

Изучение кислотно-основных свойств поверхности гетерогенных катализаторов методом ИК-спектроскопии

Харланов А.Н.

Современную химическую промышленность невозможно представить без использования твердых катализаторов кислотной природы. Твердые кислоты и основания широко используют для ускорения многих реакций, протекающих на границе фаз твердое тело – газ или жидкость. Сфера применения данного класса катализаторов достаточно широка – это процессы нефтепереработки, органического синтеза и т.д. Типичными твердыми катализаторами являются оксиды и их смеси, цеолиты, фосфаты и сульфаты металлов. Основой для понимания каталитического действия, прогнозирования активности и селективности катализаторов служит информация о концентрации и силе кислотных протонных, апротонных центров и основных центров поверхности.

Целью настоящей работы является определение кислотных или основных свойств поверхности гетерогенных катализаторов. Работа знакомит с ИК-спектроскопическими методами оценки кислотных и основных свойств поверхности.

На выполнение работы требуется 8 часов

Необходимы базовые навыки стеклодувного дела

I. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

На поверхности перечисленных выше твердых катализаторов можно ожидать доступные для адсорбируемых молекул катионы и анионы. Любой катион имеет незаполненные электронные орбитали и согласно определению Льюиса является кислотой, каждый из анионов поверхности имеет неподеленную пару электронов и, следовательно, является основным центром. Таким образом, на поверхности одновременно присутствуют фиксированные, не взаимодействующие между собой кислотные апротонные (льюисовские, катионы), протонные (бренстедовские, гидроксильные группы поверхности) и основные (преимущественно анионы) центры поверхности, неоднородные по силе.

Присутствующие на поверхности гидроксильные группы образуются в процессе приготовления катализаторов или при их взаимодействии с реакционной средой. Выделяются три типа ОН-групп.

1. Структурные ОН-группы. Образуются при приготовлении катализаторов, в этих гидроксиллах протон служит для обеспечения электронейтральности синтезируемого вещества. При разрушении структурных ОН-групп меняется как фазовый, так и химический состав катализатора. Типичным представителем катализаторов, обладающих этим типом гидроксильных групп является цеолит.

2. Замыкающие ОН-группы. Образуются при приготовлении катализаторов в гидроксилсодержащих растворителях и при диссоциативной адсорбции воды на поверхности. Эти ОН-группы замыкают «свободные» валентности низкокоординированных ионов металлов. Можно выделить терминальные (замыкающие координационную сферу одного катиона) и мостиковые (замыкающие координационную сферу двух и более катионов) гидроксильные группы. При нагревании катализатора, когда замыкающие ОН-группы разрушаются, возможна перестройка поверхности, но фазовый состав в объеме не изменяется. Замыкающие ОН-группы присутствуют на поверхности любого оксида (за исключением особых случаев получения особо чистой поверхности расколом кристалла в вакууме или безводной среде).

3. ОН-группы адсорбированной воды. Образуются при адсорбции молекул воды на поверхности катализаторов. Эти ОН-группы исчезают или в результате десорбции, или в результате диссоциации, в первом случае поверхность по структуре не изменяется, во втором возможны минимальные ее изменения. Данные ОН-группы присутствуют на поверхности, как правило, при температуре ниже 150°C. Поэтому, в большинстве случаев, они не участвуют в каталитических превращениях. Однако, в некоторых работах для случаев низкотемпературных реакций, ОН-группы координированной воды рассматриваются как сильные брэнстедовские центры.

Все ОН-группы могут проявлять как кислотные, так и основные свойства. Как правило, мостиковые ОН-группы более кислые, так как одна из неподеленных пар электронов кислорода участвует в образовании донорно-акцепторной связи с катионом металла. Терминальные ОН-группы во взаимодействии с сильными основаниями ведут себя как кислотные, а при взаимодействии с кислотами — как основные.

Исходя из физико-химических характеристик компонентов реакционной смеси можно определить в каком направлении и с какой селективностью исходные вещества будут конверсироваться в продукты отдельно на льюисовских, бренstedовских и основных центрах. Для предвидения каталитического действия поверхности существенным моментом является необходимость количественной характеристики кислотных и основных центров.

В основе применения ИК-спектроскопии для исследования кислотно-основных свойств поверхности лежит **метод спектрального зонда** – о свойствах центров адсорбции судят по спектрам поглощения адсорбированных молекул (молекул-зондов), а также по наблюдающемуся при адсорбции изменению положения и интенсивности полос поглощения, которые принадлежат функциональным группам поверхности.

Подбор подходящих **молекул-зондов** определяется следующими требованиями к количественным методикам исследования кислотно-основных свойств поверхности:

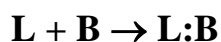
1. необходимо идентифицировать взаимодействие молекул-зондов дифференцированно с протонными, апротонными кислотными и основными центрами.
2. методика должна позволять численно в определенных единицах характеризовать силу отдельных центров.
3. должна быть пригодной для независимого нахождения концентрации каждого типа поверхностных центров.

На поверхности протекают независимые, параллельные и часто неравновесные реакции между молекулами зонда и центрами. В таких случаях выбранные зонды не могут дать количественной характеристики кислотно-основных свойств поверхности. Существующий набор зондов позволяет идентифицировать как бренstedовские и льюисовские кислотные, так и основные центры. Молекулы-зонды широко варьируются по геометрическим параметрам, и в зависимости от природы катализатора можно выбрать зонд, наиболее близкий по свойствам к молекулам реагентов для того, чтобы исследовать не весь набор адсорбционных центров поверхности, а лишь те, которые могут быть доступны для реагентов.

Понятие «сила центра» до настоящего времени не имеет четкого определения. В это понятие вкладывают разный смысл, но в общем считается, что сила центра – это некоторая величина, характеризующая степень взаимодействия центра с молекулами адсорбата. В связи с этим нет единого подхода, в каких единицах измерять силу центров. Обычно количественной характеристикой силы центра является величина сдвига максимума характеристичной полосы поглощения молекулы-зонда в адсорбированном состоянии относительно полосы поглощения в газовой фазе (для апротонных центров), или величина сдвига максимума полосы поглощения функциональных групп поверхности при образовании водородной связи с молекулой-зондом относительно свободного состояния (протонодонорные центры). Сравнение силы адсорбционных центров различных катализаторов производится путем сравнения величин сдвига максимумов полос поглощения при адсорбции на поверхности этих объектов одного и того же зонда.

В то же время предприняты попытки произвести оценку силы центров в термодинамических единицах.

Наиболее корректной характеристикой силы **апротонного центра** является свободная энергия ΔG и энтальпия ΔH реакции взаимодействия его с основанием:



L – льюисовский кислотный центр, B – основание.

