materials. — 2010. — N 3. — P. 572—584.

Київський національний ун-т
ім. Тараса Шевченка

Поступила 15.03.10