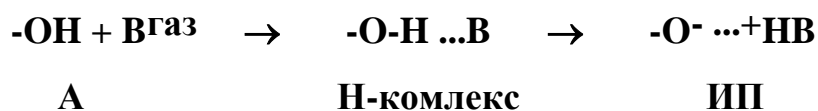
Определение этих величин непосредственным измерением теплот адсорбции затруднительно, так как большинство зондов взаимодействует одновременно как апротонными, так и протонодонорными кислотными центрами.

Чаще всего для определения апротонной кислотности в качестве молекулы-зонда используется монооксид углерода. При адсорбции CO на катионах переходных металлов в высшей степени окисления хемосорбция CO происходит за счет только донорно-акцепторной связи и для этого случая установлена корреляция между $\Delta\nu_{\text{co}}$ и теплотами адсорбции на данном типе ЛКЦ:

$$Q \text{ [кДж/моль]} = 10.5 + 0.5\Delta\nu_{\text{co}} \quad (15.1)$$

где $\Delta\nu_{\text{co}} = \nu_{\text{co}}(\text{адс}) - \nu_{\text{co}}(\text{газ})$, $\nu_{\text{co}}(\text{газ}) = 2143 \text{ см}^{-1}$.

Способность **протонодонорного центра** взаимодействовать с основанием можно определить, адсорбировав на поверхность твердого тела из газовой фазы молекулы вещества, характеризующегося основными свойствами. Механизм взаимодействия молекулы газообразного основания В с протонным кислотным центром на поверхности твердого тела может быть представлен следующей схемой:



где А - исходное состояние системы, Н-комплекс - комплекс, в котором В и кислотные ОН-группы связаны между собой Н-связью, а ИП - ионная пара. В соответствии с этой схемой способность протонных центров к взаимодействию с основанием В можно оценивать, изучая реакции А → Н-комплекс (метод водородной связи) или А → ИП (метод ионных пар).

Для определения силы брэнстедовских кислот или оснований в газовой фазе наиболее корректной является величина протонного сродства РА (proton affinity).

$$\text{РА}_{\text{ОН}} = \text{D}_{\text{ОН}} + \text{I}_{\text{Н}} - \text{A}_{\text{e}}$$

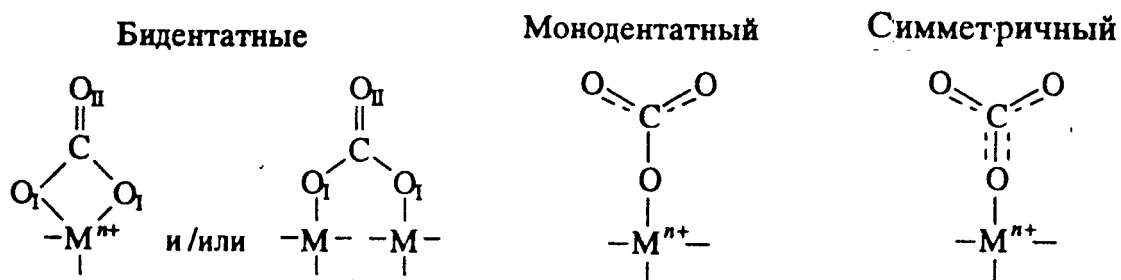
где $\text{D}_{\text{ОН}}$ - энергия разрыва поверхностной ОН-группы, $\text{I}_{\text{Н}}$ - потенциал ионизации атома водорода, A_{e} – сродство к электрону кислотного остатка.

Наиболее информативным и вследствие этого наиболее распространенным является **метод водородной связи**. На основании многочисленных исследований установлено существование корреляции между $\text{РА}_{\text{ОН}}$ и смещением частоты колебания гидроксильных групп поверхности при образовании водородной связи ($\Delta\nu_{\text{ОН}} < 400 \text{ см}^{-1}$, **метод слабой водородной связи**):

$$\text{РА}_{\text{ОН}} = \text{РА}_{\text{SiO}} - (1/0.00226) \lg(\Delta\nu_{\text{ОН}}^{\text{В}} / \Delta\nu_{\text{ОН(SiO)}}^{\text{В}}) \pm 25 \text{ кДж/моль} \quad (15.2)$$

где $\text{РА}_{\text{SiO}} = 1390 \text{ кДж/моль}$ - величина протонного сродства гидроксильных групп поверхности силикагеля, выбранного как стандарт, $\Delta\nu_{\text{ОН(SiO)}}^{\text{В}}$ - величина сдвига частоты ИК-поглощения гидроксильных групп силикагеля при образовании водородной связи с выбранным основанием В. Для бензола в качестве молекулы-зонда $\Delta\nu_{\text{ОН(SiO)}}^{\text{C}_6\text{H}_6} = 110 \text{ см}^{-1}$.

Широко применяемым методом изучения основности поверхности является метод титрования основных центров молекулами CO_2 . ИК-спектральные данные о комплексах CO_2 с поверхностью окидов показывают, что CO_2 преимущественно взаимодействует с основными центрами (O^{2-} и OH^-), образуя карбонатные и бикарбонатные соединения соответственно. Различия в спектральном проявлении карбонатов связаны с различным состоянием кислорода. Структурная неоднородность кислорода поверхности обуславливает различия в эффективном отрицательном заряде на ионе кислорода (различия в основных свойствах).



В ИК-спектре для карбонатов наблюдается характерный дублет полос поглощения в диапазоне $1100\text{-}1700\text{ см}^{-1}$, обусловленный неэквивалентностью связей C-O_I и C-O_{II} (см. схему). Для симметричного карбоната наблюдается одна полоса поглощения $\sim 1450\text{ см}^{-1}$. Известно, что основность поверхностных ионов кислорода, образующих бидентантно связанные карбонаты, меньше их основности в монодентатных карбонатах. Более того, величина расщепления $\Delta\nu = \nu(\text{C-O}_I) - \nu(\text{C-O}_{II})$ для бидентантных карбонатов составляет $\sim 300\text{ см}^{-1}$ и возрастает с увеличением ковалентности связи M-O (со снижением основности кислорода). Для органических карбонатов, соединений с преимущественно ковалентным типом связи, величина расщепления составляет до 600 см^{-1} . Для монодентатных карбонатов, образующихся с участием более основного кислорода, чем в бидентантных, расщепление меньше 100 см^{-1} . Поэтому величину расщепления $\Delta\nu$ можно использовать для оценки основности кислорода, присутствующего на поверхности и участвующего в образовании карбонатов.

ИК- спектроскопия диффузного отражения является в настоящее время одной из наиболее перспективных спектроскопических методик исследования порошкообразных окисных систем. Контрастность спектров диффузного отражения (отношение интенсивности полосы поглощения к изменению интенсивности фонового поглощения в диапазоне частот, равного ширине

линии) в отдельных случаях более чем на два порядка превышает контрастность спектров, полученных с помощью традиционной ИК-спектроскопии на пропускание. Кроме этого, метод не требует предварительной подготовки, которая могла бы изменить свойства образца (как, например, измельчение образца с последующим прессованием таблетки). Однако налагаемые этой методикой требования к аппаратуре и затруднения при количественном анализе концентрации адсорбированных молекул сдерживают ее широкое распространение.

Зависимость интенсивности диффузно отраженного света от оптических характеристик среды удовлетворительно описывается теорией Кубелки-Мунка.

Основные соотношения теории Кубелки-Мунка были получены в рамках модели полубесконечного слоя изотропно рассеивающей среды.

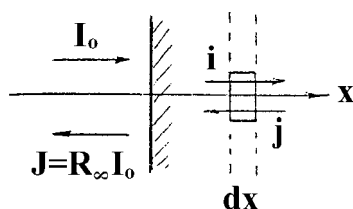


Рис. 1. Распространение света в полубесконечном слое рассеивающей среды при облучении диффузным светом. (I_0 - интенсивность падающего света, J_0 - интенсивность отраженного света, R_∞ - коэффициент отражения полубесконечного слоя)

Рассмотрим распространение света в полубесконечном слое среды при облучении диффузным светом. Выделим внутри этого полубесконечного слоя элементарный объем dx . Для описания процессов поглощения и рассеяния света средой введем световые

потоки i и j , распространяющиеся в противоположных направлениях (рис. 1).

Для элементарного объема среды эти процессы могут быть выражены системой дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} di/dx = -(k + s)i + sj \\ -dj/dx = -(k + s)j + si \end{cases}$$

где k и s - коэффициенты поглощения и рассеяния света средой соответственно.

Решение этой системы уравнений при граничных условиях

$$i(x \rightarrow \infty) = j(x \rightarrow \infty) = 0, \quad i(x=0) = I_0, \quad j(x=0) = R_\infty I_0$$

приводит к основной формуле теории Кубелки-Мунка:

$$F(R_\infty) = (1 - R_\infty)^2 / 2R_\infty,$$

где $F(R_\infty) = k/s$ - функция Кубелки-Мунка.

Для рассеивающей среды с дискретным распределением поглощающих центров в объеме (например, порошкообразного носителя, на поверхности которого присутствуют поглощающие свет молекулы адсорбата) соотношения Кубелки-Мунка могут быть записаны в виде:

$$F(R) = (k + \epsilon C) / s = (1 - R)^2 / 2R,$$

где k - коэффициент поглощения света средой,

Иначе это уравнение можно представить как

$$F(R) = F(R)_{\text{фона}} + F(R)_{\text{адсорбата}},$$

где $F(R)_{\text{фона}} = k/s$, а $F(R)_{\text{адсорбата}} = \epsilon C/s$.

Таким образом, интенсивность полос поглощения адсорбатов, выраженная в единицах функции Кубелки-Мунка (КМЕ), линейно пропорциональна концентрации молекул адсорбата.

Экспериментально показано, что модель полубесконечного слоя, в рамках которой получены описанные выше соотношения, достаточно хорошо воспроизводится слоем порошка не более 3-5 мм даже для слабо поглощающих веществ.

II. ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К РАБОТЕ

1. В чем заключается метод молекул-зондов? Каким условиям должны удовлетворять вещества, выбранные в качестве молекул-зондов?
2. Какие типы гидроксильных групп существуют на поверхности оксидных носителей?
3. В чем преимущества метода диффузного отражения и в чем его недостатки?
4. Как связана интенсивность полос поглощения адсорбата с его концентрацией в спектрах диффузного отражения в рамках теории Кубелки-Мунка?

Вопросы для самостоятельного изучения

1. Молекула CO как зонд. Схема орбиталей молекулы CO. Почему при образовании комплекса CO с центром адсорбции частота колебания связи C-O может как увеличиваться, так и уменьшаться?
2. В чем преимущество метода водородной связи перед методом ионных пар?
3. Какие еще молекулы-зонды для выявления кислотных и основных центров поверхности известны, какие чаще используются?

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Аппаратура

Термовакuumная обработка образцов и напуск адсорбатов осуществляются на стеклянной вакуумной установке, схема которой приведена на рис.15.1. Ампулы с образцами подпаиваются к установке и отпаиваются от установки ручной газовой горелкой. *Для этой операции необходимы начальные навыки работы со стеклом.*

Запись ИК-спектров проводят при комнатной температуре в диапазоне 4000 - 1000 см^{-1} на ИК Фурье-спектрометре BRUKER EQUINOX 55/S. Порядок работы на приборе описан в разделе 2.2.

2. Проведение эксперимента

Для выполнения работы студенты либо получают образцы от преподавателя, либо сами готовят необходимые образцы. Для экспериментов отбирается порошкообразная фракция образца 0,25 - 0,5 мм, которая помещается в кварцевые ампулы, оборудованные отростками с окошками из фтористого кальция. Высота столбика образца около 10 мм. Ампулы с образцами подпаиваются к гребенке 16 вакуумно-адсорбционной установки (рис.1). Если отбор указанной фракции невозможен, в трубку ампулы, служащую для подпайки к вакуумной системе, помещается фильтр из кусочка стекловаты или комка стеклонити для предотвращения переброса мелкодисперсного образца из ампулы в систему.

Образцы в ампулах прокаливаются при заданной температуре (указывается преподавателем) на воздухе (2 часа), а затем в вакууме не хуже $5 \cdot 10^{-5}$ торр. в течение 2 часов. Температура термовакuumной обработки поддерживается трубчатой печью с помощью терморегулятора.

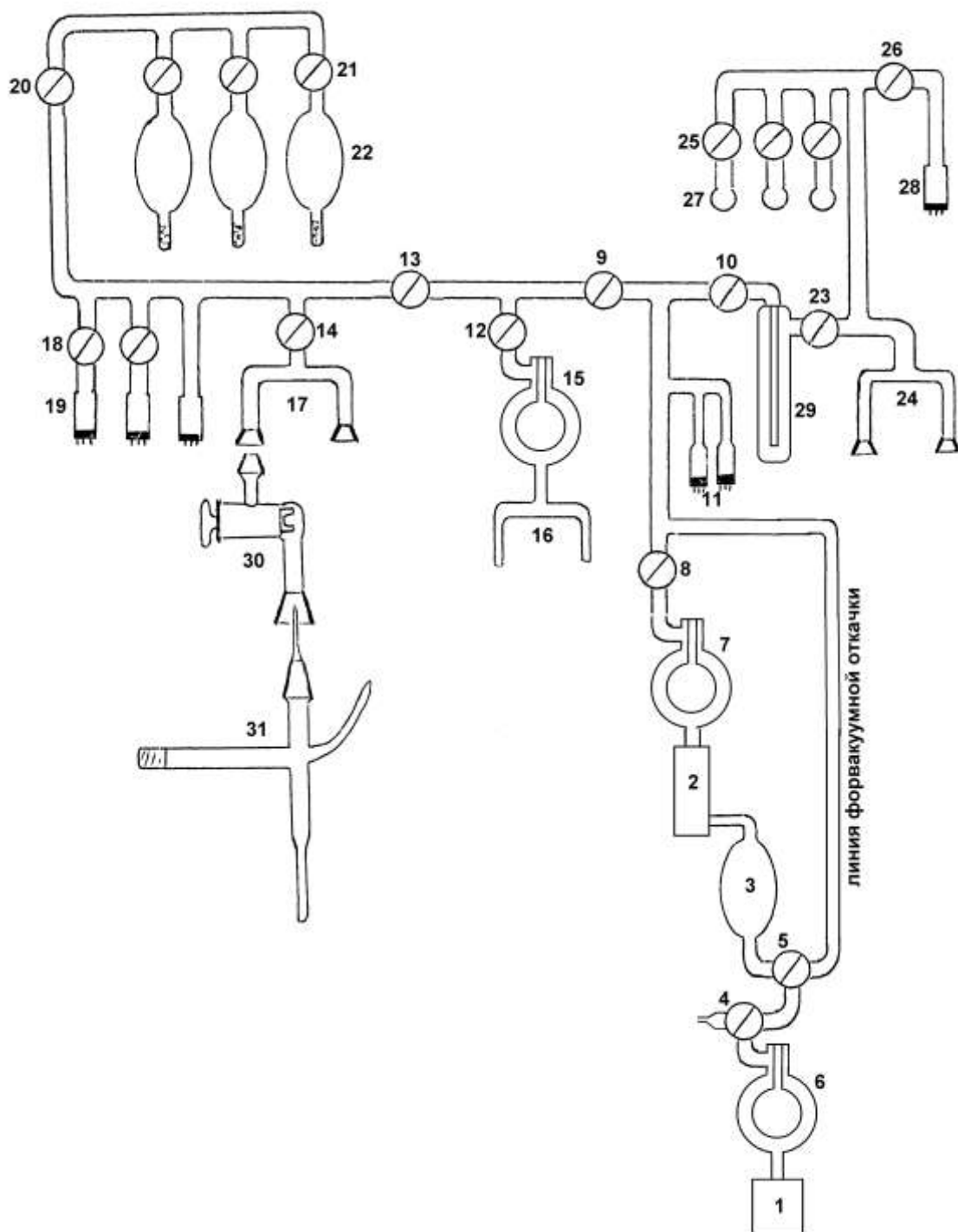


Рис.15.1. Схема вакуумной установки: 1- форвакуумный насос, 2- диффузионный насос, 3- форбаллон, 4,5- трехходовые вакуумные краны, 8-10,12-14,18,21- вакуумные краны, 6,7,15,29- ловушки с жидким азотом, 11- измерительные лампы, 19,28- датчики давления (механотроны), 20- кран-натекатель, 22- емкости с газообразными адсорбатами, 23, 25, 26 – металлические вентили, 16- гребенка для подпайки ампул, 17, 24 – гребенки со шлифами, 27- ампулы с жидкими адсорбатами, 30- кран-ломатель, 31- ампула.

2.1. Порядок включения вакуумной установки и проведения термовакуумной обработки.

Для прокаливания на воздухе необходимо открыть краны 12,13,14; краны 9, 18, 20 должны быть закрыты, в гребенке 17 одно из колен должно быть открыто на воздух. После того, как вакуумные краны установлены в нужную позицию, включается нагрев печи.

Через час прокаливания на воздухе необходимо начать подготовку насосов к вакуумированию. *Время выхода на режим диффузионного насоса составляет 40-50 минут, поэтому насосы должны быть включены заблаговременно!* Исходное состояние кранов в блоке насосов: кран 4 открыт на воздух, краны 5 и 8 закрыты, краны 9 и 10, подключающие две независимые гребенки к общей системе откачки закрыты.

Включение насосов: кран 4 переключить с выхода, открытого на воздух на выход, подключенный к вакуумной системе. Включить форвакуумный насос, через минуту его работы залить жидкий азот в ловушку 6. Переключить кран 5 в сторону линии форвакуумной откачки, наблюдать по термомпарному вакуумметру улучшение вакуума в системе (проверка функционирования форвакуумного насоса).

Переключить кран 5 на выход диффузионного насоса, открыть кран 8, наблюдать ухудшение вакуума за счет остаточного давления в холодном диффузионном насосе. ***Включить воду, охлаждающую внешнюю рубашку диффузионного насоса.*** За счет работы форвакуумного насоса вакуум в системе начнет улучшаться. Когда будет достигнуто давление $5 \cdot 10^{-2}$ торр. включить нагреватель диффузионного насоса. Признаком выхода диффузионного насоса на рабочий режим является улучшение вакуума до значения менее 10^{-4} торр. (стрелочный индикатор термомпарного вакуумметра «зашкаливает»). Когда диффузионный насос выйдет на рабочий режим, в ловушку 7 залить жидкий азот.

По истечении 2 часов прокаливания на воздухе краны 12,14 закрыть. Насосы переключить в режим форвакуумной откачки.

Порядок переключения насосов в режим форвакуумной откачки: сначала закрыть кран 8, затем переключить кран 5 с выхода диффузионного насоса на линию форвакуумной откачки. Вход диффузионного насоса в этом случае отключается от вакуумной системы, насос работает на увеличение давления в форбаллоне 3. **Порядок переключения на откачку диффузионным насосом обратный:** сначала переключить кран 5 на выход диффузионного насоса, подождать 10-15 секунд чтобы форвакуумный насос удалил газ из форбаллона и открыть кран 8.

ВАЖНО! Откачка диффузионным насосом возможна лишь при давлении в системе менее $8 \cdot 10^{-2}$ торр (показание 3 мВ по шкале термометрического вакуумметра). При более высоком давлении в системе (показание по шкале термометрического вакуумметра менее 3 мВ) необходимо откачивать только форвакуумным насосом. Попадание газов-окислителей на разогретое масло диффузионного насоса при давлении в несколько десятков торр приводит к его быстрому выходу из строя.

Открыть кран 9 и прокачать гребенку до вакуума не хуже 10^{-2} торр. Закрыть кран 13. Для начала термовакuumной обработки образцов очень осторожно открыть кран 12.

Рекомендуется прикрыть кран 9 настолько, чтобы осталось открытым очень маленькое отверстие и выбрать угол поворота крана 12 таким, чтобы открылось также очень маленькое отверстие. Это позволяет растянуть первоначальную откачку во времени. Если в процессе откачки образец начинает подбрасывать, кран 12 закрывается и образец выдерживается при достигнутом вакууме несколько минут. После этого процедура повторяется. Для образцов с высокой сорбционной емкостью (силикагели, цеолиты) может потребоваться несколько таких попыток.

После того, как образец перестает подпрыгивать в ампуле, открыть кран 12 полностью и по достижению вакуума лучше 10^{-2} торр в ловушку 15 залить жидкий азот, переключить на откачку диффузионным насосом.

По окончании термической обработки образцов под вакуумом выключить и убрать печь, ампулы охладить до комнатной температуры, закрыть кран 12 и отпаять ампулы от установки. *При отпайке соблюдать осторожность и не перегревать стекло, так как перегретое излишне пластичное стекло может засасываться внутрь переплавляемой трубки с образованием дырки. **Не направлять пламя горелки на ампулы и азотную ловушку!***

Пересыпать образец внутри ампулы в палец с флюоритовым окном и зарегистрировать ИК-спектр образца. Этот спектр будет использоваться в дальнейшей работе в качестве базового.

Адсорбция молекул-зондов проводится на этой же вакуумно-адсорбционной установке при комнатной температуре. Ампулы с образцами снабжены шлифами с капиллярами, которые для напуска адсорбатов внутрь ампул вскрываются под вакуумом специальными кранами-ломателями 30. Краны-ломатели подсоединяются к ампулам в *открытом состоянии*.

По указанию преподавателя могут выполняться следующие задачи:

1. Определение силы апротонных центров с использованием монооксида углерода в качестве молекулы-зонда.
2. Определение протондонорной способности гидроксильных групп поверхности методом слабой водородной связи.
3. Определение основных свойств поверхности с использованием диоксида углерода в качестве молекулы-зонда.

Задача 1. Определение силы апротонных центров с использованием монооксида углерода в качестве молекулы-зонда.

Ампулы с подсоединенными кранами-ломателями подключаются к гребенке 17. Насосы переключить в режим форвакуумной откачки. Открыть последовательно краны 9, 13, 18, 20, затем аккуратно открыть кран 14. По достижении вакуума 10^{-2} торр переключить на откачку диффузионным

насосом. По достижении вакуума лучше $5 \cdot 10^{-4}$ торр закрыть последовательно краны 20 и 8 и аккуратно поворотом крана-ломателя сломать капилляр. После этого объем ампулы оказывается присоединенным к вакуумной системе.

Поворотом крана 21 набрать в гребенку СО. Через капилляр, впаянный в пробку крана 20 напустить СО в систему до заданного давления (давление выбирается преподавателем). Равновесное давление СО над поверхностью образцов контролируется с помощью механотронов 19 разных диапазонов.

После установления в системе стационарного давления перекрываются кран 14 и краны-ломатели 30, ампула отсоединяется от системы.

Записать ИК-спектр адсорбированного СО.

Присоединить ампулы к вакуумной системе. Повторить откачку системы и напуск СО при более высоком давлении, записать спектр адсорбированного СО.

Для полос поглощения, соответствующих адсорбции СО на катионах в высшей степени оценить теплоты адсорбции

Задача 2. Определение протонодонорной способности гидроксильных групп поверхности методом водородной связи.

Ампулы с подсоединенными кранами-ломателями присоединить к гребенке 24. Насосы переключить в режим форвакуумной откачки. Открыть кран 10, в ловушку 29 залить жидкий азот. Аккуратно открыть кран 23. По достижении вакуума 10^{-2} торр переключить на откачку диффузионным насосом. По достижении вакуума лучше $5 \cdot 10^{-4}$ торр закрыть кран 23 и 8 и аккуратно поворотом крана-ломателя сломать капилляр. После этого объем ампулы оказывается присоединенным к вакуумной системе.

Адсорбцию бензола проводят из паров. Дозировка адсорбата осуществляется объемным методом (давление паров в гребенке может контролироваться по манометрическому преобразователю 28).

После напуска адсорбата в ампулы с образцами краны-ломатели и кран 23 перекрыть и ампулы отсоединить от вакуумной системы.

Записать ИК-спектр гидроксильного покрова.

Оценить протонодонорные свойства гидроксильных групп в единицах РА.

Задача 3. Определение основных свойств поверхности с использованием диоксида углерода в качестве молекулы-зонда.

Работа выполняется аналогично задаче 1, только вместо монооксида углерода в качестве молекулы-зонда используется диоксид углерода CO_2 .

Записать ИК-спектр карбонатных структур, образовавшихся в результате адсорбции CO_2 .

Интерпретировать наблюдаемые полосы поглощения, сделать вывод о количестве типов основных центров.

Выключение вакуумной установки

Перевести установку в режим откачки форвакуумным насосом. Если выполнялись работы 1,3, последовательно открыть краны 9,13,20, прокачать систему в течение 10 минут, закрыть последовательно краны 20, 13, 9. Если выполнялась работа 2, закрыть выходы гребенки 24 стеклянными пробками, открыть последовательно краны 10, 23, прокачать систему в течение 10 минут, закрыть последовательно краны 23,10, снять стакан с жидким азотом с ловушки.

Проконтролировать вакуум в откачиваемой части установки и переключить в режим откачки диффузионным насосом. Отключить нагрев диффузионного насоса, включить охлаждающий вентилятор. Когда диффузионный насос остынет закрыть кран 8, закрыть кран 5, выключить форвакуумный насос. Напуск воздуха на остановленный насос производится автоматическим клапаном.

2.2. Порядок включения и работы на ИК Фурье-спектрометре EQUINOX 55/S

Включить блок бесперебойного питания. Дождаться загрузки компьютера и окончания внутреннего теста прибора. Установить в камеру образца приставку для измерения спектров диффузного отражения. Установить в крышку кюветного отделения вкладыш с отверстием для ампулы. Загрузить программу **OPUS**.

Общий вид окна программы показан на рис.15.2.

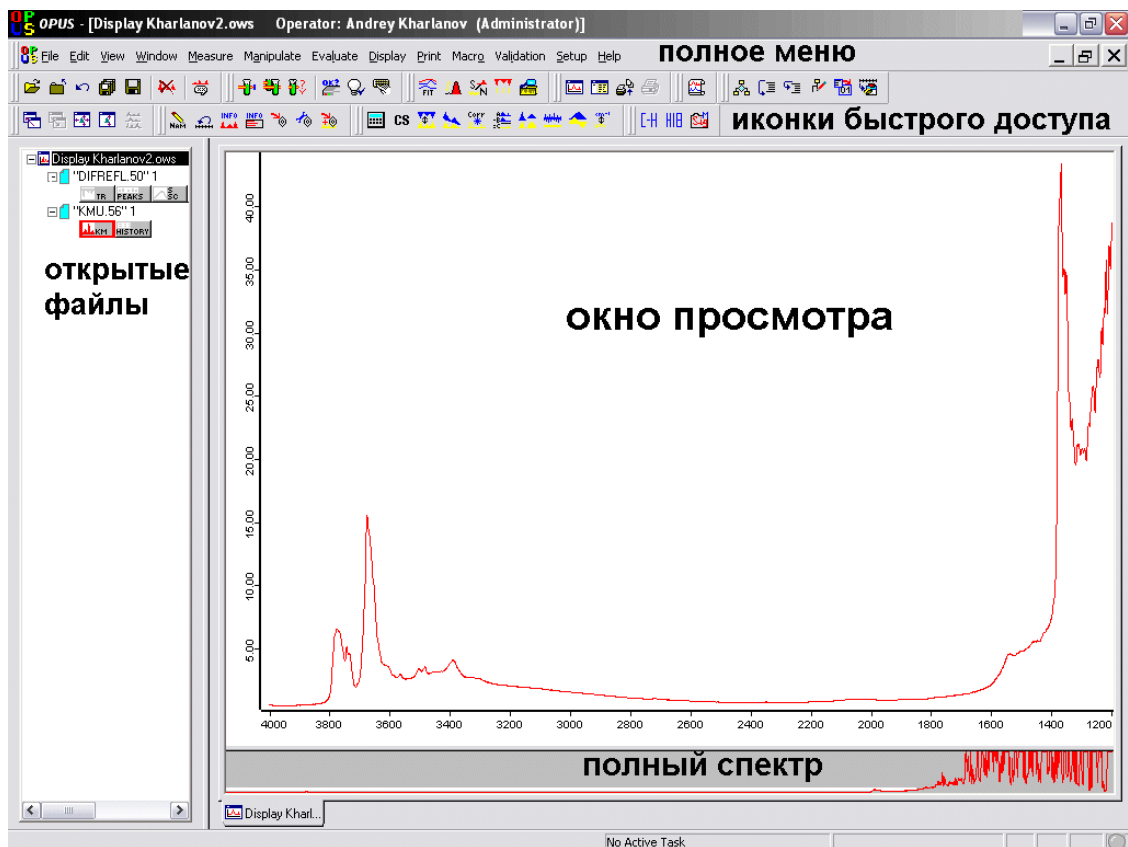


Рис.15.2. Общий вид окна программы OPUS.

Для записи спектра через полное меню **Measure /Advanced Measurement** или с помощью иконки быстрого доступа вызвать меню **Measurement** (рис.15.3).

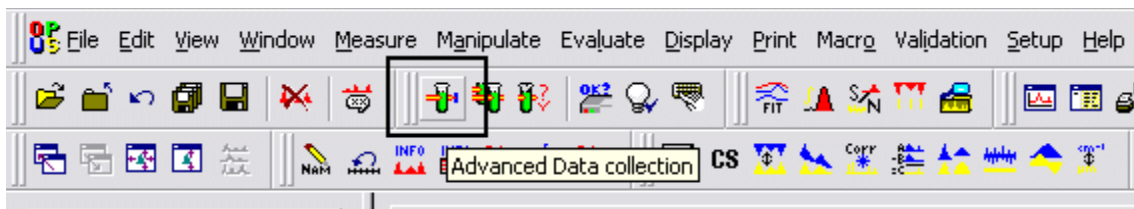


Рис.15.3. Иконка Measure в меню быстрого доступа.

В этом меню в подменю **Advanced** выбрать операцию **Load** и загрузить файл **difrefl-student.xpm** (рис.15.4).

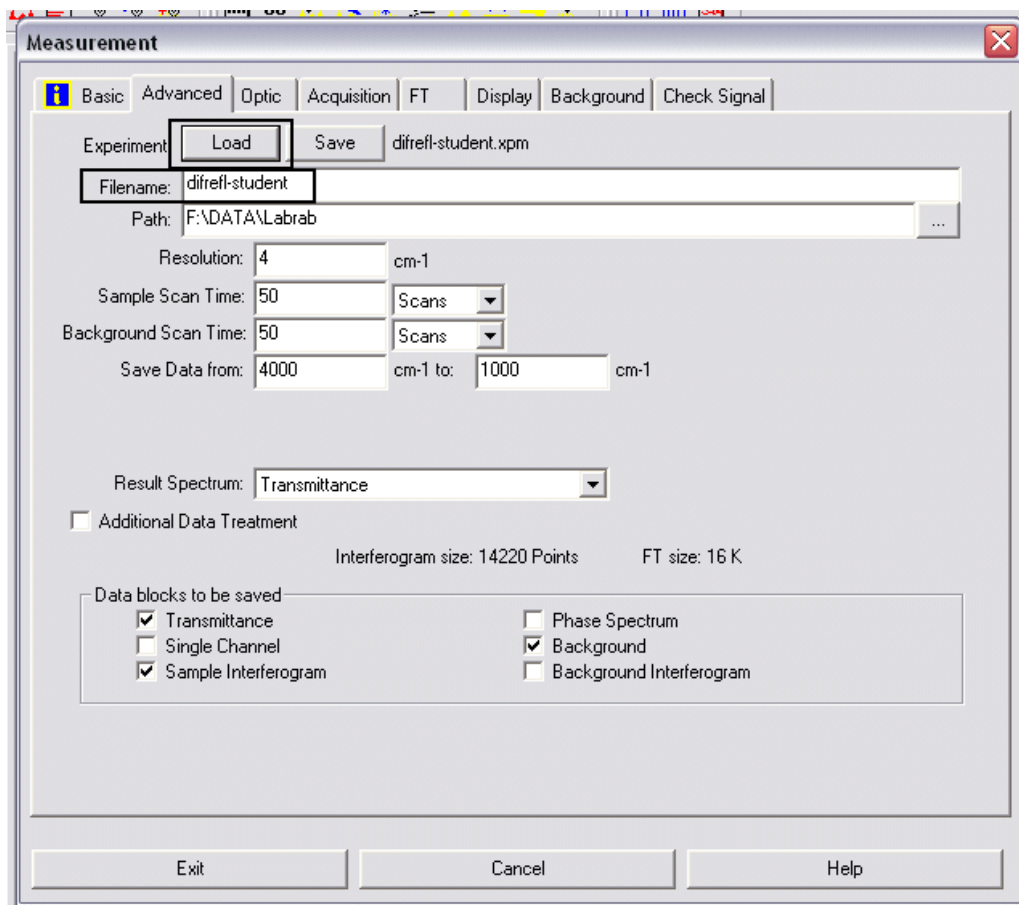


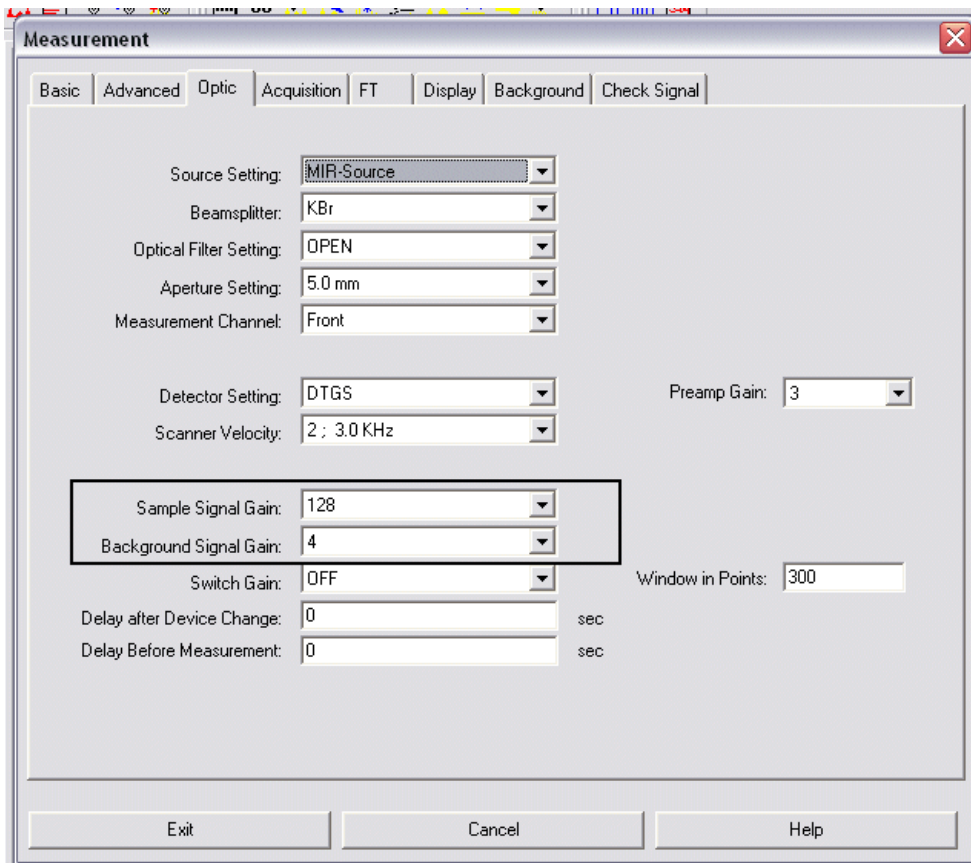
Рис.15.4. Вид вкладки *Advanced*

Установить в камеру прибора эталон (ампулу с прокаленным KBr или CaF₂).

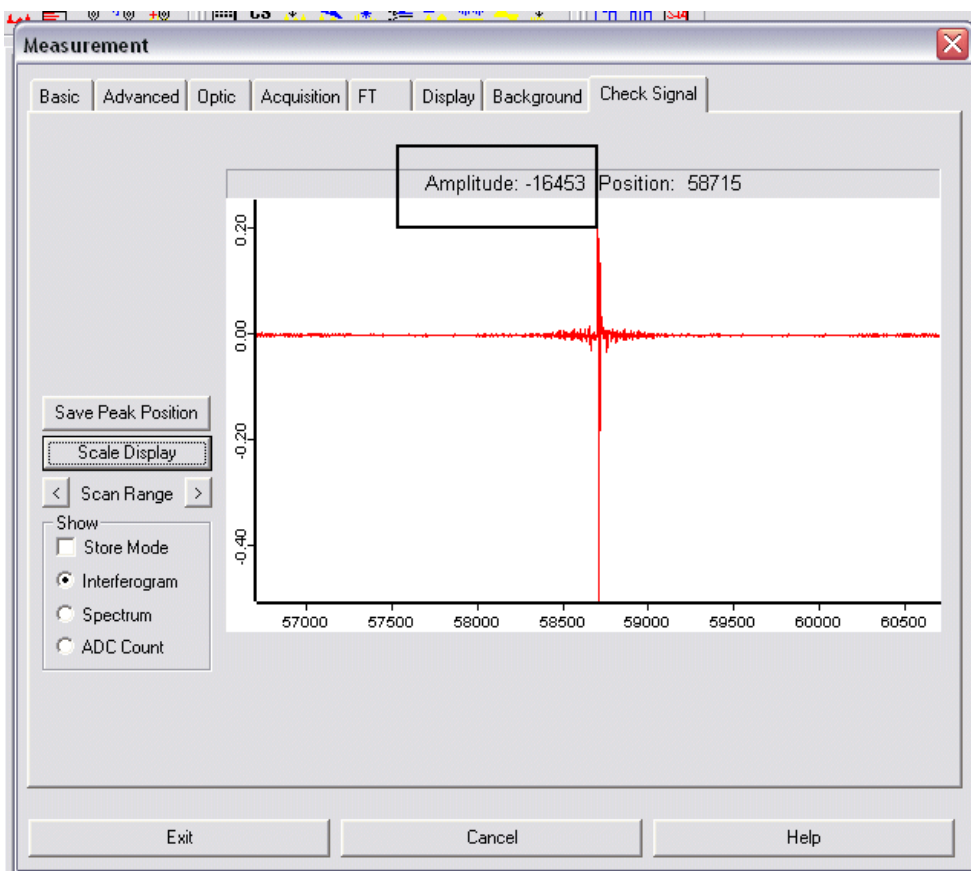
В подменю **Optic** (рис.15.5) подобрать коэффициент усиления для записи фонового спектра. Подбор осуществляется изменением значения **Sample Signal Gain** с контролем вида интерферограммы в подменю **Check Signal**. Необходимо выбрать такое значение коэффициента усиления, чтобы величина амплитуды интерферограммы была в диапазоне 5000-31000 (рис.15.6).

Когда коэффициент усиления подобран, это значение устанавливается в поле **Background Signal Gain** (рис.15.5).

Зарегистрировать фоновый спектр из подменю **Basic** кнопкой **Background Single Channel**.



Puc.15.5. Вид вкладки Optic



Puc.15.6. Вид вкладки Check Signal

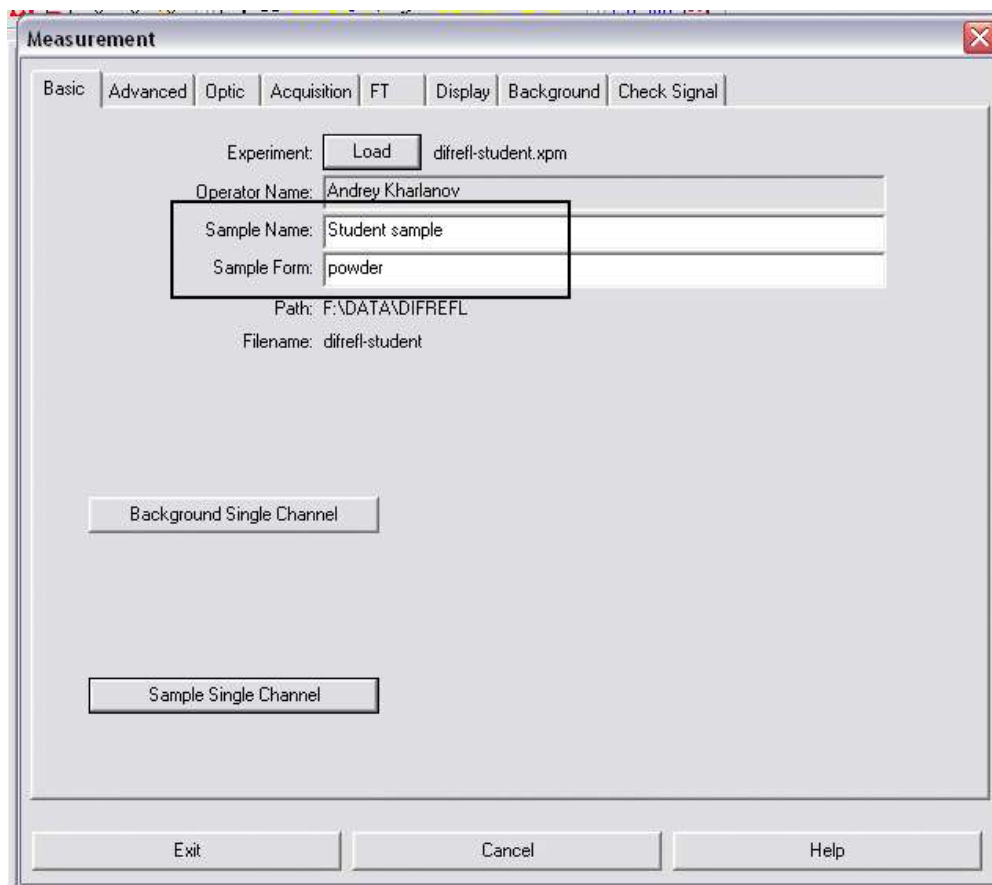


Рис.15.7. Вид вкладки Basic

Снять эталон, поставить образец. Подобрать коэффициент усиления как описано выше, внести в поля **Sample name** и **Sample Form** сведения об образце (рис.15.7). Зарегистрировать спектр образца кнопкой **Sample Single Channel** из подменю **Basic**. С помощью скрипта **Manipulate/Refl->KM** перевести спектр из единиц коэффициента отражения в единицы Кубелки-Мунка.

В задаче 1 с помощью инструмента **Manipulate / Calculator** вычесть из спектров адсорбированного СО фоновый спектр образца. Свести в одно окно разностные спектры и проставить частоты максимумов наблюдаемых полос поглощения.

В задаче 2 свести в одном окне спектры гидроксильного покрова до и после адсорбции зонда. Проставить частоты максимумов наблюдаемых полос поглощения.

В задаче 3 с помощью инструмента **Manipulate / Calculator** вычесть из спектров карбонатоподобных структур фоновый спектр образца. Свести в одно окно разностные спектры и проставить частоты максимумов наблюдаемых полос поглощения.

Меры предосторожности

Во время работы с газовой горелкой внимательно следить за направлением пламени, избегать ожога. Подпайка и отпайка образцов от вакуумной системы должна выполняться обязательно в защитных очках. Ампулу ставить в кюветное отделение плавно, избегая удара о держатель. Во время манипуляций с ампулой избегать поломки капилляра, флюоритовое окошко держать закрытым защитным колпачком.

IV. ЗАПИСЬ И ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Записать ИК-спектры образцов, следуя инструкциям, описанным в экспериментальной части. Полученные спектры распечатать, проставить маркеры частот максимумов полос поглощения (маркеры могут быть проставлены как в программе, так и вручную на бумажном носителе) и подклеить в рабочий журнал. Оценить силу кислотных центров в задаче 1 – по формуле (15.1), в задаче 2 – по формуле (15.2), в задаче 3 – определить расщепление дублета карбонатных структур для каждого типа центров.

V. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

Отчёт должен содержать:

- 1) цель и краткое описание работы
- 2) распечатанные сводные ИК-спектры для исследованных образцов.
- 3) результаты расчета с указанием всех использованных формул.

VI. ЛИТЕРАТУРА

1. А.Н.Харланов, М.И. Шилина Инфракрасная спектроскопия для исследования адсорбционных, кислотных и основных свойств поверхности гетерогенных катализаторов. М., МГУ имени М.В.Ломоносова Химический факультет, 2011, 110 с.
2. Е.А. Паукштис Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотном катализе, Новосибирск, Наука, 1992. 255 с.
3. А.А. Давыдов ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов, Новосибирск, Наука, 1984, 245 с.
4. А.А. Давыдов, М.Л. Шепотько, А.А. Буднева ИК-спектроскопические методы изучения основных центров поверхности оксидов. Анализ ИК-спектров адсорбированной молекулы-зонда CO_2 как метод изучения

основных центров поверхности оксидов. // Кинетика и катализ, 1994, Т.35, № 2, С.299-306.

5. Л. Литтл Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М., Мир, 1969, 513 с.
6. А.В. Киселев, В.И. Лыгин Инфракрасные спектры поверхностных соединений. М., Наука, 1972, 472 с.